

DEPARTAMENT DE ENGINYERIA QUIMICA

TRATAMIENTO DE EMISIONES A LA ATMÓSFERA DE
ACETATO DE ETILO Y TOLUENO MEDIANTE
BIOFILTROS DE TURBA.

FCO. JAVIER ÁLVAREZ HORNOS

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
Servei de Publicacions
2009

Aquesta Tesi Doctoral va ser presentada a València el dia 5 de juny de 2009 davant un tribunal format per:

- Dr. Christian Kennes
- Dr. José Manuel Gómez Montes de Oca
- Dr. David Gabriel Buguña
- Dr. Vicente Martínez Soria
- Dr. Josep Manuel Peñarrocha Oltra

Va ser dirigida per:

Dra. M. Carmen Gabaldón García

Dra. Paula Marzal Doménech

©Copyright: Servei de Publicacions
Fco. Javier Álvarez Hornos

Dipòsit legal: V-4159-2010

I.S.B.N.: 978-84-370-7640-9

Edita: Universitat de València

Servei de Publicacions

C/ Arts Gràfiques, 13 baix

46010 València

Spain

Telèfon:(0034)963864115

i

VNIVERSITAT Ò DE VALÈNCIA

() Escola Tècnica Superior d'Enginyeria

Departament d'Enginyeria Química



**TRATAMIENTO DE EMISIONES
A LA ATMÓSFERA DE ACETATO DE ETILO
Y TOLUENO MEDIANTE BIOFILTROS
DE TURBA**

Memoria que, para optar al Título de Doctor por la Universitat de València, presenta **FRANCISCO JAVIER ÁLVAREZ HORNOS**

Valencia, marzo de 2009

D^a. CARMEN GABALDÓN GARCÍA, Profesora Titular del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de València, y

D^a. PAULA MARZAL DOMÉNECH, Profesora Titular del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de València.

CERTIFICAN: Que D. Francisco Javier Álvarez Hornos, con título de Ingeniero Químico, ha realizado bajo su dirección, el trabajo que bajo el título de: **“TRATAMIENTO DE EMISIONES A LA ATMÓSFERA DE ACETATO DE ETILO Y TOLUENO MEDIANTE BIOFILTROS DE TURBA”** presenta en esta Memoria y que constituye su Tesis para optar al Título de Doctor por la Universitat de València.

Y para que conste a los efectos oportunos firman el presente certificado en Valencia a 9 de Marzo de 2009.

Fdo: D^a Carmen Gabaldón García

Fdo: D^a Paula Marzal Doménech

En primer lugar deseo agradecer a mis directoras, Carmen Gabaldón y Paula Marzal, la oportunidad que me brindaron en el año 2004 de unirme a su grupo de investigación. Desde ese momento me contagié de su ilusión y ganas de trabajar que, unido a su apoyo constante y sus sabios consejos, han permitido que este trabajo viera finalmente la luz.

Mi más sincero agradecimiento a Vicente Martínez y Josep Manuel Penya-roja por la ayuda que me han prestado durante estos años.

Tampoco quiero dejar pasar la oportunidad de mostrar mi gratitud a mis compañeros de laboratorio, que también amigos, Feliu y Marta, además de a todos los miembros del Departament d'Enginyeria Química.

También agradezco a Javier Lafuente y David Gabriel la amable acogida y la oportunidad que me brindaron para incorporarme durante 3 meses a su grupo de investigación en la Universitat Autònoma de Barcelona, en los cuales pude ampliar mi formación. Así mismo, quiero agradecer a Juan Pedro, Jero y Óscar que me hicieron sentir como uno más.

En estas líneas no me quiero olvidar de mi familia que siempre ha estado ahí prestando su apoyo y cariño. Y muy, muy especialmente a mi madre porque fue ella quien me convenció para emprender este camino. Su ejemplo de fortaleza, optimismo y vitalidad me ha ayudado y me ayudará siempre durante toda mi vida.

No me puedo olvidar de la persona que ha estado a mi lado durante estos años, que me ha soportado, sobre todo en estos últimos meses, y espero que siempre esté ahí. Gracias por todo Amparo.

Por último, quiero agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación y a la Universitat de Valencia la beca concedida para el desarrollo de la presente tesis.

A mi madre

Resumen

En las últimas décadas, la calidad del aire y el control de la contaminación atmosférica vienen siendo líneas principales de actuación en política medioambiental a fin de evitar daños sobre la salud humana y el medio ambiente. Los compuestos orgánicos volátiles, entre los que se encuentran el acetato de etilo y el tolueno, son uno de los principales contaminantes atmosféricos de origen industrial. Las nuevas reglamentaciones asociadas a la emisión de compuestos orgánicos volátiles procedentes del uso de disolventes en determinadas instalaciones industriales hacen necesaria la búsqueda de técnicas o procedimientos para reducir, minimizar o eliminar este tipo de emisiones. En este sentido, los sistemas biológicos de tratamiento como la biofiltración se presentan como una alternativa económica y respetuosa con el medio ambiente.

En este trabajo de tesis doctoral se presenta un estudio del proceso de biofiltración en el que se han abordado dos líneas de trabajo principales:

- Estudio experimental en bioreactores para la depuración de aire contaminado con acetato de etilo y/o tolueno, utilizando turba fibrosa como material de relleno, bajo condiciones de estado estacionario y bajo condiciones de alimentación intermitente. Este estudio se ha llevado a cabo utilizando tres biofiltros con un volumen aproximado de 14 litros, operando en paralelo, y equipados con un sistema automático de muestreo y adquisición de datos que permite la toma de muestras en puntos intermedios del lecho para la determinación de los perfiles de concentración de contaminante y CO₂.
- Desarrollo de un modelo matemático que permita su uso como herramienta de predicción y de diseño.

En los ensayos llevados a cabo bajo condiciones de estado estacionario se ha realizado un seguimiento de la operación de los biofiltros durante 2 años de experimentación. Cada biofiltro ha sido alimentado con aire contaminado con acetato de etilo o con tolueno o con una mezcla equimásica de ambos. En primer lugar se ha evaluado la influencia que tiene el uso de inóculos previamente adaptados a los compuestos a degradar sobre el tiempo de puesta en marcha del biofiltro. A continuación se ha evaluado la influencia de la carga volumétrica de entrada de

contaminante en la capacidad de eliminación trabajando con un tiempo de residencia constante de 90 s, para posteriormente analizar la influencia del tiempo de residencia en la eficacia del proceso, ampliando el estudio a tiempos de residencia comprendidos entre 22 y 60 s. De este modo se ha obtenido un amplio conjunto de datos experimentales relativos a la variación en la eficacia de eliminación a lo largo de los biofiltros para un intervalo de tiempos de residencia y cargas volumétricas que corresponden a concentraciones de contaminante en la corriente de entrada comprendidas entre 500 y 5000 mg m⁻³. Los ensayos realizados en paralelo han permitido determinar las diferencias en la degradación de cada uno de los contaminantes seleccionados, así como establecer las interacciones entre ambos contaminantes. Por último, se ha estudiado la influencia que un mantenimiento mínimo del contenido en humedad del lecho de relleno tiene sobre el rendimiento del proceso mediante un ensayo realizado durante más de 6 meses en el que se han mantenido constantes las condiciones de alimentación a los tres biofiltros.

En muchas ocasiones, las emisiones industriales suelen presentar un carácter intermitente y oscilante asociado al proceso productivo del que provienen. A fin de evaluar la influencia que dichas variaciones tienen sobre la respuesta transitoria del sistema, se han llevado a cabo ensayos bajo condiciones de alimentación intermitente. Seleccionando unas condiciones de carga volumétrica de entrada y de tiempo de residencia que aseguren la obtención de eficacias de eliminación idóneas, los tres biofiltros se han sometido a condiciones de alimentación intermitente con interrupciones nocturnas y de fin de semana del aporte de contaminante. A su vez, la influencia que las perturbaciones en la alimentación tienen sobre el rendimiento del sistema se ha estudiado mediante la aplicación de variaciones instantáneas (en forma de pulso) de la concentración de entrada del compuesto y del caudal de aire contaminado. Finalmente, se ha evaluado el tiempo necesario para recuperar la eficacia de eliminación en cada uno de los tres biofiltros tras una interrupción prolongada de 15 días en el aporte de contaminante, situación que representa una posible parada vacacional en los procesos industriales.

La evaluación del rendimiento de los biofiltros se ha completado con la realización de seguimientos respirométricos a fin de obtener la relación entre la producción de CO₂ y la capacidad de eliminación para los tres sistemas estudiados. De forma rutinaria se ha realizado un seguimiento periódico de la variación de la concentración de biomasa a lo largo del lecho, implementando para ello, una técnica de recuento por tinción mediante fluorocromos a este sistema.

Finalmente, se presenta el desarrollo de un modelo matemático para la predicción del funcionamiento de los tres biofiltros en condiciones de estado estacionario basado en la descripción del transporte convectivo en la fase gas, de la difusión en el biofilm y del consumo de contaminante por la biomasa. Las expresiones cinéticas definidas incluyen los efectos de inhibición por altas concentraciones de sustrato, de inhibición competitiva entre sustratos y de limitación por oxígeno. El modelo incluye como hipótesis principal la existencia de una densidad celular no uniforme a lo largo del lecho, asumiendo que se establece un perfil decreciente en la concentración de biomasa activa a lo largo del lecho.

La estimación de los parámetros del modelo se ha realizado mediante la calibración conjunta de los mismos utilizando los resultados experimentales procedentes de los dos ensayos de eliminación de un único contaminante: acetato de etilo o tolueno en estado estacionario, aplicando un método de optimización. Posteriormente, se ha empleado un procedimiento basado en la Matriz de Información de Fisher para obtener los intervalos de confianza del 95% de los parámetros estimados. La verificación del modelo planteado se ha realizado utilizando los datos experimentales procedentes del tratamiento de la mezcla equimásica de ambos contaminantes.

El trabajo de tesis doctoral ha sido publicado en:

Álvarez-Hornos, F.J., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Marzal, P., Peña-roja, J.M. y Izquierdo, M. (2007). Long-term performance of peat biofilters treating ethyl acetate, toluene, and its mixture in air. *Biotechnol. Bioeng.*, **96**, 651–660.

Álvarez-Hornos, F.J., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Marzal, P., Peña-roja, J.M. y Sempere, F. (2007). Biofiltration of ethyl acetate under continuous and intermittent loading. *Environ. Prog.*, **26**, 327–337.

Álvarez-Hornos, F.J., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Marzal, P. y Peña-roja, J.M. (2008). Biofiltration of toluene in the absence and the presence of ethyl acetate under continuous and intermittent loading. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, 643–653.

Álvarez-Hornos, F.J., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Marzal, P. y Peña-roja, J.M. (2009). Mathematical modelling of the biofiltration of ethyl acetate and toluene and their mixture. *Biochem. Eng. J.*, **23**, 85–95.

Índice

1. Introducción	1
1.1 EMISIONES INDUSTRIALES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN AIRE	2
1.1.1 Definición y problemática ambiental de los compuestos orgánicos volátiles.....	3
1.1.2 Fuentes industriales de emisión de compuestos orgánicos volátiles.....	7
1.1.3 Marco legislativo asociado a la emisión de COV de origen industrial.....	10
1.2 TÉCNICAS DE REDUCCIÓN DE EMISIONES INDUSTRIALES DE COV..	13
1.2.1 Técnicas para el control de las emisiones industriales de COV	14
1.2.1.1 Técnicas de recuperación para el control de las emisiones de COV.....	15
1.2.1.1.1 Adsorción.....	15
1.2.1.1.2 Condensación.....	16
1.2.1.1.3 Separación por membranas.....	16
1.2.1.1.4 Absorción.....	16
1.2.1.2 Técnicas de eliminación para el control de las emisiones de COV17	
1.2.1.2.1 Incineración térmica.....	17
1.2.1.2.2 Incineración catalítica	17
1.2.1.2.3 Biofiltración	18
1.2.1.2.4 Biolavado	18
1.2.1.2.5 Filtro biopercolador	19
1.2.1.2.6 Bioreactores de membrana.....	19
1.2.2 Criterios de selección de técnicas de control de emisiones industriales de COV.....	19
2. La biofiltración como tecnología para el control de emisiones industriales de COV	25
2.1 MECANISMOS IMPLICADOS EN LA ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE CONTAMINANTES EN AIRE.....	28
2.1.1 Transferencia de contaminantes y oxígeno al biofilm	28
2.1.2 Difusión en el biofilm.....	29

2.1.3	Adsorción en el material de relleno.....	29
2.1.4	Biodegradación de los contaminantes	29
2.2	PARÁMETROS QUE DEFINEN LA EFICACIA DEL PROCESO.....	31
2.3	PRINCIPALES FACTORES DE OPERACIÓN	33
2.3.1	Material de relleno	33
2.3.2	Contenido en humedad del lecho	36
2.3.3	Temperatura	37
2.3.4	Concentración de oxígeno	38
2.3.5	pH.....	38
2.3.6	Aporte de nutrientes.....	38
2.3.7	Pérdida de presión.....	39
2.4	APLICACIONES DE LA BIOFILTRACIÓN AL CONTROL DE EMISIONES DE COV.....	40
2.4.1	Aplicaciones de la biofiltración en estado estacionario.....	40
2.4.2	Aplicaciones de la biofiltración en condiciones de alimentación intermitente.....	44
2.5	MICROBIOLOGÍA DE LA BIOFILTRACIÓN.....	46
2.5.1	Técnicas de observación y seguimiento de la microbiología en los biofiltros.....	47
2.5.1.1	Observación al microscopio.....	48
2.5.1.2	Recuento en placa Petri	49
2.5.1.3	Recuento por tinción de la muestra mediante fluorocromos.....	50
2.5.1.4	Análisis de patrones de ácidos grasos	52
2.5.1.5	Hibridación in-situ (FISH)	53
2.5.1.6	Análisis de patrones de ADN.....	53
2.6	MODELACIÓN MATEMÁTICA DE LA BIOFILTRACIÓN.....	54
2.6.1	Modelación matemática de los mecanismos de la biofiltración.....	54
2.6.1.1	Fase gas.....	55
2.6.1.2	Transferencia de materia al biofilm.....	56
2.6.1.3	Difusión en el biofilm	58
2.6.1.4	Adsorción sobre el relleno	59
2.6.1.5	Biodegradación de los contaminantes en el biofilm y crecimiento de la biomasa.....	59

2.6.1.6	Crecimiento del biofilm	62
2.6.1.7	Morfología del biofilm	63
3.	Objetivos	65
4.	Materiales y Métodos.....	69
4.1	MONTAJE EXPERIMENTAL DEL SISTEMA DE BIOFILTRACIÓN	70
4.2	MATERIAL DE RELLENO	74
4.3	PROPIEDADES DE LOS CONTAMINANTES UTILIZADOS EN EL ESTUDIO	75
4.4	COMPOSICIÓN Y ADICIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE NUTRIENTES	77
4.5	PUESTA EN MARCHA DEL PROCESO	78
4.6	TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS EN EL ESTUDIO DE BIOFILTRACIÓN.....	79
4.6.1	Determinación de las concentraciones de acetato de etilo y tolueno en la fase gas por cromatografía gaseosa	79
4.6.2	Determinación de la concentración total de COV en la fase gas mediante análisis de hidrocarburos totales	80
4.6.3	Determinación de las concentraciones de CO ₂ en la fase gas.....	81
4.6.4	Determinación de la concentración celular mediante tinción con fluorocromos.....	81
4.6.4.1	Toma y preparación de muestras	81
4.6.4.2	Tinción de la muestra mediante Live/Dead BacLight.....	83
4.6.4.3	Recuento celular en microscopio de fluorescencia.....	83
4.6.5	Observación del material de relleno mediante microscopía electrónica de barrido.....	84
4.6.6	Técnicas de medida de los parámetros de operación.....	84
4.6.6.1	Caudal de aire	84
4.6.6.2	Temperatura de los biofiltros	84
4.6.6.3	Pérdida de carga en los biofiltros	84
4.6.6.4	pH del lixiviado	85
4.6.6.5	Contenido en humedad del relleno	85

5. Biofiltración de acetato de etilo y tolueno en condiciones de estado estacionario 87

5.1	PLAN DE TRABAJO	89
5.1.1	Estudio de la puesta en marcha del biofiltro	89
5.1.2	Experimento A: estudio de la variación de la carga volumétrica de entrada de contaminante.....	90
5.1.3	Operación de los biofiltros en condiciones constantes durante un largo periodo de tiempo.....	91
5.1.4	Experimento B: estudio de la variación del tiempo de residencia y de la carga volumétrica de entrada de contaminante.....	92
5.2	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	94
5.2.1	Estudio de la puesta en marcha del biofiltro	94
5.2.2	Seguimiento del funcionamiento de los biofiltros durante el experimento A de variación de la carga volumétrica de entrada de contaminante	96
5.2.3	Seguimiento del funcionamiento de los biofiltros durante el experimento B de variación del tiempo de residencia y de la carga volumétrica de entrada de contaminante.....	110
5.2.4	Influencia de la carga volumétrica de entrada de contaminante y del tiempo de residencia en la capacidad de eliminación	121
5.2.5	Distribución de la degradación de los contaminantes a lo largo del lecho de relleno	129
5.2.6	Producción de CO ₂ en los biofiltros.....	134
5.2.7	Seguimiento de la población microbiana	140
5.2.7.1	Microscopia electrónica de barrido	140
5.2.7.2	Tinción con fluorocromos	142
5.2.8	Estudio de la viabilidad del proceso de biofiltración durante un largo tiempo de operación.....	151
5.3	CONCLUSIONES	158

6. Biofiltración de acetato de etilo y tolueno en condiciones de alimentación intermitente 163

6.1	PLAN DE TRABAJO	165
-----	-----------------------	-----

6.1.1	Biofiltración de aire contaminado con acetato de etilo en condiciones de alimentación intermitente	168
6.1.2	Biofiltración de aire contaminado con tolueno y con la mezcla equimásica de acetato de etilo y tolueno en condiciones de alimentación intermitente.....	169
6.2	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	171
6.2.1	Seguimiento del funcionamiento de los biofiltros	171
6.2.2	Respuesta dinámica de los biofiltros tras la reanudación del aporte de contaminante después de las paradas en la alimentación de COV nocturna, de fin de semana y de 15 días	181
6.2.3	Seguimiento de la concentración de bacterias vivas y muertas.....	188
6.2.4	Respuesta dinámica de los biofiltros a las variaciones en forma de pulso de la concentración de entrada	195
6.2.5	Respuesta dinámica de los biofiltros a las variaciones en forma de pulso del caudal de aire contaminado.....	198
6.3	CONCLUSIONES	200
7.	Modelación matemática del proceso de biofiltración...205	
7.1	MODELO MATEMÁTICO	207
7.1.1	Balances de materia de los diferentes componentes aplicados en la fase gas.....	209
7.1.2	Balances de materia de los diferentes componentes aplicados en el biofilm.....	211
7.1.3	Expresión cinética de la biodegradación de los contaminantes.....	213
7.1.4	Resolución numérica del modelo	215
7.1.5	Estimación de los parámetros del modelo	220
7.2	CALIBRACIÓN Y VALIDACIÓN DEL MODELO	226
7.2.1	Datos experimentales	226
7.2.2	Constantes del modelo	231
7.2.2.1	Parámetros físico-químicos	231
7.2.2.2	Parámetros asociados a la formación del biofilm	232
7.2.2.3	Parámetros biocinéticos y estequiométricos	232
7.2.3	Calibración del modelo	233
7.2.4	Validación del modelo.....	240

7.3	CONCLUSIONES	245
8.	Conclusiones	249
9.	Nomenclatura.....	255
9.1	Acrónimos.....	256
9.2	Notación matemática	257
10.	Bibliografía	261

1. Introducción

1.1 EMISIONES INDUSTRIALES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES EN AIRE

La atmósfera se puede describir como una mezcla de gases que rodea a la Tierra, siendo indispensable para la vida en este planeta. La composición de esta mezcla de gases no se ha mantenido constante a lo largo de la historia, principalmente debido a causas naturales. Pero es a partir de la Revolución Industrial, al comenzar a quemar grandes cantidades de carbón, y hasta la actualidad con la expansión industrial, la proliferación urbanística y el aumento del uso de los vehículos de transporte basados en combustibles fósiles, cuando se ha provocado que la composición y la variedad de gases existentes en esta mezcla se hayan modificado de forma alarmante causando, entre otros problemas, un empeoramiento de la calidad del aire, especialmente en las regiones industrializadas y en las grandes aglomeraciones urbanas.

Debido a la condición de recurso vital que posee la atmósfera y por los daños que de su contaminación pueden derivarse para la salud humana, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza, la calidad del aire y el control de la contaminación atmosférica vienen siendo líneas principales de actuación en política medioambiental en los últimos 40 años. La contaminación atmosférica se define, según la Ley 34/2007 de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera, como:

“La presencia en la atmósfera de materias, sustancias o formas de energía que impliquen molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza”

De acuerdo con esta definición, existen muchos contaminantes y éstos pueden ser de naturaleza física, como la contaminación acústica y la radiación electromagnética o radiactiva; o de naturaleza química. En lo referente a la contaminación atmosférica de naturaleza química, los contaminantes pueden ser emitidos de forma directa a la atmósfera (contaminantes primarios) o pueden resultar de la interacción entre otras especies, con la intervención en numerosas ocasiones de la radiación solar (contaminantes secundarios). La relación de contaminantes atmosféricos, de acuerdo con la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera, son:

1. Óxidos de azufre y otros compuestos de azufre.
2. Óxidos de nitrógeno (NO_x) y otros compuestos de nitrógeno.
3. Óxidos de carbono.
4. Ozono.
5. Compuestos orgánicos volátiles.
6. Hidrocarburos aromáticos policíclicos y compuestos orgánicos persistentes.
7. Metales y sus compuestos.
8. Material particulado (incluidos PM10 y PM2.5).
9. Amianto (partículas en suspensión, fibras).
10. Halógenos y sus compuestos.
11. Cianuros.
12. Policlorodibenzodioxinas y policlorodibenzofuranos.
13. Sustancias y preparados respecto de los cuales se haya demostrado o existan indicios razonables de que poseen propiedades cancerígenas, mutágenas, xenoestrógenas o puedan afectar a la reproducción a través del aire.
14. Sustancias que agotan la capa de ozono.

1.1.1 Definición y problemática ambiental de los compuestos orgánicos volátiles

Los compuestos orgánicos volátiles (COV) se definen, según la normativa vigente relativa a la contaminación de aire como:

- Artículo 2 del Real Decreto 117/2003, de 31 de enero de 2003, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades:

“Un compuesto orgánico es todo compuesto que contenga carbono y uno o más de los siguientes elementos: hidrógeno, halógenos, oxígeno, azufre, fósforo, silicio o nitrógeno, salvo los óxidos de carbono y los carbonatos o bicarbonatos inorgánicos.”

“Un compuesto orgánico volátil (COV) es todo compuesto orgánico que tenga a 293.15 K una presión de vapor de 0.01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso.”

- Artículo 2 del Real Decreto 227/2006, de 24 de febrero de 2006, por el que se complementa el régimen jurídico sobre la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles en determinadas pinturas y barnices y en productos de renovación del acabado de vehículos:

“Un compuesto orgánico volátil (COV) es cualquier compuesto orgánico que tenga un punto de ebullición inicial menor o igual a 250 °C a una presión estándar de 101.3 kPa.”

- Punto 3 del Anexo del Programa Nacional de Reducción Progresiva de Emisiones Nacionales de dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COV) y amoníaco (NH₃), Resolución de 11 de septiembre de 2003:

“Los compuestos orgánicos volátiles (COV) son aquellos que sean resultado de actividades humanas, distintos del metano, que puedan producir oxidantes fotoquímicos por reacción con óxidos de nitrógeno en presencia de luz solar.”

En esta última definición, se hace una diferenciación entre los compuestos orgánicos volátiles no metánicos y el metano (CH₄). Esta distinción se debe a los diferentes impactos, directos e indirectos, que presentan cada uno de estos dos grupos en el medio ambiente y en la salud humana. Mientras que el principal problema del metano es la capacidad de absorción de radiación infrarroja reflejada por la Tierra, y su emisión contribuye al calentamiento global del planeta, los compuestos orgánicos volátiles no metánicos presentan los siguientes efectos directos:

1. Una parte importante de estos compuestos presenta efectos nocivos sobre la salud humana y sobre los ecosistemas naturales debido a su toxicidad, efectos carcinógenos y otros efectos fisiológicos adversos.
2. Desperfectos y corrosión sobre los materiales.
3. Olores.

Sin embargo, el principal problema medioambiental que presentan los compuestos orgánicos volátiles no metánicos es su contribución a la formación de smog fotoquímico en las grandes ciudades provocando elevados índices de contaminación atmosférica. Los COV no metánicos son precursores del ozono troposférico, ya que, al

mezclarse con otros contaminantes atmosféricos (principalmente NO_x) y reaccionar con ellos en presencia de luz solar, se produce ozono en la troposfera, el cual contribuye al smog fotoquímico. El smog fotoquímico es una mezcla compleja de compuestos químicos responsables de la tonalidad marrón-amarillenta que aparece sobre el cielo de la mayoría de las grandes ciudades del mundo y causa efectos muy perjudiciales para los seres vivos, tales como la reducción de la visibilidad natural, la irritación de los ojos, las membranas sensibles, las mucosas y las vías respiratorias superiores, la producción de tos, dolor de cabeza y perturbaciones de la función respiratoria, siendo tóxico para las plantas y produciendo envejecimiento celular prematuro (Organización Mundial de la Salud, 2004). Todas estas causas se ven incrementadas cuando se produce una inversión térmica, ya que, la acumulación en las capas bajas de la atmósfera prolonga el tiempo de exposición.

En la Figura 1.1 se muestra la distribución geográfica de los días que se ha superado, durante el verano de 2007, el valor objetivo de concentración de ozono para la protección de la salud humana en Europa. El Real Decreto 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente establece dicho valor objetivo en $120 \mu\text{g m}^{-3}$, calculado como el valor máximo de los promedios octohorarios del día. Se puede observar que las regiones del norte de Europa presentan los menores episodios de superación del valor objetivo de ozono, mientras que los mayores episodios se localizan en las regiones mediterráneas de España, Francia e Italia, y en regiones centroeuropeas que incluyen Austria, República Checa o sur de Alemania entre otros.

Las emisiones de COV no metánicos en la EU-27 se cifran en el año 2006 en 9391 Gg (Agencia Europea de Medio Ambiente, 2008b). En la Figura 1.2 se presentan los datos porcentuales referentes a las emisiones de COV no metánicos para diferentes actividades en este mismo periodo. De esta figura se extrae que las actividades que contribuyen en mayor medida a las emisiones de COV no metánicos son el transporte rodado (17.9%) y las actividades industriales, entre las que destaca la aplicación de pinturas (15.5%), y las asociadas a la producción y distribución de combustibles derivados del petróleo y gas natural (7.1%). No obstante, la Unión Europea mantiene programas de reducción de las emisiones de COV no metánicos y en el periodo comprendido entre 1990 y 2006 las emisiones de COV no metánicos se han reducido un 44% en EU-27 y un 41% en la EEA-32 (Agencia Europea de Medio Ambiente, 2008b y 2008 c).

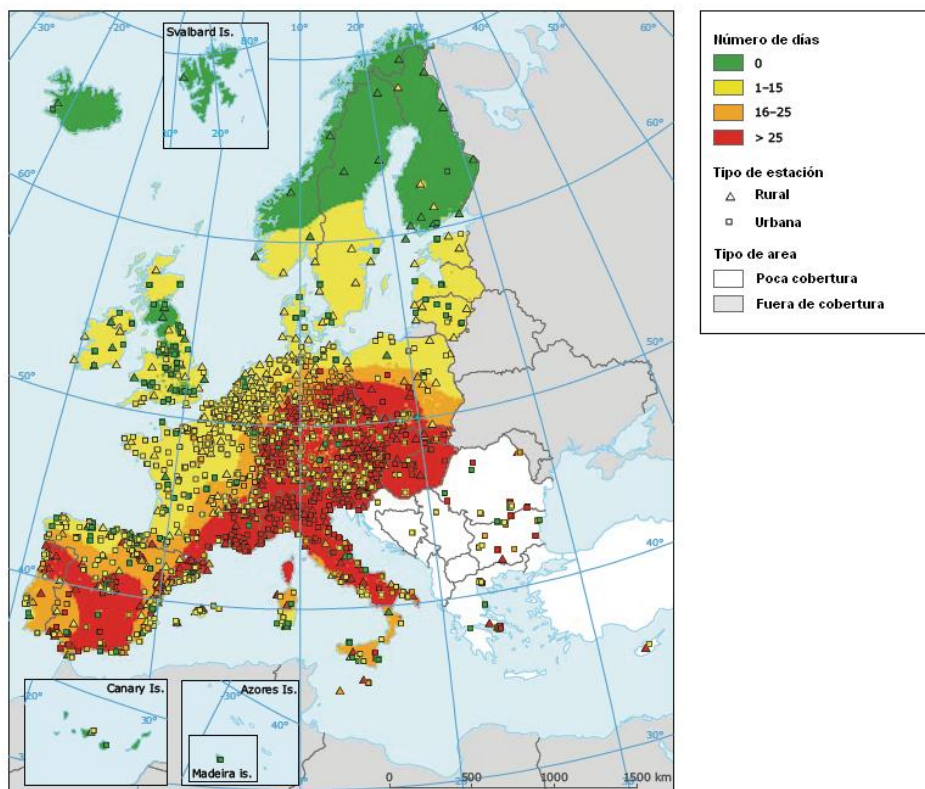


Figura 1.1.- Distribución geográfica del número de días que se excede el valor objetivo de concentración de ozono para la protección de la salud humana en Europa durante el verano del 2007. Adaptada de Agencia Europea de Medio Ambiente, AEMA (2008a).

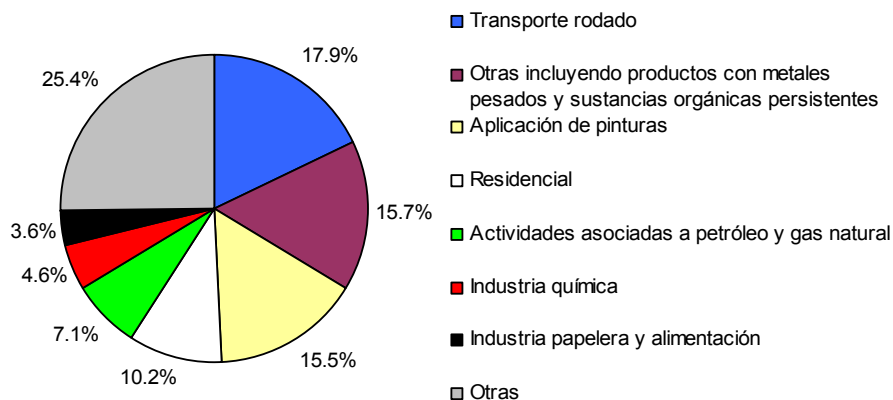


Figura 1.2.- Distribución de emisiones de COV no metánicos para diferentes actividades en EU-27 en 2006. De AEMA (2008b).

1.1.2 Fuentes industriales de emisión de compuestos orgánicos volátiles

Una de las principales fuentes de emisión de origen industrial de compuestos orgánicos volátiles es en la utilización de disolventes orgánicos tal y como se puede observar en la Figura 1.3, en la que se presenta el porcentaje de emisiones de COV no metánicos en distintas actividades industriales en la UE-25 en el año 2004. Los datos corresponden a los complejos industriales sujetos a declaración de emisiones para el registro EPER según establece la Directiva IPPC 96/61/CE, de 24 septiembre de 1996. Las actividades con mayores emisiones son las instalaciones de combustión y refinерías (39%), el consumo de disolventes orgánicos (22%) y la industria química de base (21%). En menor proporción se encuentran la industria metal-mecánica, la papelera y la farmacéutica. En relación con la distribución por países, cabe destacar que el país con mayor porcentaje de emisión de COV no metánicos es Francia con un 22.14%, siendo el país que mayor número de complejos industriales causantes de emisiones tiene contabilizados, 259. En segundo lugar se encuentra el Reino Unido con un 20.9% y 104 complejos industriales. España se encuentra en tercer lugar con el 14.4 % de las emisiones y 99 instalaciones industriales registradas, por delante de Italia y Alemania con el 9.6% y 74 instalaciones y el 7.4% y 114 complejos industriales, respectivamente.

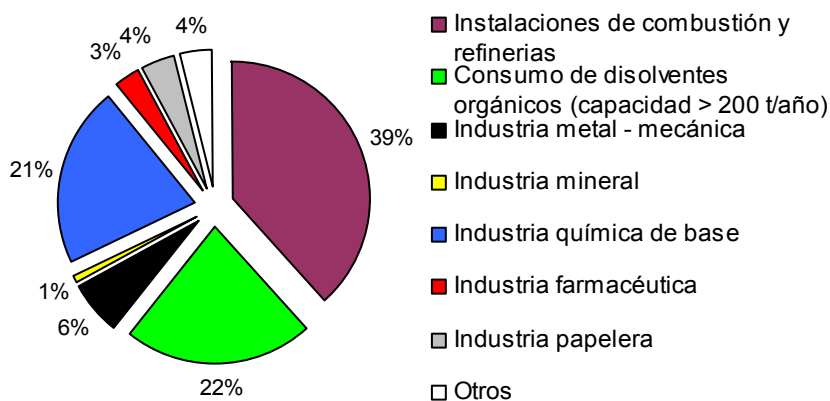


Figura 1.3.- Distribución de emisiones de COV no metánicos por sectores industriales en la UE-25. Datos del registro europeo EPER del año 2004. De EPER (2008).

En referencia al ámbito nacional, los datos de emisión de compuestos orgánicos volátiles no metánicos correspondientes al registro EPER-España del año 2005 por sectores industriales se pueden observar en la Figura 1.4. La distribución de

las emisiones nacionales se corresponde en gran medida con los datos europeos: los sectores de instalaciones de combustión y refinerías, consumo de disolventes e industria química de base son los principales contribuyentes a la emisión de COV no metánicos. No obstante, en el caso de España las emisiones asociadas al consumo de disolventes orgánicos superan a las procedentes de las instalaciones de combustión y refinerías, con un 39% y 29%, respectivamente. Los datos de emisiones para las diferentes Comunidades Autónomas muestran a Cataluña con el mayor porcentaje de emisión sobre el total, con un 15.9% y 501 instalaciones industriales, y en segundo lugar a la Comunidad Valenciana con un 13.9% de las emisiones y 145 instalaciones industriales, por delante del País Vasco y Andalucía con un 13.6% y 118 complejos y 13.2% y 387 complejos industriales, respectivamente.

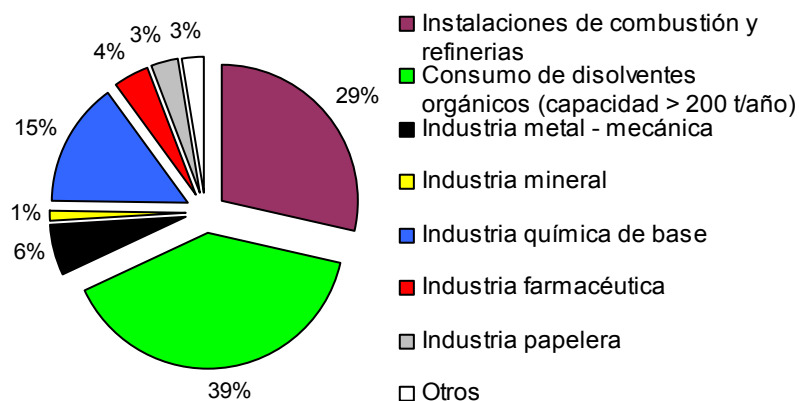


Figura 1.4.- Distribución de emisiones de COV no metánicos por sectores industriales en España. Datos del registro estatal EPER-España del año 2005. De EPER-España (2008).

Los compuestos orgánicos volátiles no metánicos que se encuentran presentes en mayores concentraciones en los diferentes disolventes orgánicos, incluyen fundamentalmente, hidrocarburos aromáticos como el tolueno, xileno, estireno y etilbenceno, alifáticos como el hexano y parafinas (iso y n-parafinas); compuestos oxigenados entre los que destacan el isopropanol, butanol, etanol, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, acetona, metiletilcetona (MEK), metilisobutilcetona (MIBK), metoxipropanol, butilglicol y ciclohexanona; y compuestos halogenados, principalmente clorados, como el percloroetileno.

Estos compuestos forman parte de alguno de los disolventes orgánicos que se utilizan en la elaboración de un gran número de productos y en multitud de sectores industriales tal y como se puede observar en la Figura 1.5, en la que se presentan los distintos usos de los disolventes orgánicos en Europa en el año 2003. Por otra parte, la importancia económica de la industria de los disolventes orgánicos se refleja en las cifras siguientes: emplea alrededor de 10000 trabajadores en toda Europa con una facturación aproximada de 3 billones de euros. Las compañías europeas que utilizan disolventes son cerca de medio millón, poseen una facturación global de 200 billones de euros y emplean a más de 10 millones de trabajadores (European Solvents Industry Group, 2008).

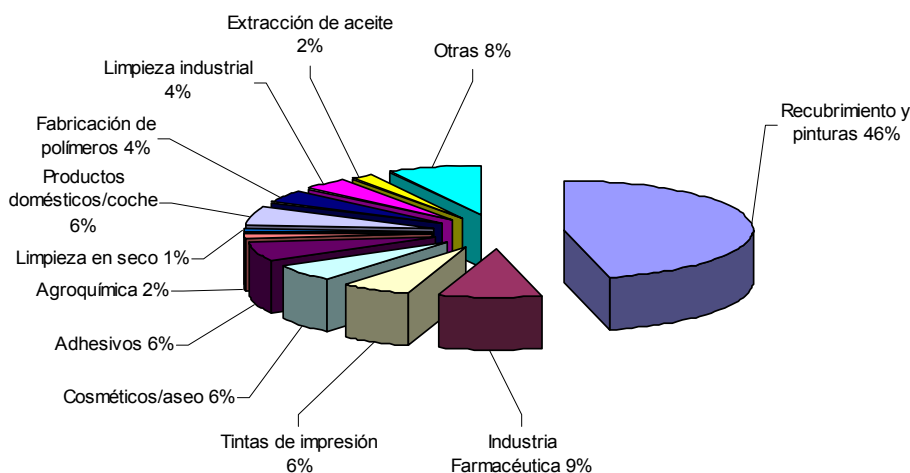


Figura 1.5.- Usos industriales de los disolventes orgánicos en Europa en 2003. European Solvents Industry Group (2008).

Cabe puntualizar que en los distintos sectores industriales implicados en las emisiones de COV no metánicos y la bibliografía específica se habla a menudo de la problemática de los compuestos orgánicos volátiles (COV) para referirse a la problemática de los compuestos orgánicos volátiles no metánicos. Por lo tanto, a partir de ahora, en el presente documento se hará referencia a los COV no metánicos cuando se use el término COV.

1.1.3 Marco legislativo asociado a la emisión de COV de origen industrial

A medida que se ha constatado como la contaminación atmosférica deriva en daños para la salud humana y el medio ambiente, las autoridades han promulgado reglamentaciones más estrictas, tanto en el ámbito internacional como en el europeo y en el nacional, con el fin de preservar la calidad del aire y asegurar condiciones no perjudiciales para la fauna, la flora y la ciudadanía.

Uno de los primeros acuerdos, a nivel internacional, fue el Convenio de Ginebra sobre contaminación atmosférica transfronteriza a larga distancia firmado en 1979 y su posterior Protocolo de Gotemburgo de 30 de noviembre de 1999, donde los estados miembros de la UE, los países del centro y este de Europa, los Estados Unidos y Canadá acordaron una serie de medidas para la reducción de las emisiones de contaminantes acidificantes y eutrofizantes y de precursores de ozono. En la UE este acuerdo internacional se concretó mediante la Directiva 2001/81/CE, de 23 de octubre de 2001, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos para la promoción de la reducción de las emisiones de varios compuestos contaminantes entre los que se encuentran los COV. El Estado Español, siguiendo los planteamientos de esta directiva, aprobó el Programa Nacional de Reducción Progresiva de Emisiones Nacionales de SO₂, NO_x, COV y NH₃ (Resolución de 11 de septiembre de 2003) en el que se establece un techo nacional de emisiones de COV de 662 kton en el año 2010, con una reducción prevista del 60% para el período 2000 – 2010, y que se ha revisado y actualizado en el II Programa Nacional de Reducción de Emisiones (Resolución de 14 de enero de 2008).

Con un enfoque integrador, el Estado Español ha impulsado una Estrategia Española de Calidad del Aire, aprobada por Acuerdo del Consejo de Ministros, de 16 de febrero de 2007, que permita satisfacer los objetivos de calidad comunitarios y a la par posibilite que España pueda cumplir los compromisos asumidos relativos a los techos nacionales de emisión y a los Protocolos del Convenio de Ginebra. La Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera, encuadrada en el marco de esta Estrategia, se inspira en los principios de cautela y acción preventiva, con el fin de alcanzar niveles saludables de calidad de aire, en particular en medios urbanos de más de 100000 habitantes.

En relación al control de las emisiones industriales de COV, la Directiva 94/63/CE, transpuesta al derecho nacional en los Reales Decretos 2102/1996, de 20 de septiembre de 1996, y 1437/2002, de 27 de diciembre de 2002, insta al control de emisiones de COV resultantes del almacenamiento y distribución de gasolina desde las terminales a las estaciones de servicio.

Respecto a las emisiones de COV asociadas al uso industrial de disolventes orgánicos, la Ley 16/2002, de 1 de julio de 2002, de prevención y control integrados de la contaminación, transposición de la Directiva IPPC 96/61/CE, y su Reglamento para el desarrollo y ejecución aprobado en el Real Decreto 509/2007, de 20 de abril de 2007, es aplicable a las instalaciones industriales incluidas en su Anexo I, entre las que se encuentran las instalaciones para el tratamiento de superficies de materiales, de objetos o productos con utilización de disolventes orgánicos, con una capacidad de consumo de más de 150 kg de disolvente por hora o más de 200 toneladas por año. Dichas instalaciones están sujetas al régimen jurídico de la autorización ambiental integrada, en la que se reflejarán los valores de los límites de emisión al aire y al agua para las sustancias contaminantes, en particular para las enumeradas en el Anexo 3, que puedan ser emitidas por la instalación. A su vez, la UE con la Directiva 1999/13/CE, de 11 de marzo de 1999, relativa a la limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidos al uso de disolventes orgánicos en determinadas actividades e instalaciones, ha establecido los límites de emisión de aplicación en nuestro país. La Directiva 1999/13/CE se ha transpuesto a la legislación nacional en el RD 117/2003, de 31 de enero de 2003. El objetivo de este Real Decreto queda definido claramente en su Artículo primero:

“evitar o, cuando ello no sea posible, reducir los efectos directos o indirectos de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles sobre el medio ambiente y la salud de las personas”.

En el Anexo I de esta normativa se establecen las categorías de actividades sujetas a dicha reglamentación. En el Anexo II de la norma, se encuentran los umbrales de consumo de disolventes, en toneladas de disolvente consumido por año, los porcentajes máximos de emisiones difusas, y los valores límite de emisión de gases residuales (mg C/Nm^3) para las diferentes categorías de actividades recogidas en el Anexo I. Aquellas instalaciones ya existentes que dispongan de un sistema de reducción

y cumplan los valores límite de emisión de 50 mg C/Nm³ (para un equipo de incineración) y de 150 mg C/Nm³ (para otro equipo de reducción), quedan exentas del cumplimiento de los valores límite de emisión hasta, como máximo, abril de 2013. El resto de instalaciones implicadas debían adecuarse y cumplir con las obligaciones de esta normativa antes del 31 de octubre de 2007. El Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino ha publicado una guía de apoyo con el fin de facilitar el cumplimiento de la legislación vigente y aumentar el conocimiento de los problemas que estas emisiones puedan provocar y la manera de disminuirlos (Ministerio de Medio Ambiente, 2007).

El régimen jurídico relacionado con el control de las emisiones industriales de COV debido al uso de disolventes orgánicos se completa con el RD 227/2006, de 24 de febrero, relativo a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en productos de renovación del acabado de vehículos, que transpone la Directiva 2004/42/CE, de 21 de abril de 2004. Esta normativa tiene por objeto limitar el contenido total de COV en determinadas pinturas, barnices y productos de renovación del acabado de vehículos, quedando excluidos aquellos productos que se vendan para uso exclusivo en las instalaciones incluidas en el ámbito de aplicación del RD 117/2003 y donde las medidas de limitación de emisiones ofrezcan medios alternativos para conseguir reducciones al menos equivalentes en la emisión de COV.

En el ámbito autonómico, la Generalitat Valenciana ha aprobado la Orden de 21 de mayo de 2007, que crea y regula el Registro de instalaciones afectadas por el RD 117/2003 en la Comunitat Valenciana. Esta orden supone la creación de una herramienta al servicio de los ciudadanos que permita, por un lado, controlar y gestionar las actividades potencialmente contaminadoras afectadas por el RD 117/2003 y, por otro lado, se espera que tenga un efecto minimizador sobre las emisiones de COV en la Comunitat Valenciana.

El marco legislativo actual conduce a la necesaria adaptación/instalación de sistemas de depuración de emisiones gaseosas de COV en los sectores industriales implicados y más ahora cuando la resolución, de 14 de enero de 2008, del II Programa Nacional de Reducción de Emisiones, conforme a la Directiva 2001/81/CE, ha publicado los datos de estimación de emisiones nacionales en España para el año 2010. El nivel

estimado de emisiones de COV (887 kilotoneladas) refleja que si la tendencia no varía, en el año 2010 éstas superarían en un 33.9% el techo nacional impuesto por la Directiva 2001/81/CE (662 kilotoneladas). El incremento de las emisiones previstas para el 2010 puede ser explicado en parte porque el periodo de cumplimiento de los compromisos de reducción de emisiones ha coincidido con un ciclo de un intenso crecimiento económico y desarrollo social, acompañado de un aumento del consumo energético y de la población registrados en España. Cuando se negociaron los techos nacionales en 1998, las previsiones de crecimiento económico y de población fueron bastante inferiores a las actualmente registradas, por lo tanto, se estimaron unas emisiones menores para el 2010. Cabe decir, que para el periodo 1990-2010 se preveían crecimientos de población del 4.1%, del PIB del 67% y del 44% para el consumo de energía primaria; aunque los datos para el periodo 1990-2005 muestran ritmos de crecimiento superiores: población 13.6%, PIB 58% y consumo de energía primaria 61.1%.

1.2 TÉCNICAS DE REDUCCIÓN DE EMISIONES INDUSTRIALES DE COV

La selección de las técnicas o los procedimientos para reducir, minimizar o eliminar las emisiones de COV de origen industrial debe hacerse desde una visión medioambiental general con el fin de lograr un desarrollo sostenible. Este concepto se encuentra íntimamente ligado con los Principios rectores de la Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera, que en su artículo 4 propone:

“Con miras a lograr un desarrollo sostenible en materia de calidad del aire y protección de la atmósfera, se promocionarán y difundirán las modalidades más eficaces para el desarrollo, la aplicación y la difusión de tecnologías, conocimientos especializados, prácticas y procesos ecológicamente racionales en lo relativo a la protección de la atmósfera”

En este sentido, las estrategias de reducción de las emisiones industriales se centran, bien en la aplicación de medidas de prevención de la contaminación mediante la aplicación de técnicas de reducción en origen o bien en la implantación de técnicas de control de la contaminación asociadas al tratamiento del foco emisor.

Las principales actuaciones encaminadas hacia la reducción en origen en el ámbito de las emisiones industriales de COV se pueden resumir en:

- Diseñar las nuevas instalaciones industriales de manera que aumenten la efectividad en el uso de disolventes y reducir las pérdidas atribuidas a las emisiones difusas, por ejemplo, en juntas de válvulas y bombas y en las operaciones de carga y descarga de vehículos y depósitos.
- Aplicar las mismas mejoras en las instalaciones existentes que en las instalaciones nuevas, además de sustituir equipos obsoletos.
- Implementar Buenas Prácticas Ambientales.
- Rediseñar procesos y productos evitando la necesidad de aplicar disolventes orgánicos, como es el caso de la utilización de pinturas al agua o la limpieza con disolventes en base acuosa.
- Reformular el proceso en busca del disolvente más adecuado.
- Rediseñar procesos y productos para sustituir los disolventes orgánicos por otros disolventes como el dióxido de carbono supercrítico.
- Capturar eficazmente las emisiones difusas para su posterior reciclado.

En cualquier caso, no siempre es posible controlar adecuadamente las emisiones de COV con la implantación de medidas de prevención en origen. Por lo tanto, se han de combinar con la utilización de técnicas de control de la contaminación una vez se ha producido ésta, es decir, técnicas encaminadas a tratar las corrientes que se emiten a la atmósfera (llamadas técnicas de final de tubería o *end of pipe*) que permiten la adecuación de la corriente residual para su emisión al medio receptor.

1.2.1 Técnicas para el control de las emisiones industriales de COV

Las técnicas disponibles para el control de las emisiones de COV de origen industrial se ilustran en la Figura 1.6. Estas técnicas pueden ser de naturaleza física, como la adsorción, la absorción y la condensación; de naturaleza química como la incineración; y de naturaleza biológica, como la biofiltración y el filtro biopercolador, entre otras. Los diferentes métodos de control se pueden clasificar en técnicas de recuperación y en métodos de eliminación. Las técnicas recuperativas presentan la ventaja de recuperar parte de los COV presentes en la corriente a tratar, que podrán ser

reutilizados directamente o después de una purificación, lo que supone mejorar el balance de consumo de disolventes y el balance económico.

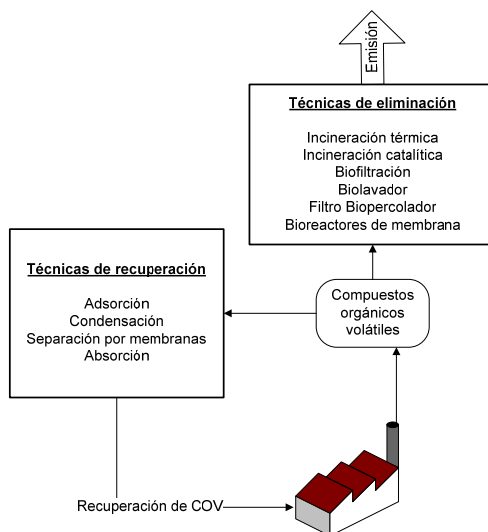


Figura 1.6.- Clasificación de las técnicas de control de emisiones industriales de COV.

1.2.1.1 Técnicas de recuperación para el control de las emisiones de COV

1.2.1.1.1 Adsorción

La adsorción es un proceso físico heterogéneo en el que las moléculas de gas son retenidas sobre una superficie sólida (adsorbente) que presenta mayor afinidad hacia determinados compuestos y con ello los elimina de las corrientes efluentes. Cuando el adsorbente ha llegado a la máxima capacidad de adsorción, los compuestos retenidos son desorbidos en el proceso de regeneración del adsorbente. Los adsorbentes mayoritariamente utilizados son el carbón activo y las zeolitas. La técnica de adsorción se puede utilizar cuando la concentración de COV en la corriente de gas es pequeña (20 – 2000 ppm_v) y la humedad está por debajo del 70%. Es una tecnología que presenta altas eficacias de recuperación de COV, siempre que disponga de una unidad de regeneración. La técnica es simple y robusta aunque la corriente de gas residual debe estar preconditionada para eliminar las partículas y la humedad. En algunos casos puede existir riesgo de incendio en el lecho, por lo que se deberá valorar la adecuación del sistema.

1.2.1.1.2 Condensación

La condensación es una técnica que recupera los vapores de disolventes de una corriente de gas residual reduciendo su temperatura por debajo del punto de rocío. Existen distintos métodos de condensación en función de la temperatura de rocío, que viene determinada por la naturaleza de los COV y la concentración de éstos en la corriente de gas.

Agente refrigerante	Temperatura (°C)
Agua	> 25
Refrigerante	> 2
Salmuera	> -10
Salmuera de amoníaco	> -40
N ₂ líquido	> -120

Se trata de una técnica compacta que permite altas eficacias de recuperación y está indicada para el tratamiento de corrientes de gas con elevada concentración de COV (5000 ppm_v). La corriente debe estar exenta de humedad para evitar la formación de hielo.

1.2.1.1.3 Separación por membranas

La separación por membranas se basa en la permeabilidad selectiva de ciertas membranas poliméricas para dejar pasar a su través preferiblemente determinados compuestos, en este caso, COV. Esta técnica presenta elevadas eficacias de recuperación y es viable para corrientes con concentraciones relativamente elevadas de COV (1000 a 10000 ppm_v) y un caudal bajo (Generalitat de Catalunya, 2005). Los inconvenientes de esta técnica son que se requiere un equipo de compresión y un proceso de purificación; además se debe considerar en el balance económico la vida útil limitada de las membranas.

1.2.1.1.4 Absorción

La absorción implica una transferencia de materia de los COV presentes en una fase gas a una fase líquida con la que están en contacto y en la que son fácilmente solubles. El contacto entre las fases se lleva a cabo en columnas de absorción donde

normalmente el gas circula en contracorriente con el líquido absorbente. Los compuestos absorbidos son recuperados en un tratamiento posterior de desorción, que puede ser por stripping o por destilación. La absorción se utiliza como técnica de recuperación para corrientes gaseosas con altas concentraciones de COV que sean solubles en agua. Es una técnica simple con altas eficacias de recuperación presentando una amplia gama de usos, aunque es necesaria una técnica de purificación posterior y los costes de operación son elevados (Comisión Europea, 2003).

1.2.1.2 Técnicas de eliminación para el control de las emisiones de COV

1.2.1.2.1 Incineración térmica

La incineración térmica es el proceso de oxidación de los compuestos combustibles presentes en una corriente de gas residual. La corriente residual que contiene los COV se calienta a una temperatura entre 200 y 400°C por encima de su punto de inflamación y se mezcla en un horno con aire u oxígeno y se mantiene a temperatura elevada durante suficiente tiempo para que se complete la combustión.

Esta técnica presenta elevadas eficacias, pero es necesario aportar un combustible adicional si las concentraciones de COV en el aire a depurar están por debajo del punto de autoignición y en cualquier caso, para la puesta en marcha y para mantener la estabilidad de la llama. Por lo tanto, las condiciones óptimas de utilización de la incineración térmica se restringen a aplicaciones de altas concentraciones de COV, estando el intervalo típico de caudales de gas comprendido entre 100 a 85000 $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$ para la oxidación térmica recuperativa y entre 1000 y 85000 $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$ en el caso de la incineración regenerativa y directa (Generalitat de Catalunya, 2005). En casos de combustión incompleta se producen emisiones de monóxido de carbono (CO) y NO_x ; además en el caso de COV clorados existe riesgo de formación de dioxinas.

1.2.1.2.2 Incineración catalítica

La incineración catalítica es un proceso de combustión que utiliza un lecho catalítico, de modo que permite realizar la combustión a temperaturas más bajas (entre 500 y 700°C) en comparación con la incineración térmica. Aunque las eficacias de eliminación son algo menores que en el caso de la incineración térmica, los requisitos

de combustible auxiliar son muy inferiores. Las emisiones de CO se reducen por la acción del catalizador aunque existe el riesgo de formación de dioxinas para COV clorados. Uno de los principales costes de este tipo de técnica es la sustitución del catalizador, con una vida útil de 3 a 5 años, aunque si la corriente de gas residual contiene venenos catalíticos ésta se puede reducir considerablemente.

1.2.1.2.3 *Biofiltración*

La biofiltración es un proceso de tratamiento biológico en el que la corriente de gas residual pasa a través de un lecho de relleno, de modo que los contaminantes son degradados a CO₂ y agua por los microorganismos que forman el biofilm sobre la superficie del relleno. La biofiltración se puede utilizar en un amplio intervalo de caudales, 50 – 300000 Nm³ h⁻¹ para concentraciones comprendidas entre 0.01 y 5 g m⁻³ (Devinny y col., 1999). Esta tecnología es de construcción sencilla y presenta menores costes de inmovilizado y de operación respecto a las técnicas físico-químicas convencionales para condiciones de operación similares. Se trata de una tecnología con un bajo nivel de desarrollo cuyas principales desventajas están asociadas a la complejidad inherente al proceso biológico, destacándose entre otras, la posibilidad de obstrucciones del relleno por crecimiento excesivo de biomasa y la dificultad de controlar la humedad en el lecho de relleno.

1.2.1.2.4 *Biolavado*

El biolavado (*bioscrubbing*) es un proceso de tratamiento biológico en dos etapas. La primera es un proceso de absorción donde los contaminantes del aire se transfieren a una fase líquida. En la segunda etapa el líquido contaminado se regenera en un reactor biológico de fangos activos, siendo recirculado a la torre de absorción. Este proceso permite el tratamiento de gases con concentraciones de 0.01 – 2 g m⁻³, e incluso de compuestos que contengan azufre, cloro y/o nitrógeno. Esta técnica está limitada a la eliminación de contaminantes que presenten una solubilidad en agua adecuada. Un coste añadido a esta tecnología es la necesidad de realizar un purgado del reactor de fangos activados para mantener una concentración de biomasa estable.

1.2.1.2.5 *Filtro biopercolador*

Los filtros biopercoladores utilizan como material de relleno un soporte de elevada superficie específica (fabricados normalmente en plástico) sobre el que se forma una película de biomasa. Se utiliza un flujo líquido, que permite introducir los nutrientes y el agua necesaria para el desarrollo de la película de biomasa, ofreciendo una manera eficiente para controlar la humedad y el pH. Los contaminantes de la fase gas se transfieren a la fase líquida difundándose a la biopelícula donde son degradados por los microorganismos.

1.2.1.2.6 *Bioreactores de membrana*

Los bioreactores de membrana se presentan como una técnica de tratamiento biológico en la que el aire contaminado no tiene contacto directo con la biomasa ya que los contaminantes del aire se transfieren a la biopelícula a través de una membrana. Esta técnica, que está en fase de investigación, ofrece ciertas ventajas sobre otros métodos biológicos, especialmente cuando el gas posee unas características que no permiten su contacto directo con la biomasa.

1.2.2 Criterios de selección de técnicas de control de emisiones industriales de COV

La selección de la técnica más adecuada para el control de las emisiones de COV de origen industrial debe realizarse atendiendo a factores tales como la eficacia requerida, los costes del tratamiento y los impactos ambientales, ya que no existe una tecnología de tratamiento de emisiones de COV que pueda ser aplicada de manera eficaz y viable económica y medioambientalmente para todas las aplicaciones industriales.

En la bibliografía existen recomendaciones generales para la selección preliminar de alternativas de tratamiento en función del caudal y de la concentración de COV en la corriente a depurar como la que se muestra en la Figura 1.7. En esta figura se observa como el campo de aplicación recomendado para los sistemas biológicos corresponde a emisiones con elevados caudales y bajas concentraciones.

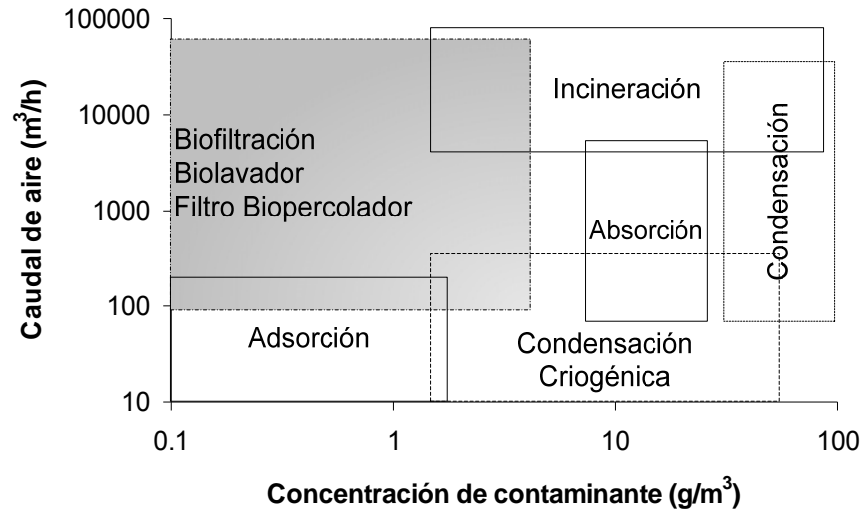


Figura 1.7.- Recomendación para la selección de alternativas de tratamiento de emisiones de COV en función de las propiedades de la corriente a depurar. Adaptada de Shareefdeen y Singh (2005).

La viabilidad económica de cada una de las técnicas de depuración viene determinada tanto por los costes de inmovilizado como por los costes de operación. Estos, a su vez, dependen de factores tales como las características de la corriente de gas a tratar, el material utilizado en la construcción del equipo, los sistemas de control y seguimiento requeridos, etc. En la Figura 1.8 se muestra el intervalo de viabilidad económica en función de la concentración de contaminante para las técnicas más comunes en el control de las emisiones de COV. Se puede observar que para concentraciones bajas de COV la biofiltración se presenta como una técnica viable económicamente.

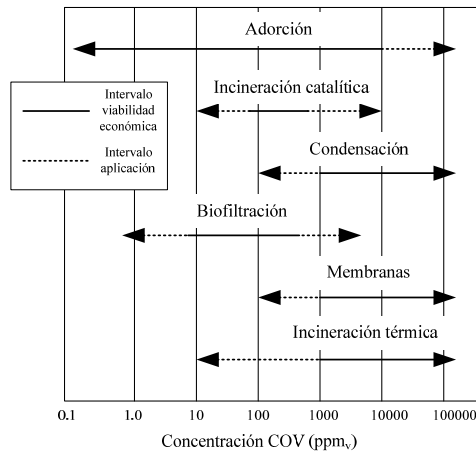


Figura 1.8.- Viabilidad económica en función de la concentración de COV para técnicas de control de las emisiones de COV. Adaptada de Wang y col. (2004).

Un parámetro de operación fundamental que afecta a los costes de las técnicas de control de las emisiones de COV es el caudal de la corriente de gas a tratar. En la Figura 1.9 y en la Figura 1.10, se presenta la variación de los costes de inmovilizado y de operación en función del caudal de la corriente de gas, respectivamente, en el caso de la biofiltración y de dos técnicas convencionales, como la adsorción y la incineración catalítica.

Como se puede observar, la biofiltración muestra menores costes de inmovilizado y de operación para todo el intervalo de caudales de operación, siendo más acentuadas las diferencias a caudales elevados. Para caudales de aproximadamente $50000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, la biofiltración presenta 2.0 y 1.7 veces menos costes de inmovilizado que la adsorción y la incineración, respectivamente; y 3.3 y 2.8 veces menos costes de operación, siendo ésta una de las mayores ventajas que ofrecen los sistemas biológicos frente a las técnicas convencionales.

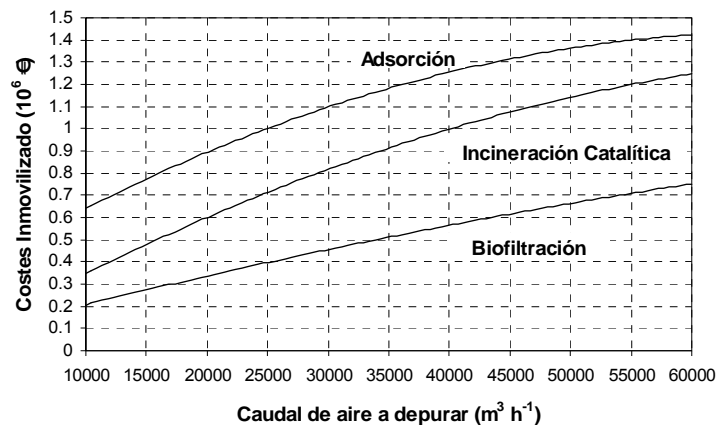


Figura 1.9.- Variación de los costes de inmovilizado en función del caudal del aire a depurar para varias técnicas de control de emisiones de COV. Adaptada de Devanny y col. (1999).

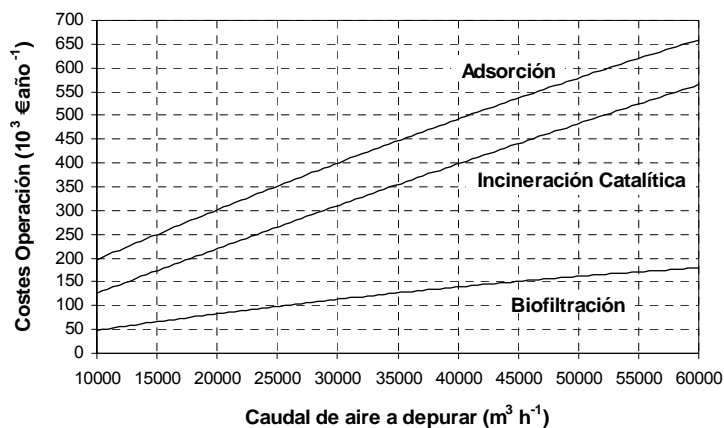


Figura 1.10.- Variación de los costes de operación en función del caudal de aire a depurar para varias técnicas de control de emisiones de COV. Adaptada de Devanny y col. (1999).

Así pues, los sistemas biológicos resultan competitivos frente a las técnicas convencionales en condiciones de caudales elevados y concentraciones bajas de contaminantes. En estas condiciones, el proceso biológico presenta los menores costes de inmovilizado y de operación, en el caso de estos últimos debido al menor consumo energético, lo que junto con la ausencia de producción de residuos peligrosos convierte a la biofiltración en una tecnología mucho más respetuosa con el medio ambiente. Los

sistemas biológicos (biofiltro, biolavador y filtro biopercolador) están considerados por la Comisión Europea como Mejores Técnicas Disponibles en el tratamiento de gases residuales en el sector químico (Comisión Europea, 2003). Además, los sistemas biológicos están en total concordancia con lo dispuesto en los apartados c) y d) del Artículo 22 de la Ley 34/2007 de calidad del aire y protección de la atmósfera, de 15 de noviembre. Este artículo se centra en el fomento de:

“la investigación, el desarrollo y la innovación para prevenir y reducir la contaminación atmosférica y sus efectos en las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza, prestando particular atención a promover:

c) El desarrollo de tecnologías y productos más respetuosos con el medio ambiente.

d) El fomento del ahorro y la eficiencia energética y el uso racional de los recursos naturales.”

La principal dificultad que presenta la implantación de esta tecnología en las instalaciones industriales es mantener una eficacia estable del proceso y en valores elevados, >90%. Las condiciones de operación industrial suelen corresponder con patrones de emisión intermitente y suelen estar constituidos por mezclas complejas y variables de COV que afectan al desarrollo del proceso biológico. Aparte de esta dificultad, existe una falta de confianza por parte de las empresas hacia los sistemas biológicos de tratamiento, que en parte está producida por el desconocimiento de estas tecnologías. Por lo tanto, uno de los retos en este campo debe ser el desarrollar una investigación aplicada, que permita recopilar información valiosa de demostración de la tecnología a fin de poder realizar el cambio a escala industrial, así como dar a conocer este tipo de tecnología y todas sus ventajas a las empresas que estén implicadas en las emisiones de COV a la atmósfera procedentes del uso de disolventes.

2. La biofiltración como tecnología para el control de emisiones industriales de COV

Los procesos biológicos, base fundamental de la depuración de las aguas residuales, comenzaron a emplearse en el tratamiento de gases contaminados hacia 1950 (Devinny y col., 1999). Los primeros sistemas que se utilizaron fueron biofiltros abiertos con suelo como material de relleno y su función era eliminar olores en estaciones depuradoras de aguas residuales (Pomeroy, 1957; Carlson y Leiser, 1966). A partir de 1960 el interés general hacia esta tecnología aumentó y se implantaron las primeras aplicaciones industriales para el tratamiento de olores en los Países Bajos, Alemania y Estados Unidos (Ottengraff, 1986). Actualmente es una técnica habitual para el control de olores (Shareefdeen y Singh, 2005) y está empezando a ser aplicada en el tratamiento de COV en emisiones industriales.

El tratamiento de emisiones a la atmósfera mediante la biofiltración se basa en la capacidad que tienen ciertos microorganismos para transformar los contaminantes inorgánicos y orgánicos presentes en la emisión en compuestos menos olorosos y con propiedades menos tóxicas. En la Figura 2.1 se muestra un esquema del funcionamiento de un biofiltro para la eliminación de COV. Consiste en un lecho de relleno por el que se hace pasar un flujo de aire contaminado. La eliminación de los contaminantes del aire por los microorganismos requiere que, en primer lugar, los contaminantes que se encuentran en la fase gas se transfieran a la fase líquida, llamada biofilm. Ésta se desarrolla sobre la superficie del relleno y en ella se encuentran los microorganismos encargados de la degradación. En segundo lugar los microorganismos degradan las moléculas orgánicas utilizándolas como fuente de energía y de alimento para su crecimiento, produciendo un aumento de la biomasa, CO₂, agua y, en su caso, dependiendo del compuesto a degradar, sulfatos y nitratos.

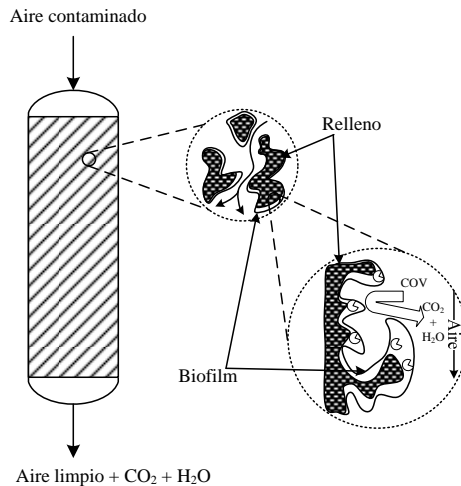


Figura 2.1.- Esquema del funcionamiento de un biofiltro.

Existen dos configuraciones básicas en la construcción de biofiltros. El primer esquema es el biofiltro abierto, que consiste en un depósito abierto a la atmósfera en cuyo interior se deposita el relleno y el gas a tratar se introduce por la parte inferior del biofiltro. Su utilización es muy habitual en las aplicaciones de eliminación de olores que se llevan a cabo en las estaciones depuradoras de aguas residuales. La otra configuración es el biofiltro cerrado, donde el depósito está totalmente cerrado y en su interior se coloca el material de relleno, operando con flujo de gas ascendente o descendente. Esta última configuración, mejora el control de variables de operación como la temperatura, la humedad y el pH (Shareefdeen y Singh, 2005). En ambas configuraciones se precisa la instalación de una torre de humidificación del aire de entrada al biofiltro y un aporte periódico de agua. Estas actuaciones se realizan con el propósito de conseguir una humedad adecuada en el material de relleno que asegure una actividad óptima de los microorganismos (Kennens y Thalasso, 1998). Además, según el tipo de soporte utilizado, la adición periódica de nutrientes al sistema puede ser necesaria con el fin de alcanzar un buen crecimiento de los microorganismos (Moe e Irvine, 2001).

2.1 MECANISMOS IMPLICADOS EN LA ELIMINACIÓN BIOLÓGICA DE CONTAMINANTES EN AIRE

El proceso de eliminación biológica de contaminantes en aire se compone de varias etapas en serie (Figura 2.2): la transferencia de los contaminantes y del oxígeno desde el aire a la fase líquida o biofilm; la difusión de los contaminantes y del oxígeno a través del biofilm, y/o la adsorción en el relleno; y finalmente la biodegradación de los contaminantes en el biofilm por la acción de los microorganismos. El conocimiento del papel que las diferentes etapas juegan en la eliminación del contaminante facilita la predicción y la mejora del funcionamiento del biofiltro.

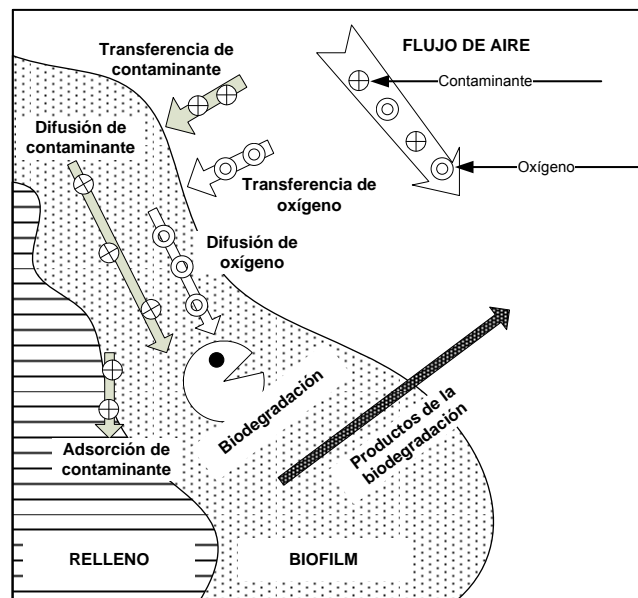


Figura 2.2.- Procesos involucrados en la eliminación biológica de COV.

2.1.1 Transferencia de contaminantes y oxígeno al biofilm

La transferencia de contaminantes y oxígeno a través de la fase gas no es, generalmente, una etapa limitante en la eliminación de COV mediante biofiltración (Devanny y Ramesh, 2005). En estas condiciones se puede asumir que el gas y la fase líquida se encuentran en equilibrio, y la relación entre la concentración en la superficie de la fase líquida y la concentración en el seno de la fase gas se puede describir

mediante la ley de Henry. Por lo tanto, el flujo de contaminantes y oxígeno hacia la fase líquida viene determinado por la difusión de éstos a través de la superficie del biofilm.

No obstante, algunos autores han descrito limitaciones a la transferencia de materia en la interfase gas/líquido, especialmente en el caso de compuestos con alta solubilidad y altamente biodegradables (Kim y Deshusses, 2003). En este caso, la transferencia de materia externa desde la fase gas a la fase líquida se asume proporcional al gradiente de concentración entre las dos fases.

2.1.2 Difusión en el biofilm

Tras la etapa de transferencia de materia desde la fase gas a la fase líquida, los contaminantes y el oxígeno se difunden a través del biofilm. La difusión de los compuestos a través del biofilm se rige por la Ley de Fick.

2.1.3 Adsorción en el material de relleno

Las moléculas del contaminante que se han transferido a la fase líquida pueden difundirse en el biofilm hasta que sean degradadas por los microorganismos o también pueden ser adsorbidas sobre el material de relleno. Normalmente, la importancia de la adsorción en la biofiltración es pequeña, ya que la cantidad de contaminante adsorbido en el relleno suele ser despreciable comparada con la cantidad de contaminante degradado. Aun así, si se utilizan materiales de relleno con elevada capacidad de adsorción, como el carbón activo, y en particular, en condiciones de operación intermitente, este fenómeno debe ser considerado.

2.1.4 Biodegradación de los contaminantes

Los contaminantes una vez transferidos a la fase líquida y difundidos en su interior, son degradados por la acción de los microorganismos presentes en el biofilm. El biofilm, que está adherido en la superficie del material de relleno, se compone de una asociación compleja de microorganismos y contiene productos de las reacciones metabólicas y polímeros extracelulares segregados durante el metabolismo microbiano. El espesor del biofilm, que determina la cantidad de biomasa disponible para la degradación de los contaminantes, puede verse afectado por muchos factores, como

son el caudal de aire a tratar, el tipo de material de relleno, el pH del medio o las características de los compuestos a degradar (Cohen, 2001).

Los microorganismos que predominan en la eliminación de COV son microorganismos heterótrofos, fundamentalmente bacterias y/o hongos. Estos microorganismos consiguen la energía necesaria para sus funciones vitales de la oxidación de las moléculas orgánicas y asimilan parte del carbono orgánico como tejido celular.

Para describir el metabolismo celular se utilizan ecuaciones de cinética microbiana en las que se relaciona la velocidad de consumo de sustrato con la velocidad de crecimiento microbiana a través del coeficiente estequiométrico biomasa – sustrato.

La velocidad global de eliminación de contaminante vendrá determinada por la etapa limitante del proceso. Se pueden presentar dos situaciones que producen perfiles de concentración de contaminante en el biofilm diferentes. En el primer caso (Figura 2.3 a), la etapa limitante es la reacción de biodegradación; en estas condiciones no se degrada todo el compuesto que se ha transferido al biofilm. En el segundo caso (Figura 2.3 b) la etapa limitante es la difusión interna de manera que todo el compuesto que se transfiere al biofilm es asimilado por los microorganismos. En esta situación se puede diferenciar entre una zona de biofilm activo y otra de biofilm inactivo (Lazarova y Manem, 1995).

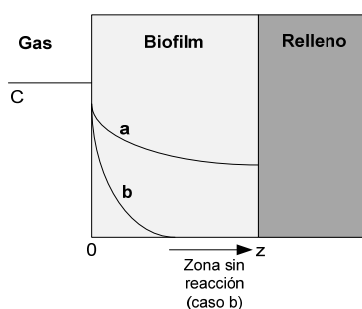


Figura 2.3.- Perfil de contaminante en el interior del biofilm según la etapa limitante del proceso. Reacción de biodegradación (a) y difusión interna (b).

2.2 PARÁMETROS QUE DEFINEN LA EFICACIA DEL PROCESO

Los principales parámetros que se utilizan para definir la eficacia del proceso son los siguientes:

Tiempo de residencia a volumen vacío (TRVV).

$$TRVV [s] = \frac{V_R}{Q} \quad (2.1)$$

donde

V_R : volumen de relleno (m^3).

Q : caudal de aire ($m^3 s^{-1}$).

Carga másica volumétrica de contaminante (CV).

$$CV \left[\frac{g}{m^3 \cdot h} \right] = \frac{Q \cdot C}{V_R} \cdot 3600 \quad (2.2)$$

siendo

C : concentración de contaminante en la fase gas ($g m^{-3}$).

Eficacia de eliminación (EE).

$$EE [\%] = \frac{(C_e - C_s)}{C_e} \cdot 100 \quad (2.3)$$

donde

C_e : concentración de contaminante en el gas a la entrada del biofiltro ($g m^{-3}$).

C_s : concentración de contaminante en el gas a la salida del biofiltro ($g m^{-3}$).

Capacidad de eliminación (CE).

$$CE \left[\frac{g}{m^3 \cdot h} \right] = \frac{(C_e - C_s) \cdot Q}{V_R} \cdot 3600 \quad (2.4)$$

La capacidad de eliminación, definida en la ecuación (2.4), es el parámetro más importante a la hora de evaluar el proceso de la biofiltración. El análisis de la capacidad de eliminación en numerosos biofiltros muestra una relación entre este parámetro y la

carga másica volumétrica aplicada como la que se muestra esquemáticamente en la Figura 2.4.

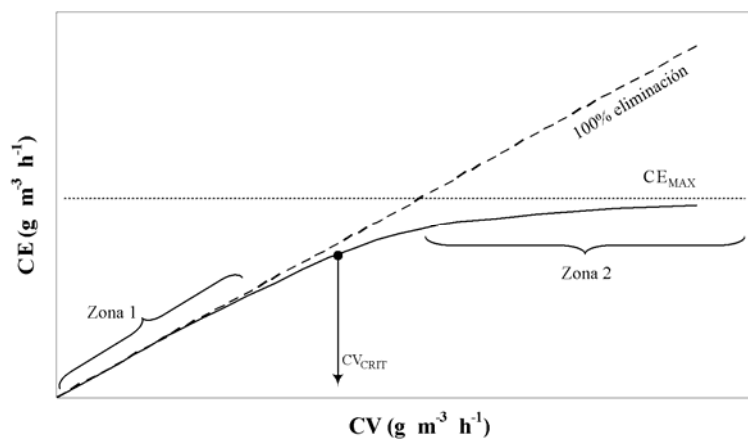


Figura 2.4.- Figura estándar que representa el efecto de la carga volumétrica (CV) sobre la capacidad de eliminación (CE).

Pueden observarse dos zonas bien diferenciadas. La zona 1 corresponde a valores relativamente bajos de carga volumétrica de contaminante (CV) aplicada al biofiltro y en ella, la eficacia de eliminación (EE) alcanza valores del 100%, es decir, la capacidad de eliminación (CE) coincide con la carga aplicada. En estas condiciones de operación, la etapa limitante del proceso es la transferencia de materia de manera que la cantidad disponible de compuesto contaminante limita la actividad microbiana encargada de su eliminación. Al incrementar la CV se alcanza una condición en la que la EE comienza a disminuir, separándose la curva de CE de la línea de eficacia 100%, situación que corresponde a una carga aplicada definida como crítica, CV_{CRIT} . Para valores de CV superiores a la crítica, la CE alcanza un valor máximo denominado CE_{MAX} . En la zona de máxima CE, zona 2, los microorganismos encargados de la degradación no pueden asimilar todo el contaminante que se transfiere al biofilm. En esta zona, la etapa limitante del proceso la constituye la etapa de bioreacción.

2.3 PRINCIPALES FACTORES DE OPERACIÓN

Existen numerosos factores que pueden causar variaciones en el rendimiento y en la vida útil del biofiltro. En esta sección se describen los principales factores de operación que influyen en el funcionamiento de los biofiltros.

2.3.1 Material de relleno

El material de relleno tiene diversas funciones en la operación de los biofiltros, siendo una de éstas servir como soporte para la formación en su superficie del biofilm, que es el lugar de crecimiento de los microorganismos encargados de la degradación de los contaminantes. Además, el relleno ha de favorecer el contacto del biofilm con la fase gas para que exista una buena transferencia de los contaminantes y del oxígeno hacia el biofilm, y es fundamental para conseguir una buena distribución del flujo de aire por toda la superficie del biofiltro.

Bohn (1996) propuso una lista de características generales que debían poseer los materiales de relleno utilizados en biofiltración. Las más importantes se resumen a continuación:

- 1 Elevada área superficial y porosidad, para favorecer la absorción de los contaminantes en el biofilm, el desarrollo de los microorganismos, la distribución del gas a través del lecho y para ofrecer baja pérdida de presión.
- 2 Baja densidad para facilitar la construcción y reducir los costes de inmovilizado.
- 3 Existencia de un contenido inicial de microorganismos para mejorar la puesta en marcha del proceso.
- 4 Cantidad suficiente de nutrientes inorgánicos para el correcto crecimiento de la biomasa.
- 5 Buena retención de la humedad para favorecer el desarrollo de la biomasa.
- 6 pH neutro y capacidad de amortiguación. La mayoría de microorganismos necesitan para su desarrollo un pH comprendido entre 5 y 9.

Entre los rellenos habitualmente utilizados se encuentran tanto materiales con alto contenido en materia orgánica como materiales inertes. Las principales ventajas e inconvenientes de cada uno de ellos se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1.- Ventajas e inconvenientes de los rellenos típicos utilizados en biofiltración. Adaptada de Shareefdeen y Singh (2005) y de Devinny y col. (1999).

Relleno	Ventajas	Desventajas
Alto contenido materia orgánica - Suelo - Compost - Turba - Astillas de madera	- Bajo coste. - Capacidad de aportar nutrientes. - Contiene un inóculo de biomasa. - Ecosistema similar a los naturales.	- Difícil separación de biomasa/soporte. - Necesidad de controlar la humedad para evitar secado o exceso agua. - Bajas velocidades de degradación. - Alturas limitadas de relleno. - Posibles limitaciones en la transferencia de oxígeno. - Posibles cortocircuitos y caminos preferenciales.
Inertes Desordenados - Anillos Rasching - Sillas Bert	- Disponible en muchos tamaños y formas. - Buena distribución del líquido. - Baja pérdida de presión. - Baja densidad. - Buen contacto con el líquido.	- Desarrollados para absorción donde la velocidad del líquido es más alta. - Superficie inadecuada para la formación de biomasa.
Estructurados	- Elevada área superficial. - Baja pérdida de presión. - Elevada porosidad. - Baja densidad.	- Superficie inadecuada para el crecimiento del biofilm. - Alto coste.

Los soportes con alto contenido en materia orgánica son los más empleados como relleno en biofiltración. El suelo ha sido utilizado ampliamente en biofiltros: Pomeroy (1957) construyó el primer biofiltro para el control de olores usando suelo como relleno. Hodge y col. (1991) estudiaron el rendimiento de un biofiltro de suelo en el tratamiento de emisiones de gasolinas. En este mismo sentido, Bohn (1996) realizó un estudio sobre la viabilidad del suelo como material de relleno en los biofiltros. Actualmente el empleo del suelo como relleno se ha desechado por la elevada pérdida de presión que presenta (Devinny y col., 1999).

Otro material muy utilizado en la biofiltración de COV es la turba. Este material se viene empleando tanto en el tratamiento de corrientes de aire contaminadas por un único compuesto como por mezclas de COV. Sorial y col. (1997) estudiaron la influencia

del TRVV y de la temperatura en el tratamiento de aire contaminado por tolueno con biofiltros de turba, obteniendo una eficacia de eliminación del 99% para un TRVV de 2 min a una temperatura de 32.2°C. Elmrini y col. (2004) también emplearon turba en biofiltros para la eliminación de xilenos, alcanzando una EE del 96% a un TRVV de 150 s y para una concentración de entrada de 1.39 g m⁻³. Gabaldón y col. (2006) estudiaron el tratamiento de una mezcla de tolueno, etilbenceno y xileno (TEX); los resultados obtenidos indican valores de la CE_{MAX} de 90 g-C m⁻³ h⁻¹ para tolueno, 100 g-C m⁻³ h⁻¹ para etilbenceno y 65 g-C m⁻³ h⁻¹ para xileno. Aizpuru y col. (2003) realizaron un experimento para la eliminación de una mezcla de 11 COV con una EE del 90% para un TRVV de 36 s y una concentración de entrada de 1.1 g m⁻³.

El compost se presenta como el material empleado con mayor frecuencia en la biofiltración, ya que ofrece una alta diversidad y densidad de microorganismos lo que favorece la etapa de inoculación. Existen diversos estudios de la utilización de compost como soporte en biofiltros. Por ejemplo, Delhoménie y col. (2002a) obtuvieron para el tolueno una CE_{MAX} de 55 g m⁻³ h⁻¹ para una CV de 65 g m⁻³ h⁻¹. Zilli y col. (2005) estudiaron la eliminación de benceno con una CE_{MAX} de 20.1 g m⁻³ h⁻¹ para una CV de 24.8 g m⁻³ h⁻¹.

Los rellenos inertes carecen de muchas de las propiedades que ofrecen los rellenos con alto contenido en materia orgánica, como por ejemplo, el aporte de nutrientes o de materia orgánica y la presencia de una población inicial de microorganismos. Por ello, estos materiales se utilizan normalmente mezclándolos con soportes orgánicos con el fin de proveer al relleno de una mayor resistencia mecánica, alargando la vida útil de éste. Se pueden encontrar estudios de biofiltración utilizando mezclas de compost o turba con perlita (Metris y col., 2001), con materiales cerámicos (Znad y col., 2007), con espuma de poliuretano (Shareefdeen y col., 1993), con materiales plásticos (Taghipour y col., 2008) o con nuevos materiales poliméricos (Hernández-Meléndez y col., 2008).

Todos los materiales de relleno que se utilizan en la biofiltración pueden presentar problemas derivados de la excesiva acumulación de biomasa. La elección y el diseño de los rellenos, así como la selección de las condiciones de operación, deben realizarse para prevenir este fenómeno, también conocido como *clogging*. Este fenómeno se produce por una excesiva acumulación de los microorganismos debido a

elevadas cargas de alimentación y elevadas concentraciones de nutrientes. Los principales problemas asociados a la excesiva acumulación de biomasa son la elevada pérdida de presión, que se traduce en mayores costes de operación, y la formación de caminos preferenciales que provocan una disminución del TRVV. Ésta última afecta de forma negativa a la carga eliminada y facilita la formación de zonas anaerobias que provocan olores desagradables (Delhoménie y Heitz, 2005).

La acumulación de biomasa es uno de los mayores problemas asociados a la biofiltración. Por ello, se han realizado diferentes estudios con el objetivo de limitar este problema, de los cuales se pueden destacar los siguientes: García-Peña y col. (2001) estudiaron la influencia de la humedad en el crecimiento excesivo de biomasa. Moe e Irving (2001) y Allan y col. (2002) utilizaron la limitación de nutrientes como técnica para el control del crecimiento de biomasa. La adición de sal común aparece como un método de trabajo propuesto por Schonduve y col. (1996). Otro método, estudiado por Cox y Deshusses (2002), fue la interrupción periódica de la alimentación de contaminante al sistema, situación que, por otra parte, es una práctica habitual en la industria. Kinney y col. (1996) realizaron experimentos alternando el sentido de la dirección del flujo de la corriente de alimentación. Existen otros métodos como la limpieza mecánica del relleno colmatado (Laurenzis y col., 1998), los lavados del soporte con agua a presión u otros compuestos (Alonso y col., 1997; Sorial y col., 1995) y los métodos microbiológicos como la predación por organismos superiores (Seigneur y col., 2005).

2.3.2 Contenido en humedad del lecho

El contenido en humedad del lecho es un factor crítico para el buen funcionamiento de los biofiltros. Según Auria y col. (2000), el 75% de los problemas operacionales están relacionados con un ineficaz control del contenido en humedad. El agua es requisito indispensable para el desarrollo del metabolismo microbiano. Además, los microorganismos se desarrollan en la fase líquida, adherida al relleno, por lo que un secado del biofilm causa la muerte de los microorganismos, produciendo también caminos preferenciales en el soporte. Si poca cantidad de agua no es recomendable, tampoco lo es un elevado contenido en humedad, ya que puede dar lugar a limitaciones a la transferencia de oxígeno y de contaminantes a la fase líquida, favoreciendo la aparición de zonas anaerobias en el biofiltro.

Los niveles óptimos de agua en los biofiltros dependen del material de relleno que se utilice pero, en general, se aconseja que esté en valores comprendidos entre el 30 y el 60% de humedad (Ottengraff, 1986; van Lith y col., 1990), aunque para rellenos como la turba o el compost se pueden alcanzar valores de hasta el 80% (Kennes y Thalasso, 1998).

Al ser un factor tan importante en el rendimiento de los biofiltros es fundamental controlar el contenido en humedad del relleno mediante técnicas eficaces. Existen dos técnicas ampliamente utilizadas tanto en equipos de laboratorio como en instalaciones industriales. La primera de ellas es la utilización de una etapa de humidificación previa del aire introducido en el biofiltro hasta alcanzar casi la saturación. La segunda técnica es el aporte de agua al lecho en forma de riego periódico (Devinny y col., 1999).

2.3.3 Temperatura

La actividad microbiana es función de la temperatura por lo que un cambio de este parámetro provoca un efecto en la actividad de la biofiltración. Los estudios realizados por Leson y Winter (1991) y Bohn (1992) recomiendan que el intervalo de temperaturas para el proceso de la biofiltración se encuentre comprendido entre 15 y 40°C, ya que las especies de microorganismos que predominan son mesófilas. Con el fin de estudiar la viabilidad de la biofiltración en climas fríos, diversos autores han realizado experimentos a baja temperatura. Elsgaard (2000) investigó la eliminación de etileno en un biofiltro a temperaturas de 20, 10 y 5°C, obteniendo EE del 99, 98.8 y 98.4%, respectivamente. En los últimos años ha aumentado la investigación del proceso en condiciones termófilas, ya que, en ocasiones, las corrientes gaseosas a tratar se pueden encontrar a temperaturas elevadas. Dhamwichukorn y col. (2001) realizaron experimentos a diferentes TRVV en condiciones termófilas (55°C) para la eliminación de metanol y α -pineno. La EE del metanol se mantuvo por encima del 95% para las condiciones de operación empleadas, mientras que en el caso del α -pineno se obtuvieron EE del 26 y del 95% para TRVV de 6.08 y 18.24 min, respectivamente. Mohammad y col. (2007) han estudiado la biofiltración de una mezcla BTEX en condiciones mesófilas (20°C) y termófilas (50°C) con EE promedio durante el experimento del 84.0 ± 8.2 y del 82.5 ± 12.0 %, respectivamente.

2.3.4 Concentración de oxígeno

La presencia de oxígeno en concentración suficiente es vital para el correcto funcionamiento de la operación de biofiltración, ya que los microorganismos predominantes son aerobios. El oxígeno necesario se obtiene de la corriente de aire a depurar alimentada al sistema. Los mayores problemas asociados a la limitación de oxígeno se producen debido a la insuficiente transferencia de éste al biofilm. Generalmente, las limitaciones de oxígeno se encuentran en sistemas que operan a altas CV de contaminante (Yang y col., 2002), condiciones en las que existe un elevado crecimiento de los microorganismos, lo que conlleva unas necesidades elevadas de oxígeno en el biofilm. Otra causa de limitación de oxígeno aparece, como se ha comentado anteriormente, con elevados contenidos en humedad que provocan la aparición de zonas anaerobias en el biofiltro.

2.3.5 pH

Existe un estrecho intervalo de pH en el que el metabolismo microbiano se desarrolla adecuadamente. Debido a que la mayoría de los microorganismos implicados en la biofiltración son neutrófilos (Delhoménie y Heitz, 2005), el intervalo de pH óptimo suele estar comprendido entre 5 y 9. Dada la influencia que el pH presenta sobre la actividad microbiana, éste debe ser controlado y para ello se puede añadir una solución tamponada como agua de riego (Kennes y Thalasso, 1998). Se puede trabajar en condiciones de pH ácido si se utilizan hongos, en vez de bacterias, como microorganismos encargados de la biodegradación. Así, diversos autores han llevado a cabo investigaciones centradas en el uso de hongos como microorganismos para la biofiltración de COV ya que presentan ciertas ventajas. Arriaga y Revah (2005) estudiaron la biofiltración de hexano identificando los hongos *Cladosporium* y *Fusarium spp.* como las especies predominantes en el biofiltro. A su vez, Estévez y col. (2005) investigaron la degradación de tolueno con los hongos *Exophiala oligosperma* y *Paecilomyces variotii* en biofiltros de perlita.

2.3.6 Aporte de nutrientes

Los microorganismos necesitan, junto con el carbono y el oxígeno presentes en la emisión a depurar, otros nutrientes como nitrógeno, fósforo, potasio, azufre,

oligoelementos (Fe, Mg, Mo, etc.) y vitaminas. Estos nutrientes pueden ser en parte suministrados por los rellenos de alto contenido en materia orgánica, aunque estudios a largo plazo han demostrado que independientemente del material de relleno utilizado, se necesita una adición periódica de nutrientes, fundamentalmente N y P, para obtener un funcionamiento óptimo de la biofiltración (Delhoménie y Heitz, 2005). La forma más común de aportar estos nutrientes es introduciéndolos en el agua de riego, lo que supone un coste de operación adicional. Por otra parte, una dosificación excesiva puede acelerar el proceso de acumulación de biomasa. Se han realizado estudios con el fin de optimizar la cantidad suministrada de nutrientes a los biofiltros. Por ejemplo, Delhoménie y col. (2001) investigaron la influencia de diferentes soluciones de nutrientes en la biofiltración de tolueno, obteniendo que la carga de nitrógeno aportada con la solución de nutrientes debía mantenerse entre 440 y 670 g-N m⁻³ d⁻¹. Deshusses y Cox (1999) realizaron un estudio de la influencia de la adición de nutrientes sobre los costes de operación de filtros biopercoladores. En este caso, la carga de nutrientes para un coste óptimo de tratamiento se estableció entre 4 y 30 g-N m⁻³ d⁻¹.

2.3.7 Pérdida de presión

La pérdida de presión está íntimamente ligada a los costes de operación; a mayor pérdida de presión que sufra el gas a través del relleno, mayores serán las necesidades energéticas de impulsión del gas a tratar. Los valores típicos de pérdida de carga que se pueden encontrar en la operación de biofiltración no exceden de algunos centímetros de columna de agua por metro de relleno. En general, la pérdida de carga es función del material de relleno utilizado y se incrementa de forma cuadrática con la velocidad de circulación del gas (Yang y Allen, 1994), aunque en condiciones de elevados caudales el aumento es de forma exponencial (Morgan-Sagastume y col., 2001). Adicionalmente, la pérdida de carga aumenta exponencialmente con la concentración de biomasa (Morgan-Sagastume y col., 2001). Episodios con elevadas pérdidas de presión se pueden producir por una compactación del material de relleno, por un largo periodo de uso o por un contenido en humedad excesivo (Pinnette y col., 1994). Las dimensiones del biofiltro, y en especial la altura del relleno, también influyen en la compactación del soporte y por lo tanto en la pérdida de carga. Generalmente, los valores de altura de relleno suelen estar comprendidos entre 0.5 y 2 m (Delhoménie y Heitz, 2005).

2.4 APLICACIONES DE LA BIOFILTRACIÓN AL CONTROL DE EMISIONES DE COV

2.4.1 Aplicaciones de la biofiltración en estado estacionario

En las últimas dos décadas se han realizado numerosos estudios experimentales empleando biofiltros a escala de laboratorio, básicamente en condiciones de estado estacionario y abarcando COV de diferente naturaleza: oxigenados, aromáticos, alifáticos o clorados. Uno de los principales objetivos de estos estudios ha sido la evaluación de la CE y su variación con las condiciones de operación y/o las características del relleno, con el fin de obtener una mayor información del proceso de biofiltración.

En relación a los compuestos aromáticos como benceno, estireno, etilbenceno, fenol, tolueno y xilenos, se presentan eficacias de eliminación adecuadas para CV comprendidas entre 20 y 100 g m⁻³ h⁻¹ y concentraciones de entrada que varían entre 0.2 y 1.2 g m⁻³ con TRVV de 1 a 3 minutos (Devinny y col., 1999).

Para la eliminación de tolueno, Shareefdeen y Baltzis (1994) realizaron experimentos en biofiltros rellenos con una mezcla de turba y perlita para evaluar el efecto del tiempo de residencia sobre la eficacia del proceso. Los resultados de este estudio muestran que para tiempos de residencia comprendidos entre 162 y 516 s la EE varía entre el 66.1 y el 100%, obteniendo una CE_{MAX} de 24.8 g m⁻³ h⁻¹ para un TRVV de 378 s. Para este mismo compuesto, Bibeau y col. (1997) observaron una CE_{MAX} de 70 g m⁻³ h⁻¹ para un biofiltro de turba cuando fijaron valores de 190 g m⁻³ h⁻¹ para la CV y de 53 s para el TRVV. Jorio y col. (1998) llevaron a cabo experimentos con un biofiltro de turba con un TRVV de 78 s, alcanzando una CE_{MAX} de 165 g m⁻³ h⁻¹ para una concentración de entrada de tolueno de 6.2 g m⁻³. También se han utilizado mezclas de materiales con el fin de mejorar las propiedades estructurales del relleno con alto contenido en materia orgánica. Así, Delhoménie y col. (2002a) emplearon un relleno compuesto por compost y un aglomerante orgánico con un resultado de 55 g m⁻³ h⁻¹ para la CE_{MAX} operando a una CV de 65 g m⁻³ h⁻¹ y a un TRVV de 65 s. Rene y col. (2005) utilizaron como material de relleno compost y un soporte cerámico y obtuvieron una CE estable de 100 g m⁻³ h⁻¹ para CV comprendidas entre 125 y 250 g m⁻³ h⁻¹ a TRVV de 25 s. Recientemente, en diversas investigaciones se han utilizado hongos para

degradar tolueno. Estévez y col. (2005) investigaron las especies de hongos *Exophiala oligosperma* y *Paecilomyces variotii* en biofiltros de perlita. Los resultados muestran que la especie *E. oligosperma* es más activa que la *P. variotii* con EE del 70 y del 40%, respectivamente, para una CV de $100 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y un TRVV de 80 s. Maestre y col. (2007) obtuvieron valores de CE_{MAX} de $90 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y $95 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ con un TRVV de 60 s en biofiltros rellenos de compost y fibra de coco, respectivamente.

Kim (2003) estudió la eliminación de benceno en biofiltros rellenos de carbón activo; fijando un TRVV de 120 s y una concentración de entrada de 0.7 g m^{-3} , la CE_{MAX} resultó en $483 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Para este mismo contaminante, Zilli y col. (2005) utilizaron un biofiltro de compost obteniendo una CE_{MAX} de $20.1 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para unas condiciones de CV de $24.8 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y de TRVV de 60 s. Jorio y col. (2000a) realizaron experimentos en biofiltros de compost para evaluar la influencia de la fuente de N en la eliminación de estireno. En experimentos operando a un TRVV de 32 s y con una concentración de entrada de aproximadamente 1 g m^{-3} se alcanzaron valores de CE_{MAX} de 141.3 y $21.7 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para N procedente de amonio y de nitrato, respectivamente. A su vez, Paca y col. (2001) utilizando perlita como relleno obtuvieron una CE_{MAX} de $140 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ de estireno con una EE del 90% y un TRVV de 26 s. La influencia del material de relleno en la degradación de etilbenceno ha sido estudiada por Álvarez-Hornos y col. (2008), observando una CE_{MAX} de $120 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para una CV de $135 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ utilizando turba fibrosa y una CE_{MAX} de $45 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para una CV de $55 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ con turba mineralizada; ambos experimentos fueron llevados a cabo con un TRVV de 127 s. En la biofiltración de los isómeros de xileno, Elmrini y col. (2004) utilizando turba como material de relleno observaron EE del 96% a un TRVV de 150 s y una concentración de entrada de 1.39 g m^{-3} . A su vez, Jorio y col. (2000b) obtuvieron eficacias del 100% en biofiltros de turba para un TRVV de 157 s en un intervalo de concentraciones de entrada comprendido entre 0.4 y 2.6 g m^{-3} . Hwang y col. (2007) realizaron experimentos en biofiltros de compost para la degradación de p-xileno alcanzando una CE_{MAX} de $21 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ a un TRVV de 60 s y una concentración de entrada de 80 pmm_v .

También se ha estudiado la degradación de mezclas de compuestos aromáticos. Jorio y col. (1998), analizando la degradación de tolueno y xileno en biofiltros de turba, observaron que la CE_{MAX} del tolueno decrecía desde $165 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ al ser tratado individualmente hasta $80 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ en presencia de xileno, para un TRVV de 102 s; la degradación de xileno no se veía afectada por la presencia de tolueno, ya que

la CE se mantenía en $60 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ tanto en el tratamiento como contaminante individual como en la mezcla. Para este mismo sistema, Torkian y col. (2003) observaron una CE_{MAX} de $73 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para ambos compuestos con un TRVV de 60 s utilizando como relleno una mezcla de compost y astillas de madera. Ciertos estudios se han centrado en la biofiltración de mezclas ternarias de aromáticos. Kennes y col. (1996) investigaron la biofiltración de la mezcla de tolueno, etilbenceno y o-xileno (TEX) con perlita como soporte. Los autores encontraron una CE_{MAX} de la mezcla de $70 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, siendo la concentración de entrada 1.2 g m^{-3} y el TRVV 57 s. En este estudio, la biodegradabilidad del o-xileno fue inferior a las observadas para el tolueno y el etilbenceno. Esta mezcla ternaria ha sido utilizada también por Gabaldón y col. (2006) en biofiltros de turba, obteniendo una CE_{MAX} de la mezcla de $85 \text{ g-C m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ con un TRVV de 82 s y una CV de $118 \text{ g-C m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. La mezcla cuaternaria de benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX) ha sido investigada por Mathur y col. (2007) en un biofiltro relleno de una mezcla de caña de azúcar, compost y carbón activo. Los resultados muestran que para un TRVV de 138 s y concentraciones inferiores a 0.68 g m^{-3} la EE de la mezcla se mantiene en valores en torno al 99%. A su vez, Mohammad y col. (2007) emplearon condiciones mesófilas y termófilas para la biofiltración de la mezcla BTEX utilizando perlita como relleno. Las CE_{MAX} obtenidas fueron de 188 y $218 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ a temperaturas de 20 y 50°C , respectivamente, siendo las CV de 304 y $255 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, respectivamente.

Con respecto a los compuestos alifáticos, Kim (2003) realizó un estudio de eliminación de etileno en un biofiltro de carbón activo, observando una CE_{MAX} de $34 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para una concentración de entrada de 0.33 g m^{-3} a TRVV de 840 s. Spigno y De Faveri (2005) investigaron la degradación de hexano mediante hongos en un biofiltro de arcilla obteniendo una CE_{MAX} de $200 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para un TRVV de 159 s y una CV de $300 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Los compuestos oxigenados suelen ser más fácilmente biodegradables que los aromáticos. Se han realizado estudios con acetona, metanol, etanol, isopropanol, n-butanol, acetato de etilo, acetato de n-butilo, MEK y MIBK, entre otros. Pielech-Przybylska y col. (2006) utilizaron un material plástico de alta superficie específica en la biofiltración de acetona, alcanzando un valor de $95.7 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para la CE_{MAX} con una concentración de entrada de 2 g m^{-3} y un TRVV de 75 s. La degradación de isopropanol ha sido llevada a cabo por Bustard y col. (2001) en biofiltros con anillos tipo Pall Ring

como soporte con una concentración de entrada de 6000 ppm_v, obteniendo EE del 100% a un TRVV de 191 s. Chan y Lu (2003) y Chan y Zheng (2005) estudiaron la biofiltración de acetato de etilo empleando como relleno turba o compost mezclado con un polímero. En estos ensayos se consiguieron EE del 99% para los dos rellenos con un TRVV de 7.2 s; concretamente en el caso del soporte de compost y polímero se alcanzó una CE_{MAX} de 710 g m⁻³ h⁻¹. Ciertos estudios se han centrado en la biofiltración de mezclas de compuestos oxigenados. En este sentido, Prado y col. (2004) investigaron en un biofiltro de perlita la degradación de metanol y formaldehído con CV de 15 y 26 g m⁻³ h⁻¹, respectivamente, y un TRVV de 80 s. Las EE obtenidas registraron valores del 56 y del 80% para el formaldehído y el metanol, respectivamente. Chan y Peng (2008) utilizaron un biofiltro de turba en la eliminación de acetona, MEK y metilisopropilcetona (MIPK). Los resultados mostraron el siguiente orden de biodegradabilidad de los compuestos: acetona > MEK > MIPK, con CE_{MAX} de 0.157, 0.127 y 0.101 g-C kg⁻¹ h⁻¹, respectivamente.

La mayor dificultad de degradación de los compuestos aromáticos frente a los oxigenados ha sido estudiada en diferentes trabajos. Atoche y Moe (2004) obtuvieron EE del 99% para una mezcla de MEK y tolueno en concentraciones de entrada de 80 y 30 ppm_v, respectivamente, con TRVV en el intervalo de 30 a 90 s. La mezcla de acetato de etilo, isopropanol y tolueno ha sido investigada por Liu y col. (2005) en un biofiltro relleno de compost, piedra volcánica y suelo. En este estudio se alcanzaron EE cercanas al 100% para el acetato de etilo y el isopropanol con CV de 120 y 200 g m⁻³ h⁻¹, respectivamente, aunque en el caso del tolueno la EE se redujo hasta valores del 40% con concentraciones de 0.5 g m⁻³. Cai y col. (2007) realizaron un estudio de la biofiltración de emisiones de mezclas de estireno, tolueno, MEK y MIBK, alcanzando una eficacia global del 99% para concentraciones de hasta 300 o 500 ppm_v dependiendo de la mezcla, utilizando un TRVV de 121 s. Deshusses y col. (1999) llevaron a cabo la degradación de la mezcla acetato de etilo y tolueno con una relación en peso de 3:1 en un biofiltro relleno con una mezcla de compost y astillas de madera, obteniendo una CE_{MAX} de 200 g m⁻³ h⁻¹ para el acetato de etilo. Los resultados obtenidos indicaron que concentraciones de acetato de etilo entre 0.5 y 2 g m⁻³ inhiben la degradación del tolueno. En este mismo sentido, Liu y col. (2002) realizaron experimentos en un biofiltro utilizando compost como material base y con un TRVV de 90 s, alcanzando valores de CE_{MAX} de 50 y 400 g m⁻³ para el tolueno y el acetato de etilo, respectivamente, con una relación másica entre el acetato de etilo y el tolueno de 10:1.

Esta misma mezcla con relaciones en peso de 2:1 y 10:1 entre acetato de etilo y tolueno ha sido estudiada por Hwang y col. (2003) corroborando la inhibición de la degradación de tolueno en presencia de acetato de etilo.

Los compuestos clorados, como los clorobencenos y el tricloroetileno, son los de mayor dificultad de biodegradación. Delhoménie y Heitz. (2003) realizaron experimentos para la eliminación de clorobenceno mediante un biofiltro de compost, obteniendo una EE del 100% para concentraciones de entrada de hasta 0.8 g m^{-3} y TRVV de 38 s.

También se han realizado estudios en corrientes con mezclas complejas de COV. Por ejemplo, Aizpuru y col. (2003) investigaron el tratamiento de una mezcla de 11 COV en aire, incluyendo aromáticos, oxigenados y clorados, en sendos biofiltros de turba y de carbón activado. Las condiciones de operación se fijaron en un TRVV de 36 s y una concentración de entrada de la mezcla de 1.1 g m^{-3} , presentando EE globales del 90 y del 80% para el biofiltro de turba y el de carbón activado, respectivamente.

2.4.2 Aplicaciones de la biofiltración en condiciones de alimentación intermitente

La mayoría de las empresas que están implicadas en las emisiones de COV a la atmósfera procedentes del uso de disolventes generan patrones de emisión fluctuantes. Estos patrones están ocasionados por variaciones tanto de caudal como de concentración asociadas al proceso de fabricación. Además, estas instalaciones suelen presentar trabajo por turnos discontinuos, es decir, es habitual que operen menos de 24 horas diarias, y que presenten paradas de fabricación durante el fin de semana.

Los estudios experimentales utilizando biofiltros en condiciones de alimentación intermitente son menos numerosos y más recientes que aquellos que presentan condiciones de operación en estado estacionario. Wright y col. (2005) estudiaron la respuesta de un biofiltro de tierra de diatomeas expuesto a diferentes patrones de emisión intermitente de tolueno, implementando en el funcionamiento del sistema cambios de sentido en la dirección del flujo de aire. Los resultados muestran que para un TRVV de 60 s y una concentración de entrada de 0.4 g m^{-3} se obtenían EE completas con patrones de emisión en ciclos de 1 h alimentando COV y 7 h sin

alimentación y de 4 h alimentando COV y 28 h sin alimentación. Además observaron que con los cambios de sentido en la dirección del flujo de aire permitían alcanzar una degradación de tolueno más uniforme a lo largo del relleno. Qi y Moe (2006) investigaron la eficacia de un biofiltro de compost y espuma de poliuretano en condiciones intermitentes para la eliminación de una mezcla de acetona, MEK, tolueno, etilbenceno y p-xileno con CV de 66, 2.1, 6.8, 2.7 y 2.7 $\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$, respectivamente. En este caso, se necesitaron 3 semanas para alcanzar una EE del 99% con alimentación continua de COV, mientras que con una alimentación diaria de 8 h fueron necesarias 6 semanas para alcanzar el mismo grado de eliminación.

Ciertos autores han realizado experimentos para evaluar la respuesta de la biofiltración a largos periodos de tiempo sin alimentación de COV. Cox y Deshusses (2002) estudiaron la respuesta de un filtro biopercolador a periodos sin alimentación de tolueno de entre 2 y 9 días con un TRVV de 45 s. Los tiempos que el sistema necesitó para recuperar los valores de EE obtenidos antes de la parada oscilaron entre 10 y 24 h, con mayores tiempos de recuperación para las paradas de mayor duración. Wright y col. (2005) observaron una EE de tolueno del 56% tras un periodo de 18 días sin alimentación.

También se han realizado estudios utilizando patrones de alimentación fluctuantes. Atoche y Moe (2004) estudiaron la respuesta de un biofiltro de carbón activo y espuma de poliuretano ante variaciones de la concentración en forma de pulsos, en el tratamiento de una mezcla de MEK y tolueno con concentraciones de entrada comprendidas entre 80 y 30 ppm_v , respectivamente. El incremento al quintuple de la concentración de entrada durante 1 hora provocó una reducción desde una eliminación total a EE del 92 y del 56.6% para TRVV de 90 y 30 s, respectivamente. Con el fin de mejorar el funcionamiento de los biofiltros en condiciones intermitentes, Li y Moe (2005) utilizaron un lecho de carbón activo previo al sistema de biofiltración en la degradación de acetona y tolueno. El lecho de carbón activo permite adsorber los picos de contaminación y constituye una reserva de COV que por desorción pasa al biofiltro durante las paradas en la alimentación. Las condiciones experimentales empleadas fueron: TRVV de 58 y 10 s para el biofiltro y el lecho de carbón activo, respectivamente, concentración de entrada de 430 y 100 ppm_v para la acetona y el tolueno, respectivamente, y ciclo de alimentación de 8 h al día. Estos autores observaron que el sistema con el lecho de carbón activo alcanzó una EE global del 99% tras 20 días de

operación, mientras que el sistema sin el lecho de carbón activo registró eficacias de eliminación del 85 y del 40% para la acetona y el tolueno, respectivamente, tras los 40 días que duró el experimento.

2.5 MICROBIOLOGÍA DE LA BIOFILTRACIÓN

El tratamiento de aire contaminado mediante biofiltración se basa en la capacidad de ciertos microorganismos de degradar los contaminantes orgánicos e inorgánicos del aire. La composición de la población microbiana y la supervivencia de ésta dependen en gran medida de las características físico-químicas del material de relleno. La diversidad de los microorganismos en los biofiltros viene también determinada por la composición de la emisión a tratar. La degradación de contaminantes desde el compuesto original hasta la transformación final a CO₂ y H₂O requiere de varias etapas metabólicas, y diferentes especies de microorganismos pueden especializarse en cada una de las partes de la ruta metabólica. Los microorganismos heterótrofos, fundamentalmente de los reinos de bacterias y hongos, son los predominantes en la eliminación de COV, aunque también es común que aparezcan organismos superiores como los protozoos. En la Tabla 2.2 se presentan las especies predominantes que se han observado en el tratamiento de emisiones de COV por biofiltración.

El tipo de especies que se desarrollan en los biofiltros también viene determinado por el inóculo que se haya utilizado en la puesta en marcha del proceso. Los inóculos más frecuentes en el arranque de los biofiltros son consorcios de microorganismos o fangos de depuradoras. La inoculación como procedimiento de puesta en marcha del proceso acorta el periodo de transición hasta que se alcanzan condiciones óptimas de funcionamiento (Veiga y Kennes, 2001).

Tabla 2.2.- Microorganismos identificados en la biofiltración de COV.

Contaminante	Microorganismos	Referencias
Acetato de butilo	<i>Cladosporium resinae</i> , <i>C.sphaeraspermum</i> , <i>Exophiala lecanii-corni</i> , <i>Mucro rouxi</i> , <i>Phanerochaete chyrosporium</i>	Qi y col., 2002
Acetato de etilo	<i>Rhodococcus fascians</i>	Hwang y col., 2002
Acetona	<i>Rhodococcus sp.</i> , <i>Corinebacterium sp.</i>	Kirchner y col., 1987
Benceno	<i>Pseudomonas putida</i> , <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Braun-Lüllemann y col., 1997
BTX*	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Oh y col., 1998
Estireno	<i>Exophiala jeanselmei</i>	Cox y col., 1997
Etanol	<i>Candida guilliermodii</i> , <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Cox y col., 2001; Granström y col., 2002
Isopropanol	<i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Rhodococcus</i>	Kirchner y col., 1987
Metanol	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Kirchner y col., 1987
Metil etil cetona	<i>Cladosporium resinae</i> , <i>C.sphaeraspermum</i> , <i>Exophiala lecanii-corni</i>	Qi y col., 2002
Metil isobutil cetona	<i>Cladosporium resinae</i> , <i>C.sphaeraspermum</i> , <i>Exophiala lecanii-corni</i> , <i>Mucro rouxi</i> , <i>Phanerochaete chyrosporium</i>	Qi y col., 2002
Tolueno	<i>Pseudomonas putida</i>	Park y col., 2002; Ergas y col., 1995
TEX [†]	<i>Bacillus sp.</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> , <i>Trichosporon beigelei</i>	Veiga y col., 1999
Xileno	<i>Pseudomonas pseudoalcaligenes</i>	Oh y Choi, 2000

* Benceno, Tolueno y Xileno. † Tolueno, Etilbenceno y Xileno

2.5.1 Técnicas de observación y seguimiento de la microbiología en los biofiltros

El tratamiento biológico de las emisiones de COV se basa en el desarrollo de una compleja estructura de población microbiana. Para mejorar el conocimiento de la biofiltración se deben analizar las interacciones entre las diferentes especies de microorganismos y la función que desempeñan cada una de ellas. Por lo tanto, es importante estudiar la estructura de la población microbiana y su variación con el

tiempo. Además, no menos importante es la identificación de las diversas especies, así como su estratificación a lo largo del lecho. Actualmente, se están aplicando desde técnicas clásicas, como la observación al microscopio y el recuento en placa, a métodos más complejos basados en la biología molecular.

2.5.1.1 Observación al microscopio

La observación al microscopio es la manera más simple de establecer una imagen preliminar de la comunidad microbiana desarrollada en el biofiltro. Existen diferentes tipos de microscopios, pero los más utilizados son los siguientes.

Microscopio de campo claro: es el microscopio más habitual, se denomina de campo claro porque forma una imagen oscura frente a un fondo claro. En él se puede tener una imagen preliminar de los microorganismos presentes.

Microscopio de contraste de fases: Las células vivas no pigmentadas no son claramente visibles con un microscopio de campo claro. Por ello, en ocasiones se utiliza el microscopio de contraste de fases ya que tiene un sistema de iluminación y un sistema de lentes especiales que permiten diferenciar estructuras que varían ligeramente en su índice de refracción; proporciona mayor contraste a la muestra. Los objetos aparecen oscuros, rodeados de un halo más claro.

Microscopio de fluorescencia: Los microscopios descritos hasta ahora producen una imagen a partir de la luz que pasa a través de una muestra. Un objeto puede verse también porque emite realmente luz; ésta es la base del microscopio de fluorescencia que expone una muestra a luz ultravioleta, violeta o azul y forma una imagen del objeto con la luz fluorescente emitida por éste al excitarse y volver a su estado normal. Las muestras se tiñen con moléculas coloreadas denominadas fluorocromos, que brillan intensamente bajo la exposición de la luz de una longitud de onda específica.

Microscopio electrónico: El microscopio electrónico es de gran utilidad para identificar estructuras microbianas como micelas, esporas y células individuales. Estas observaciones se utilizan para confirmar la presencia de ciertas clases de microorganismos. También se usa para observar las características del material de

relleno así como los microorganismos que crecen sobre él. Existen diferentes tipos de microscopios electrónicos entre los que se destacan:

- Microscopio electrónico de transmisión: se hace incidir en la muestra un haz de electrones generados por un filamento de Tungsteno caliente. La muestra dispersa estos electrones cuando pasan a su través y el haz se enfoca para formar una imagen. Este microscopio es capaz de mostrar estructuras internas y orgánulos celulares.
- Microscopio electrónico de barrido: este microscopio se diferencia del anterior en que crea la imagen con los electrones emitidos por la superficie de la muestra. Muestra imágenes exteriores en formato tridimensional.

En la Figura 2.5 se muestra, a modo de ejemplo, una imagen de microscopia electrónica de barrido obtenida en uno de los experimentos realizados en esta tesis doctoral.

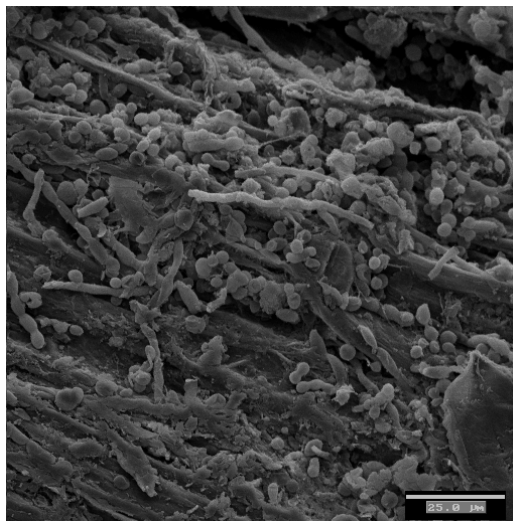


Figura 2.5.- Imagen de microscopia electrónica de barrido para un biofiltro de turba alimentado por tolueno.

2.5.1.2 Recuento en placa Petri

Las técnicas de siembra en placa son sencillas, sensibles y se utilizan ampliamente para hacer recuentos de bacterias y de otros microorganismos. Cuando

una muestra se diluye lo suficiente y se añade a una placa Petri con un medio nutritivo, las células individuales crecen formando colonias independientes. Estas colonias son diferentes en forma y color según el tipo de célula. La concentración microbiana se expresa en forma de unidades formadoras de colonias (CFU) por gramo de relleno seco o húmedo.

Aunque esta técnica sea sencilla presenta una serie de inconvenientes en su aplicación a la biofiltración. No se trata de una técnica directa, ya que se debe esperar varios días para que se desarrollen las colonias y se pueda hacer el recuento. El sustrato utilizado en la placa Petri no es el mismo sustrato que está presente en el biofiltro. Por lo tanto, no se asegura que las células que crezcan mayoritariamente en la placa sean las mismas que las que predominan en el biofiltro. Además, según algunos autores, un elevado porcentaje de microorganismos (>99%) que son activos en el biofiltro no pueden ser cultivados en las placas, produciendo errores de recuento (Amman y col., 1995). Trabajos recientes como los de Tresse y col. (2003) y Khammar y col. (2004) demuestran que mediante la técnica de recuento en placa se obtienen resultados inferiores que mediante la técnica de tinción con fluorocromos. Así, Tresse y col. (2003) obtuvieron una concentración de 8.5×10^8 CFU por anillo de material de relleno a partir de un recuento en placa, mientras que para un recuento mediante tinción por fluorocromos empleando el reactivo Live/Dead BacLight, obtuvieron una concentración de células por anillo de 1.1×10^{10} .

2.5.1.3 Recuento por tinción de la muestra mediante fluorocromos

Estas técnicas se basan en la propiedad de ciertos compuestos que brillan intensamente bajo la exposición a luz de una longitud de onda específica, utilizando para su visualización un microscopio de fluorescencia. Dichos compuestos se añaden a la muestra y tiñen las células; posteriormente, las células teñidas se pueden observar bajo el microscopio de fluorescencia. Existen diversas aplicaciones de la tinción con fluorocromos entre las que destacan:

– Recuento del número total de bacterias mediante reactivo DAPI (Sigma, USA). Este reactivo tiñe de color azul (Figura 2.6) todas las células presentes en la muestra, ya que para su aplicación se deben romper previamente las membranas celulares no pudiendo distinguirse entre células vivas y muertas.

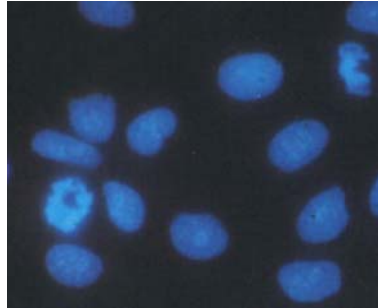


Figura 2.6.- Tinción mediante DAPI.

Khammar y col. (2004 y 2005) han combinado la tinción con DAPI para el recuento total de células con la tinción con el fluorocromo CTC (Polysciences, USA). La tinción con CTC permite el recuento de células activas ya que éstas emiten una fluorescencia roja frente a las no activas que no son teñidas.

– Viabilidad celular, recuento de células vivas y muertas, mediante reactivo Live/Dead BacLight bacterial viability kit (Invitrogen, USA). Este reactivo permite distinguir entre células vivas, que se tiñen de verde, y células muertas, que se tiñen de rojo, tal y como se muestra en la Figura 2.7. Esto es posible ya que el reactivo está constituido por dos componentes; uno es capaz de atravesar las membranas celulares y el otro no. Si una célula está viva, su pared está intacta y, por tanto, sólo se teñirá con el componente capaz de atravesar la membrana celular; mientras que si está muerta, la pared está dañada y, por lo tanto, pasarán los dos componentes dando lugar a una fluorescencia roja. Tresse y col. (2003) aplicaron esta técnica para el recuento celular en un filtro biopercolador para el tratamiento de tolueno. Estos investigadores observaron que las colonias celulares formadas mediante la técnica de cultivo en placa representaban solamente el 4% de los recuentos realizados con Live/Dead.

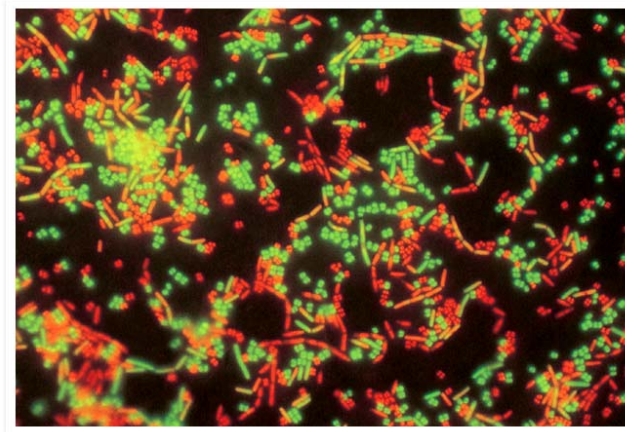


Figura 2.7.- Mezcla de *Micrococcus luteus* y *Bacillus cereus*. Las bacterias vivas emiten fluorescencia verde; las muertas, roja.

2.5.1.4 Análisis de patrones de ácidos grasos

Este análisis se basa en el estudio de los tipos de ácidos grasos, componentes esenciales de la membrana celular de las células vivas. En condiciones naturales se presentan en forma relativamente constante según la especie microbiana (Lechevalier, 1977). De esta manera, es posible obtener un patrón representativo de especies aisladas o de ecosistemas microbianos completos (Zelles, 1999), ya que sólo las células vivas viables poseen membranas no alteradas. El análisis del patrón de estos ácidos grasos se realiza a través de la identificación y cuantificación de sus ésteres metílicos mediante cromatografía gaseosa o de capa fina, cuyo patrón es característico para cada género y especie (Liu, 1994; Turco y col., 1994). Esta técnica proporciona una buena visión de las características de la población microbiana. Sin embargo, el análisis es laborioso y el instrumental utilizado es caro. Utilizando esta técnica, Namkoong y col. (2004) realizaron una caracterización de las especies microbianas en un biofiltro de compost que trataba vapores de gasolina, observando una modificación con el tiempo de las especies de bacterias presentes en el relleno utilizado. Inicialmente las especies mayoritarias eran del género *Bacillus*; tras 90 días de operación las principales especies pertenecían al género *Rhodococcus*, *Acinetobacter*, *Pseudomonas*, *Variovorax* y *Comamonas*.

2.5.1.5 Hibridación in-situ (FISH)

Esta técnica se basa en las diferencias existentes en la parte 16S del RNA ribosómico (rRNA), compuesta por unos 1500 nucleótidos, de los diferentes microorganismos. Se diseñan sondas con un número de nucleótidos comprendido entre 10 y 50 que llevan unido un fluorocromo; estas sondas se unen en las zonas específicas del rRNA para las que se han diseñado. El procedimiento es relativamente sencillo; primero se debe fijar la muestra, después se hibrida con la sonda y finalmente se monta para su posterior visualización al microscopio y si la unión es satisfactoria emiten luz bajo la exposición a un haz de luz ultravioleta. Esta técnica sirve por lo tanto para caracterizar las diferentes especies, grupos o familias de microorganismos. La ventaja de esta técnica es la elevada especificidad y su principal desventaja es que se debe conocer la secuencia de rRNA para poder elegir correctamente la sonda. Existen bases de datos para realizar esta tarea como por ejemplo, Probase de la Universidad de Viena (www.microbial-ecology.net/probase) y la base de datos del National Center for Biotechnology Information, USA (www.ncbi.nlm.nih.gov). El límite de detección que viene definido por la concentración celular de ribosomas es del orden de $10^3 - 10^4$ ribosomas célula⁻¹. Friedrich y col. (2003) aplicaron la técnica de hibridación in-situ (FISH) para el estudio de la comunidad microbiana de un biofiltro que depuraba una corriente gaseosa de COV; los grupos que aparecieron en mayor proporción fueron especies pertenecientes a *Betaproteobacteria*, *Actinobacteria*, *Alphaproteobacteria*, *Cytophaga-Flavobacteria*, *Firmicutes* y *Gammaproteobacteria*.

2.5.1.6 Análisis de patrones de ADN

Mediante esta técnica es posible comparar muestras diferentes de ADN para comprobar si pertenecen al mismo microorganismo o no, o si existe parentesco entre ellos. La técnica para el análisis de patrones de ADN se desarrolla en cuatro etapas: (i) aislamiento de los ácidos nucleicos (ADN y/o ARN) microbianos; (ii) amplificación, mediante el método de la reacción en cadena de la polimerasa PCR; (iii) análisis de los patrones de restricción; y (iv) identificación de las distintas especies de microorganismos. Los trabajos realizados por Khammar y col. (2005) y Khomenov y col. (2005) muestran la existencia de una gran diversidad en la flora presente en el proceso de biofiltración.

2.6 MODELACIÓN MATEMÁTICA DE LA BIOFILTRACIÓN

Los modelos matemáticos se presentan como una potente herramienta para la predicción de las relaciones entre los diferentes parámetros que intervienen en el funcionamiento de los biofiltros y también se utiliza en tareas de ingeniería, como por ejemplo en el diseño y en el cambio de escala de los bioreactores, así como en la optimización y en el control del proceso.

El tratamiento de las emisiones a la atmósfera de COV mediante biofiltración incluye una combinación de procesos de tipo físico, químico y biológico. Las ecuaciones matemáticas representativas incluyen balances de materia de los diferentes componentes aplicados a las tres fases del proceso: gas, biofilm y sólido. Según las hipótesis de partida, el modelo puede incluir uno o varios de los mecanismos de eliminación de contaminante: transporte convectivo-dispersivo en la fase gas, transferencia de materia entre la fase gas y la líquida, difusión en el biofilm, consumo de sustrato por la biomasa, adsorción sobre el soporte, crecimiento del biofilm, etc. El sistema de ecuaciones resultante se puede resolver mediante la aplicación de métodos numéricos.

2.6.1 Modelación matemática de los mecanismos de la biofiltración

En este apartado se presentan los modelos matemáticos más habitualmente utilizados para la representación de los distintos mecanismos del proceso de biofiltración que se han resumido en el apartado 2.1 de esta memoria. Los mecanismos que pueden ser considerados en la modelación de los biofiltros se detallan en la Figura 2.8.

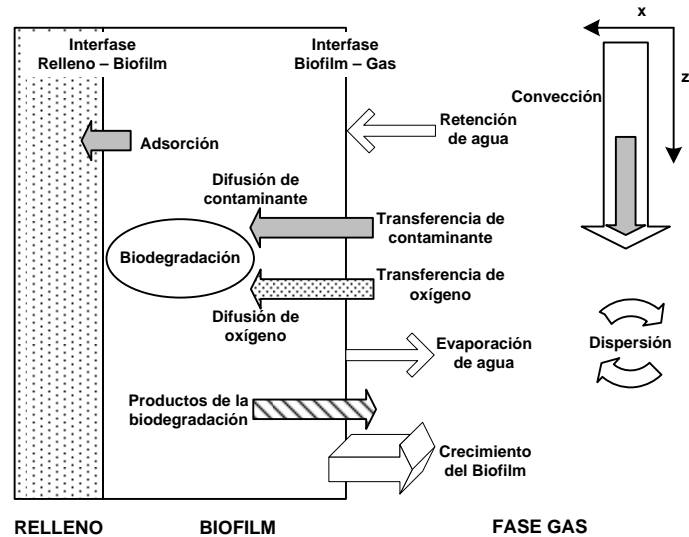


Figura 2.8.- Procesos involucrados en la biofiltración. Adaptado de Deviny y Ramesh (2005).

2.6.1.1 Fase gas

La hipótesis de trabajo más habitual en la modelación matemática de los biofiltros es considerar que el gas fluye en condiciones de flujo de pistón. Se puede asumir dicha hipótesis cuando el TRVV varía entre 0.5 y 2 minutos, valores típicos de operación (Deviny y col., 1999). En condiciones de flujo de pistón, el transporte convectivo en la fase gas se produce en la dirección axial según:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{v_g}{\theta} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.5)$$

siendo

C: concentración de contaminante en la fase gas (g m^{-3}).

v_g : velocidad del gas referida a volumen vacío (m h^{-1}).

θ : porosidad del lecho de relleno.

z: coordenada axial del biofiltro (m).

t: tiempo (h).

En ocasiones pueden aparecer caminos preferenciales y/o zonas muertas en el relleno por donde no circule el gas. Con el fin de modelar este tipo de situaciones se

utilizan términos de dispersión. La dispersión radial se suele despreciar frente a la dispersión axial y la incorrecta distribución del gas en el lecho se expresa por el término:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{axial} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.6)$$

donde

D_{axial} : coeficiente de dispersión axial en la fase gas ($m^2 h^{-1}$).

Hodge y Devinny (1997) indicaron que este efecto sólo es importante para biofiltros operando con TRVV de unos pocos segundos.

2.6.1.2 Transferencia de materia al biofilm

La transferencia de materia desde la fase gas a la fase líquida (biofilm) se puede representar utilizando el concepto de transporte de propiedad entre dos fases a través de la interfase gas-líquido, Figura 2.9, en la que C_{int} y S_{int} representan las concentraciones de compuesto en la interfase gas y en la interfase líquida, respectivamente. Se considera que las concentraciones de compuesto en la interfase se encuentran en equilibrio de acuerdo con la ley de Henry:

$$C_{int} = H \cdot S_{int} \quad (2.7)$$

donde

S_{int} : concentración en equilibrio del compuesto en la fase líquida ($g m^{-3}$).

H : constante de Henry ($g m^{-3}_{aire} g^{-1} m^3_{agua}$).

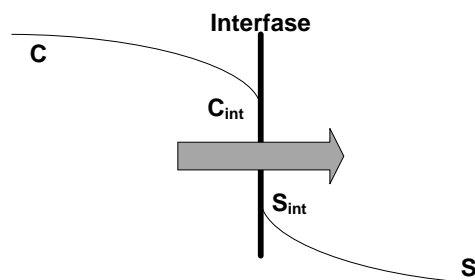


Figura 2.9.- Transporte de materia entre la fase gas y el biofilm a través de la interfase gas-líquido.

La resistencia que ofrece el lado de la fase gas generalmente se considera despreciable debido a que el flujo convectivo tiende a mezclar la fase gas. Por lo tanto, se admite que la concentración en la interfase (C_{int}) es idéntica a la concentración en el seno de la fase gas y el flujo de contaminantes y oxígeno hacia la fase líquida está controlado por la difusión en la superficie del biofilm:

$$J_b = D_b \left[\frac{\partial S}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (2.8)$$

siendo

J_b : flujo de compuesto hacia el biofilm ($\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}$).

D_b : coeficiente de difusión del compuesto en el biofilm ($\text{m}^2 \text{h}^{-1}$).

S : concentración del compuesto en el biofilm (g m^{-3}).

x : coordenada perpendicular a la superficie del biofilm (m).

Sin embargo, para contaminantes con elevada solubilidad y altamente biodegradables, la resistencia gas/interfase no es despreciable y la transferencia de materia externa desde la fase gas a la fase líquida se describe mediante la utilización de coeficientes globales de transferencia de materia:

$$J_b = K_{g-b} [S_{int} - S] \quad (2.9)$$

donde

K_{g-b} : coeficiente global de transferencia de materia externa desde la fase gas a la líquida (m h^{-1}).

La determinación del coeficiente de transferencia de materia se puede llevar a cabo mediante procedimientos experimentales como los realizados por Kim y Deshusses (2008) para la obtención de los coeficientes globales de transferencia de materia gas-biofilm en rellenos de piedra volcánica y de mezclas de compost y astillas de madera. También pueden ser obtenidos mediante la calibración del modelo matemático; Baquerizo y col. (2005) estimaron el valor del coeficiente global de transferencia de materia en la modelación del tratamiento de amoníaco en biofiltros de fibra de coco con un TRVV de 36 s. Finalmente, pueden ser estimados mediante una ecuación empírica; Li y col. (2003) aproximaron el coeficiente global de transferencia de materia para la biofiltración de olores en rellenos de partículas esféricas mediante la ecuación:

$$K_{gas-biofilm} = \frac{D_g}{d_p} \left[2 + 1.1 \cdot Re^{0.6} Sc^{0.33} \right] \quad (2.10)$$

donde

D_g : coeficiente de difusión del compuesto en el gas ($m^2 h^{-1}$).

d_p : diámetro de partícula (m).

Re: módulo de Reynolds.

Sc: módulo de Schmidt.

2.6.1.3 Difusión en el biofilm

Tras la etapa de transferencia de materia externa desde la fase la fase gas a la fase líquida, los contaminantes y el oxígeno se difunden a través del biofilm. La difusión de los compuestos a través del biofilm se rige por la Ley de Fick:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} \quad (2.11)$$

La difusión en el biofilm se ve afectada por la presencia de células y polímeros extracelulares que reducen la sección de paso disponible para la difusión en la fase líquida. Esta reducción provoca que la difusión efectiva en el biofilm sea inferior a la que los mismos compuestos presentan en agua. El coeficiente de difusión en el biofilm se puede estimar mediante ecuaciones empíricas a partir de los datos de difusión en agua. Fan y col. (1990) desarrollaron una ecuación para la estimación de los coeficientes de difusión en el biofilm a partir de los coeficientes en agua y de la concentración de biomasa:

$$D_b = D_w \left[1 - \frac{0.43 (X \cdot 10^{-3})^{0.92}}{11.19 + 0.27 (X \cdot 10^{-3})^{0.99}} \right] \quad (2.12)$$

siendo

D_w : coeficiente de difusión del compuesto en agua ($m^2 h^{-1}$).

X: concentración de biomasa en el biofilm ($g m^{-3}$).

2.6.1.4 Adsorción sobre el relleno

Si el material de relleno presenta una capacidad de adsorción de COV significativa, este fenómeno debe ser considerado. Para ello, se asume que la cantidad de COV retenido por peso de adsorbente está en equilibrio con la concentración de COV en el biofilm y se representa mediante isothermas de adsorción, como por ejemplo mediante el modelo de Freundlich:

$$q = K_f \cdot S^{1/n} \quad (2.13)$$

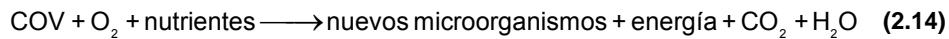
siendo

q : cantidad de adsorbato retenida por unidad de peso de adsorbente (g g^{-1}).

K_f y n : constantes empíricas.

2.6.1.5 Biodegradación de los contaminantes en el biofilm y crecimiento de la biomasa

El mecanismo de degradación de los COV mediante los microorganismos heterótrofos en presencia de oxígeno se puede expresar de la siguiente manera:



El proceso de crecimiento de los microorganismos es un proceso autocatalítico:

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad (2.15)$$

siendo

μ : velocidad específica de crecimiento celular (h^{-1}).

Monod (1942) estableció la siguiente relación entre el crecimiento microbiano y la concentración de sustrato:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K + S} \quad (2.16)$$

donde

μ_{\max} : velocidad específica máxima de crecimiento celular (h^{-1}).

K : constante de velocidad mitad asociada a la degradación del sustrato (g m^{-3}).

Diversos autores han utilizado aproximaciones a la cinética de Monod para expresar la biodegradación de los contaminantes en el biofilm. Jennings y col. (1976) desarrollaron un modelo general en estado estacionario para la degradación de un compuesto puro en lechos de relleno sumergidos, asumiendo cinéticas de orden cero para concentraciones de contaminante en el biofilm muy superiores a la constante de velocidad mitad asociada a ese contaminante, y de orden uno para concentraciones muy inferiores a la constante de velocidad mitad. Esta es una de las principales expresiones cinéticas utilizadas en la modelación matemática de los biofiltros, y por ejemplo, modelos clásicos como el propuesto por Ottengraf (1986) han incluido esta expresión en las hipótesis de su modelo de estado estacionario.

La inhibición del proceso debido a la presencia de elevadas concentraciones de sustrato se describe habitualmente utilizando la expresión cinética de Haldane:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (2.17)$$

donde

K_i : constante de inhibición por altas concentraciones de sustrato (g m^{-3}).

Zarook y col. (1997a) desarrollaron un modelo para la degradación de tolueno y benceno en condiciones intermitentes. La degradación de los contaminantes se describió mediante expresiones cinéticas de tipo Monod y Haldane para el benceno y el tolueno, respectivamente. Shareefdeen y col. (1993) propusieron un modelo para la eliminación de metanol en estado estacionario con biofiltros de turba y perlita. Estos autores asumieron cinética de Haldane en la biodegradación del sustrato. La expresión cinética de Haldane también ha sido utilizada por Spigno y col. (2004) en la modelación matemática de la biofiltración de fenol.

La biofiltración se emplea en el tratamiento de emisiones que contienen mezclas de contaminantes, por lo que pueden aparecer interacciones entre los distintos compuestos. La inhibición de un compuesto sobre la degradación de otro se expresa utilizando una constante de inhibición competitiva en la velocidad específica de crecimiento celular:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K + S + K_{IC} S_{IC}} \quad (2.18)$$

siendo

K_{IC} : constante de inhibición competitiva.

S_{IC} : concentración de compuesto que ejerce inhibición en el biofilm (g m^{-3}).

Deshusses y col. (1995) utilizaron esta expresión cinética en el desarrollo de un modelo dinámico para el tratamiento de una mezcla de MEK y MIBK en biofiltros de compost. Zarook y col. (1997b) desarrollaron un modelo dinámico para la degradación de una mezcla de benceno y tolueno en biofiltros. En este caso, para describir la degradación de benceno se utilizó la expresión cinética propuesta en la ecuación (2.18) y la degradación de tolueno se expresó combinando los efectos de inhibición por altas concentraciones de sustrato y de inhibición competitiva del benceno:

$$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K + S + \frac{S^2}{K_I} + K_{IC} S_{IC}} \quad (2.19)$$

Debido a que el oxígeno presenta baja solubilidad en agua y en ocasiones menor que la de los contaminantes, la concentración de oxígeno en el biofilm puede no ser suficiente para asegurar la total degradación de los contaminantes, por lo que puede llegar a limitar la biodegradación. En estos casos, la limitación por oxígeno se incluye en la expresión cinética de la velocidad específica de crecimiento celular mediante la introducción del siguiente término:

$$\frac{S_o}{K_o + S_o} \quad (2.20)$$

donde

S_o : concentración de oxígeno en el biofilm (g m^{-3}).

K_o : constante de velocidad mitad asociada a la limitación por oxígeno (g m^{-3}).

Diversos autores han incluido la limitación por oxígeno en la formulación de su modelo matemático (Shareefdeen y col., 1993; Zarook y col., 1997a; Zarook y col., 1997b).

El nitrógeno, nutriente fundamental para el correcto funcionamiento del metabolismo celular, pueden llegar a limitar la reacción de degradación, lo que se puede expresar incluyendo el siguiente término en la velocidad específica de crecimiento celular:

$$\frac{S_N}{K_N + S_N} \quad (2.21)$$

siendo

S_N : concentración de nitrógeno en el biofilm (g m^{-3}).

K_N : constante de velocidad mitad asociada a la limitación por nitrógeno (g m^{-3}).

Alonso y col. (2001) incorporaron la expresión de limitación de nitrógeno en el modelo desarrollado para predecir la eliminación de éter etílico mediante un filtro biopercolador.

La velocidad de consumo de sustrato asociado al metabolismo microbiano es proporcional a la velocidad de crecimiento celular a través del coeficiente de rendimiento celular, Y , que representa la cantidad de biomasa producida por unidad de sustrato consumido por los microorganismos:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y} \frac{dX}{dt} \quad (2.22)$$

Combinando las ecuaciones (2.15) y (2.22), se obtiene como resultado la ecuación del consumo de contaminante en el biofilm:

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{X}{Y} \cdot \mu \quad (2.23)$$

2.6.1.6 Crecimiento del biofilm

El proceso de crecimiento de los microorganismos en la fase líquida conlleva un aumento del espesor del biofilm. Este aumento provoca que las zonas del biofilm más cercanas al material de relleno reciban menos cantidad de contaminante y oxígeno, lo que puede traducirse en una menor eficacia de eliminación. Por lo tanto, aunque las hipótesis de trabajo más utilizadas en la modelación de los biofiltros acoten el valor del espesor del biofilm a valores comprendidos entre 50 y 100 μm (Cox y Deshusses,

2002), se ha observado que espesores de biofilm superiores a 75 μm no provocan un aumento de la eficacia (Ozis y col., 2002). El crecimiento del biofilm en función del crecimiento de la biomasa se expresa como:

$$\frac{dX}{dt} = \int_0^{\delta} \left(\frac{1}{Y} \frac{\mu_{\max} \cdot S}{K + S} - b + \beta b \right) X dx \quad (2.24)$$

donde

δ : espesor del biofilm (m).

b : coeficiente de desaparición de biomasa (h^{-1}).

β : constante de acumulación de biomasa inerte.

Diversos autores han desarrollado modelos matemáticos en los que se ha considerado el crecimiento del espesor del biofilm y su distribución irregular a lo largo del lecho de relleno. Alonso y col. (1998) propusieron un modelo dinámico para la degradación de tolueno incorporando la variación del espesor del biofilm debido a los cambios de la cantidad de biomasa presente en el sistema. Metris y col. (2001) desarrollaron un modelo dinámico para el tratamiento de tolueno y xileno en un biofiltro operado con patrones de emisión en forma de pulsos y con periodos de no alimentación. Estos autores asumieron que la densidad de biomasa en el biofilm era variable, estando ésta relacionada con la variación de las emisiones de CO_2 obtenidas experimentalmente en condiciones intermitentes.

2.6.1.7 Morfología del biofilm

La descripción de la morfología del biofilm, es decir, la forma de la fase líquida adherida a la superficie del relleno, se presenta como un aspecto muy complejo en la modelación de la biofiltración debido a la dificultad de su determinación experimental.

Ottengraff (1986), Shareefdeen y col. (1993), Deshusses y col. (1995) y Metris y col. (2001), entre otros, han considerado que el biofilm tiene una geometría plana, es decir, se trata de una lámina que cubre totalmente la superficie del soporte, siendo ésta la hipótesis más utilizada en los modelos matemáticos de la biofiltración. Esta suposición queda justificada por la gran diferencia de tamaño entre el espesor del biofilm, del orden de micras, y la curvatura de las partículas del relleno, que tienen tamaños de milímetros. Una modificación de esta hipótesis es la propuesta por

Shareefdeen y Baltzis (1994) que plantearon que el biofilm no cubría totalmente la superficie del relleno sino que existían zonas de contacto directo entre el gas y el soporte. Para ello, introdujeron un nuevo parámetro que representa la fracción de superficie de relleno que cubre el biofilm. En las zonas de contacto directo entre la fase gas y el sólido se produce la adsorción del contaminante y el flujo está controlado por la resistencia de la interfase gas-sólido expresada mediante el correspondiente coeficiente global de transferencia de materia.

Schwarz y col. (2001) y Nukunya y col. (2004) modelaron los cambios en el régimen de circulación del gas por la acumulación de biomasa mediante la representación del soporte como una estructura de poros de forma cilíndrica y con una distribución de tamaños. En este modelo, el crecimiento de la biomasa y la transferencia de materia se determinan para cada poro individualmente. Alonso y col. (1998) desarrollaron un modelo matemático asumiendo que el relleno consistía en partículas esféricas de igual tamaño sobre el que se desarrollaba la biomasa. Los autores presentaron una ecuación que incluía la pérdida de eficacia asociada a la disminución del área interfacial por los contactos entre los biofilms que se desarrollaban en cada una de las partículas esféricas de relleno.

3. Objetivos

El objetivo general del presente trabajo de tesis doctoral consiste en el estudio del proceso de biofiltración como técnica de tratamiento de emisiones a la atmósfera que contienen acetato de etilo y tolueno, constituyentes habituales de los disolventes orgánicos empleados en numerosos sectores industriales, utilizando turba como material de relleno.

El objetivo principal se ha concretado en los objetivos parciales que se detallan a continuación:

1. Estudio experimental en bioreactores a escala de laboratorio para la depuración de aire contaminado con acetato de etilo, con tolueno, o con una mezcla equimásica de ambos compuestos. El material de relleno seleccionado es turba fibrosa, siendo éste un soporte de alto contenido en materia orgánica.

2. Desarrollo de un modelo matemático que permita su uso como herramienta de predicción en las tareas de diseño y predicción de la operación.

El estudio experimental de la biofiltración se puede desglosar en los siguientes objetivos específicos:

a) Estudio experimental del proceso de biotratamiento en condiciones de estado estacionario. Los experimentos se llevan a cabo para obtener el conjunto de parámetros de operación que permita obtener elevadas eficacias de eliminación. Este objetivo se puede concretar en los siguientes subobjetivos:

- Estudio de la influencia de la estrategia de puesta en marcha sobre la eficacia de los biofiltros.
- Determinación de las máximas concentraciones y capacidades de eliminación en el tratamiento de aire contaminado por cada uno de los compuestos estudiados.
- Estudio del efecto del TRVV sobre la eficacia del proceso.

- Estudio de la eliminación conjunta de acetato de etilo y tolueno. Comparación con los resultados del tratamiento individual de los dos compuestos y determinación de los posibles efectos de inhibición.

- Estudio de la producción de CO₂ en el biofiltro y evaluación de ésta como parámetro de seguimiento del rendimiento del biofiltro.

- Análisis de la variación de la población microbiana ante cambios de los parámetros de operación: concentración de entrada y TRVV, y evaluación de la estratificación de la biomasa a lo largo del lecho de relleno mediante una técnica de recuento celular por tinción con fluorocromos.

- Evaluación de la viabilidad de la operación con un mantenimiento mínimo durante un largo periodo de funcionamiento.

b) Estudio experimental del proceso de biotratamiento en condiciones de alimentación intermitente. Los experimentos se realizan para evaluar el funcionamiento de la biofiltración en el tratamiento de patrones de emisión fluctuantes que son los predominantes en las instalaciones industriales implicadas en las emisiones de COV. Este objetivo se puede concretar en los siguientes subobjetivos:

- Estudio de la respuesta de los biofiltros ante diferentes condiciones de alimentación intermitente que incluyen paradas nocturnas y paradas de fin de semana en el suministro de COV.

- Evaluación de la respuesta de los biofiltros ante variaciones, en forma de pulso, de la concentración de entrada y del caudal de aire contaminado.

- Estudio de la respuesta del sistema ante interrupciones prolongadas de la alimentación de contaminante con el fin de simular paradas vacacionales.

- Análisis de los posibles efectos de inhibición entre ambos compuestos bajo condiciones de alimentación intermitente.

La respuesta del sistema se evalúa tanto en términos de eficacia de eliminación, como de producción de CO₂. También se estudia la variación de la población microbiana mediante recuentos por tinción con fluorocromos.

El desarrollo del modelo matemático se puede desglosar en los siguientes apartados:

- Desarrollo de un modelo dinámico para la predicción del funcionamiento de los bioreactores basado en la descripción de los principales procesos involucrados en la eliminación biológica de COV.
- Calibración de los parámetros del modelo utilizando de forma conjunta los resultados experimentales de los biofiltros que tratan acetato de etilo o tolueno como único contaminante en condiciones de estado estacionario.
- Validación del modelo a partir de los resultados del estudio experimental en condiciones de estado estacionario realizado con el biofiltro que trata la mezcla equimásica de ambos compuestos.

4. Materiales y Métodos

4.1 MONTAJE EXPERIMENTAL DEL SISTEMA DE BIOFILTRACIÓN

El estudio experimental del proceso de biofiltración para la depuración de emisiones contaminadas con acetato de etilo y tolueno se ha llevado a cabo en tres biofiltros a escala de laboratorio, operando en paralelo y con un funcionamiento automatizado. En el primer biofiltro (BF1) se ha tratado aire contaminado con acetato de etilo, el segundo (BF2) se ha alimentado con aire contaminado con tolueno y en el tercero (BF3) se ha eliminado una mezcla equimásica de ambos compuestos en aire. El esquema del montaje experimental se presenta en la Figura 4.1, donde sólo se ha representado un biofiltro ya que los otros dos poseen el mismo esquema de construcción y operación. Todos los biofiltros comparten el suministro general de aire y los equipos de análisis de gases.

Los biofiltros utilizados durante el estudio están fabricados en metacrilato, con una longitud de 97 cm y un diámetro interno de 13.6 cm. En el interior de cada biofiltro se deposita el material de relleno y en la parte superior de cada uno de ellos se ha construido un espacio adicional vacío de 10 cm de longitud con el fin de conseguir la correcta distribución del aire contaminado y de la disolución de nutrientes suministrada periódicamente al biofiltro. En la parte inferior también existe un espacio adicional de las mismas características que el anterior para la recogida del lixiviado producido durante el funcionamiento del sistema. En las uniones entre los espacios vacíos y el biofiltro se han instalado placas perforadas de metacrilato. Cada biofiltro está equipado con 5 puertos para la toma de muestras gaseosas, localizados a una distancia de 0 cm (puerto de entrada), 25, 50, 75 y 95 cm (puerto de salida) de la entrada del aire a depurar. Además, cada biofiltro dispone de 4 puertos localizados a una distancia de 20, 40, 60 y 80 cm de la entrada de aire para la medición de la temperatura y la toma de muestras del material de relleno.

El aire utilizado en los experimentos proviene de un compresor. El aire comprimido es acondicionado mediante dos etapas en serie que consisten en una filtración con el fin de eliminar partículas y gotas de aceite, seguida de un secado criogénico para eliminar la humedad. El TRVV de operación se ajusta regulando el caudal de aire mediante controladores de flujo másico (Bronkhorts Hi-Tec, Holanda). Previamente a la entrada al biofiltro, el flujo de aire seco se hace pasar por burbujeo a través de dos humidificadores conectados en serie con el objetivo de aumentar su

contenido en humedad hasta valores próximos a la saturación (valores de humedad relativa >90%). El aire húmedo pasa por la unión U-101 donde se contamina utilizando una bomba de jeringa (modelo infusion/withdraw NE 1000, New Era Pumps Systems Inc., EEUU) para inyectar el caudal deseado del correspondiente COV o mezcla de COV, según el biofiltro al que se alimente. El modelo de bomba seleccionado permite realizar las acciones de llenado y vaciado de la jeringa de manera programada. Para ello, el sistema de alimentación de COV dispone de una válvula de tres vías (V-101) accionada neumáticamente, lo que permite la succión de COV desde la botella de alimentación para el llenado de la jeringa y su posterior inyección en la corriente de aire húmedo. Este sistema automático de alimentación ofrece autonomía de trabajo al montaje experimental permitiendo, tanto un funcionamiento ininterrumpido con alimentación constante de COV, como la alimentación en condiciones de patrón variable o la parada de la alimentación durante periodos preestablecidos. El aire, una vez contaminado, se alimenta a los biofiltros por la parte superior de los mismos, siendo el flujo descendente. Se ha adoptado el esquema de alimentación por la parte superior junto con el riego periódico de agua ya que proporciona un mejor control del contenido de humedad del material de relleno (Devanny y col. 1999; Shareefdeen y Singh, 2005)

Con el objetivo de realizar los análisis de las concentraciones de acetato de etilo y tolueno en la fase gas, el montaje experimental dispone de dos equipos de medida: un cromatógrafo de gases (modelo GC 8000, CE Instruments, España) que está equipado con una válvula automática de inyección y un detector de ionización de llama (FID); y un analizador de hidrocarburos totales (Nira Mercury modelo 901, Spirax-Sarco, España) que posee un detector FID. Además, el análisis de la concentración de CO₂ en aire se realiza mediante un analizador de CO₂ por infrarrojo no dispersivo (modelo Glaswork NDIR, Seda, España). Los biofiltros se conectan a los equipos de medida mediante la línea de análisis (U-102), siendo éste el lugar donde convergen las conducciones provenientes de los distintos puertos de análisis del sistema. El sistema de biofiltración se encuentra automatizado en lo referente a la realización de los análisis de muestras gaseosas. Para ello, se dispone de 15 electroválvulas instaladas en las conducciones de los puertos de análisis. El sistema se ha equipado con un autómatas registrador de datos (modelo CR10X, Campbell Scientific, EEUU) regido por un software de programación propia. El programa estipula la frecuencia de los análisis, el tiempo de apertura y cierre de cada una de las electroválvulas de las líneas de muestreo, el tiempo al cual el cromatógrafo debe comenzar el análisis; y también permite el registro de los

datos de concentración de CO_2 . El sistema está equipado con un circuito electrónico de diseño propio que permite accionar de forma coordinada los distintos elementos de actuación.

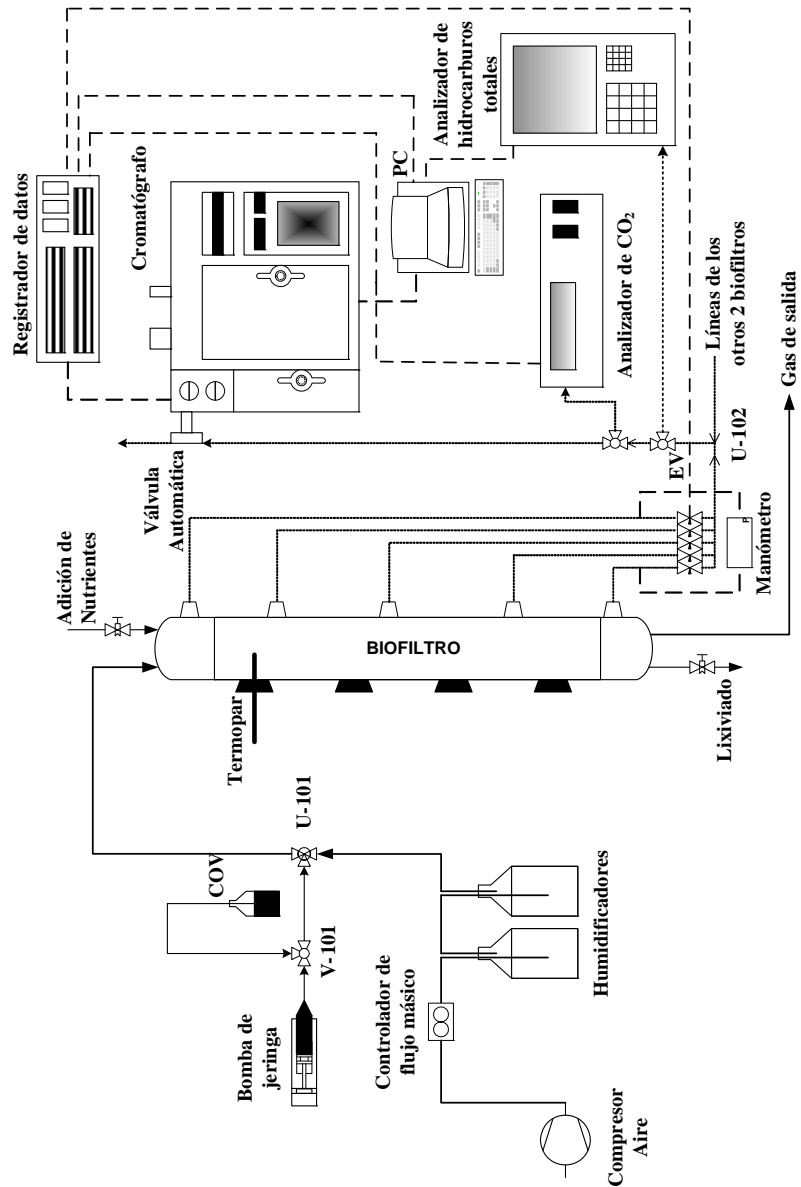


Figura 4.1.- Montaje experimental de un biofiltro.

El montaje experimental, esquematizado en la Figura 4.1, se puede observar con mayor detalle en las fotografías siguientes.



Figura 4.2.- Biofiltros de laboratorio.



Figura 4.3.- Detalle del sistema de alimentación.

4.2 MATERIAL DE RELLENO

Los materiales con un alto contenido en materia orgánica son los empleados en mayor proporción como rellenos en biofiltración, y dentro de este grupo de materiales destaca la turba como uno de los de mayor utilización. Las aplicaciones de estos rellenos han sido comentadas en la revisión bibliográfica de los materiales realizada en el capítulo 2 de esta memoria. El relleno utilizado como soporte de los microorganismos en los biofiltros es una turba fibrosa suministrada por ProEco Ambiente (España). Las propiedades físicas y químicas de la turba se presentan en la Tabla 4.1. Una fotografía de la misma se puede observar en la Figura 4.4.

Tabla 4.1.- Propiedades físicas y químicas de la turba empleada como relleno.

Composición química por análisis elemental ^a , %peso	
Carbono	48.5
Hidrógeno	5.8
Oxígeno	40.0
Nitrógeno	0.6
Azufre	0.1
Contenido en materia orgánica, %	95
Área superficial específica BET ^b , m ² g ⁻¹	13.4
pH	4.8
Densidad, kg m ⁻³	133
Capacidad de retención de agua, %	88

^a Analizador elemental EA 1110 CE Instruments (Italia).

^b ASAP 2010 Micromeritics Instrument Corporation (EEUU).



Figura 4.4.- Detalle de la turba fibrosa utilizada.

La turba seleccionada presenta un carácter ácido (pH = 4.8), tal y como se puede observar en la Tabla 4.1. En cambio, los experimentos realizados se planificaron para trabajar en condiciones de pH próximas a la neutralidad. Por ello, antes de su utilización en los biofiltros, la turba se somete a un pretratamiento consistente en un lavado con una disolución de NaOH diluida seguido de sucesivos lavados con agua hasta alcanzar un valor de pH superior a 6.5.

4.3 PROPIEDADES DE LOS CONTAMINANTES UTILIZADOS EN EL ESTUDIO

Como ya se ha indicado, los compuestos seleccionados como contaminantes del aire que se tratan en los biofiltros son acetato de etilo y tolueno. Estos contaminantes se han utilizado de forma individual o como mezcla equimásica. El acetato de etilo y el tolueno se encuentran entre los compuestos de mayor presencia en las emisiones a la atmósfera de las industrias de fabricación de pinturas, tratamientos superficiales y aplicación de pinturas y disolventes, entre otras (Liu y col., 2002; Hwang y col., 2003). En la Tabla 4.2 se presentan las principales propiedades físicas para ambos compuestos (Kirk y Othmer, 1984; Perry y col., 1997). El acetato de etilo es un líquido incoloro, en condiciones normales, y posee un olor penetrante y en muchos casos desagradable, siendo la concentración umbral de olor de 50 ppm_v. El tolueno es un líquido incoloro, en condiciones normales, con un olor aromático característico un poco más dulce que el presentado por el benceno. La concentración umbral de olor es inferior a 5 ppm_v de tolueno.

Tabla 4.2.- Propiedades físicas de acetato de etilo y tolueno.

Propiedad	Acetato de etilo	Tolueno
Fórmula química	C ₄ H ₈ O ₂	C ₇ H ₈
Número CAS	141-78-6	108-88-3
Peso molecular	88.11	92.14
Punto de ebullición, °C ^(a)	77.1	110.6
Densidad del líquido, kg m ⁻³ ^(b)	897	863
Presión de vapor a 20°C, atm	0.100	0.029
Solubilidad en agua a 20°C, g l ⁻¹	83	0.47
Punto de inflamación, °C	7	4
Temperatura de autoignición, °C	427	480
Límites de explosividad, % vol	2.2 – 11.5	1.1 – 7.1

^(a) para 1 atm.

^(b) en condiciones normales.

De la observación de las propiedades físicas de ambos compuestos se puede destacar como el acetato de etilo es más volátil que el tolueno, ya que posee una mayor presión de vapor a la misma temperatura. A su vez, la solubilidad en agua del acetato de etilo es del orden de 150 veces superior a la del tolueno.

En referencia al límite de exposición para el acetato de etilo en el puesto de trabajo, el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), en concordancia con la Directiva 98/24/CE, ha establecido en España un valor límite ambiental de exposición diaria (VLA-ED) de 400 ppm_v como promedio en una jornada diaria de trabajo de 8 h. A su vez, en Estados Unidos la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) ha fijado el mismo valor de exposición para una jornada laboral de 8 h diarias y 40 h semanales.

En el caso del tolueno, el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo ha limitado el VLA-ED a 50 ppm_v y ha establecido un valor límite ambiental de exposición de corta duración (VLA-EC) de 100 ppm_v calculado como la concentración promedio máxima para un periodo de tiempo de 15 min. Por otro lado, la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de Estados Unidos ha fijado un límite de exposición diario de 200 ppm_v. Este organismo ha limitado el valor de exposición de corta duración a 300 ppm_v, definido para un periodo de tiempo de 10 min.

Los compuestos seleccionados, especialmente en el caso del tolueno, son contaminantes "modelo" que se suelen utilizar en los estudios de biofiltración. En relación a la biofiltración de la mezcla de acetato de etilo y tolueno, ciertos autores (Deshusses y col., 1999; Liu y col., 2005; Hwang y col., 2003) han estudiado la biofiltración de esta mezcla, aunque siempre con menores proporciones de tolueno que de acetato de etilo. Las emisiones industriales, en cambio, pueden llegar a contener iguales o mayores proporciones de compuestos aromáticos que de compuestos oxigenados. Por ello, en el estudio presentado en este trabajo se ha seleccionado una relación másica de 1:1 entre el acetato de etilo y el tolueno.

4.4 COMPOSICIÓN Y ADICIÓN DE LA DISOLUCIÓN DE NUTRIENTES

La adición de nutrientes a los biofiltros se realiza de forma periódica suministrando una disolución con efecto tampón que se ha empleado, a su vez, como agua de riego. La adición de dicha disolución se lleva a cabo por la parte superior de los biofiltros ya que de esta manera al tiempo que se aportan los nutrientes necesarios para el metabolismo celular, se regula el contenido en humedad del material de relleno. A lo largo de los experimentos se utilizaron dos disoluciones de nutrientes, descritas en la Tabla 4.3, a las que se aportó vitaminas y oligoelementos mediante un suplemento vitamínico comercial (Pharmatonvit®, Boehringer Ingelheim, España) en las concentraciones mostradas en la Tabla 4.4. La disolución de nutrientes A se empleó con una dosis de 300 – 700 ml cada 3 – 5 días en los primeros ensayos en estado estacionario. En el resto de experimentos se utilizó la disolución de nutrientes B con una dosis de 250 – 500 ml cada 2 – 3 días, ya que se mostró más eficaz para el control de pH a lo largo del funcionamiento del sistema.

Tabla 4.3.- Composición de las disoluciones de nutrientes utilizadas.

	pH	Concentración (g l ⁻¹)			
		K ₂ HPO ₄	KH ₂ PO ₄	NH ₄ Cl	Vitaminas y Oligoelementos
<i>Disolución A</i>	7	3.84	1.94	3	Según Tabla 4.4
<i>Disolución B</i>	8	5.23	0.3	3	Según Tabla 4.4

Tabla 4.4.- Composición de las vitaminas y los oligoelementos en la disolución de nutrientes.

Vitaminas	Concentración, µg l ⁻¹	Oligoelementos	Concentración, µg l ⁻¹
Betacaroteno	20	Calcio	7500
Vitamina B1	70	Magnesio	2650
Vitamina B2	70	Hierro	700
Vitamina B6	95	Yodo	8
Vitamina B9	10	Zinc	550
Vitamina B12	50	Selenio	3
Vitamina C	3000	Molibdeno	3
Vitamina D	250	Cromo	2
Vitamina E	500	Cobre	50
Biotina	2		
Niacina	900		

4.5 PUESTA EN MARCHA DEL PROCESO

Durante el estudio experimental se han utilizado inóculos adaptados específicamente a los contaminantes a degradar. La preparación de los inóculos se llevó a cabo mediante el acondicionamiento de un fango activado proveniente del decantador secundario de la estación depuradora de aguas residuales (EDAR) del Carraixet, localizada en Alboraya (Valencia). El proceso de adaptación del fango activado se efectuó utilizando 2 reactores discontinuos aireados de 4 litros de capacidad (Figura 4.5), en los que se introdujeron 2 litros de fango concentrado junto con un litro de la disolución tampón A. Cada uno de los reactores aireados se alimentó con uno de los dos COV seleccionados, acetato de etilo o tolueno, utilizando una bomba de jeringa (modelo infusion/withdraw NE 1800, New Era Pumps Systems Inc., EEUU). El caudal de alimentación fue de 1 ml h^{-1} . El oxígeno se aportó en exceso de forma continua mediante un aireador de burbuja situado en la base del reactor; el venteo del reactor fue conducido al exterior de laboratorio. A lo largo del periodo de funcionamiento de los reactores de siembra se realizó un seguimiento respirométrico y del contenido en sólidos en suspensión. El crecimiento de la biomasa en los reactores se controló mediante la purga necesaria para mantener un valor estable de la concentración de sólidos en suspensión.



Figura 4.5.- Montaje experimental para acondicionar el fango de depuradora.

Los inóculos, una vez realizada la siembra de los biofiltros, se preservaron para su utilización posterior en la producción de un nuevo inóculo. Para ello, se centrifugó 0.5 l de fango para concentrarlo; posteriormente, se añadió al concentrado un 5% en peso

de Agar, un 5% en peso de glicerol y el volumen de disolución tampón necesario hasta completar 50 ml de disolución. La mezcla final se conservó en un congelador a - 20°C.

4.6 TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS EN EL ESTUDIO DE BIOFILTRACIÓN

4.6.1 **Determinación de las concentraciones de acetato de etilo y tolueno en la fase gas por cromatografía gaseosa**

El equipo utilizado para la determinación de las concentraciones de acetato de etilo y tolueno en la fase gas consiste en un cromatógrafo de gases (modelo GC 8000, CE Instruments, España) equipado con una válvula automática de inyección de gases. El equipo dispone de un detector FID y una columna empacada con una fase 10% SP-1000 en 80/100 SUPELCOPORT de 10 pies de longitud y un diámetro interno de 1/8". Como gas portador se utilizó helio a un caudal de 35 cm³ min⁻¹. Las condiciones cromatográficas de análisis fueron: 200°C en el puerto de inyección, 60°C en el horno y 250°C en el detector. Inicialmente se utilizó una válvula automática de inyección de gases con un volumen de muestra de 2.5 ml y a lo largo del experimento se sustituyó por otra con un volumen de 0.86 ml. El equipo se conectó a un ordenador mediante una tarjeta de adquisición de datos y se utilizó un software para registrar y almacenar los datos del análisis.

La realización de los análisis para la determinación de las concentraciones de ambos contaminantes en la fase gas a lo largo de los biofiltros se encuentra automatizada. Esta característica dota al sistema experimental de biofiltración de autonomía en lo referente a la realización de los análisis en la fase gas. Éstos se llevaron a cabo según el ciclo de análisis siguiente que fue programado en el software del autómata registrador de datos: el análisis comenzaba a las horas estipuladas; se accionaba la primera electroválvula de las líneas de muestreo dejando circular la muestra gaseosa hacia el cromatógrafo el tiempo programado (10 minutos). Transcurrido este periodo, el cromatógrafo iniciaba el análisis e inmediatamente se cerraba la electroválvula y se accionaba la siguiente repitiéndose el mismo ciclo, y así sucesivamente hasta completar los 15 puertos de toma de muestras gaseosas de los tres biofiltros.

La calibración del cromatógrafo para el análisis de acetato de etilo y de tolueno se realizó periódicamente empleando una mezcla patrón de gases suministrada por Carbueros Metálicos (España). Dicha mezcla contenía acetato de etilo y tolueno en nitrógeno, con concentraciones de 5000 y 5500 mg m^{-3} , respectivamente. El calibrado del equipo se llevó a cabo en un intervalo de concentraciones adecuado a las condiciones de trabajo, empleando aire como corriente diluyente de la mezcla patrón. En la Figura 4.6 se presenta, a modo de ejemplo, las rectas de calibrado obtenidas para ambos compuestos. La bondad de la calibración fue comprobada cada 15 días.

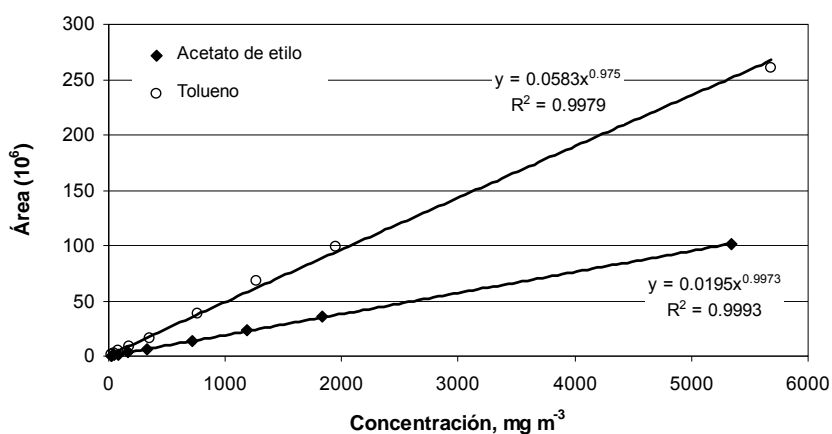


Figura 4.6.- Rectas de calibrado del cromatógrafo de gases para la determinación de las concentraciones de acetato de etilo y de tolueno.

4.6.2 Determinación de la concentración total de COV en la fase gas mediante análisis de hidrocarburos totales

El equipo utilizado para la determinación de la concentración total de COV en la fase gas (expresada en términos de mg-C m^{-3}) es un analizador de hidrocarburos totales (Nira Mercury modelo 901, Spirax-Sarco, España) equipado con un detector FID. La temperatura del detector se fijó en 110°C y el consumo de aire e hidrógeno en 400 y $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. La toma de muestras se realizó mediante una bomba de aspiración con un caudal de $2500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. El calibrado del equipo se llevó a cabo con una mezcla patrón con una concentración de 5000 mg m^{-3} de propano diluido en nitrógeno (Carbueros Metálicos, España); la bondad del mismo se comprobó cada 15 días.

4.6.3 Determinación de las concentraciones de CO₂ en la fase gas

La determinación de las concentraciones de CO₂ en aire se realizó con un analizador de CO₂ por infrarrojo no dispersivo (modelo Glaswork-NDIR, Seda, España) equipado con un sensor de CO₂ en el intervalo de concentraciones de CO₂ comprendido entre 0 y 3000 ppm_v. El equipo dispone de un filtro integrado de partículas. A su vez, para eliminar el agua que pudiera interferir en la medida se instaló un filtro de gel de sílice a la entrada del dispositivo. El caudal de entrada al equipo se fijó mediante una válvula de regulación en un valor de 90 l h⁻¹. El registro de la concentración de CO₂ se realizó en un ordenador mediante conexión al autómatas registrador de datos.

La calibración del equipo se realizó utilizando una mezcla patrón de composición conocida, suministrada por Carburos Metálicos (España). Se trata de una mezcla de CO₂ y oxígeno en nitrógeno con una concentración de CO₂ de 2018 ppm_v. A su vez, la señal correspondiente al cero del equipo se ajustó mediante aire sintético premier X506 (Carburos Metálicos, España). Con el objetivo de comprobar el calibrado, se realizaron mediciones del patrón de CO₂ cada 15 días.

4.6.4 Determinación de la concentración celular mediante tinción con fluorocromos

La determinación de la concentración celular en los biofiltros se efectuó empleando la técnica de recuento por tinción con fluorocromos. Concretamente se ha utilizado el reactivo de viabilidad celular Live/Dead BacLight bacterial viability kit L7012 (Invitrogen, EEUU) que permite el recuento simultáneo de bacterias vivas y muertas. El procedimiento implementado para el recuento celular en este estudio se ha desarrollado a partir de información bibliográfica de la aplicación de esta técnica al tratamiento de aguas residuales mediante fangos activos.

4.6.4.1 Toma y preparación de muestras

Las bacterias encargadas de la biodegradación de los COV crecen en la superficie del relleno. Por tanto, antes de poder realizar cualquier procedimiento de recuento celular es necesario extraer las bacterias adheridas a la superficie del relleno. Con este fin se eligió la trituración mecánica a alta velocidad como método de

extracción, ya que es la técnica que presenta mejores resultados para turba si se compara con los otros métodos existentes para este fin, como son la agitación y la aplicación de ultrasonidos (Khammar y col., 2004). El equipo seleccionado fue un triturador mecánico tipo Ultra-Turrax® (modelo IKA T18, Afora, España) que dispone de 6 velocidades de trituración (6000, 10000, 14000, 18000, 20000, 24000 rpm). Con el objetivo de seleccionar las velocidades óptimas para extraer la mayor cantidad de microorganismos de la superficie del relleno, se realizaron diversos ensayos previos. En estos ensayos se llegó a la conclusión de que la mejor opción era la realización de la extracción en dos etapas en serie. En la primera etapa, se tritura la turba a una velocidad de 14000 rpm durante un minuto; y en la segunda etapa se tritura a una velocidad de 24000 rpm durante 3 minutos. Al efectuar la extracción de esta manera concreta se consigue una adecuada extracción de microorganismos de la superficie de la turba y se facilita la limpieza del equipo.

Las muestras de turba para el recuento celular se obtuvieron de los cuatro puertos dispuestos para tal fin en cada uno de los biofiltros. La muestra de turba se corta con unas tijeras para conseguir una buena homogeneización. De la turba cortada y homogeneizada se pesan 0.5 g, que se añaden a un tubo de centrifuga que contiene 20 ml de disolución tampón de hexametáfosfato de sodio al 1% previamente esterilizada (120°C durante 30 minutos). Se procede a la extracción de las células del soporte utilizando el triturador Ultra-Turrax® en dos pasos: 1 minuto a 14000 rpm y 3 minutos a 24000 rpm. Para evitar un sobrecalentamiento de la muestra debido al rozamiento en la trituración y así evitar la mortandad de bacterias, la muestra se refrigera por inmersión en un baño de agua fría durante la etapa de trituración. Como los resultados de concentración celular se expresan en bacterias por gramo de turba seca, es necesario conocer el contenido en humedad del relleno en cada una de las muestras. Por esta razón, a la turba sobrante del paso anterior se le determina el contenido en humedad por gravimetría mediante secado a pesada constante.

Una vez la muestra está triturada, se deja decantar durante 3 minutos a fin de separar los restos de turba. Transcurrido este tiempo se toma 1 ml del líquido sobrenadante. Éste se centrifuga a 800 rpm durante 60 segundos. Se aplican 3 diluciones seriadas 1:10 al sobrenadante de la centrifugación. Durante la puesta en marcha del procedimiento de análisis microbiológico se comprobó que esta secuencia

de diluciones era la adecuada para obtener una concentración celular óptima para el posterior recuento por observación al microscopio de fluorescencia.

4.6.4.2 Tinción de la muestra mediante Live/Dead BacLight

Para realizar la tinción se utiliza una mezcla 1:1 en volumen de los dos componentes del reactivo: SYTO 9 y yoduro de propidio. La cantidad de reactivo de tinción recomendada por el proveedor es de 3 μ l por mililitro de muestra que se quiera teñir. La disolución resultante se incuba durante 15 minutos en agitación (1000 rpm) y en oscuridad. Transcurrido el tiempo de tinción, se realiza el filtrado de un volumen de 0.8 ml de la muestra teñida. El filtrado se efectúa en una rampa de filtración a vacío y empleando un microfiltro negro de policarbonato con un tamaño de poro de 0.2 μ m (Millipore GTBP, EEUU). El filtro se lava 3 veces con adiciones sucesivas de 5 ml de agua destilada esterilizada (120°C, 30 min). Una vez la muestra está filtrada y lavada, el filtro se monta en una lámina portaobjetos de microscopía (76x26x1 mm), se añade una gota de aceite de montaje (Invitrogen, EEUU) y se cubre con un cubreobjetos (24x24 mm).

4.6.4.3 Recuento celular en microscopio de fluorescencia.

El recuento celular de los filtros montados en los portaobjetos se realiza con un microscopio de fluorescencia (modelo Eclipse E800, Nikon, Japón) que pertenece al Servei Central de Suport a la Investigació Experimental de la Universitat de València. El microscopio está equipado con dos filtros de excitación apropiados para visualizar los componentes del reactivo Live/Dead BacLight. El recuento de células vivas (coloreadas en verde) se hace con un filtro de excitación azul (B-2A, excitación en un intervalo de longitudes de onda comprendido entre 450 y 490 nm), y el recuento de células muertas (coloreadas en rojo) se realiza con un filtro de excitación verde (G-2A, intervalo de longitudes de onda comprendido entre 510 y 560 nm). Los recuentos se efectúan utilizando el objetivo de 100X aumentos y una vez enfocada la muestra se cuentan 10 campos. El recuento se hace por triplicado para cada muestra.

4.6.5 Observación del material de relleno mediante microscopía electrónica de barrido

La observación de la superficie del material de relleno, así como, de los microorganismos que se adhieren a él, se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido (modelo S-4100, HITACHI, Japón) que emplea un voltaje de 11 kV perteneciente al Servei Central de Suport a la Investigació Experimental de la Universitat de València. El equipo está equipado con un cañón de emisión de campo, un detector BSE AUTRATA, un sistema de captación de imágenes EMIP 3.0 y un sistema de microanálisis RONTEC.

Previamente a la observación en el microscopio, las muestras de turba se deshidratan en disoluciones alcohólicas seriadas. Posteriormente, se realiza el secado en el punto crítico con CO₂, se fija en una placa metálica y, finalmente, se efectúa un recubrimiento metálico con oro – paladio en atmósfera inerte de argón.

4.6.6 Técnicas de medida de los parámetros de operación

4.6.6.1 Caudal de aire

El caudal de aire de entrada y salida de los biofiltros se midió utilizando un gasómetro (modelo BK-G4, Kromschroeder, España) con un rango de medida entre 0.04 y 6 m³ h⁻¹.

4.6.6.2 Temperatura de los biofiltros

La temperatura del material de relleno en los biofiltros se determinó usando sensores de temperatura (termistor modelo 107, Campbell Scientific, EEUU) conectados al autómatas registrador de datos para la medición en continuo.

4.6.6.3 Pérdida de carga en los biofiltros

La pérdida de carga en cada uno de los biofiltros se determinó con un manómetro electrónico (modelo MP 101, Kimo, Francia) que posee un rango de medida comprendido entre 0 y 1000 mm de columna de agua.

4.6.6.4 pH del lixiviado

El pH del lixiviado producido a lo largo de la operación de los biofiltros se midió utilizando un pH-metro (pH/Cond 340i, WTW, Alemania). El equipo se calibró periódicamente con patrones de pH de 4.01 y 7.00.

4.6.6.5 Contenido en humedad del relleno

El contenido en humedad del relleno se analizó mediante gravimetría por secado. Se tomó una cantidad conocida de material de relleno y tras la evaporación del agua en estufa a 105°C, se pesó. El contenido en humedad se determinó por diferencia de pesada entre las dos medidas.

5. Biofiltración de acetato de etilo y tolueno en condiciones de estado estacionario

Parte de este capítulo se ha publicado en:

Álvarez-Hornos, F.J., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Marzal, P., Peña-roja, J.M. y Izquierdo, M. (2007). Long-term performance of peat biofilters treating ethyl acetate, toluene, and its mixture in air. *Biotechnol. Bioeng.*, **96**, 651–660.

Álvarez-Hornos, F.J., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Marzal, P., Peña-roja, J.M. y Sempere, F. (2007). Biofiltration of ethyl acetate under continuous and intermittent loading. *Environ. Prog.*, **26**, 327–337.

Álvarez-Hornos, F.J., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Marzal, P. y Peña-roja, J.M. (2008). Biofiltration of toluene in the absence and the presence of ethyl acetate under continuous and intermittent loading. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, 643–653.

El control de las emisiones a la atmósfera que contienen acetato de etilo o tolueno es de gran interés, ya que estos compuestos son habituales en las emisiones de las industrias de fabricación de pinturas, de tratamientos superficiales y de aplicación de pinturas y disolventes. En las condiciones de trabajo de numerosas industrias de estos sectores, caracterizadas por bajas concentraciones de COV y elevados caudales de gas a tratar, la biofiltración se presenta como una alternativa especialmente atractiva frente a las técnicas convencionales de tratamiento debido a sus reducidos costes operacionales y a su mayor respeto hacia el medio ambiente. En este sentido, en las últimas dos décadas se han realizado estudios experimentales, a escala de laboratorio, de la biofiltración de acetato de etilo y tolueno (individualmente o como mezcla) en estado estacionario utilizando distintos materiales como soporte. El objetivo de estos estudios ha sido principalmente relacionar las condiciones de operación y las características del material de relleno con la eficacia del proceso y obtener las capacidades de eliminación máximas. Las principales conclusiones de estas investigaciones previas se han indicado en la revisión bibliográfica incluida en el capítulo 2. En este sentido, la presente tesis doctoral tiene por objetivo evaluar una turba fibrosa, como potencial soporte de la biofiltración de los compuestos indicados, iniciando su estudio con los experimentos en estado estacionario que se presentan en este capítulo.

El estudio se realizó en diferentes fases, como se detalla a continuación. A lo largo de este capítulo se presentan diversos experimentos. En una primera fase se analizó la puesta en marcha de un biofiltro para la eliminación de acetato de etilo mediante dos estrategias diferentes, por un lado, la puesta en marcha sin inoculación y, por otro, el arranque del proceso utilizando un inóculo adaptado al contaminante en cuestión. A continuación se llevaron a cabo dos experimentos para la depuración de aire contaminado con acetato de etilo (BF1), tolueno (BF2) y una mezcla equimásica de ambos compuestos (BF3) con el objetivo de determinar el conjunto de parámetros de operación que permita obtener elevadas eficacias de eliminación. En el primer ensayo (experimento A) se efectuaron variaciones en la carga de entrada de contaminante operando a un TRVV constante de 90 s. Posteriormente, en el segundo ensayo (experimento B) se realizaron variaciones tanto en el TRVV como en la carga de entrada. En ambos experimentos, junto con la determinación experimental de las eficacias del proceso, se realizó el seguimiento respirométrico y de la población microbiana empleando técnicas de recuento directo por tinción mediante fluorocromos. Además, los biofiltros se mantuvieron en operación en condiciones estables durante un

periodo de tiempo superior a 6 meses con un mantenimiento mínimo, dirigido fundamentalmente, al control del contenido en humedad del lecho de relleno.

En el capítulo 4, Materiales y Métodos, se describe el montaje experimental, las propiedades de la turba fibrosa y de los reactivos utilizados incluyendo la composición de las disoluciones de nutrientes, el procedimiento experimental de adaptación de inóculos específicos, así como las técnicas analíticas utilizadas.

5.1 PLAN DE TRABAJO

A continuación se describe el plan de trabajo seguido en el estudio del proceso de biofiltración en condiciones de estado estacionario.

5.1.1 Estudio de la puesta en marcha del biofiltro

Al inicio del estudio, se planteó un ensayo de puesta en marcha de un biofiltro con acetato de etilo como contaminante a fin de evaluar el periodo de transición hasta alcanzar condiciones óptimas de funcionamiento. Se emplearon dos estrategias diferentes: sin y con inoculación previa. En la Tabla 5.1 se detallan las condiciones de operación seleccionadas en el diseño de los experimentos de puesta en marcha. Inicialmente, la puesta en marcha del biofiltro se realizó sin la utilización de un inóculo adaptado a acetato de etilo, mezclando la turba acondicionada únicamente con 1 l de disolución de nutrientes (disolución A). Tras 3 semanas de funcionamiento, se añadió por la parte superior del biofiltro, un volumen de 1 l del inóculo específico obtenido por adaptación de fango activado. Durante todo el experimento se adicionaron 300 ml de nutrientes (disolución A) cada 5 días con el fin de regular el contenido en humedad del lecho y de aportar los nutrientes necesarios.

Tabla 5.1.- Condiciones de operación en el diseño de la puesta en marcha.

	Sin inoculación	Tras inoculación
<i>Acetato de etilo monocomponente</i>		
CV, g m ⁻³ h ⁻¹	40	40
TRVV, s	90	90
C _e , mg m ⁻³	1000	1000

C_e: concentración de contaminante en el gas a la entrada del biofiltro.

5.1.2 Experimento A: estudio de la variación de la carga volumétrica de entrada de contaminante

El ensayo denominado experimento A consistió en aplicar 8 incrementos consecutivos de la CV a cada uno de los tres biofiltros, a lo largo de 7 meses de operación, a fin de evaluar la influencia de la carga de entrada de contaminante sobre la eficacia del proceso. El experimento se realizó utilizando un TRVV constante de 90 s. El valor aquí seleccionado se encuentra dentro del intervalo generalmente usado en biofiltración, entre 0.5 y 2 minutos (Shareefdeen y Singh, 2005). Los incrementos de CV se corresponden con un intervalo de concentraciones de contaminante en la alimentación que permite el estudio de la biofiltración desde concentraciones de aproximadamente 500 mg m^{-3} hasta elevadas concentraciones de unos 5000 mg m^{-3} . Este intervalo se encuentra dentro del utilizado habitualmente en el tratamiento por biofiltración de aire contaminado con COV, entre $10 - 5000 \text{ mg m}^{-3}$ (Devinny y col., 1999). El diseño de los experimentos en sus distintas fases A0 – A8 para los tres biofiltros se detalla en la Tabla 5.2. Cada una de las cargas volumétricas de entrada se mantuvo durante un mínimo de 21 días para asegurar que el sistema alcanzaba las condiciones de estado estacionario.

La puesta en marcha de los biofiltros se efectuó de la siguiente manera: la turba, una vez acondicionado el pH de lixiviación de la misma, se mezcló con 1 l de disolución de nutrientes y 1 l de fango adaptado al compuesto a degradar procedente del reactor de inoculación. En el caso del tratamiento de la mezcla equimásica se utilizaron 0.5 l de fango adaptado de cada uno de los reactores de inoculación. Una vez inoculada la turba, se introdujo en los biofiltros. La masa total de turba introducida se pesó y se determinó su contenido en humedad para conocer la cantidad de turba seca empleada en cada biofiltro. Durante todo el experimento se adicionaron 300 – 700 ml de disolución de nutrientes (disolución A) cada 3 – 5 días con el fin de regular el contenido en humedad del lecho y de aportar los nutrientes necesarios.

Tabla 5.2.- Condiciones de operación en el diseño del experimento A de variación de la carga volumétrica de entrada.

	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
<i>Acetato de etilo monocomponente (BF1)</i>									
CV, g m ⁻³ h ⁻¹	40	20	40	60	80	100	125	150	200
TRVV, s	90	90	90	90	90	90	90	90	90
C _e , mg m ⁻³	1000	500	1000	1500	2000	2500	3130	3750	5000
<i>Tolueno monocomponente (BF2)</i>									
CV, g m ⁻³ h ⁻¹	40	20	40	60	80	100	125	150	180
TRVV, s	90	90	90	90	90	90	90	90	90
C _e , mg m ⁻³	1000	500	1000	1500	2000	2500	3130	3750	4500
<i>Mezcla binaria (1:1 %peso) (BF3)</i>									
CV total, g m ⁻³ h ⁻¹	20	20	40	60	80	100	125	150	200
TRVV, s	90	90	90	90	90	90	90	90	90
C _e , mg m ⁻³									
<i>Acetato de etilo</i>	250	250	500	750	1000	1250	1560	1880	2500
<i>Tolueno</i>	250	250	500	750	1000	1250	1560	1880	2500

En el transcurso de este experimento, la determinación de las concentraciones de COV en los 5 puertos de análisis de los biofiltros se realizó cada 4 horas con el sistema de muestreo automatizado. El análisis de la concentración de CO₂ en cada uno de los cinco puertos de toma de muestras gaseosas de los biofiltros se efectuó dos veces por semana. Los recuentos celulares correspondientes a las distintas secciones de los biofiltros se llevaron a cabo dos veces para cada CV aplicada al sistema, una vez que los biofiltros alcanzaron las condiciones de estado estacionario.

5.1.3 Operación de los biofiltros en condiciones constantes durante un largo periodo de tiempo

Tras finalizar el estudio experimental de variación de la CV transcurridos unos 200 días de funcionamiento, se mantuvieron los 3 biofiltros operando a unas condiciones moderadas y constantes (CV de 60 g m⁻³ h⁻¹ y TRVV de 90 s) durante un período de tiempo superior a 6 meses con el objetivo de comprobar el funcionamiento del proceso con un mantenimiento y seguimiento reducido, especialmente, en lo relativo al control del contenido en humedad de la turba y al aporte de nutrientes. En este ensayo, se empleó la disolución de nutrientes A con una dosis de 500 ml cada 7 días, excepto para el periodo vacacional que coincidió con la realización de este ensayo (desde el día 50 al 80 de experimentación) donde la adición de nutrientes se realizó cada 15 días.

La determinación de las concentraciones de COV en el gas de entrada y de salida en cada uno de los biofiltros se realizó automáticamente cada 24 horas, excepto en el periodo vacacional donde solamente se efectuó una vez. El análisis de la concentración de CO₂ en los puertos de entrada y de salida de cada uno de los biofiltros se efectuó mensualmente. Los recuentos celulares de las muestras de turba se llevaron a cabo en dos ocasiones, a los 3 y a los 5 meses de operación.

5.1.4 Experimento B: estudio de la variación del tiempo de residencia y de la carga volumétrica de entrada de contaminante

El ensayo denominado experimento B consistió en aplicar 3 cargas volumétricas de entrada de 65, 130 y 195 g m⁻³ h⁻¹ incrementadas consecutivamente a cada uno de los 3 biofiltros a lo largo de 5 meses de operación. Estos valores abarcan el intervalo de CV previamente ensayado en el experimento A. A su vez, para cada CV utilizada, se aplicaron varios TRVV, disminuyendo consecutivamente desde 60 hasta 22 s. La disminución del TRVV se realizó con el objetivo de evaluar la eficacia de los biofiltros a menores tiempos de residencia, ya que menores TRVV implican menores volúmenes de reactor, lo que se traduce en menores costes de inversión.

En este experimento, el material de relleno utilizado en cada biofiltro estaba formado por una mezcla del 20% en volumen de turba reutilizada procedente del experimento anterior y del 80% en volumen de turba nueva a la que se le había efectuado previamente el acondicionamiento de pH. La puesta en marcha de los biofiltros, incluyendo la inoculación de la turba, se realizó siguiendo idéntico procedimiento que el empleado en el experimento A. En este caso, se decidió modificar la composición de la disolución de nutrientes, aumentando su capacidad tampón, a fin de neutralizar la naturaleza ácida de la turba. Durante todo este experimento se adicionaron 250 – 500 ml de nutrientes (disolución B) cada 2 – 3 días.

El diseño de los experimentos en los tres biofiltros se detalla en la Tabla 5.3. La fase B0 corresponde al periodo de arranque de los biofiltros, utilizando para ello, unas condiciones suaves de CV y TRVV (65 g m⁻³ h⁻¹ y 90 s) con el fin de obtener rápidamente elevadas eficacias de eliminación. Tras 3 – 4 semanas trabajando en dichas condiciones, se inició el experimento. Para el BF1, que trataba acetato de etilo, el compuesto más biodegradable, se ensayaron 8 condiciones de operación diferentes (B1

– B8). Para los biofiltros que trataban tolueno (BF2 y BF3) no se utilizaron las condiciones de operación más severas (B3, B7 y B8) a fin de evitar un deterioro significativo del funcionamiento de los biofiltros. Por último, en la fase B9, se aplicaron de nuevo las condiciones de operación de la fase B1 (CV de $65 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y TRVV de 60 s). Los biofiltros se mantuvieron bajo estas condiciones experimentales durante un periodo de tiempo aproximado de 2 meses para el BF1 y de 6 meses para los biofiltros BF2 y BF3 antes de iniciar los experimentos en condiciones de alimentación intermitente que se presentan en el capítulo 6 de esta memoria.

Tabla 5.3.- Condiciones de operación en el diseño del experimento B de variación del tiempo de residencia y de la carga volumétrica de entrada de contaminante.

	B0	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
<i>Acetato de etilo monocomponente (BF1)</i>										
CV, $\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$	65	65	65	65	130	130	195	195	195	65
TRVV, s	90	60	30	22	60	30	60	30	22	60
C_e , mg m^{-3}	1630	1080	540	400	2170	1080	3250	1630	1190	1080
<i>Tolueno monocomponente (BF2)</i>										
CV, $\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$	65	65	65		130	130	195			65
TRVV, s	90	60	30		60	30	60			60
C_e , mg m^{-3}	1630	1080	540		2170	1080	3250			1080
<i>Mezcla binaria (1:1 %peso) (BF3)</i>										
CV total, $\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$	65	65	65		130	130	195			65
TRVV, s	90	60	30		60	30	60			60
C_e , mg m^{-3}										
Acetato de etilo	810	540	270		1080	540	1630			540
Tolueno	810	540	270		1080	540	1630			540

Cada condición experimental se mantuvo durante un mínimo de 21 días para asegurar que el sistema alcanzaba las condiciones de estado estacionario. Durante el transcurso de este experimento, la determinación de las concentraciones de COV a lo largo de los biofiltros se realizó automáticamente cada 4 horas. El análisis de la concentración de CO_2 en cada uno de los cinco puertos de toma de muestras gaseosas de los biofiltros se efectuó dos veces por semana. Los recuentos celulares de las muestras del material de relleno se llevaron a cabo dos veces en cada una de las fases, una vez que los biofiltros alcanzaron las condiciones de estado estacionario.

5.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.2.1 Estudio de la puesta en marcha del biofiltro

Como ya se ha indicado, la puesta en marcha del biofiltro que trataba aire contaminado con acetato de etilo se realizó utilizando dos estrategias de forma consecutiva: sin y con inoculación de fango activado previamente adaptado. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.4. De los valores promedios de eficacia de eliminación se puede destacar que la utilización del inóculo adaptado al acetato de etilo permitió mejorar la EE global desde el 42.8% hasta una eliminación casi total del contaminante, lo que se puede atribuir a la elevada especialización del inóculo para la degradación de acetato de etilo.

Tabla 5.4.- Resultados experimentales obtenidos tras la puesta en marcha del biofiltro. Datos promedio y desviación estándar.

	Sin inoculación	Tras inoculación
<i>Acetato de etilo monocomponente</i>		
Días de funcionamiento	0–20	21–36
TRVV, s	90.8 ± 0.8	89.5 ± 4.3
C _e , mg m ⁻³	871 ± 45	999 ± 91
C _s , mg m ⁻³	523 ± 50	< 5
C _s , mg-C m ⁻³	285 ± 27	< 5
CV, g m ⁻³ h ⁻¹	34.6 ± 1.8	40.5 ± 3.3
CE, g m ⁻³ h ⁻¹	14.8 ± 5.1	40.5 ± 3.3
EE global, %	42.8 ± 14.2	> 99

C_s: concentración de contaminante en el gas a la salida del biofiltro.

En la Figura 5.1 se representa la variación temporal de la concentración de acetato de etilo en el gas de entrada al biofiltro (mg m⁻³), la concentración de acetato de etilo en el gas de salida del biofiltro (mg m⁻³) y la EE global(%).

En esta figura se observa una elevada EE global en los primeros días de funcionamiento. Esta elevada eliminación de acetato de etilo se debe principalmente a la adsorción del compuesto sobre la superficie del material de relleno. A medida que la turba se va saturando de acetato de etilo, el fenómeno de la adsorción empieza a perder importancia observándose una disminución progresiva de la eficacia. A partir del día 3

de experimentación, la EE global decreció hasta un valor del 40% manteniéndose estable hasta la inoculación posterior del biofiltro.

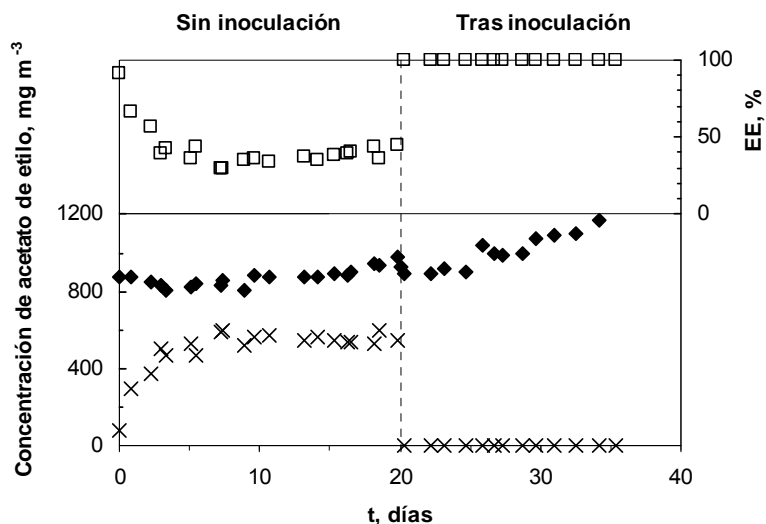


Figura 5.1.- Variación temporal de: ◆ concentración de acetato de etilo en el gas de entrada, × concentración de acetato de etilo en el gas de salida y □ eficacia de eliminación durante la puesta en marcha de un biofiltro sin y con inoculación.

De estos resultados se puede destacar la limitada capacidad de adsorción del material de relleno y, también, la insuficiente concentración de biomasa específica para la degradación de acetato de etilo que posee inicialmente la turba, lo que conlleva una lentitud en el proceso de arranque del biofiltro que se traduce en la obtención de reducidas eficacias para las condiciones experimentales ensayadas. Tras la inoculación del biofiltro con biomasa previamente adaptada, se observó desde el primer día una eficacia de eliminación superior al 99% que se mantuvo durante todo el ensayo, incluso al incrementar progresivamente la concentración de acetato de etilo en el gas de entrada. La obtención de eficacias elevadas desde el inicio de la operación indica que tanto el procedimiento de adaptación del inóculo como el proceso de inoculación de la turba empleados son adecuados para lograr un arranque óptimo de este sistema, consiguiendo introducir en el biofiltro suficiente cantidad de biomasa especializada. El uso de inóculos adaptados, aunque podría no ser necesario en el caso de materiales con un elevado contenido en materia orgánica pues disponen de una cierta cantidad inicial de biomasa, presenta claras ventajas operacionales en cuanto a la minimización

del tiempo de puesta en marcha del proceso. Resultados similares han sido obtenidos previamente por otros investigadores, aunque la duración del periodo de arranque de la operación depende de los compuestos a degradar y de las condiciones de operación seleccionadas. Por ejemplo, Jorio y col. (1998) observaron que fueron necesarios 6 días para obtener una eficacia óptima tras la inoculación con un consorcio de microorganismos en un biofiltro de turba que degradaba tolueno y xileno.

A la vista de los resultados de este ensayo se decidió adoptar la estrategia de arranque de los biofiltros con un inóculo adaptado a los compuestos a degradar en el resto de ensayos experimentales de la presente tesis doctoral.

5.2.2 Seguimiento del funcionamiento de los biofiltros durante el experimento A de variación de la carga volumétrica de entrada de contaminante

En la Tabla 5.5 se muestran los resultados obtenidos para los 3 biofiltros en las distintas fases del experimento A en forma de valores promedio relativos a las condiciones de operación y a las eficacias del proceso. Para la biofiltración de aire contaminado con acetato de etilo (BF1) se puede destacar que la EE global obtenida fue superior al 88% durante los 196 días que duró el experimento. Las concentraciones de contaminante en el gas de salida se mantuvieron por debajo de 100 mg-C m^{-3} , uno de los límites legales más habituales para las instalaciones industriales que utilizan disolventes, hasta que el sistema fue sometido a concentraciones de acetato de etilo en el gas de entrada superiores a 3.1 g m^{-3} lo que corresponde a una CV de $126.7 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. En relación a la degradación de tolueno (BF2), se obtuvieron EE globales superiores al 80% hasta la aplicación de concentraciones de entrada de $2.4 \text{ g tolueno m}^{-3}$; a partir de este valor de concentración la eficacia se estabilizó en un valor próximo al 70% para concentraciones de tolueno en el gas de entrada de hasta 4.1 g m^{-3} . En este caso, se registraron concentraciones de salida inferiores a 100 mg-C m^{-3} para concentraciones de tolueno a la entrada de hasta 1.3 g m^{-3} , lo que corresponde a una CV de $57.2 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Tabla 5.5.- Condiciones de operación y eficacias de funcionamiento obtenidas para las distintas fases del experimento A. Valores promedio y su desviación estándar.

	A0	A1	A2	A3
<i>Acetato de etilo monocomponente (BF1)</i>				
Días de funcionamiento	0–17	17–44	44–63	63–87
TRVV, s	88.8 ± 1.2	91.2 ± 2.8	94.2 ± 4.8	93.6 ± 4.4
C _e , mg m ⁻³	1025 ± 109	460 ± 109	940 ± 23	1571 ± 70
C _s , mg m ⁻³	<5	<5	<5	<5
C _s , mg-C m ⁻³	<5	<5	<5	<5
CV, g m ⁻³ h ⁻¹	41.4 ± 3.9	18.1 ± 4.8	35.9 ± 0.8	60.4 ± 3.2
CE, g m ⁻³ h ⁻¹	41.4 ± 3.9	18.1 ± 4.8	35.9 ± 0.8	60.4 ± 3.2
EE global, %	>99	>99	>99	>99
<i>Tolueno monocomponente (BF2)</i>				
Días de funcionamiento	0–9	9–25	25–46	46–68
TRVV, s	90.3 ± 1.2	89.4 ± 0.4	87.0 ± 2.0	85.8 ± 0.7
C _e , mg m ⁻³	633 ± 185	435 ± 24	868 ± 34	1362 ± 34
C _s , mg m ⁻³	213 ± 137	58 ± 9	71 ± 40	70 ± 19
C _s , mg-C m ⁻³	193 ± 69	53 ± 9	65 ± 37	64 ± 17
CV, g m ⁻³ h ⁻¹	25.3 ± 8.4	17.9 ± 1.0	35.9 ± 1.8	57.2 ± 1.8
CE, g m ⁻³ h ⁻¹	16.9 ± 7.0	15.6 ± 0.8	33.0 ± 2.5	54.2 ± 1.6
EE global, %	66.5 ± 14.0	86.9 ± 1.9	91.8 ± 4.8	94.8 ± 1.3
<i>Mezcla binaria (1:1 %peso) (BF3)</i>				
Días de funcionamiento	0–12	12–22	22–47	47–68
TRVV, s	88.4 ± 0.5	88.8 ± 0.3	91.8 ± 5.0	88.8 ± 0.6
C _e total, mg m ⁻³	583 ± 66	363 ± 28	888 ± 101	1481 ± 67
C _s total, mg m ⁻³	29 ± 19	19 ± 3	57 ± 12	92 ± 9
C _s total, mg-C m ⁻³	26 ± 18	18 ± 3	52 ± 11	84 ± 8
CV total, g m ⁻³ h ⁻¹	23.7 ± 2.7	14.7 ± 1.1	34.8 ± 3.3	60.1 ± 2.8
CE total, g m ⁻³ h ⁻¹	22.5 ± 2.2	14.0 ± 1.1	32.6 ± 3.4	56.3 ± 2.9
EE global, %				
Acetato de etilo	>99	>97	>99	>99
Tolueno	92.0 ± 5.0	92.3 ± 1.2	88.3 ± 2.8	88.1 ± 1.4

Tabla 5.5.- cont. Condiciones de operación y eficacias de funcionamiento obtenidas para las distintas fases del experimento A. Valores promedio y su desviación estándar.

A4	A5	A6	A7	A8
<i>Acetato de etilo monocomponente (BF1)</i>				
87–108	108–136	136–149	149–174	174–196
88.8 ± 4.0	87.6 ± 0.8	87.6 ± 1.6	85.2 ± 0.5	84.6 ± 0.4
1964 ± 120	2480 ± 75	3083 ± 210	3698 ± 213	4841 ± 308
6 ± 4	18 ± 11	13 ± 19	220 ± 244	543 ± 213
4 ± 2	10 ± 6	7 ± 10	120 ± 133	296 ± 116
79.6 ± 4.2	101.9 ± 3.4	126.7 ± 9.2	156.3 ± 9.5	206.0 ± 12.9
79.4 ± 4.2	101.2 ± 3.3	126.1 ± 8.4	147.0 ± 5.8	182.9 ± 14.3
99.7 ± 0.2	99.3 ± 0.4	99.6 ± 0.5	94.1 ± 5.8	88.8 ± 4.2
<i>Tolueno monocomponente (BF2)</i>				
68–88	88–112	112–134	134–162	162–191
85.8 ± 1.4	84.6 ± 0.8	84.6 ± 1.3	82.8 ± 2.9	82.2 ± 0.3
1833 ± 48	2412 ± 103	3025 ± 62	3430 ± 154	4125 ± 203
227 ± 33	409 ± 210	858 ± 123	965 ± 232	1060 ± 152
207 ± 30	373 ± 191	783 ± 112	880 ± 211	966 ± 138
76.9 ± 2.2	102.6 ± 4.5	128.7 ± 3.3	149.1 ± 7.4	180.7 ± 8.6
67.4 ± 2.8	85.2 ± 7.9	92.2 ± 4.7	107.1 ± 11.9	134.2 ± 3.3
87.6 ± 1.9	83.0 ± 8.1	71.6 ± 3.9	71.9 ± 6.8	74.3 ± 2.4
<i>Mezcla binaria (1:1 %peso) (BF3)</i>				
68–90	90–111	111–131	131–160	160–192
90.0 ± 0.8	90.0 ± 0.7	90.0 ± 1.3	87.9 ± 0.3	87.0 ± 0.6
1976 ± 79	2639 ± 93	3313 ± 126	4022 ± 146	4610 ± 263
242 ± 59	591 ± 40	879 ± 57	1421 ± 152	1429 ± 191
220 ± 54	538 ± 36	800 ± 52	1294 ± 139	1251 ± 174
79.0 ± 3.5	105.6 ± 3.6	132.5 ± 5.7	163.6 ± 5.8	190.8 ± 10.5
69.4 ± 5.1	81.9 ± 4.2	97.4 ± 6.2	106.6 ± 5.0	131.6 ± 12.0
>99	>99	>99	>99	93.5 ± 0.3
76.8 ± 5.7	57.2 ± 3.3	49.3 ± 4.1	33.8 ± 6.4	47.7 ± 7.5

Los resultados obtenidos en el tratamiento de aire contaminado con acetato de etilo o con tolueno revelan que el acetato de etilo presenta una mayor facilidad de eliminación que el tolueno, ya que las eficacias de eliminación alcanzadas en las mismas condiciones de operación son más elevadas para el acetato de etilo que para el tolueno. Estudios previos realizados por otros investigadores (Deshusses y col., 1999; Hwang y col., 2003) ya señalaban la mayor biodegradabilidad del acetato de etilo frente al tolueno. Su mayor facilidad de eliminación se atribuye tanto a su mayor velocidad de biodegradación como a su mayor solubilidad en agua. El acetato de etilo presenta una solubilidad en agua del orden de 150 veces superior a la que posee el tolueno y, por lo tanto, la cantidad de acetato de etilo que puede transferirse a la fase acuosa es superior que en el caso del tolueno.

A su vez, los resultados obtenidos para el sistema que trataba la mezcla equimásica de contaminantes (BF3) indican la mayor dificultad de biodegradación del tolueno. En el caso del acetato de etilo como componente de la mezcla, se observó una eliminación superior al 90% durante los 192 días de operación. En contraste, la degradación de tolueno presentó una progresiva disminución de la EE global desde el 92%, para una concentración de entrada de $0.3 \text{ g tolueno m}^{-3}$, hasta el 47.7% para una concentración en la entrada de $2.5 \text{ g tolueno m}^{-3}$. La concentración del gas de salida no superó el valor de 100 mg-C m^{-3} hasta que se aplicaron concentraciones totales en el gas de entrada superiores a 1.5 g m^{-3} , lo que corresponde a una CV total de $60.1 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

A continuación, se presentan en forma gráfica los datos de seguimiento de la operación en los tres biofiltros. Así, en la Figura 5.2 se presentan las concentraciones de acetato de etilo en el gas de entrada al biofiltro (mg m^{-3}) y en el gas de salida del mismo (mg m^{-3}), la EE global (%) referida a todo el biofiltro, la concentración de acetato de etilo en el gas de salida del primer puerto de análisis de gases correspondiente al primer cuarto del lecho de relleno (mg m^{-3}) y la EE en el primer cuarto del lecho (%) para el BF1. En la Figura 5.3 se incluye la variación temporal de: a) pérdida de presión, b) incremento entre la temperatura del aire a la entrada del biofiltro y la temperatura de la parte superior del lecho medida a una altura relativa de 0.2, siendo 0 la altura relativa del lecho en la entrada de aire contaminado y 1 la altura relativa del lecho en la salida del mismo, c) pH del lixiviado y d) contenido en humedad del lecho a alturas relativas de 0.2 y 0.8.

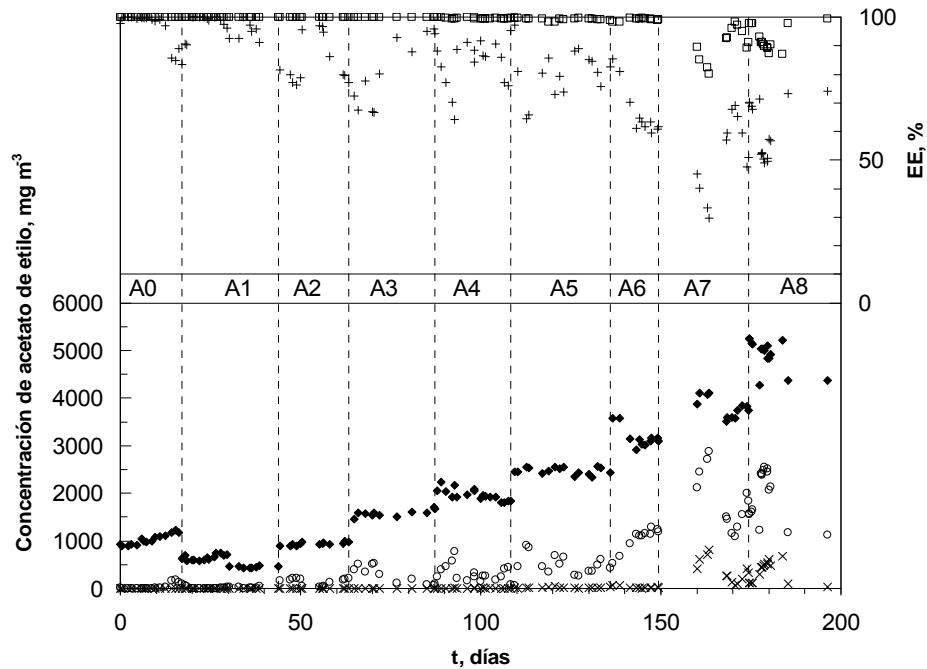


Figura 5.2.- Variación temporal de: ◆ concentración de acetato de etilo en el gas de entrada, × concentración de acetato de etilo en el gas de salida, □ eficacia de eliminación global, ○ concentración de acetato de etilo en el primer cuarto del lecho y + eficacia en el primer cuarto del lecho para el BF1 durante el experimento A.

En la Figura 5.2 se puede observar como desde los primeros días de operación la EE global observada fue del 100%. La obtención de elevadas eficacias de eliminación desde el inicio del experimento indica que la inoculación se realizó con éxito. A lo largo del tiempo que duró el experimento, la EE global se mantuvo en valores próximos al 100% para concentraciones de acetato de etilo en el gas de entrada que variaron entre 0.4 y 3.1 g m⁻³. En este intervalo de concentraciones la EE que se obtuvo en el primer cuarto del lecho fue de un 80%, indicando la baja penetración de acetato de etilo en el lecho. Sin embargo, a partir del día 160, la eficacia global disminuyó hasta un valor del 90% y la EE en el primer cuarto sufrió un descenso más acusado hasta el 30%. Esta disminución se atribuyó principalmente a un problema de acumulación excesiva de biomasa en el relleno que, a su vez, vino acompañada de un incremento en la pérdida de presión que sufrió el sistema y que se puede observar en la Figura 5.3 a). La pérdida de presión en el BF1 se mantuvo prácticamente constante durante la experimentación.

en un valor inferior a 15 mm c.a. hasta que a los 158 – 160 días se registró un incremento de la pérdida de presión hasta un valor de 90 mm c.a. No habiéndose observado una compactación excesiva del lecho y siendo visible la película de biomasa formada sobre el relleno, el incremento de la pérdida de presión se asoció a la acumulación de biomasa, por lo que a los 160 días de experimentación, se procedió al lavado manual de la turba con agua. Una vez realizado dicho lavado, la pérdida de presión recobró los valores habituales de operación y la EE global y la EE en el primer cuarto del lecho se recuperaron hasta el 99% y el 70%, respectivamente, para una concentración promedio de acetato de etilo en el gas de entrada de 4.8 g m^{-3} .

En cuanto al seguimiento de la temperatura en el lecho, ésta se midió en el primer cuarto del mismo, donde se esperaba una mayor cantidad de compuesto degradado y por tanto variaciones de temperatura más importantes. De la Figura 5.3 b) se puede destacar que la diferencia entre la temperatura existente entre la parte superior del lecho y la temperatura del aire a la entrada varió entre -1°C al inicio del experimento, fase A0, y entre 4 y 8°C para las últimas fases del experimento, correspondiendo a las mayores cargas eliminadas. La biodegradación de los contaminantes es una reacción exotérmica, por lo tanto, al aumentar la cantidad de compuesto degradado, el calor desprendido es mayor y la temperatura del biofiltro aumentará. Delhoméie y col. (2002b) demostraron que la diferencia entre la temperatura del biofiltro y la del gas de entrada es proporcional a la capacidad de eliminación en un factor que variaba entre 0.05 y $0.07 \text{ }^\circ\text{C (g m}^{-3} \text{ h}^{-1})^{-1}$ para la degradación de tolueno en un biofiltro de compost. Los resultados experimentales aquí obtenidos indican valores del factor entre 0.02 y $0.05 \text{ }^\circ\text{C (g m}^{-3} \text{ h}^{-1})^{-1}$.

El volumen del lixiviado recogido en el BF1 tuvo una variación a lo largo de la operación: inicialmente, el volumen fue prácticamente nulo, sin embargo, a medida que avanzó el experimento, y en especial al final del mismo, se recogieron mayores cantidades de lixiviado. El valor del volumen promediado para todo el ensayo fue de 75 ml día^{-1} , lo que resultó en unos 500 ml por semana, dato que es inferior al volumen de aporte de disolución de nutrientes durante ese periodo (1000 ml). Esto indica que si se reutiliza el lixiviado como agua de riego, se puede llegar a operar en condiciones de vertido nulo. Los valores de pH del lixiviado recogido variaron desde valores iniciales de 6.1 hasta 5.1 medido al final del experimento. Esta suave disminución del pH con el tiempo de operación indica que la disolución de nutrientes no presentaba suficiente

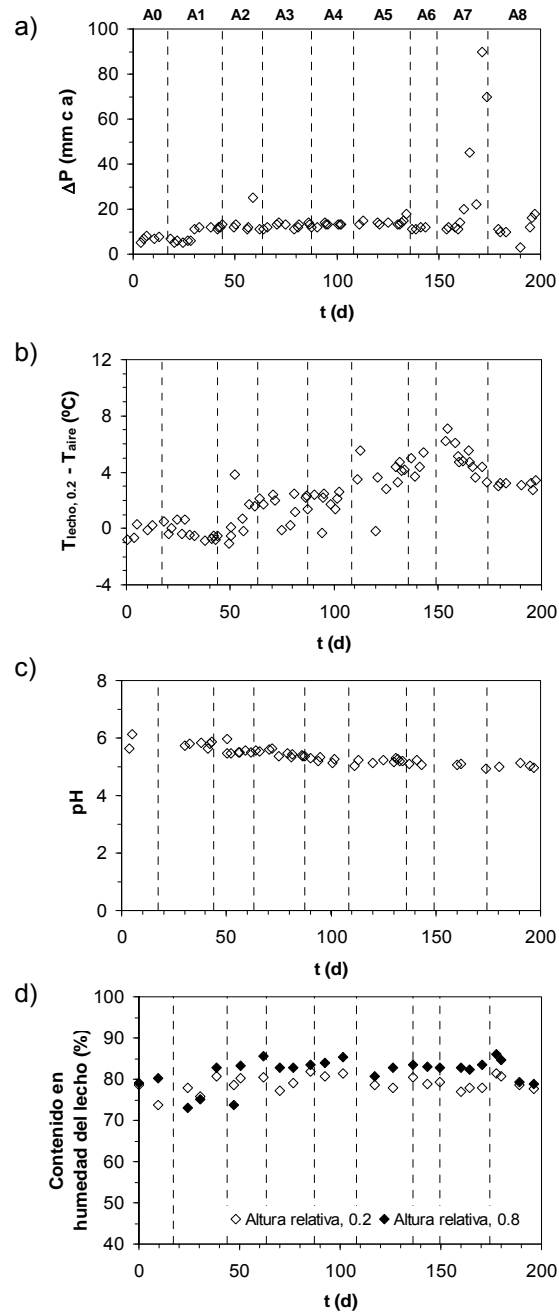


Figura 5.3.- Variación temporal de: a) pérdida de presión, b) incremento de la temperatura, c) pH del lixiviado y d) contenido en humedad del lecho en el BF1 durante el experimento A.

capacidad tamponante como para neutralizar totalmente el carácter ácido de la turba. Por este motivo, se decidió modificar la composición de la disolución de nutrientes para su aplicación en los siguientes ensayos de biofiltración. En cualquier caso, la lenta disminución del pH no afectó adversamente a la eficacia del proceso.

El contenido en humedad del material de relleno es un factor que puede ser decisivo en la eficacia del proceso. En los ensayos aquí presentados, la pérdida de humedad del lecho que supone la evaporación de agua por el aumento de la temperatura asociado a la biodegradación y por el arrastre con el aire, aunque éste se introducía casi saturado, se compensa mediante la adición periódica de la disolución de nutrientes. El contenido en humedad del lecho se midió a las alturas relativas de 0.2 y 0.8 con respecto a la entrada. Tal y como se observa en la Figura 5.3 d) se estableció un perfil de humedad en el biofiltro, con un menor contenido en humedad en la parte superior del lecho, próxima a la entrada del aire contaminado, con valores entre el 70% y el 80%, mientras que en la parte inferior del mismo el contenido en humedad varió entre el 80% y el 85%. En cualquier caso, todos los valores suponen una cantidad de humedad adecuada para asegurar unas buenas condiciones ambientales para el funcionamiento del proceso.

En la Figura 5.4 se muestran los resultados del seguimiento del BF2: las concentraciones de tolueno en el gas de entrada al biofiltro (mg m^{-3}) y en el gas de salida del mismo (mg m^{-3}), la EE global (%) referida a todo el biofiltro, la concentración de tolueno en el gas de salida del primer puerto de análisis de gases correspondiente al primer cuarto del lecho de relleno (mg m^{-3}) y la EE en el primer cuarto del lecho (%) para el BF2. En la Figura 5.5 se incluye la variación temporal de: a) pérdida de presión, b) incremento entre la temperatura del aire y la temperatura de la parte superior del lecho medida a una altura relativa de 0.2, c) pH del lixiviado y d) contenido en humedad del lecho a alturas relativas de 0.2 y 0.8.

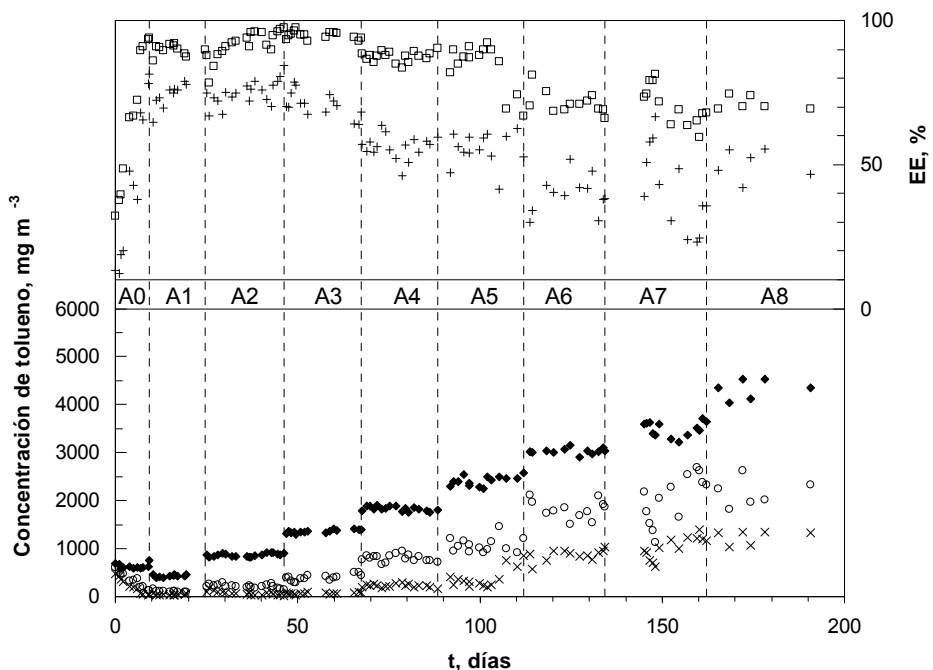


Figura 5.4.- Variación temporal de: ◆ concentración de tolueno en el gas de entrada, × concentración de tolueno en el gas de salida, □ eficacia de eliminación global, ○ concentración de tolueno en el primer cuarto del lecho y + eficacia en el primer cuarto del lecho para el BF2 durante el experimento A.

En la Figura 5.4 se puede observar como tras la puesta en marcha del biofiltro, el tiempo necesario para alcanzar elevadas eficacias de eliminación en la degradación de tolueno fue de 7 días, superior al obtenido para el acetato de etilo que fue prácticamente nulo. Incluso en los primeros días de operación se tuvo que reducir la concentración de tolueno en el gas de entrada desde 0.6 g m^{-3} hasta 0.4 g m^{-3} con el objetivo de que los microorganismos consiguieran degradar el tolueno bajo condiciones menos exigentes y así favorecer su desarrollo. Los valores de eficacia alcanzados a partir de esta disminución de la concentración se mantuvieron por encima del 85% para la EE global y del 70% para la EE en el primer cuarto del lecho hasta que se aplicaron concentraciones de tolueno de 1.8 g m^{-3} . A medida que se aumentó la CV aplicada, la EE global disminuyó hasta alcanzar aproximadamente el 70% para un intervalo de concentraciones comprendido entre 3.0 y $4.1 \text{ g tolueno m}^{-3}$. Los valores mínimos obtenidos para la EE global y la EE en el primer cuarto fueron del 60% y del 20%,

respectivamente, observados a partir del día 150. La variación temporal de la pérdida de presión en el biofiltro, Figura 5.5 a), presenta una tendencia similar a la mostrada para el BF1: ésta se mantuvo en valores inferiores a 20 mm c.a. hasta que aumentó rápidamente en muy pocos días hasta un valor de 60 mm c.a., aumento ocasionado por la excesiva acumulación de biomasa. En cualquier caso, el valor máximo de la pérdida de presión alcanzado fue inferior al registrado en el BF1. Debido al deterioro progresivo en la eficacia de eliminación se realizó también un lavado manual de la turba con agua, y tras éste, se reestableció la EE global en un valor medio del 70% y la EE en el primer cuarto en aproximadamente el 50%.

La diferencia entre la temperatura del aire a tratar y el lecho varió desde -1°C , en la fase A0, hasta 10°C , en la fase A8. El descenso de la temperatura para la carga volumétrica inicial, la más baja aplicada, se puede atribuir a las pérdidas de agua del lecho por evaporación debido a que el aire contaminado no se encontraba totalmente saturado y la disminución de la temperatura no fue compensada por el calor desprendido asociado al proceso exotérmico de la biodegradación. En cambio, conforme aumentó la carga eliminada en las siguientes fases, el factor de variación de temperatura por carga eliminada se incrementó entre 0.04 y $0.13^{\circ}\text{C} (\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1})^{-1}$.

El volumen de lixiviado en este biofiltro tuvo una variación similar a la obtenida en el BF1 con un valor promedio de 77 ml día^{-1} . El pH del lixiviado recogido en el BF2 aumentó al inicio de la operación desde un valor de 6 hasta un valor próximo a la neutralidad. A partir del día 50, el pH del lixiviado disminuyó progresivamente hasta alcanzar un valor de 5.6 al final del ensayo, estabilizándose en un valor final ligeramente superior al observado para el biofiltro que degradaba acetato de etilo.

En cuanto al contenido en humedad del lecho, también se observa una mayor dificultad para su control para la zona del lecho más próxima a la alimentación. En esta zona, el contenido en humedad sufrió una disminución desde el 80%, para las primeras CV aplicadas, hasta un valor medio del 70%, para las últimas. El contenido en humedad del lecho en la parte inferior se mantuvo en un valor aproximado del 85%.

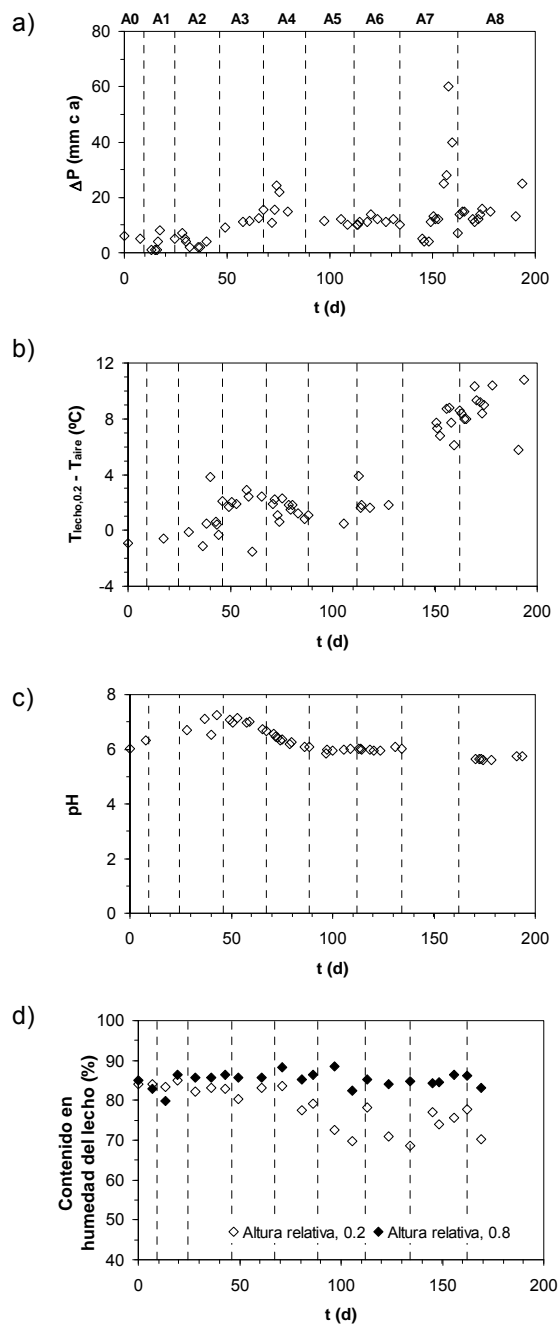


Figura 5.5.- Variación temporal de: a) pérdida de presión, b) incremento de la temperatura, c) pH del lixiviado y d) contenido en humedad del lecho en el BF2 durante el experimento A.

Por último, las Figuras 5.6 y 5.7 recogen los datos experimentales correspondientes al BF3 que trataba la mezcla equimásica de acetato de etilo y tolueno. En la Figura 5.6 se presentan las concentraciones de contaminante en el gas de entrada al biofiltro (mg m^{-3}) y en el gas de salida del mismo (mg m^{-3}), la EE global (%) referida a todo el biofiltro, la concentración de contaminante en el gas de salida del primer puerto de análisis de gases correspondiente al primer cuarto del lecho de relleno (mg m^{-3}), y la EE en el primer cuarto del lecho (%) para el acetato de etilo (Figura 5.6 a) y el tolueno (Figura 5.6 b), respectivamente.

Comparando los resultados de las Figuras 5.6 (a) y 5.6 (b) se aprecia la mayor dificultad de los microorganismos para la degradación de tolueno, tal y como se observó en la biofiltración de aire contaminado con acetato de etilo o con tolueno como único contaminante. En el caso del acetato de etilo, desde el primer día de operación la EE global obtenida fue superior al 99% y la degradación, hasta la fase A7, se produjo principalmente en el primer cuarto del lecho. En el caso del tolueno, tras la puesta en marcha del biofiltro, se necesitó un periodo inicial de 5 días para conseguir EE globales superiores al 90%. El acetato de etilo fue totalmente eliminado para concentraciones en el gas de entrada que variaron entre 0.1 y 2.2 g acetato de etilo m^{-3} . Sin embargo, la degradación de tolueno presentó dos etapas: en la primera etapa, para concentraciones de tolueno en el gas de entrada comprendidas entre 0.2 y 0.8 g m^{-3} , se registró una EE global media aproximadamente del 90%. En la segunda etapa, a partir de la aplicación de una concentración de tolueno en el gas de entrada de 1.0 g m^{-3} , se observó una disminución progresiva de la EE global desde el 90% hasta un valor mínimo del 21% para una concentración de 2.5 g tolueno m^{-3} . La EE en el primer cuarto del lecho presentó la misma tendencia que la EE global, alcanzándose un valor mínimo del 6% para esas mismas condiciones. Como en los dos casos anteriores, se observó un descenso progresivo de la eficacia durante la fase A7 y, por lo tanto, se procedió al lavado manual de la turba el día 160. Tras el lavado de la turba con agua, la eficacia global se recuperó hasta un valor del 50%, aunque la EE en el primer cuarto del lecho no mejoró y se mantuvo alrededor del 10%.

En la Figura 5.7 se presenta la variación a lo largo del experimento de: a) la diferencia entre la temperatura del aire y la temperatura de la parte superior del lecho (altura relativa de 0.2), b) pH del lixiviado y c) contenido en humedad del lecho a alturas

relativas de 0.2 y 0.8. Para este biofiltro, no se dispone de datos de la pérdida de presión.

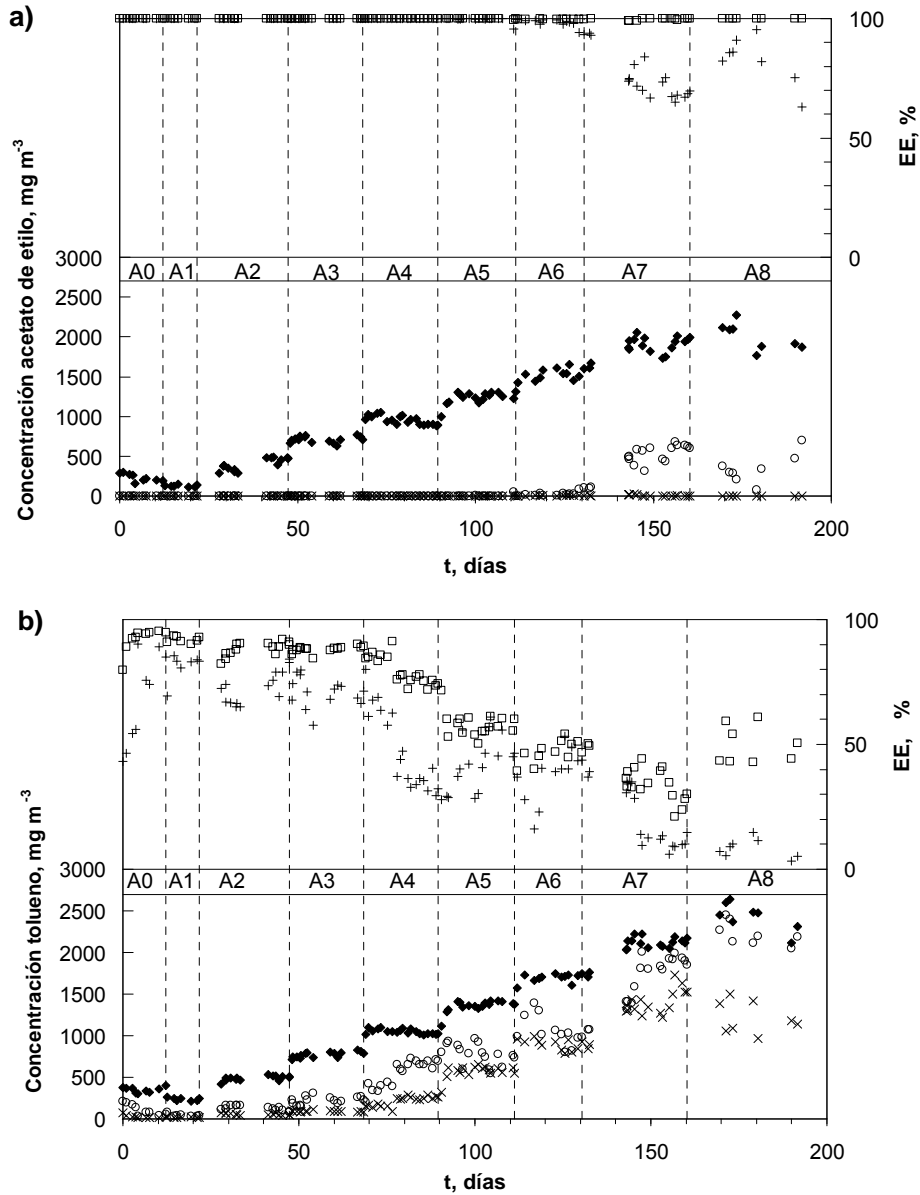


Figura 5.6.- Variación temporal de: \blacklozenge concentración de contaminante en el gas de entrada, \times concentración de contaminante en el gas de salida, \square eficacia de eliminación global, \circ concentración de contaminante en el primer cuarto del lecho y $+$ eficacia en el primer cuarto del lecho para el BF3 durante el experimento A.

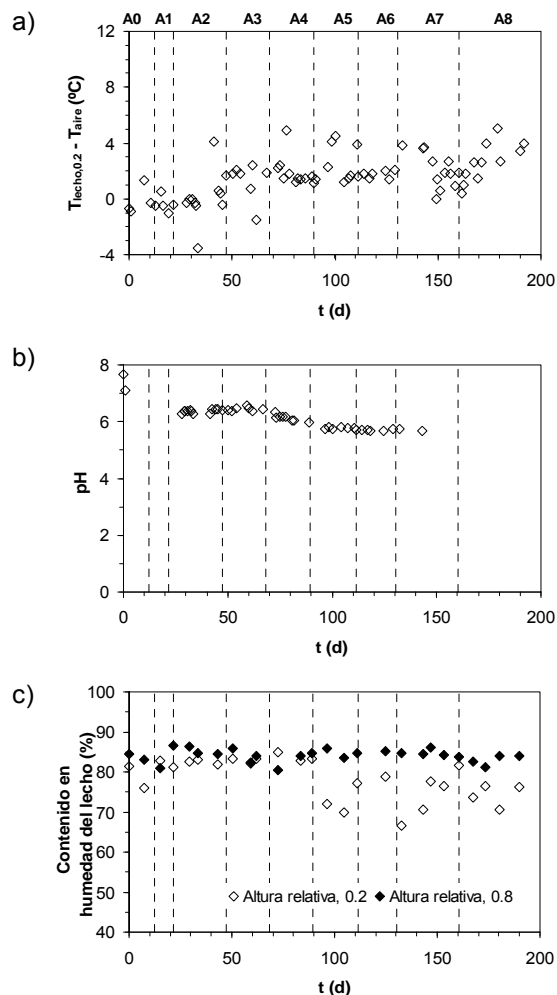


Figura 5.7.- Variación temporal de: a) incremento de la temperatura en el lecho, b) pH del lixiviado y c) contenido en humedad del lecho en el BF3 durante el experimento A.

La variación del incremento de temperatura, pH y contenido en humedad en el biofiltro BF3 fue similar a la observada en los otros dos biofiltros. En este caso, el incremento de temperatura varió desde -1°C hasta 4°C . El valor promedio del volumen del lixiviado fue de 80 ml día^{-1} y los valores de pH del lixiviado variaron desde valores iniciales ligeramente superiores a 7 hasta 5.8 medido al final del experimento, similar al alcanzado en el BF2. El contenido en humedad del lecho en la parte inferior se mantuvo alrededor del 85%, mientras que el contenido en humedad en la parte más próxima a la alimentación de aire disminuyó desde el 80% en las fases A0 – A4, hasta un valor medio

del 75% en las fases posteriores, indicando la mayor dificultad de controlar el contenido en humedad a medida que la CV aumenta. En cualquier caso, los valores alcanzados del contenido en humedad sugieren una correcta estrategia en cuanto al programa de riego, ya que siempre estuvo por encima de la cantidad necesaria para asegurar unas adecuadas condiciones ambientales

5.2.3 Seguimiento del funcionamiento de los biofiltros durante el experimento B de variación del tiempo de residencia y de la carga volumétrica de entrada de contaminante

En la Tabla 5.6 se muestran los resultados obtenidos para los 3 biofiltros en las distintas fases del experimento B en forma de valores promedio relativos a las condiciones de operación y a las eficacias del proceso. La degradación de acetato de etilo (BF1) presentó una EE global superior al 90% durante los 221 días de duración del experimento. La concentración de acetato de etilo en el gas de salida fue inferior a 100 mg-C m^{-3} en todas las fases del experimento. De estos resultados puede concluirse que es posible tratar apropiadamente en el biofiltro de turba una corriente de aire contaminado con acetato de etilo incluso para una carga de entrada tan elevada como $212.2 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y utilizando un TRVV tan bajo como 22 s. En cambio, para la eliminación de tolueno (BF2) se observó que una reducción del TRVV desde 60 a 30 s para una misma CV aplicada disminuía la EE global a un valor del 60%. Las condiciones de operación que permitieron obtener una concentración de tolueno en el gas de salida en torno a los 100 mg-C m^{-3} fueron de $65 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para la CV aplicada y 60 s de TRVV. Si se compara estas condiciones con los resultados experimentales obtenidos en el experimento anterior (experimento A), en el que se trabajó a 90 s de tiempo de residencia, la CV que permitió cumplir con esta misma concentración de salida de tolueno ($57.2 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) es similar a la CV observada de este ensayo. Por último, cabe indicar que los resultados experimentales de la eliminación conjunta de acetato de etilo y tolueno (BF3) muestran de nuevo la mayor dificultad de degradación del tolueno frente al acetato de etilo, pues el compuesto oxigenado fue eliminado con una EE global superior al 99%, mientras que la degradación de tolueno presentó una eficacia que fue disminuyendo progresivamente desde el 83% hasta el 51% a medida que se aumentaba la CV y/o se reducía el TRVV. En este caso, la concentración total de salida se mantuvo por debajo de 100 mg-C m^{-3} para una CV de hasta $65 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y un TRVV superior o igual a 30 s.

Tabla 5.6.- Condiciones de operación y eficacias de funcionamiento obtenidas para las distintas fases del experimento B. Valores promedio y su desviación estándar.

	B0	B1	B2	B3
<i>Acetato de etilo monocomponente (BF1)</i>				
Días de funcionamiento	0–28	28–47	47–68	68–90
TRVV, s	86.3 ± 1.6	60.4 ± 0.4	30.9 ± 0.2	22.5 ± 0.1
C _e , mg m ⁻³	1472 ± 73	1125 ± 37	568 ± 18	398 ± 30
C _s , mg m ⁻³	<5	<5	<5	10 ± 18
C _s , mg-C m ⁻³	<5	<5	<5	5 ± 10
CV, g m ⁻³ h ⁻¹	61.5 ± 3.5	67.1 ± 2.2	66.1 ± 2.2	63.6 ± 3.0
CE, g m ⁻³ h ⁻¹	61.4 ± 3.5	67.1 ± 2.2	66.1 ± 2.2	62.1 ± 3.9
EE global, %	>99	>99	>99	97.6 ± 4.4
<i>Tolueno monocomponente (BF2)</i>				
Días de funcionamiento	0–21	21–41	41–68	
TRVV, s	84.4 ± 0.8	60.1 ± 0.5	30.8 ± 0.4	
C _e , mg m ⁻³	1513 ± 100	1124 ± 75	547 ± 29	
C _s , mg m ⁻³	199 ± 28	114 ± 17	197 ± 29	
C _s , mg-C m ⁻³	182 ± 27	104 ± 16	180 ± 27	
CV, g m ⁻³ h ⁻¹	64.6 ± 4.5	67.3 ± 4.3	63.9 ± 3.0	
CE, g m ⁻³ h ⁻¹	56.0 ± 4.3	60.5 ± 3.9	40.9 ± 5.5	
EE global, %	86.8 ± 1.9	89.9 ± 1.4	64.0 ± 6.4	
<i>Mezcla binaria (1:1 %peso) (BF3)</i>				
Días de funcionamiento	0–23	23–45	45–71	
TRVV, s	85.1 ± 3.3	57.4 ± 0.3	30.9 ± 0.2	
C _e total, mg m ⁻³	1666 ± 74	1112 ± 31	545 ± 40	
C _s total, mg m ⁻³	134 ± 20	83 ± 11	48 ± 11	
C _s total, mg-C m ⁻³	122 ± 19	76 ± 15	44 ± 10	
CV total, g m ⁻³ h ⁻¹	70.5 ± 4.0	69.7 ± 1.9	63.6 ± 4.4	
CE total, g m ⁻³ h ⁻¹	64.8 ± 3.2	64.5 ± 1.7	58.0 ± 4.3	
EE global, %				
Acetato de etilo	>99	>99	>99	
Tolueno	83.6 ± 2.4	84.9 ± 1.8	83.2 ± 3.7	

Tabla 5.6.- cont. Condiciones de operación y eficacias de funcionamiento obtenidas para las distintas fases del experimento B. Valores promedio y su desviación estándar.

B4	B5	B6	B7	B8	B9
<i>Acetato de etilo monocomponente (BF1)</i>					
90–124	123–145	145–165	165–187	187–208	208–221
59.0 ± 0.5	30.5 ± 0.3	57.8 ± 0.1	30.4 ± 0.4	22.0 ± 0.1	58.7 ± 0.1
2004 ± 116	1140 ± 66	3299 ± 73.0	1837 ± 45	1298 ± 71	1014 ± 95
6 ± 2	6 ± 4	29 ± 24	154 ± 114	58 ± 26	<5
3 ± 1	3 ± 2	15 ± 13	84 ± 62	31 ± 14	<5
122.4 ± 6.9	134.6 ± 7.7	205.8 ± 4.7	218.1 ± 5.5	212.2 ± 18.0	64.2 ± 2.0
122.0 ± 6.9	134.0 ± 7.5	204.0 ± 4.7	199.9 ± 15.4	202.8 ± 14.2	64.2 ± 2.0
99.7 ± 0.1	99.5 ± 0.3	99.1 ± 0.7	91.7 ± 2.1	95.6 ± 2.1	>99
<i>Tolueno monocomponente (BF2)</i>					
68–95	95–120	120–142			142–161
57.0 ± 0.4	30.4 ± 0.1	57.1 ± 0.2			59.3 ± 0.1
1841 ± 122	931 ± 56	2813 ± 159			1092 ± 83
447 ± 71	376 ± 87	824 ± 102			93 ± 41
407 ± 65	343 ± 79	751 ± 93			91 ± 37
116.2 ± 7.8	110.2 ± 6.3	177.5 ± 10.0			66.4 ± 5.1
88.0 ± 5.9	65.7 ± 12.1	125.5 ± 8.7			60.3 ± 3.8
75.7 ± 3.0	59.6 ± 9.8	70.7 ± 3.1			91.0 ± 3.2
<i>Mezcla binaria (1:1 %peso) (BF3)</i>					
71–99	99–125	125–147			147–157
55.0 ± 0.3	30.5 ± 0.1	54.6 ± 0.3			57.6 ± 0.1
1993 ± 86	1162 ± 40	3238 ± 103			1084 ± 30
256 ± 66	249 ± 56	815 ± 110			80 ± 3
234 ± 60	227 ± 51	740 ± 99			73 ± 2
130.4 ± 5.9	137.1 ± 4.5	213.7 ± 7.1			67.8 ± 1.9
113.6 ± 6.3	107.7 ± 4.4	159.9 ± 6.7			62.7 ± 1.9
>99	>99	99.6 ± 0.2			>99
74.3 ± 6.7	55.8 ± 7.5	51.0 ± 5.6			83.8 ± 4.6

A continuación, se presentan en forma gráfica los datos de seguimiento de la operación en los tres biofiltros. En la Figura 5.8 se muestran las concentraciones de acetato de etilo en el gas de entrada al biofiltro (mg m^{-3}) y en el gas de salida del mismo (mg m^{-3}), la EE global (%) referida a todo el biofiltro, la concentración de acetato de etilo en el gas de salida del primer puerto de análisis de gases correspondiente al primer cuarto del lecho de relleno (mg m^{-3}) y la EE en el primer cuarto del lecho (%) para el BF1.

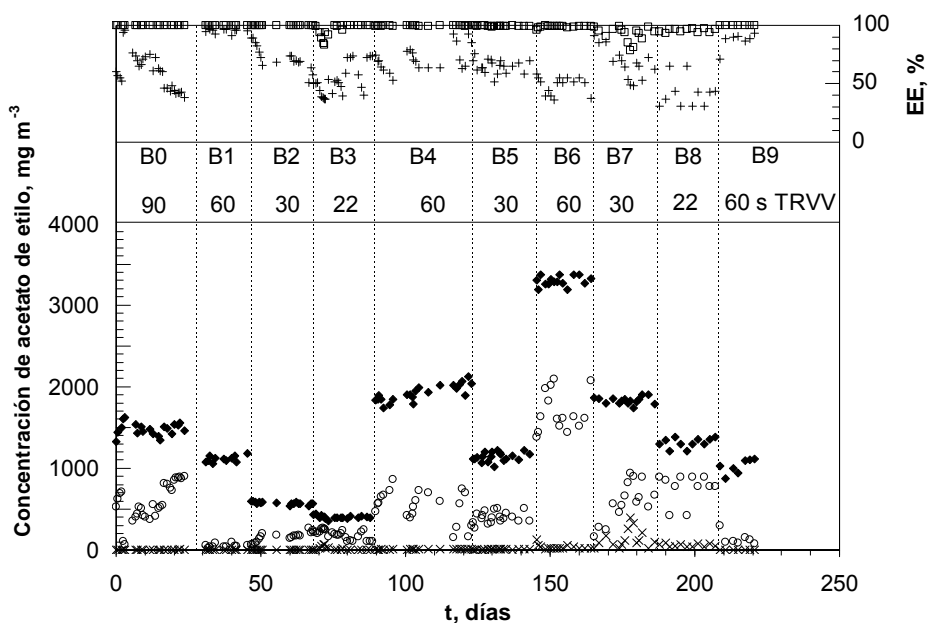


Figura 5.8.- Variación temporal de: ◆ concentración de acetato de etilo en el gas de entrada, × concentración de acetato de etilo en el gas de salida, □ eficacia de eliminación global, ○ concentración de acetato de etilo en el primer cuarto del lecho y + eficacia en el primer cuarto del lecho para el BF1 durante el experimento B.

En esta figura se puede observar como se obtuvieron EE globales superiores al 99% desde los primeros días de operación. La eficacia se mantuvo por encima del 99%, para casi todo el periodo experimental aunque se observó una ligera disminución, hasta el 90%, cuando se aplicaron TRVV inferiores o iguales a 30 s para la CV más elevada (fases B7 y B8). Los resultados de eficacia correspondientes al primer cuarto del lecho del biofiltro muestran como el acetato de etilo fue eliminado principalmente en la parte superior del lecho, alcanzándose eficacias comprendidas entre el 40% y el 90%

dependiendo de las condiciones de operación. La progresiva disminución de la EE en el primer cuarto del lecho durante las fases B1 a B3, B4 a B5 y B6 a B8 se puede relacionar con la progresiva disminución del TRVV para cada una de las tres CV aplicadas.

En la Figura 5.9 se muestra la variación a lo largo del experimento de: a) pérdida de presión, b) pH del lixiviado y c) contenido en humedad del lecho a una altura relativa de 0.2 y 0.8 en el BF1. La pérdida de presión en el biofiltro varió entre 40 y 120 mm c.a., sufriendo un aumento significativo a partir de la fase B5 que se puede atribuir, entre otros factores, a la progresiva acumulación de biomasa a lo largo del experimento. En cuanto al lixiviado, se recogieron volúmenes de alrededor de 65 ml día⁻¹ desde el inicio de la operación hasta que se aplicó un TRVV de 30 s por primera vez; a partir de este momento el volumen recogido fue prácticamente nulo. El pH del lixiviado se mantuvo en un valor promedio de 5.7 ± 0.3 , no observándose una tendencia decreciente como en el experimento A, indicando que la nueva composición de la disolución de nutrientes empleada en este experimento permite una mejor neutralización del carácter ácido de la turba, aunque todavía sería conveniente aumentar más su capacidad de amortiguación. Respecto al contenido en humedad del lecho, Figura 5.9 c), se observa claramente la mayor sequedad alcanzada en la parte superior del lecho, zona de alimentación del aire contaminado, frente a la obtenida en la parte inferior. En cualquier caso, a partir de la fase B3, cuando el TRVV se redujo por primera vez a 22 s, se produjo un descenso del contenido en humedad en todo el biofiltro, manteniéndose en valores alrededor del 60% – 70% para la parte superior y del 70% para la parte inferior. Los valores mínimos de la EE global se alcanzaron los días 72 y 178 con el 80% y el 75%, respectivamente (Figura 5.8). Esta caída de la eficacia se puede relacionar con los valores mínimos del contenido en humedad del lecho registrados en la parte superior del biofiltro con el 40% y el 20%, los días 72 y 178, respectivamente. Auria y col. (1998) observaron en el tratamiento de etanol en un biofiltro de turba que el secado del material de relleno hasta valores del contenido en humedad del 30% ocasionaba un empeoramiento de hasta el 87% de la capacidad de eliminación en comparación con la obtenida para contenidos en humedad comprendidos entre 49 y 70%. Estos autores indicaron que el secado del relleno promueve la formación de caminos preferenciales y de cortocircuitos. De hecho en el experimento aquí presentado, la recuperación del contenido en humedad del lecho hasta valores superiores al 60% conllevó una mejora de la eficacia de eliminación del acetato de etilo. Se puede destacar que la operación a

menores TRVV es más exigente en cuanto a la necesidad de controlar la humedad en el lecho de relleno a fin de asegurar un buen funcionamiento del proceso.

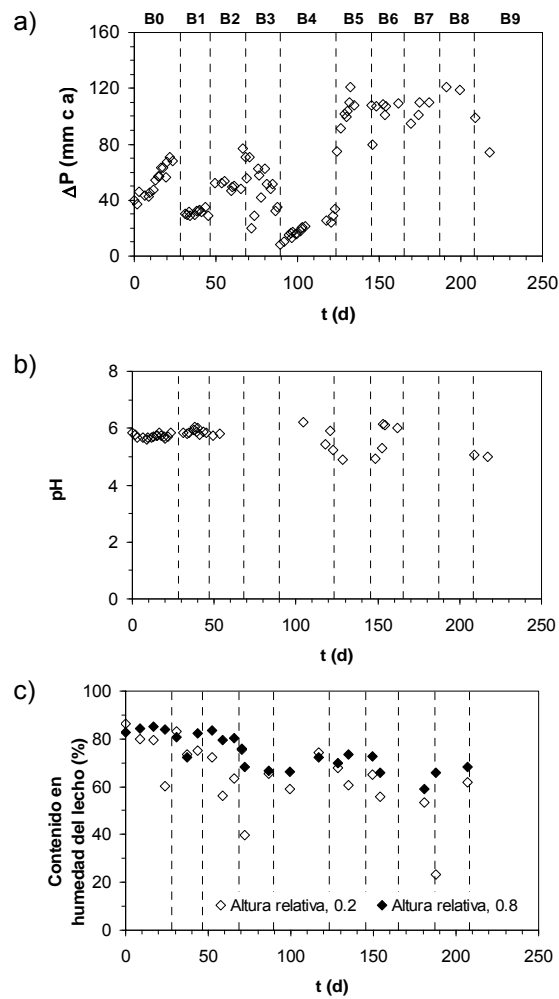


Figura 5.9.- Variación temporal de: a) pérdida de presión, b) pH del lixiviado y c) contenido en humedad del lecho en el BF1 durante el experimento B.

En la Figura 5.10 se presentan las concentraciones de tolueno en el gas de entrada al biofiltro (mg m^{-3}) y en el gas de salida del mismo (mg m^{-3}), la EE global (%) referida a todo el biofiltro, la concentración de tolueno en el gas de salida del primer

puerto de análisis de gases correspondiente al primer cuarto del lecho de relleno (mg m^{-3}) y la EE en el primer cuarto del lecho (%) para el BF2.

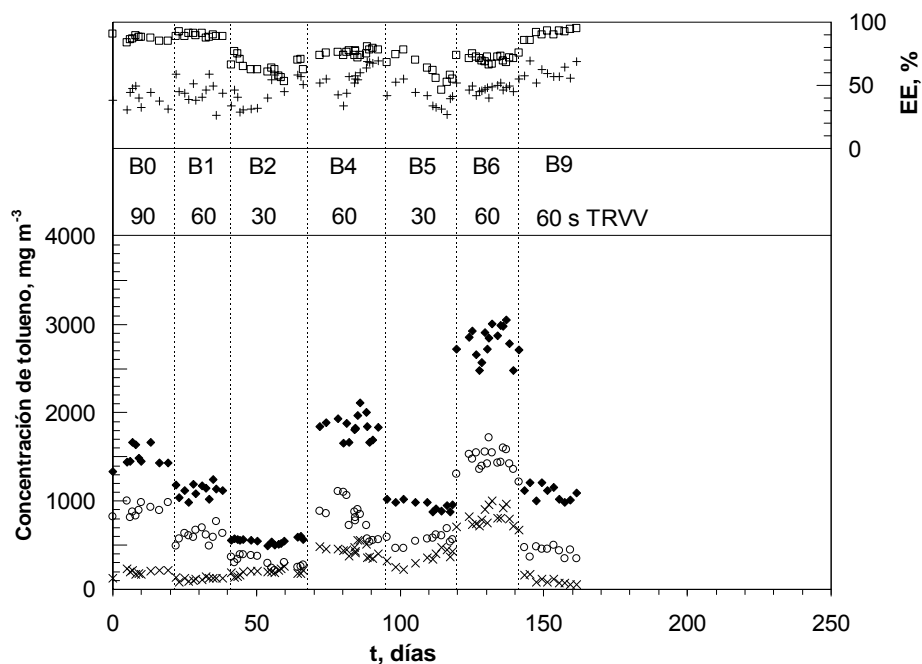


Figura 5.10.- Variación temporal de: ◆ concentración de tolueno en el gas de entrada, × concentración de tolueno en el gas de salida, □ eficacia de eliminación global, ○ concentración de tolueno en el primer cuarto del lecho y + eficacia en el primer cuarto del lecho para el BF2 durante el experimento B.

En este caso, se obtuvo una EE global del 90% con una CV aplicada de $65 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ operando a TRVV de 90 y 60 s (en las fases B0 y B1, respectivamente). Para menores tiempos de contacto y/o mayores cargas de entrada, la EE global se redujo, especialmente al disminuir el TRVV a 30 s (en las fases B2 y B5) con valores de eficacia del 53% y del 43%, respectivamente. La EE registrada en el primer cuarto del lecho de relleno varió entre el 30% y el 70%, con valores mínimos para 30 s de TRVV, indicando la mayor penetración de tolueno en el lecho en comparación con el acetato de etilo.

La variación a lo largo del experimento de: a) pérdida de presión, b) pH del lixiviado y c) contenido en humedad del lecho a una altura relativa de 0.2 y 0.8 se presentan en la Figura 5.11 para el BF2.

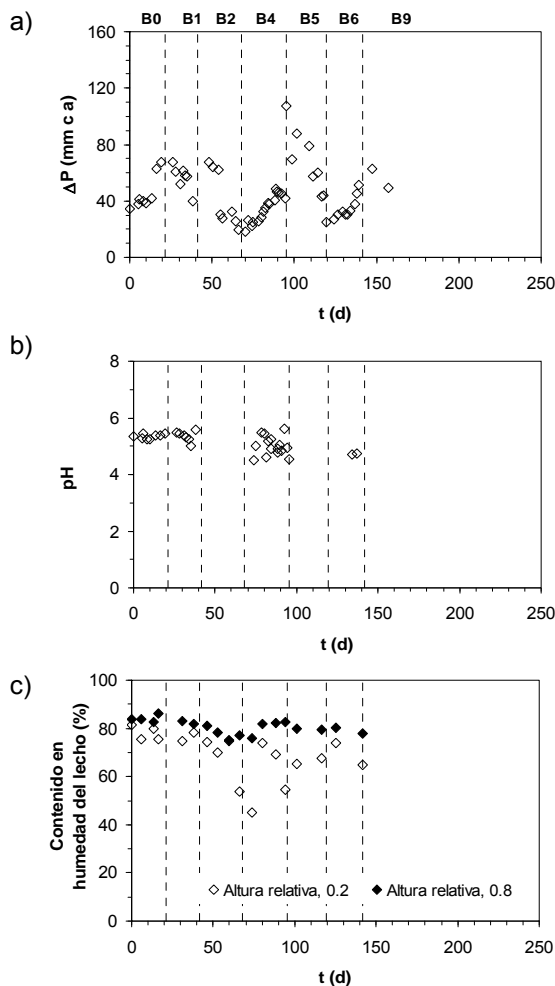


Figura 5.11.- Variación temporal de: a) pérdida de presión, b) pH del lixiviado y c) contenido en humedad del lecho en el BF2 durante el experimento B.

La pérdida de presión en el sistema varió entre 20 y 80 mm c.a. con algún valor puntual en la fase B5 que alcanzó 100 mm c.a. El volumen de lixiviado en el BF2 siguió la misma tendencia que la observada en el BF1, con un valor promedio de 80 ml día^{-1} antes de la aplicación por primera vez del TRVV de 30 s. El pH del lixiviado recogido se mantuvo en un valor promedio de 5.2 ± 0.3 , valor del mismo orden que el registrado durante la operación del BF1. En cuanto al contenido en humedad en el lecho, también se estableció un perfil de humedad entre la parte superior, más próxima a la alimentación de aire, y la parte inferior, aunque como este biofiltro no trabajó con TRVV

tan bajos como 22 s, la disminución observada en la parte superior del lecho conforme se redujo el TRVV (a partir de la fase B2) no fue tan pronunciada como en el caso del tratamiento de acetato de etilo puro.

Por último, las Figuras 5.12 y 5.13 recogen los datos experimentales correspondientes al BF3 que trataba la mezcla equimásica de acetato de etilo y tolueno.

En la Figura 5.12 (a) y (b) se presentan las concentraciones de contaminante en el gas de entrada al biofiltro (mg m^{-3}) y en el gas de salida del mismo (mg m^{-3}), la EE global (%) referida a todo el biofiltro, la concentración de contaminante en el gas de salida del primer puerto de análisis de gases correspondiente al primer cuarto del lecho de relleno (mg m^{-3}) y la EE en el primer cuarto del lecho (%) para el acetato de etilo y el tolueno, respectivamente. Se observa como el acetato de etilo presentó EE globales superiores al 99% para las distintas fases del experimento. Por otra parte, la EE global en la degradación de tolueno sufrió a partir de la fase B4 una disminución progresiva desde el 90% hasta un valor mínimo del 40% alcanzado en la fase B6, indicando la mayor dificultad de degradación de tolueno a medida que se hacen más severas las condiciones de operación. Los valores de EE superiores al 90% en el primer cuarto del lecho para la degradación de acetato de etilo, excepto en las fases B0, B1 y B5, indican que este compuesto se degrada principalmente en la parte superior del biofiltro. Los valores mínimos de eficacia en el primer cuarto obtenidos los días 27 y 117 con el 51% y el 56%, respectivamente, se pueden relacionar con los valores mínimos del contenido en humedad registrados en la parte superior del biofiltro. Para el tolueno, la EE en el primer cuarto se mantuvo en todas las fases del experimento por debajo del 40%. A la vista de estos resultados, la presencia de acetato de etilo, tal y como se observó en el experimento A, afecta de forma negativa a la degradación de tolueno, obteniéndose una mayor penetración del mismo en el biofiltro en comparación con su degradación en ausencia de acetato de etilo. Por ejemplo, con una concentración de acetato de etilo en el gas de entrada de 0.5 g m^{-3} la EE en el primer cuarto se redujo del 42% al 30% y para una concentración de acetato de etilo de 1.8 g m^{-3} la EE en el primer cuarto pasó del 57% al 32%.

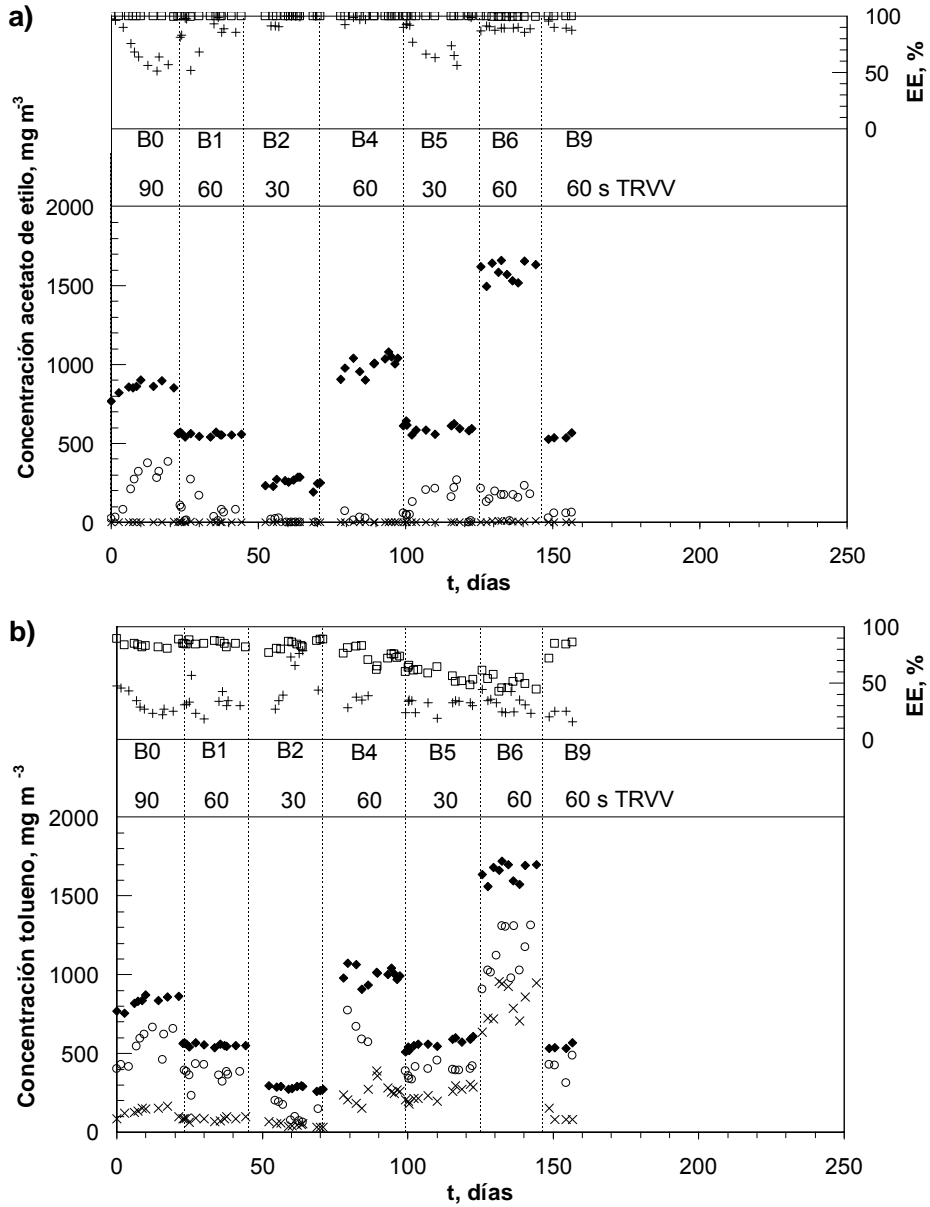


Figura 5.12.- Variación temporal de: ◆ concentración de contaminante en el gas de entrada, × concentración de contaminante en el gas de salida, □ eficacia de eliminación global, ○ concentración de contaminante en el primer cuarto del lecho y + eficacia en el primer cuarto del lecho para el BF3 durante el experimento B.

En la Figura 5.13 se muestra la variación a lo largo del experimento de: a) pérdida de presión, b) pH del lixiviado y c) contenido en humedad del lecho a una altura relativa de 0.2 y 0.8 en el BF3 se presentan.

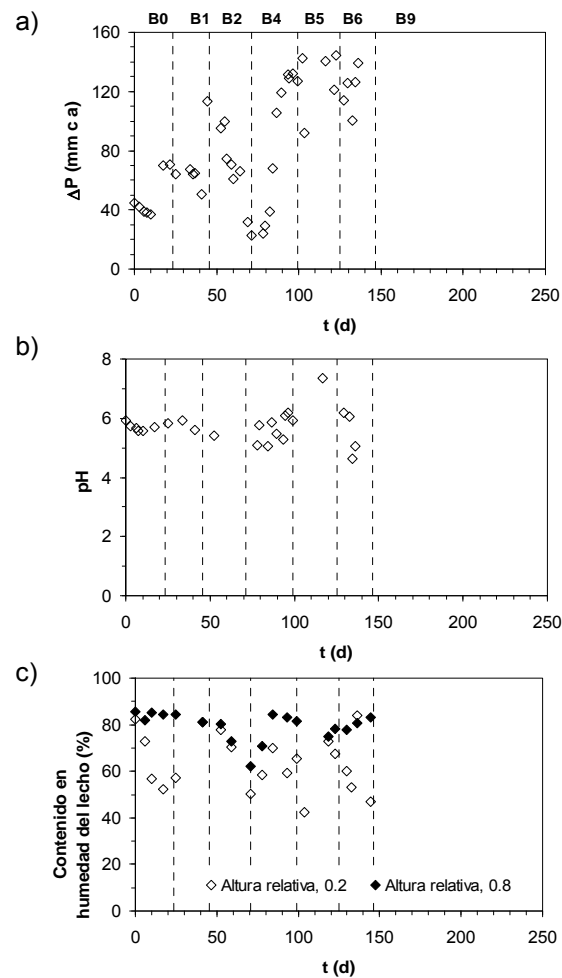


Figura 5.13.- Variación temporal de: a) pérdida de presión, b) pH del lixiviado y c) contenido en humedad del lecho en el BF3 durante el experimento B.

La pérdida de presión en el BF3 presenta una tendencia similar a las registradas en los otros dos biofiltros, aumentando progresivamente su valor desde 40 mm c.a. hasta 140 mm c.a. En este caso se recogió una mayor cantidad de lixiviado que en los dos casos anteriores, siendo el valor promedio de 44 ml día^{-1} y su pH se mantuvo en un valor promedio de 5.4 ± 0.8 . En cuanto al contenido en humedad del lecho,

también se observa en el BF3 un menor contenido en humedad en la parte próxima a la alimentación que en la parte final del biofiltro y con una mayor variabilidad. En este caso, el control de la humedad no fue tan eficaz y la parte superior alcanzó con cierta frecuencia contenidos en humedad por debajo del 60%.

Para finalizar este experimento, en la última fase (B9) se seleccionaron condiciones experimentales moderadas como las utilizadas en la fase B1. De hecho, los tres biofiltros alcanzaron rápidamente EE globales similares a las obtenidas en la fase B1 y las concentraciones de contaminante en el gas de salida fueron inferiores a 100 mg-C m^{-3} . En estas condiciones moderadas el control del contenido en humedad del lecho es más sencillo y, además, se evitan problemas derivados de la posible acumulación de biomasa en el relleno. Los biofiltros se mantuvieron en estas condiciones durante 2 meses en el caso del BF1 y 6 meses en los biofiltros BF2 y BF3 antes de comenzar los experimentos en condiciones de alimentación intermitente de contaminante que se presentan en el capítulo 6 de esta memoria.

En los próximos cuatro apartados se recogen los resultados correspondientes a los experimentos A y B a fin de discutir de forma conjunta:

- La influencia de la carga volumétrica de entrada de contaminante y del tiempo de residencia en la capacidad de eliminación.
- La distribución de la degradación de los contaminantes a lo largo del lecho de relleno.
- La producción de CO_2 en los biofiltros.
- El seguimiento de la población microbiana.

5.2.4 Influencia de la carga volumétrica de entrada de contaminante y del tiempo de residencia en la capacidad de eliminación

En este apartado se describe la influencia de la CV y del TRVV en la capacidad de eliminación que es el parámetro que permite evaluar el rendimiento de los biofiltros. Los datos aquí presentados provienen de los valores promedios obtenidos para cada una de las fases de los experimentos A y B.

La Figura 5.14 muestra la variación de la CE en función de la CV aplicada, calculadas ambas para el volumen total del lecho de los biofiltros que trataban un único contaminante a) acetato de etilo (BF1) y b) tolueno (BF2), para los distintos TRVV empleados durante los experimentos A y B. Los resultados siguen la tendencia general de variación de la capacidad de eliminación frente a la carga másica volumétrica aplicada (Figura 2.4).

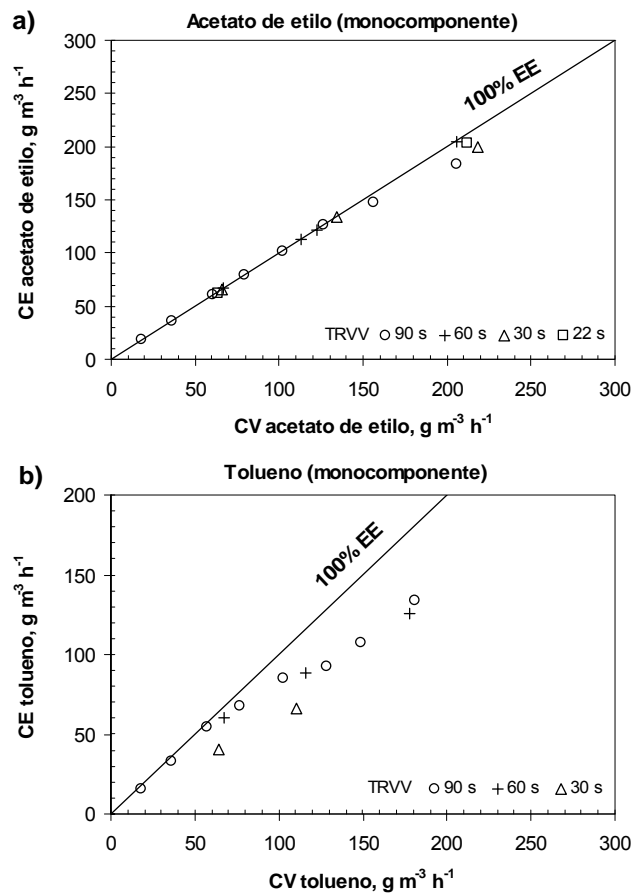


Figura 5.14.- Capacidad de eliminación (CE) en función de la carga volumétrica aplicada (CV) referidas al volumen total del lecho obtenidas durante los experimentos A y B. a) Acetato de etilo monocomponente (BF1), b) tolueno monocomponente (BF2).

Las mayores CE obtenidas para el acetato de etilo en comparación con las obtenidas para el tolueno, se pueden atribuir a su mayor biodegradabilidad y solubilidad, tal y como se había indicado en los apartados anteriores en los que se ha analizado el

funcionamiento de los biofiltros. De la Figura 5.14 a), se deduce que es posible tratar eficazmente una corriente de aire contaminado con acetato de etilo a CV de hasta $218 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y TRVV superiores a 22 s, sin que se alcance la CV_{CRIT} , que tal como recoge la bibliografía para biofiltros con distintos materiales de relleno es muy superior (Tabla 5.7). En cuanto a la eliminación de tolueno (BF2), la CV_{CRIT} observada es de unos $100 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, siempre y cuando el TRVV sea superior a 60 s. En este caso la disminución del TRVV hasta 30 s tuvo una marcada influencia en la capacidad de eliminación, y con CV tan bajas como $63.6 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ sólo fue posible obtener una CE de $41 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (EE = 64%), mientras que al aumentar la CV a $110.2 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ la CE fue de $65.7 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (EE = 60%). Los datos bibliográficos para la CV_{CRIT} del tolueno se detallan en la Tabla 5.8. Se puede destacar que el valor conseguido en este estudio, $100 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, es ligeramente inferior al obtenido por Jorio y col. (1998) con un biofiltro de turba operando a un TRVV de 78 s, y superior al observado por Delhoménie y col. (2002a) en condiciones similares a las de este trabajo. En cuanto a los valores alcanzados trabajando a 30 s de TRVV, los resultados de EE y CE_{MAX} aquí obtenidos están dentro del intervalo de variación recogido en la bibliografía para TRVV similares.

Tabla 5.7.- Eliminación de acetato de etilo en biofiltros a escala de laboratorio.

Material de relleno	TRVV, s	C_e , g m^{-3}	EE, %	CE_{MAX} , $\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$	CV_{CRIT}^* , $\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$	Autores
Partículas de carbón	60	16.3	81	800	490	Lu y col., 2001
Lava, compost y suelo	30	4.5	74	400	300	Liu y col., 2002
PVA, turba, KNO_3 y carbón activo	28	1.45	82	153		Chan y Su, 2008

*Evaluada de los resultados experimentales.

Tabla 5.8.- Eliminación de tolueno en biofiltros a escala de laboratorio.

Material de relleno	TRVV, s	C_e , g m^{-3}	EE, %	CE_{MAX} , $\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$	CV_{CRIT}^* , $\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$	Autores
Turba	78	5	72	165	125	Jorio y col., 1998
Compost y aglomerante orgánico	65	2.6	38	55	65	Delhoménie y col., 2002a
Compost	65	3.9	83	180		Delhoménie y col., 2002b
Turba	53	2.8	37	70		Bibeau y col., 1997
Turba	51	1.42	70	70		Kiared y col., 1996
Compost, lava y suelo	30	0.5	83	50	50	Liu y col., 2002
Compost y conchas de moluscos	27	0.7	89	85	70	Vergara-Fernández y col., 2007
Material cerámico	27	0.86	65	75	66	Sakuma y col., 2006
Perlita	27	0.86	43	49		Sakuma y col., 2006
Compost y material cerámico	25	1.8	45	128	50	Rene y col., 2005
Material cerámico	13.5	0.44	69	81	29	Sakuma y col., 2006

*Evaluada de los resultados experimentales.

Durante el seguimiento experimental del funcionamiento de los biofiltros se analizaron, junto con las concentraciones de contaminante en el gas de entrada y de salida, las concentraciones de contaminante en las 4 secciones de cada biofiltro. Utilizando los valores promedio para cada una de las fases es posible determinar la CV y la CE en el primer cuarto, en la primera mitad y en los primeros tres cuartos del biofiltro según:

$$CV \left[\frac{g}{m^3 \cdot h} \right] = \frac{Q \cdot (C_e)}{V_{R,p}} \quad (5.1)$$

$$CE \left[\frac{g}{m^3 \cdot h} \right] = \frac{Q \cdot (C_p - C_e)}{V_{R,p}} \quad (5.2)$$

donde

$V_{R,p}$: volumen del lecho hasta el puerto $p = 2, 3, 4$ y s (m^{-3}).

C_p : concentración de contaminante en la fase gas en el puerto $p = 2, 3, 4$ y s ($g m^{-3}$).

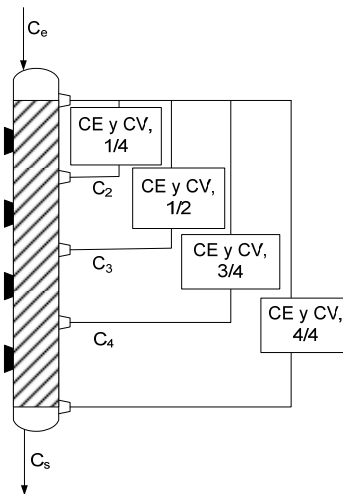


Figura 5.15.- Esquema empleado en el cálculo de la CV y de la CE acumulada para el primer cuarto, la primera mitad, los primeros tres cuartos y el volumen total del biofiltro.

En la Figura 5.16 se presenta la variación de la CE en función de la CV aplicada incluyendo los datos referidos al primer cuarto ($1/4 V_R$), a la primera mitad ($1/2 V_R$) y a los primeros tres cuartos ($3/4 V_R$) del biofiltro junto con los del lecho completo ($4/4 V_R$) para el tratamiento de aire contaminado con un sólo contaminante, a) acetato

de etilo o b) tolueno. Para facilitar la comparación con los datos bibliográficos se indican en esta figura los datos de la CE_{MAX} recopilados de las Tablas 5.7 y 5.8.

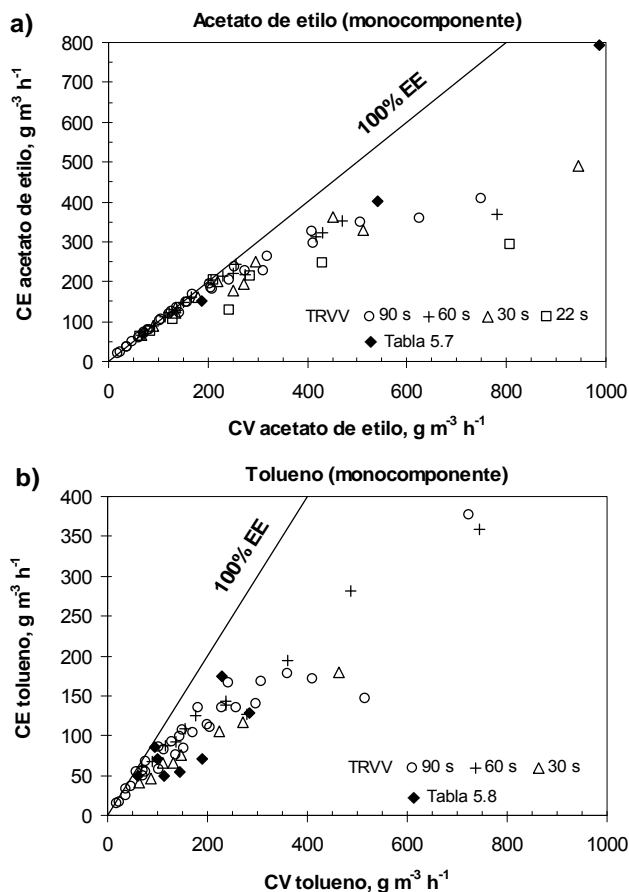


Figura 5.16.- Capacidad de eliminación (CE) en función de la carga volumétrica aplicada (CV) obtenidas durante los experimentos A y B. a) Acetato de etilo monocomponente (BF1), b) tolueno monocomponente (BF2). Datos correspondientes a volúmenes acumulados de lecho (1/4, 1/2, 3/4 y 4/4 V_R).

De la Figura 5.16 a) se puede obtener el valor de la CV_{CRIT} para la eliminación de acetato de etilo: $300\ g\ m^{-3}\ h^{-1}$. Este dato coincide con el determinado por Liu y col. (2002) en un biofiltro de lava, compost y suelo. La disminución del tiempo de residencia afectó adversamente a la CE alcanzada únicamente cuando el TRVV aplicado al biofiltro se disminuyó a 22 s. La CE_{MAX} obtenida fue de $490\ g\ m^{-3}\ h^{-1}$, para una CV de $945\ g\ m^{-3}\ h^{-1}$ referida al primer cuarto del biofiltro (EE = 52%). Este valor se encuentra dentro de

las tendencias marcadas por la bibliografía para la CE_{MAX} (Tabla 5.7). Únicamente en el trabajo presentado por Chan y Su (2008) en el que utilizaron un sistema con carbón activado, material de elevada capacidad de adsorción, se consiguió una CE_{MAX} más elevada.

En el caso del tolueno, la CE_{MAX} alcanzada fue de $360 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para una CV de $745 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ referida al primer cuarto del biofiltro ($EE = 48\%$), valor superior al recogido en la bibliografía (Tabla 5.8). La disminución del TRVV a 30 s provocó un marcado descenso en la CE. El dato anormalmente bajo obtenido a una CV de $515 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y 90 s de tiempo de residencia pertenece al primer cuarto del lecho durante la fase A7 en la que se produjo, como ya se ha indicado, un problema por la excesiva acumulación de biomasa, lo que causó una reducción significativa de la eficacia del proceso. Por último cabe destacar que los valores de la CE experimentales están dentro de la tendencia general que marcan los valores de la CE_{MAX} de la bibliografía.

Los resultados de la degradación de acetato de etilo y de tolueno como mezcla equimásica se presentan en la Figura 5.17. Ésta muestra la variación de la CE en función de la CV, calculadas ambas para el volumen total del lecho. La eliminación de acetato de etilo no se vio afectada por la presencia de tolueno, con una EE global superior al 99% para todas las CV de acetato de etilo aplicadas, tal y como se observó en la eliminación de acetato de etilo puro. La ausencia de influencia del tolueno en la degradación de acetato de etilo fue previamente observada por Liu y col. (2002) en la biofiltración de una mezcla de acetato de etilo y tolueno (10:1 % peso) mediante biofiltros rellenos de una mezcla de lava, compost y suelo operando a un TRVV de 90 s. Por el contrario, la presencia de acetato de etilo afectó de manera negativa a la degradación de tolueno a idéntica CV aplicada, cuando ésta fue superior a $40 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. En estas condiciones, la CE para el tolueno en la mezcla fue inferior a la obtenida para el tolueno eliminado como único contaminante. Por ejemplo, la CE del tolueno en mezcla se redujo en un 20% y en un 38% para CV aplicadas de 66 y de $109 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, respectivamente. Estas diferencias muestran que existe una inhibición de la biodegradación de tolueno a partir de concentraciones de acetato de etilo superiores a 1.0 g m^{-3} . Una disminución similar fue observada por otros investigadores para concentraciones de acetato de etilo en el gas comprendidas entre 0.5 y 2 g m^{-3} (Deshusses y col., 1999; Liu y col., 2002; Hwang y col., 2003). Otros compuestos, como el isopropanol, también pueden llegar a inhibir la degradación de tolueno, tal y como

recoge Liu y col. (2005) en el tratamiento de tolueno en un biofiltro relleno de compost, piedra volcánica y suelo operando a 90 s. Estos autores observaron una disminución en la eliminación de tolueno desde el 100% hasta el 70% al alimentar simultáneamente tolueno, acetato de etilo e isopropanol en concentraciones de 0.5, 2.5 y 1 g m^{-3} , respectivamente.

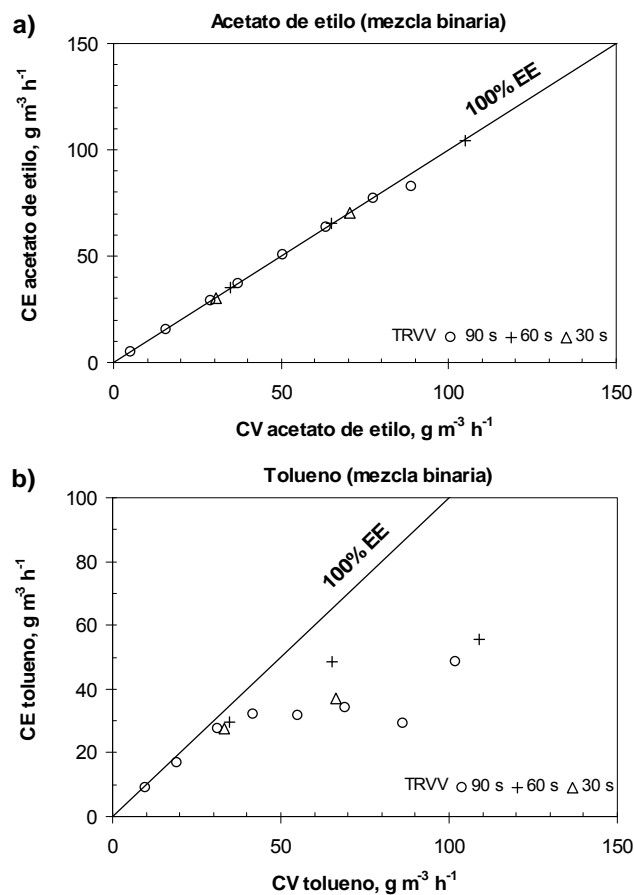


Figura 5.17.- Capacidad de eliminación (CE) en función de la carga volumétrica aplicada (CV) referidas al volumen total del lecho obtenidas durante los experimentos A y B en el BF3. a) Acetato de etilo en mezcla binaria, b) tolueno en mezcla binaria.

En la Figura 5.18 se presenta la variación de la CE en función de la CV aplicada incluyendo los datos referidos al primer cuarto ($1/4 V_R$), la primera mitad ($1/2 V_R$), los primeros tres cuartos ($3/4 V_R$) del biofiltro junto con los del lecho completo ($4/4 V_R$) para el tratamiento del aire contaminado con la mezcla equimásica. Para el acetato

de etilo no se observan diferencias con respecto a las tendencias registradas cuando se trataba como único contaminante, pues se alcanza la misma CV_{CRIT} , $300 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Para el tolueno, la CE_{MAX} se reduce hasta un valor de $155 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para una CV de tolueno de $472 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ ($EE = 33\%$). Comparando este dato con el correspondiente a la misma carga aplicada de tolueno cuando se trataba como único contaminante la CE se reduce a la mitad.

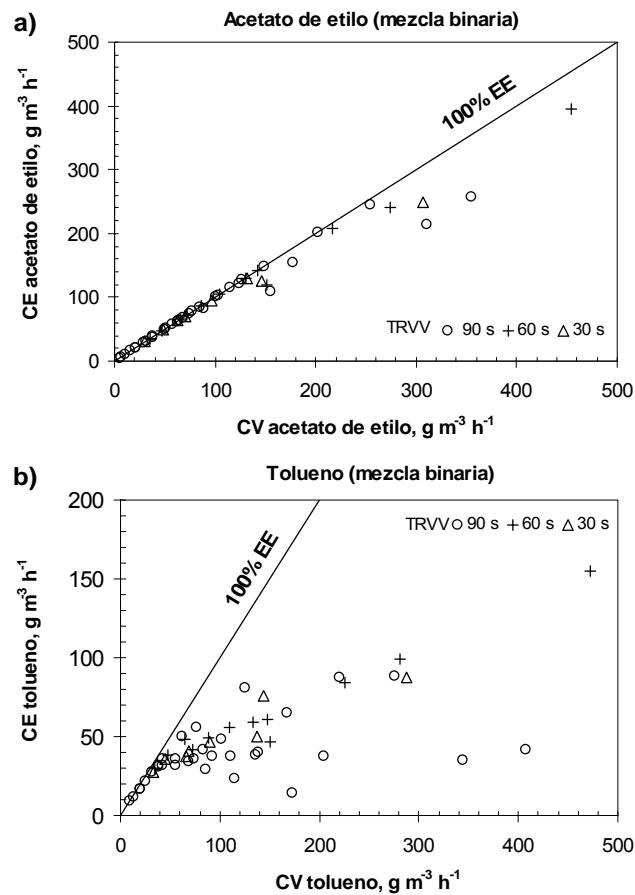


Figura 5.18.- Capacidad de eliminación (CE) en función de la carga volumétrica aplicada (CV) obtenidas durante los experimentos A y B en el BF3. a) Acetato de etilo en mezcla binaria, b) tolueno en mezcla binaria. Datos correspondientes a volúmenes acumulados del lecho ($1/4$, $1/2$, $3/4$ y $4/4 V_R$).

5.2.5 Distribución de la degradación de los contaminantes a lo largo del lecho de relleno

En este apartado se evalúa la contribución de cada una de las dos mitades de los tres biofiltros a la eliminación global obtenida para los experimentos A y B. La EE referida a cada mitad del volumen de lecho se ha calculado utilizando las concentraciones de contaminante en el gas de entrada, en el puerto de toma de muestras de gas situado en la mitad del biofiltro y en el gas de salida, según lo representado en la Figura 5.19. Los resultados obtenidos a partir de los valores promedio para cada una de las fases de los experimentos A y B se presentan en las Figuras 5.20, 5.21 y 5.22 para los biofiltros BF1, BF2 y BF3, respectivamente.

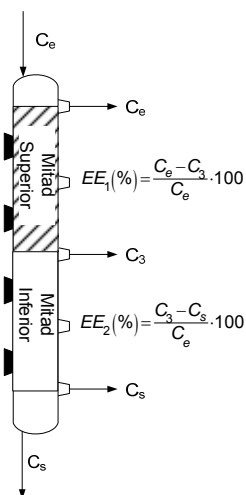


Figura 5.19.- Esquema empleado en el cálculo de la EE referida a cada una de las dos mitades de lecho de los biofiltros.

Los datos obtenidos para el BF1 (Figura 5.20) demuestran que la degradación de acetato de etilo no se distribuye uniformemente a lo largo del lecho de relleno, siendo la contribución de la mitad superior más importante que la de la mitad inferior para todos los experimentos. El acetato de etilo fue eliminado principalmente en la primera mitad del biofiltro con contribuciones a la EE superiores al 80% para CV de hasta $135 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ operando a TRVV de 90 y 60 s; y de hasta $65 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ trabajando a TRVV de 30 y 22 s. Esta elevada eficacia de eliminación en las secciones iniciales del lecho ya fue observada por Liu y col. (2005) que lograron una EE del 93% en los primeros dos tercios de un biofiltro relleno de una mezcla de lava, compost y suelo operando a un TRVV de

90 s y con una concentración de acetato de etilo en la entrada de 2.5 g m^{-3} . De forma general, al incrementar la CV aplicada para un TRVV fijado, aumentó la penetración de acetato de etilo a través del lecho, disminuyendo la contribución a la EE de la primera mitad y aumentando la contribución de la mitad inferior. En cuanto a la influencia del TRVV para una CV dada, únicamente la aplicación del máximo caudal de aire a tratar, TRVV de 22 s, causó una disminución de la contribución de la mitad superior y una mayor contribución a la EE global de la mitad inferior. Por ejemplo, para una CV de unos $200 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ la EE_1 descendió desde el 80.6% (TRVV de 30 s) hasta el 57.3% (TRVV de 22 s). Sin embargo, la EE_2 aumentó desde el 11% (TRVV 30 s) hasta el 38.2% (TRVV de 22 s).

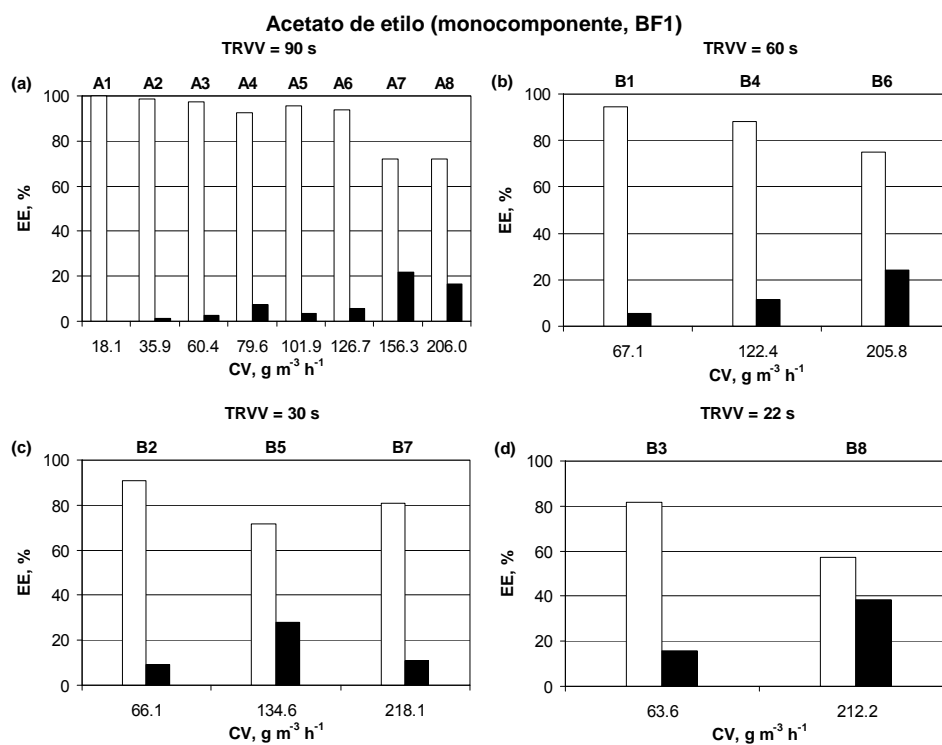


Figura 5.20.- Contribución a la EE global de: □ mitad superior del lecho (EE_1), ■ mitad inferior del lecho (EE_2), obtenidas en el BF1 en función de la CV para TRVV de (a) 90 s, (b) 60 s, (c) 30 s y (d) 22 s

En la Figura 5.21 se puede observar que, tal y como ocurría en la eliminación de acetato de etilo puro, la degradación de tolueno no se distribuye uniformemente a lo largo del lecho de relleno. Aunque este caso, al tratarse de un compuesto con mayor

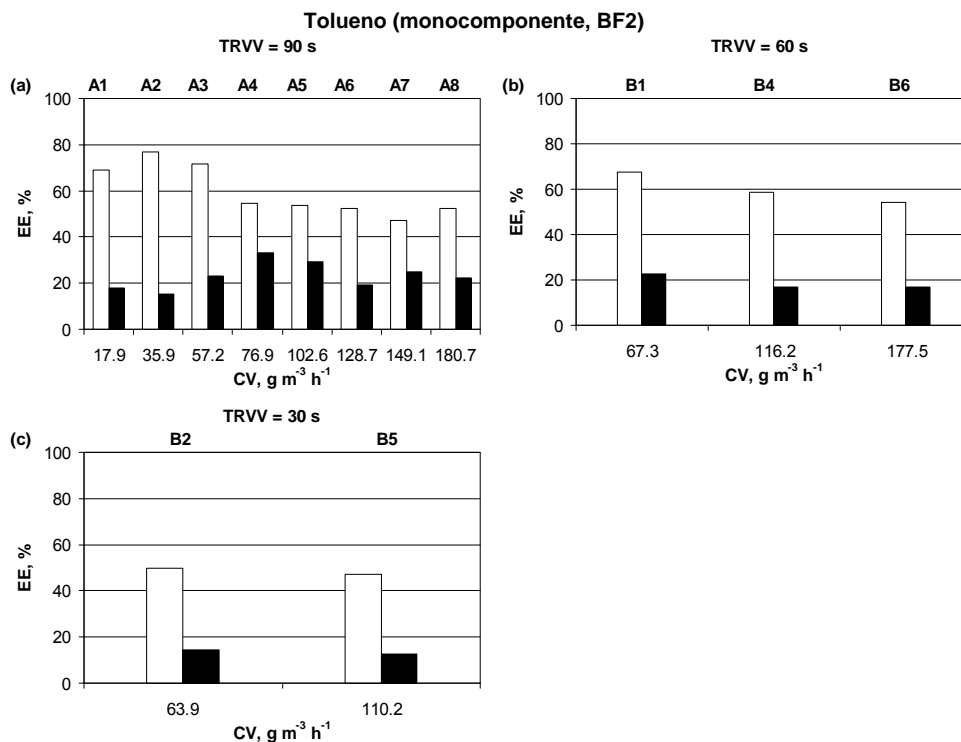


Figura 5.21.- Contribución a la EE global de: □ mitad superior del lecho (EE₁), ■ mitad inferior del lecho (EE₂), obtenidas en el BF2 en función de la CV para TRVV de (a) 90 s, (b) 60 s y (c) 30 s.

dificultad para su eliminación, se produjo una mayor penetración del contaminante a través del lecho existiendo una mayor contribución a la EE global de la mitad inferior en comparación con la observada en el tratamiento de aire contaminado con acetato de etilo. Las condiciones para que la contribución de la mitad superior presentara eficacias superiores al 60% fueron CV inferiores a 65 g m⁻³ h⁻¹ y TRVV superiores o iguales a 60 s. Rene y col. (2005) obtuvieron distribuciones de la eliminación similares, con una contribución a la EE global del 60% en el primer tercio del biofiltro y una contribución del 25% en el resto del mismo en la eliminación de tolueno en un biofiltro de compost y soporte cerámico con una CV de 74 g m⁻³ h⁻¹ y un TRVV de 25 s. De forma general, a medida que aumentó la CV aplicada para un TRVV fijado, la contribución a la EE global de la mitad superior disminuyó. A su vez, la contribución de la mitad inferior se mantuvo, en casi todos los casos, sobre un 20%, por lo que al disminuir la EE₁, la EE global del biofiltro disminuyó. La disminución del TRVV desde 90 a 30 s para una CV dada supuso,

generalmente, un descenso en la contribución a la EE global de ambas partes del biofiltro, siendo esta disminución más acusada para el TRVV de 30 s con un descenso en la capacidad de eliminación del sistema.

Este tipo de eliminación no uniforme a lo largo del lecho, observada en los dos biofiltros, es típica de los sistemas de biofiltración. En las primeras secciones del lecho el gas presenta una mayor concentración de contaminante, por lo que la fuerza impulsora entre el gas y el biofilm es mayor, favoreciendo la transferencia del contaminante al biofilm y aumentando la cantidad de fuente de carbono en el biofilm que sirve como sustrato de la biomasa en la reacción de degradación (Lu y col. 2001; Vergara-Fernández y col., 2007).

En cuanto a la interacción entre ambos contaminantes, los resultados se recogen en la Figura 5.22. Se puede destacar que la contribución de cada mitad del biofiltro a la EE global para el acetato de etilo en la mezcla binaria fue similar a la obtenida para el acetato de etilo como único contaminante en idénticas condiciones de operación, pues como ya se ha indicado, la degradación de acetato de etilo no se ve afectada por la presencia de tolueno. Por otra parte la contribución de la mitad superior del biofiltro a la EE de tolueno en la mezcla disminuyó a un mayor ritmo que en ausencia de acetato de etilo al incrementar la CV para un TRVV dado, sobre todo para CV superiores a $40 \text{ g acetato de etilo m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, cuando la inhibición competitiva del acetato de etilo comienza a tener una influencia importante en la eliminación de tolueno. Por ejemplo, para una CV de aproximadamente $65 \text{ g tolueno m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ la EE en la primera mitad del lecho disminuyó desde el 71.7, 67.3 y 49.8% para TRVV de 90, 60 y 30 s en el BF2, respectivamente, hasta el 39.7, 44.0 y 36.4% en el BF3. La inversión de las contribuciones a la EE global observada para las dos CV más altas (en las fases A7 y A8) para el TRVV de 90 s se pueden atribuir a un problema operacional de acumulación excesiva de biomasa en la fase A7, que como ya se ha comentado, afectó principalmente a la EE en el primer cuarto del lecho de relleno.

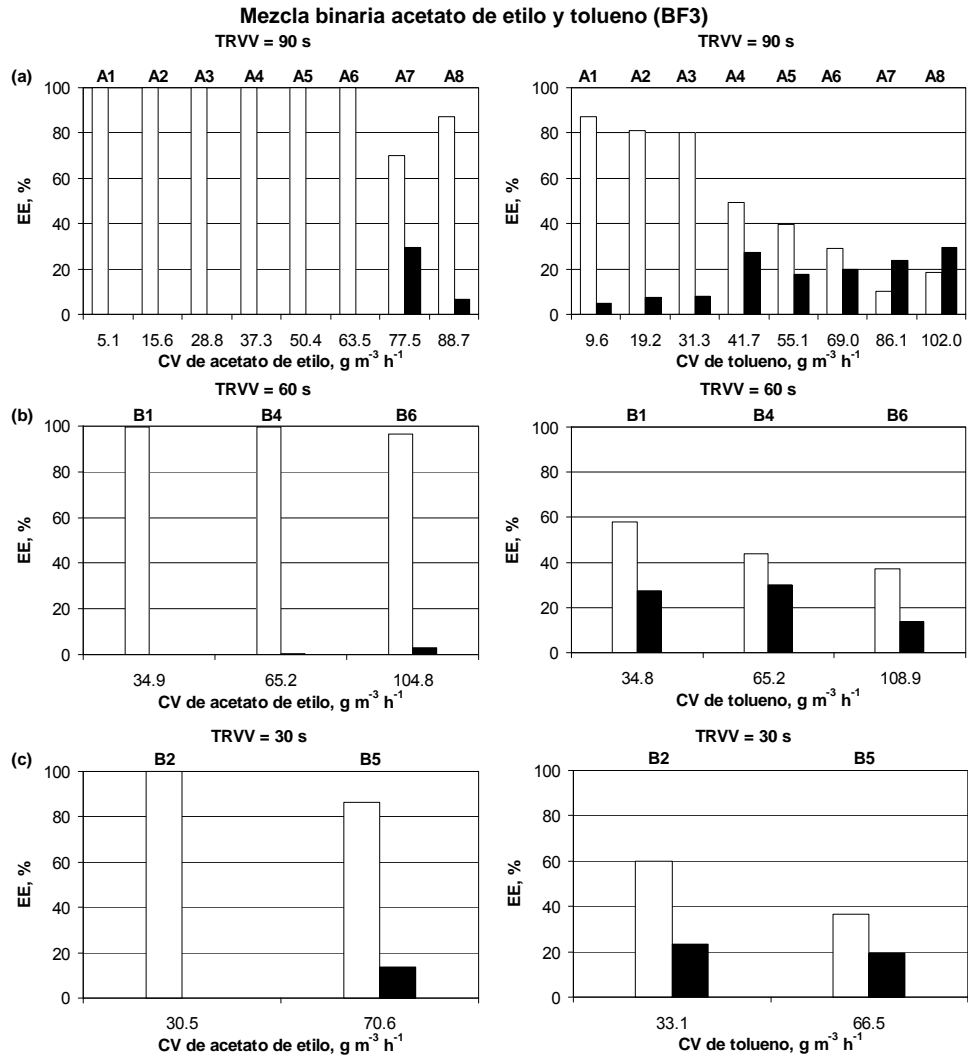


Figura 5.22.- Contribución a la EE global para cada contaminante de: □ mitad superior del lecho (EE₁), ■ mitad inferior del lecho (EE₂), obtenidas en el BF3 en función de la CV para TRVV de (a) 90 s, (b) 60 s y (c) 30 s.

5.2.6 Producción de CO₂ en los biofiltros

Los contaminantes existentes en el aire tratado mediante los biofiltros se degradan vía aerobia principalmente hasta CO₂ y H₂O por la acción de los microorganismos presentes en el biofilm. Además, los contaminantes se usan como fuente de carbono para el crecimiento de la biomasa. Así pues, el seguimiento de la concentración de CO₂ en la fase gas a lo largo del lecho de relleno puede ser utilizado como indicador para evaluar el funcionamiento de la operación (Jorio y col., 2002b).

La producción de CO₂ en los tres biofiltros se ha cuantificado a través de la producción de CO₂ volumétrica, PCO₂, que se determina mediante la ecuación (5.3). Aplicando esta ecuación a cada uno de los puertos de análisis de la fase gas, se pueden obtener las producciones de CO₂ para el volumen acumulado de lecho en el primer cuarto (1/4 V_R), en la primera mitad (1/2 V_R), en los primeros tres cuartos (3/4 V_R) y en el volumen total del biofiltro (4/4 V_R), tal y como se muestra en la Figura 5.23.

$$PCO_2 \left[\frac{g}{m^3 \cdot h} \right] = \frac{Q \cdot (C_{CO_2,p} - C_{CO_2,e})}{V_{R,p}} \quad (5.3)$$

donde

C_{CO₂,p}: concentración de CO₂ en la fase gas en el puerto p = 2, 3, 4 y s (g m⁻³).

C_{CO₂,e}: concentración de CO₂ en el aire de entrada al biofiltro (g m⁻³).

C_{CO₂,s}: concentración de CO₂ en el aire de salida del biofiltro (g m⁻³).

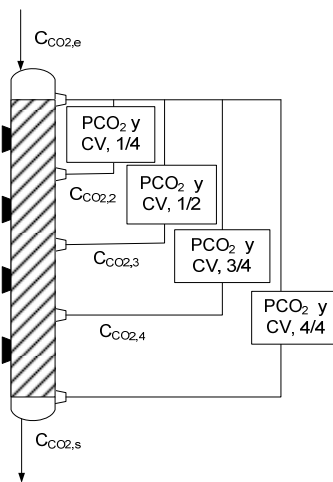


Figura 5.23.- Esquema empleado en el cálculo de la PCO_2 acumulada para el primer cuarto, la primera mitad, los primeros tres cuartos y el volumen total del lecho del biofiltro.

En la Figura 5.24 se presenta la producción de CO_2 obtenida para todas las fracciones acumuladas del lecho, en función de la capacidad de eliminación lograda en dicho volumen para los biofiltros que depuraban el aire contaminado con acetato de etilo (BF1) o tolueno (BF2) durante los experimentos A y B. De la representación se puede observar la proporcionalidad existente entre la producción de CO_2 y la capacidad de eliminación. Esta relación lineal ya ha sido destacada en los estudios realizados por Jorio y col. (2002b) y Delhoménie y col. (2002b) que llevaron a cabo experimentos de biofiltración de aire contaminado con estireno y tolueno, respectivamente. De este modo, la PCO_2 se puede utilizar como indicador de la intensidad de la actividad microbológica en el biofiltro. De la observación de la Figura 5.24 se puede destacar que los datos experimentales de PCO_2 para las distintas fracciones acumuladas de lecho ($1/4$, $1/2$ y $3/4 V_R$) se ajustan a la tendencia general observada para la PCO_2 acumulada a lo largo de todo el volumen del lecho, lo que indica que la actividad asociada al metabolismo microbiano es similar a través de todo el lecho de relleno.

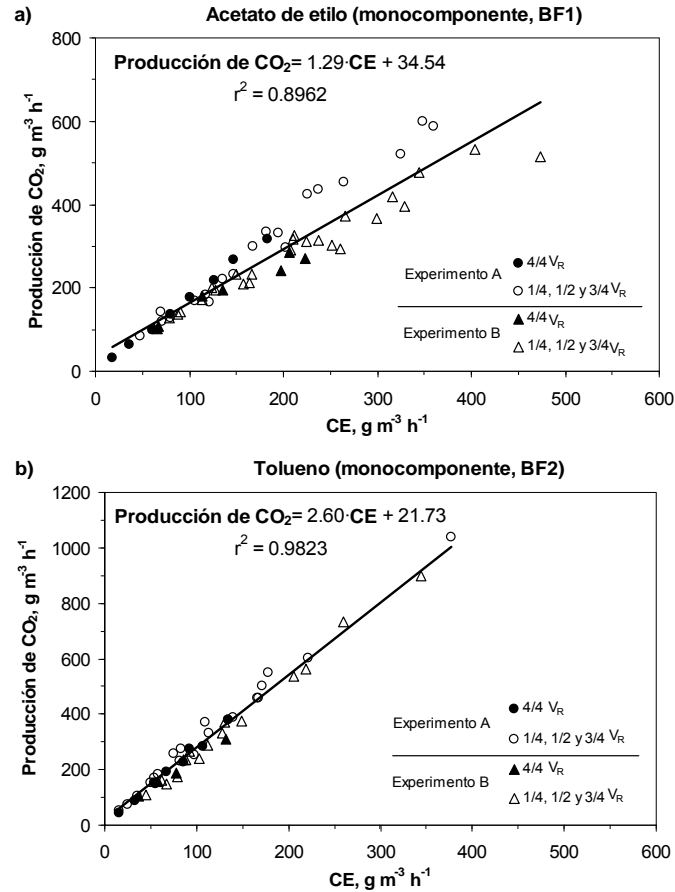


Figura 5.24.- Producción de CO_2 en función de la CE obtenidas en los biofiltros BF1 (a) y BF2 (b) durante los experimentos A y B. PCO_2 referida al volumen total del biofiltro (símbolos sólidos) y al primer cuarto, la primera mitad y los primeros tres cuartos del lecho (símbolos huecos).

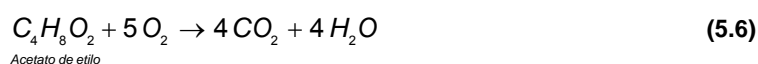
El ajuste de regresión lineal de todos los datos experimentales para cada uno de los contaminantes proporciona las siguientes ecuaciones:

$$\text{PCO}_2 \left(\text{g}_{\text{CO}_2} / \text{m}^3 \text{h} \right) = 1.29 \cdot \text{CE} \left(\text{g}_{\text{acetato de etilo}} / \text{m}^3 \text{h} \right) + 34.54 \quad r^2 = 0.8962 \quad (5.4)$$

$$\text{PCO}_2 \left(\text{g}_{\text{CO}_2} / \text{m}^3 \text{h} \right) = 2.60 \cdot \text{CE} \left(\text{g}_{\text{tolueno}} / \text{m}^3 \text{h} \right) + 21.73 \quad r^2 = 0.9823 \quad (5.5)$$

El valor observado de la relación PCO_2/CE para el tolueno, 2.60 gCO_2 producido/ $\text{g}_{\text{tolueno}}$, es similar a los valores obtenidos en estudios previos para este mismo compuesto: entre 2.3 y 2.8 gCO_2 producido/ $\text{g}_{\text{tolueno}}$ (Delhoménie y col., 2002a y 2002b).

Los valores máximos posibles de la relación entre gCO_2 producido/ g contaminante eliminado corresponderían a una situación en la que todo el sustrato introducido se oxidara totalmente a CO_2 y H_2O , admitiendo despreciable la utilización de sustrato para la síntesis de biomasa. Las reacciones de oxidación son:

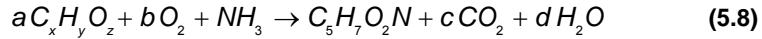


En la Tabla 5.9 se compara estos valores con los procedentes del ajuste lineal de los datos experimentales de PCO_2 y de CE en los biofiltros BF1 y BF2. Los valores experimentales son inferiores a los calculados admitiendo la oxidación completa de todo el sustrato, y por tanto el consumo de sustrato para la síntesis de biomasa no se puede considerar despreciable.

Tabla 5.9.- Diferencias entre la relación $\text{gCO}_2/\text{g}_{\text{contaminante}}$ experimental y la procedente de la oxidación total del contaminante.

	$\text{gCO}_2/\text{g}_{\text{contaminante}}$		Diferencia, %
	Experimental	Oxidación total	
<i>Acetato de etilo</i>	1.29	2.00	-55.0
<i>Tolueno</i>	2.60	3.34	-28.6

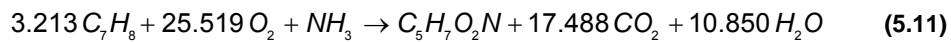
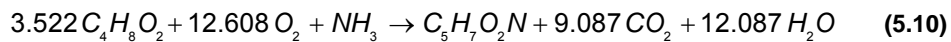
Las relaciones experimentales entre el CO_2 producido y el sustrato orgánico eliminado se pueden utilizar para ajustar la ecuación de estequiometría del crecimiento microbiano, y de ahí, se pueden obtener los coeficientes de rendimiento celular, Y , que representan la cantidad de biomasa producida por unidad de sustrato consumido por los microorganismos. El balance estequiométrico del crecimiento microbiano asumiendo una composición elemental típica de la biomasa, $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ (Tchobanoglous y col., 2003), es:



De la ecuación (5.8) se obtienen 3 ecuaciones del balance de materia, una para cada componente (C, H y O), y 4 incógnitas (los coeficientes estequiométricos a, b, c y d) que junto con el valor experimental de la relación molar entre el CO₂ producido y el sustrato consumido (ecuación 5.9), proporciona un sistema de 4 ecuaciones con 4 incógnitas.

$$\frac{c}{a} = \frac{\text{moles CO}_2 \text{ producidos}}{\text{moles sustrato consumido}} \quad (5.9)$$

Con el planteamiento aquí presentado se asume que la degradación de la turba con respecto a la degradación de los contaminantes y la formación de especies solubles del CO₂ (HCO₃⁻, H₂CO₃ y CO₃²⁻) son despreciables. La resolución del sistema de ecuaciones para cada uno de los dos contaminante modelo resulta en:



Una vez determinados los coeficientes estequiométricos correspondientes al crecimiento microbiano se calculan los coeficientes de rendimiento celular, Y, para ambos compuestos mediante las ecuaciones (5.12) y (5.13) donde 88, 92 y 113 son el peso molecular de acetato de etilo, tolueno y biomasa, respectivamente.

$$Y_{\text{Acetato de etilo}} = \frac{113}{3.522 \times 88} = 0.365 \frac{g_{\text{biomasa}} \text{ sintetizada}}{g_{\text{acetato de etilo}} \text{ consumido}} \quad (5.12)$$

$$Y_{\text{Tolueno}} = \frac{113}{3.213 \times 92} = 0.382 \frac{g_{\text{biomasa}} \text{ sintetizada}}{g_{\text{tolueno}} \text{ consumido}} \quad (5.13)$$

Conocida la relación entre la producción de CO₂ y la carga eliminada para cada uno de los dos contaminantes, es posible evaluar la producción de CO₂ esperada en el

biofiltro que trataba aire contaminado con la mezcla equimásica de ambos compuestos utilizando, para ello, las CE experimentales del propio biofiltro. La comparación entre los valores de los datos experimentales de PCO_2 del BF3 para cada una de las fases de los experimentos A y B y los datos estimados se presentan en la Figura 5.25 junto con las líneas correspondientes a una desviación promedio de $\pm 25 \text{ gCO}_2 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Los valores de PCO_2 estimados presentan un error relativo promedio con respecto a los datos experimentales del 20.7%.

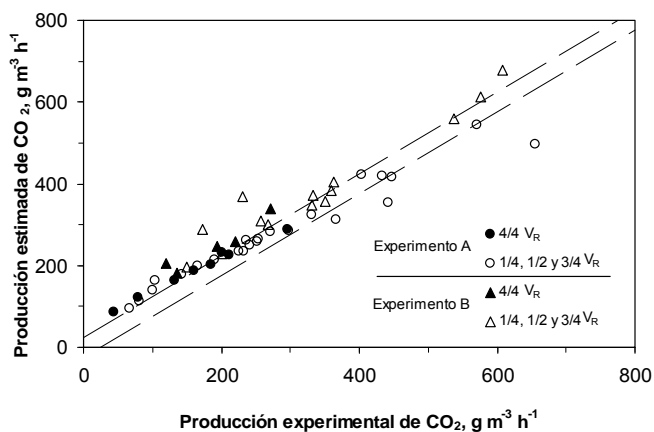


Figura 5.25.- Comparación entre la PCO_2 estimada y experimental en la operación del BF3 a lo largo de los experimentos A y B. PCO_2 en el volumen total del biofiltro (símbolos sólidos) y en cada una de las fracciones acumuladas de lecho (símbolos huecos). Las líneas discontinuas representan desviaciones de $\pm 25 \text{ gCO}_2 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

La buena correlación obtenida entre los datos estimados y los datos experimentales demuestran que el tipo de especies microbianas responsables de la degradación fueron las mismas para cada uno de los contaminantes independientemente de la presencia o no del otro contaminante. La inhibición competitiva del acetato de etilo modifica la velocidad de crecimiento de la biomasa y la de consumo de sustrato, pero no como dichas especies microbianas utilizan el sustrato en su metabolismo.

5.2.7 Seguimiento de la población microbiana

5.2.7.1 Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM) se aplicó de forma puntual, al principio y tras 5 meses de experimentación, para observar el grado de colonización de la turba. A modo de ejemplo, se presentan en la Figura 5.26 las fotografías tomadas mediante SEM de tres muestras extraídas del BF1 al inicio del experimento A (5 días, fase A0, en el primer 20% de la altura del relleno) y tras 150 días de ensayo (fase A7) a dos alturas diferentes (al 20 y al 80% de la altura del relleno). En la muestra inicial se puede observar como la cantidad de biomasa existente era escasa, mientras que la biomasa ya es abundante a lo largo del biofiltro tras 150 días por la colonización de todo el biofiltro, y cubre la superficie de la fibra. La comunidad microbiana desarrollada en la superficie del relleno está principalmente constituida por bacterias.

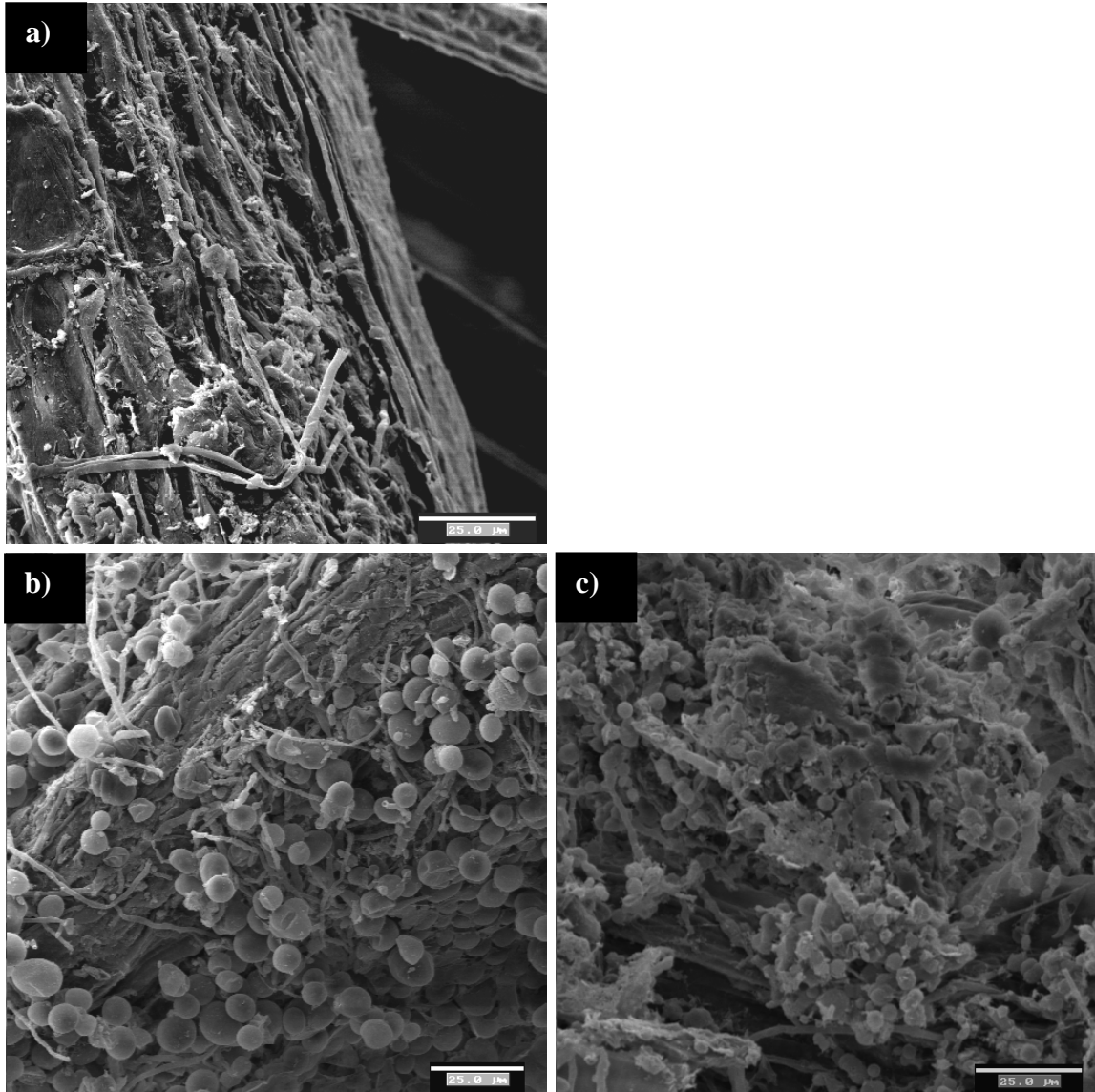


Figura 5.26.- Microscopía electrónica de barrido para muestras de turba del BF1 durante el experimento A. Tomadas a los: a) 5 días de operación al 20% de la altura del relleno (fase A0), b) 150 días de operación (fase A7) al 20% de la altura del relleno y c) 150 días de operación (fase A7) al 80% de la altura del relleno. Leyenda en escala: 25 μm .

5.2.7.2 Tinción con fluorocromos

En este apartado se detallan los resultados experimentales correspondientes a la aplicación de la técnica de tinción con fluorocromos para muestras extraídas de cada uno de los tres biofiltros durante los experimentos A y B. Los resultados de la dinámica de población durante las distintas fases que componen el experimento A se presentan en la Tabla 5.10, donde se muestran los datos promedio de la concentración de bacterias totales y vivas, expresadas como bacterias por gramo de turba seca, para cada una de las cuatro secciones de los tres biofiltros, correspondiendo a alturas relativas, z/h_L , de 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8, siendo $z = 0$ la entrada de aire contaminado. La concentración de bacterias totales se ha calculado como la suma de las concentraciones de bacterias vivas y muertas. Los datos expuestos en la Tabla 5.10 muestran que las concentraciones de bacterias en los tres biofiltros son del mismo orden de magnitud, alrededor de $10^9 - 10^{10}$ bacterias g^{-1} turba seca. La desviación estándar se encuentra comprendida entre el 2.5% y el 30.2%, con un valor medio del 11%. En el BF1, la concentración de bacterias totales se encuentra comprendida entre 2.6×10^9 y 2.1×10^{10} bacterias g^{-1} turba seca, mientras que la concentración de bacterias vivas está entre 2.4×10^9 y 1.3×10^{10} bacterias g^{-1} turba seca. En el BF2 las concentraciones de bacterias están comprendidas en los intervalos de 3.0×10^9 y 3.0×10^{10} bacterias totales g^{-1} turba seca y 2.6×10^9 y 1.5×10^{10} bacterias vivas g^{-1} turba seca. En el BF3, la concentración de bacterias totales varía entre 3.6×10^9 y 2.3×10^{10} bacterias g^{-1} turba seca y la concentración de bacterias vivas está comprendida entre 3.0×10^9 y 1.9×10^{10} bacterias g^{-1} turba seca. Estos valores se encuentran dentro del orden de magnitud de las concentraciones observadas en estudios previos de recuento celular mediante el fluorocromo CTC realizado en biofiltros. Así, Khammar y col. (2004) cuantificaron la densidad microbiana en un biofiltro a escala de laboratorio relleno de carbón activo y en un biofiltro industrial de turba, obteniendo una concentración de bacterias viables que se mantenía alrededor de un valor de 10^{10} bacterias g^{-1} carbón activo seco y de 10^9 bacterias g^{-1} turba seca para el biofiltro a escala de laboratorio y para el biofiltro a escala industrial, respectivamente. En otro ensayo realizado por estos mismos autores obtuvieron valores de concentración de bacterias viables en torno a 10^8 y 10^9 bacterias g^{-1} turba seca para la degradación de una mezcla de COV en un biofiltro de turba (Khammar y col., 2005).

Tabla 5.10.- Valores promedio de la distribución de la concentración de bacterias (bacterias $\times 10^{-10}$ g⁻¹ turba seca) en los tres biofiltros para las distintas fases del experimento A.

Acetato de etilo monocomponente (BF1)																
Fase A1		A2		A3		A4		A5		A6		A8				
z/h _L	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT		
0.2	0.80	0.91	1.11	1.20	1.52	0.66	1.00	0.75	0.92	0.59	1.04	0.47	1.30	0.41	1.08	
0.4	0.67	0.88	0.70	0.82	1.05	1.30	0.55	0.74	0.59	0.98	0.53	1.22	0.58	1.71	0.64	1.36
0.6	0.25	0.31	0.41	0.44	0.64	0.85	0.52	0.65	0.89	1.06	0.89	1.67	1.07	2.12	0.48	1.06
0.8	0.35	0.47	0.24	0.26	0.50	0.55	0.31	0.39	1.32	1.42	1.26	1.59	0.41	0.81	0.27	0.65

Tolueno monocomponente (BF2)																
Fase A1		A2		A3		A4		A5		A6		A8				
z/h _L	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT		
0.2	0.49	0.53	0.97	1.15	1.45	1.84	0.77	1.13	0.97	1.45	0.47	1.06	0.40	1.46	0.33	1.38
0.4	0.46	0.50	0.81	0.97	1.36	1.59	0.99	1.27	0.68	1.08	0.61	1.04	0.47	1.27	0.64	1.99
0.6	0.70	0.77	0.43	0.51	0.58	0.65	0.61	0.79	0.31	0.38	0.83	1.08	1.53	2.54	1.45	2.98
0.8	0.70	0.77	0.26	0.30	0.54	0.61	0.64	0.77	0.40	0.69	0.71	0.87	0.81	1.28	1.48	2.38

Mezcla binaria (1:1 %peso) (BF3)																
Fase A1		A2		A3		A4		A5		A6		A8				
z/h _L	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT		
0.2	0.47	0.50	0.91	1.07	1.91	2.19	0.56	0.90	0.34	0.69	0.30	0.95	0.33	0.96	0.42	0.91
0.4	0.57	0.62	0.60	0.69	1.77	1.98	1.08	1.39	1.01	1.32	0.43	1.42	0.43	1.23	0.34	0.87
0.6	0.34	0.36	0.67	0.75	0.92	1.04	0.62	0.82	1.63	1.94	1.45	2.18	1.25	2.29	0.82	2.33
0.8	0.39	0.41	0.62	0.68	0.39	0.43	0.61	0.71	1.44	1.58	1.04	1.61	0.99	1.95	0.90	1.89

z/h_L, altura relativa, siendo z = 0 la entrada de aire contaminado y h_L la altura total del lecho.

BV, bacterias vivas determinadas por recuento de la muestra mediante tinción con fluorocromos.

BT, bacterias totales, suma de bacterias vivas y muertas, determinadas por recuento de la muestra mediante tinción con fluorocromos.

Los datos mostrados en la Tabla 5.10 se pueden comparar con la concentración de bacterias obtenida de una muestra de turba que se encontraba almacenada para su futura utilización, y que resultaron ser de 1.4×10^9 bacterias totales g^{-1} turba seca y de 7.2×10^8 bacterias vivas g^{-1} turba seca. Los valores obtenidos para la turba “nueva” fueron inferiores a los observados para la turba empleada durante el ensayo de biofiltración, especialmente en el caso de las bacterias vivas que son de 1 a 2 ordenes de magnitud menores. Esto indica que existió un desarrollo del biofilm durante el tiempo de operación, hecho que también se observó de forma cualitativa en los análisis de la superficie del relleno mediante microscopía electrónica de barrido.

La variación del porcentaje de bacterias muertas en función de la CV para las distintas secciones de los biofiltros se presenta en la Figura 5.27. De la información de la Tabla 5.10 y de la Figura 5.27 se pueden diferenciar 3 etapas:

1. Para las tres primeras CV aplicadas, fases A1, A2 y A3, las mayores densidades de bacterias vivas y totales se presentaron en la parte superior de los biofiltros, exceptuando los recuentos del biofiltro que trató tolueno (BF2) al comienzo de la operación (CV de $17.9 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$). El porcentaje de bacterias muertas para estas cargas de entrada estaba comprendido entre el 10% y el 25%. Similar estratificación de la densidad celular fue observada por Sakuma y col. (2006) en la degradación de tolueno mediante un biofiltro relleno de un material cerámico, obteniendo las mayores concentraciones de bacterias en la parte superior del lecho que era la más próxima a la alimentación.
2. A medida que se fue incrementando la CV, de la fase A4 a la A6, se observó como se produjo un cambio en la distribución de la biomasa y la tendencia general indicó una colonización progresiva de la zona inferior de los biofiltros, alcanzándose una mayor uniformidad de la biomasa en el lecho de relleno. Conforme se aumentó la CV también se produjo una reducción de las células vivas en la parte superior de los biofiltros ($z/h_L = 0.2$), lo que conllevó a un aumento gradual en esta zona del porcentaje de bacterias muertas desde el 15% al 60%. La reducción de la concentración de bacterias vivas pudo estar causada por la aplicación de concentraciones de contaminantes en el gas de entrada superiores a 1.5 g m^{-3} , siendo este efecto más acusado en el caso del tolueno ya que el BF2 presentó un mayor porcentaje de células muertas.

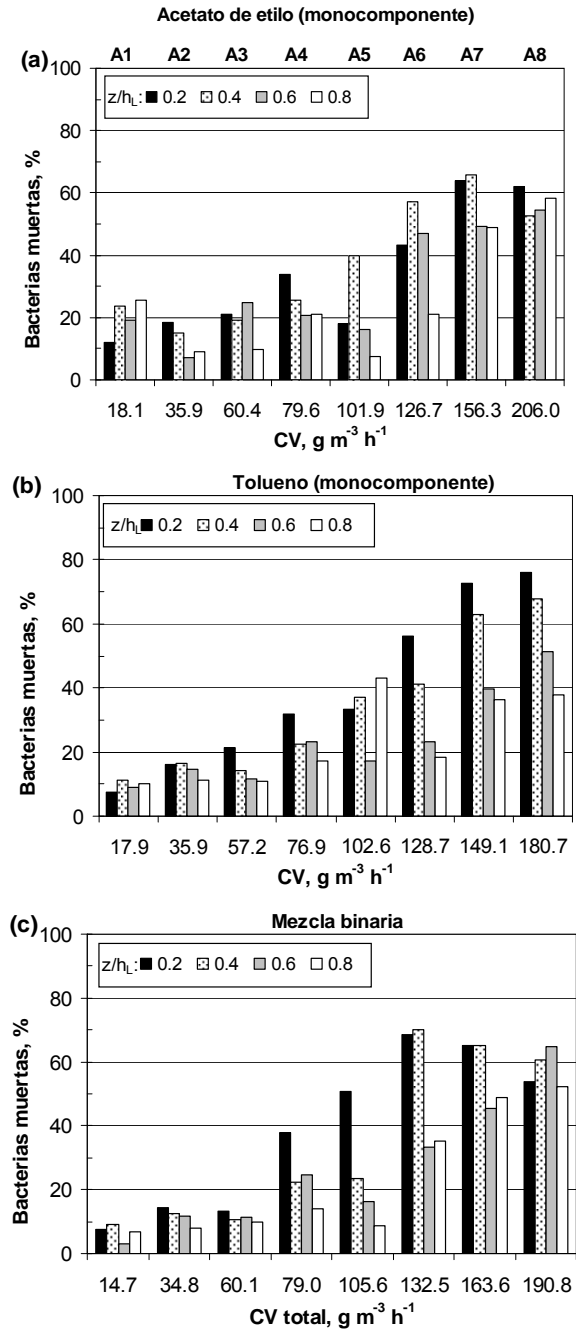


Figura 5.27.- Porcentaje de bacterias muertas en función de la CV aplicada para diferentes alturas relativas del lecho, z/h_L , en el experimento A. (a) Acetato de etilo monocomponente (BF1), (b) tolueno monocomponente (BF2) y (c) mezcla binaria (BF3).

Este mayor porcentaje de bacterias muertas en las zonas próximas a la alimentación del aire contaminado también fue observado por otros autores. Khammar y col. (2004) encontraron porcentajes de bacterias activas que variaron del 25% al 11% entre la zona más próxima a la alimentación y la zona más alejada después de 30 días de experimentación.

3. Para las dos últimas CV aplicadas, fases A7 y A8, la densidad de bacterias vivas se estabilizó en un intervalo comprendido entre 2.7×10^9 y 1.5×10^{10} bacterias g^{-1} turba seca, siendo los valores de las zonas finales del lecho mayores que los de las zonas iniciales. El porcentaje de bacterias muertas presentó los valores más elevados de todo el experimento; en especial se alcanzaron porcentajes de hasta el 70% para la zona superior del BF2. Estos elevados porcentajes coinciden con las menores eficacias registradas, tanto globales como en el primer cuarto del lecho.

Los resultados de la dinámica de población durante las distintas fases que componen el experimento B se presentan en la Tabla 5.11. Se muestran los datos promedio de la concentración de bacterias totales y vivas de cada fase, expresadas como bacterias por gramo de turba seca para cada una de las cuatro secciones de los biofiltros. En este caso, la desviación estándar promedio fue del 8.8% con un valor máximo del 37.3%.

Tabla 5.11.- Valores promedio de la distribución de la concentración de bacterias (bacterias $\times 10^{-10}$ g⁻¹ turba seca) en los tres biofiltros para las distintas fases del experimento B.

Acetato de etilo monocomponente (BF1)																		
z/h _L	Fase B0		B1		B2		B3		B4		B5		B6		B7		B8	
	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT
0.2	0.88	1.40	0.68	1.28	0.33	0.73	0.23	1.58	0.70	1.82	0.38	1.48	0.17	0.64	0.43	0.94	0.27	0.84
0.4	0.80	1.13	0.75	1.25	1.29	1.83	0.14	0.86	0.47	1.08	0.27	1.03	0.37	1.04	0.86	2.26	0.41	1.06
0.6	1.20	1.60	1.09	1.54	1.68	2.20	0.55	1.40	0.54	0.94	0.23	0.86	0.41	1.37	0.67	1.58	0.32	1.13
0.8	1.34	1.62	1.83	2.52	1.41	2.19	1.14	1.76	1.60	2.82	1.69	2.66	0.93	1.69	1.12	1.93	0.96	1.86

Tolueno monocomponente (BF2)																		
z/h _L	Fase B0		B1		B2		B3		B4		B5		B6		B7		B8	
	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT
0.2	0.89	1.33	0.71	1.18	0.47	1.51			0.46	0.82	0.36	1.69	0.57	2.38				
0.4	0.37	0.61	0.49	0.81	0.49	0.92			0.66	1.08	0.38	1.29	0.95	2.31				
0.6	0.77	1.07	0.88	1.31	1.00	1.42			0.68	1.08	0.82	1.43	0.97	1.98				
0.8	1.07	1.46	0.86	1.49	1.77	2.62			1.05	1.79	1.22	2.06	1.83	3.06				

Mezcla binaria (1:1 %peso) (BF3)																		
z/h _L	Fase B0		B1		B2		B3		B4		B5		B6		B7		B8	
	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT
0.2	1.14	2.02	1.05	1.68	0.34	1.25			0.62	1.08	0.42	1.91	0.29	0.94				
0.4	1.04	1.39	1.00	1.49	1.12	1.85			1.46	2.27	1.22	2.63	0.95	2.14				
0.6	1.76	2.30	0.72	1.00	1.02	1.57			1.15	1.86	1.27	2.07	1.34	2.61				
0.8	1.22	1.66	1.19	1.67	1.70	2.44			1.14	1.91	1.20	2.00	1.21	2.28				

z/h_L, altura relativa, siendo z = 0 la entrada de aire contaminado y h_L la altura total del lecho.
 BV, bacterias vivas determinadas por recuento de la muestra mediante tinción con fluorocromos.
 BT, bacterias totales, suma de bacterias vivas y muertas, determinadas por recuento de la muestra mediante tinción con fluorocromos.

Los datos recogidos en la Tabla 5.11 muestran que las concentraciones de bacterias en los tres biofiltros son del mismo orden de magnitud que las obtenidas durante el experimento A. En este caso, sin embargo, la densidad de bacterias totales a lo largo del lecho presentó una mayor uniformidad que en el caso anterior, incluso desde el inicio del experimento. Es importante destacar que, en este experimento, el arranque de los biofiltros se realizó utilizando parte de la turba procedente del ensayo anterior. En el BF1, la concentración de bacterias totales se encuentra comprendida entre 6.4×10^9 y 2.8×10^{10} bacterias g^{-1} turba seca, mientras que la concentración de bacterias vivas varía entre 1.4×10^9 y 1.8×10^{10} bacterias g^{-1} turba seca. En el BF2, las concentraciones de bacterias están comprendidas entre 6.1×10^9 y 3.1×10^{10} bacterias totales g^{-1} turba seca y entre 3.6×10^9 y 1.8×10^{10} bacterias vivas g^{-1} turba seca. En el BF3, las concentraciones de bacterias están entre 9.4×10^9 y 2.6×10^{10} bacterias totales g^{-1} turba seca y entre 2.9×10^9 y 1.8×10^{10} bacterias vivas g^{-1} turba seca. Los valores mínimos de la concentración de bacterias vivas se registraron en la zona superior de los biofiltros a partir del momento que se comenzó a aplicar TRVV de 22 s (fase B3) para el BF1 y de 30 s (fase B2) para los biofiltros BF2 y BF3. Esta disminución está ocasionada, probablemente, por un empeoramiento del contenido en humedad del lecho en estas secciones de los biofiltros debido a que la cantidad periódica de nutrientes añadida no fue suficiente para compensar las pérdidas asociadas a la saturación del aire para los caudales de gas tratados tan elevados.

Con el fin de evaluar el efecto de los parámetros de operación, CV y TRVV, sobre la viabilidad de los microorganismos en la Figura 5.28 se ha representado el porcentaje de bacterias muertas en función de estos parámetros. De la observación de los resultados se puede destacar que para una CV de $65 g m^{-3} h^{-1}$ existió un progresivo incremento en los porcentajes de bacterias muertas a medida que disminuyó el TRVV en las fases B0 a B3 para el BF1 y en las fases B0 a B2 para los biofiltros BF2 y BF3. Este incremento fue especialmente acusado en el primer cuarto del lecho, altura relativa de 0.2, donde se alcanzaron porcentajes de bacterias muertas superiores al 65% que pueden asociarse al descenso del contenido en humedad del lecho. En el BF1, el contenido en humedad en el primer cuarto del lecho descendió hasta el 40% en la fase B3, mientras que en los biofiltros BF2 y BF3 el contenido en humedad descendió hasta el 54% y el 50% en la fase B2, respectivamente.

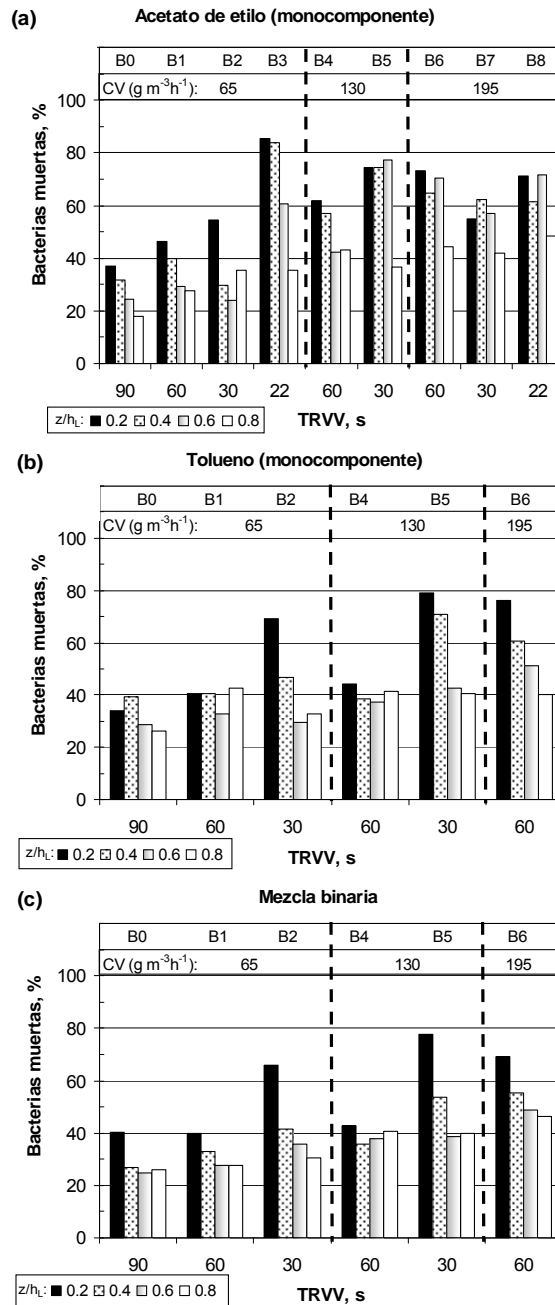


Figura 5.28.- Porcentaje de bacterias muertas en función de la CV aplicada y del TRVV para diferentes alturas relativas del lecho, z/h_L , en el experimento B. (a) Acetato de etilo monocomponente (BF1), (b) tolueno monocomponente (BF2) y (c) mezcla binaria (BF3).

La utilización de un TRVV más moderado en la siguiente fase del experimento favoreció la disminución del porcentaje de bacterias muertas en el primer cuarto de los biofiltros. A medida que transcurría el experimento y conforme aumentaba la CV o descendía el TRVV, los porcentajes de bacterias muertas fueron, generalmente, aumentando. Al finalizar el experimento, se alcanzaron porcentajes de bacterias muertas comprendidos entre el 60% y el 70% para la mitad superior y entre el 50% y el 70% para la mitad inferior en el BF1, mientras que en los biofiltros BF2 y BF3 se obtuvieron valores máximos del porcentaje de bacterias muertas entre el 70% y el 80% en el primer cuarto del lecho. Para la mitad inferior de ambos biofiltros el porcentaje de bacterias muertas fue del 40% – 50%. Estos valores fueron ligeramente superiores a los alcanzados en el experimento anterior al trabajar con la misma CV aplicada (fase A8).

5.2.8 Estudio de la viabilidad del proceso de biofiltración durante un largo tiempo de operación

En este apartado se detallan los resultados experimentales correspondientes al funcionamiento de los biofiltros trabajando en condiciones moderadas de operación (CV de $60 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y TRVV de 90 s) durante un periodo de tiempo superior a 6 meses, y en el que se disminuyó la frecuencia del aporte de nutrientes de 2 veces a 1 vez por semana. Este ensayo se realizó, tras varios meses de operar con CV crecientes e inmediatamente después de finalizar la fase A8 en la que se aplicaron CV de unos $190 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

En la Tabla 5.12 se resumen los valores promedio correspondientes a la CV aplicada ($\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$), CE ($\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$) y EE global (%) obtenidos en el presente ensayo junto con los de la fase A3, en la que se utilizaban condiciones experimentales similares.

Tabla 5.12.- Comparación del funcionamiento obtenido en el ensayo de largo tiempo de operación y la fase A3 de experimentación.

Este ensayo			Fase A3 (de Tabla 5.5)		
CV, $\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$	CE, $\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$	EE global, %	CV, $\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$	CE, $\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$	EE global, %
<i>Acetato de etilo monocomponente (BF1)</i>					
65.3 ± 4.6	64.7 ± 4.8	>99	60.4 ± 3.2	60.4 ± 3.2	>99
<i>Tolueno monocomponente (BF2)</i>					
62.4 ± 5.5	49.8 ± 9.9	79.8 ± 10.8	57.2 ± 1.8	54.2 ± 1.6	94.8 ± 1.3
<i>Mezcla binaria (1:1 % peso) (BF3)</i>					
AE: 28.4 ± 3.1	28.1 ± 3.1	98.7 ± 2.5	28.8 ± 2.8	28.8 ± 2.8	>99
T: 30.8 ± 2.3	23.6 ± 6.7	76.5 ± 18.4	31.3 ± 2.8	27.5 ± 3.0	88.1 ± 1.4

AE: Acetato de etilo; T: tolueno.

El seguimiento de la concentración de contaminante en el gas de entrada al biofiltro (mg m^{-3}), la concentración de contaminante en el gas de salida del biofiltro (mg m^{-3}) y la EE global (%) se representa en la Figura 5.29 para los biofiltros que trataban un único contaminante y en la Figura 5.30 para el biofiltro que trataba la mezcla equimásica.

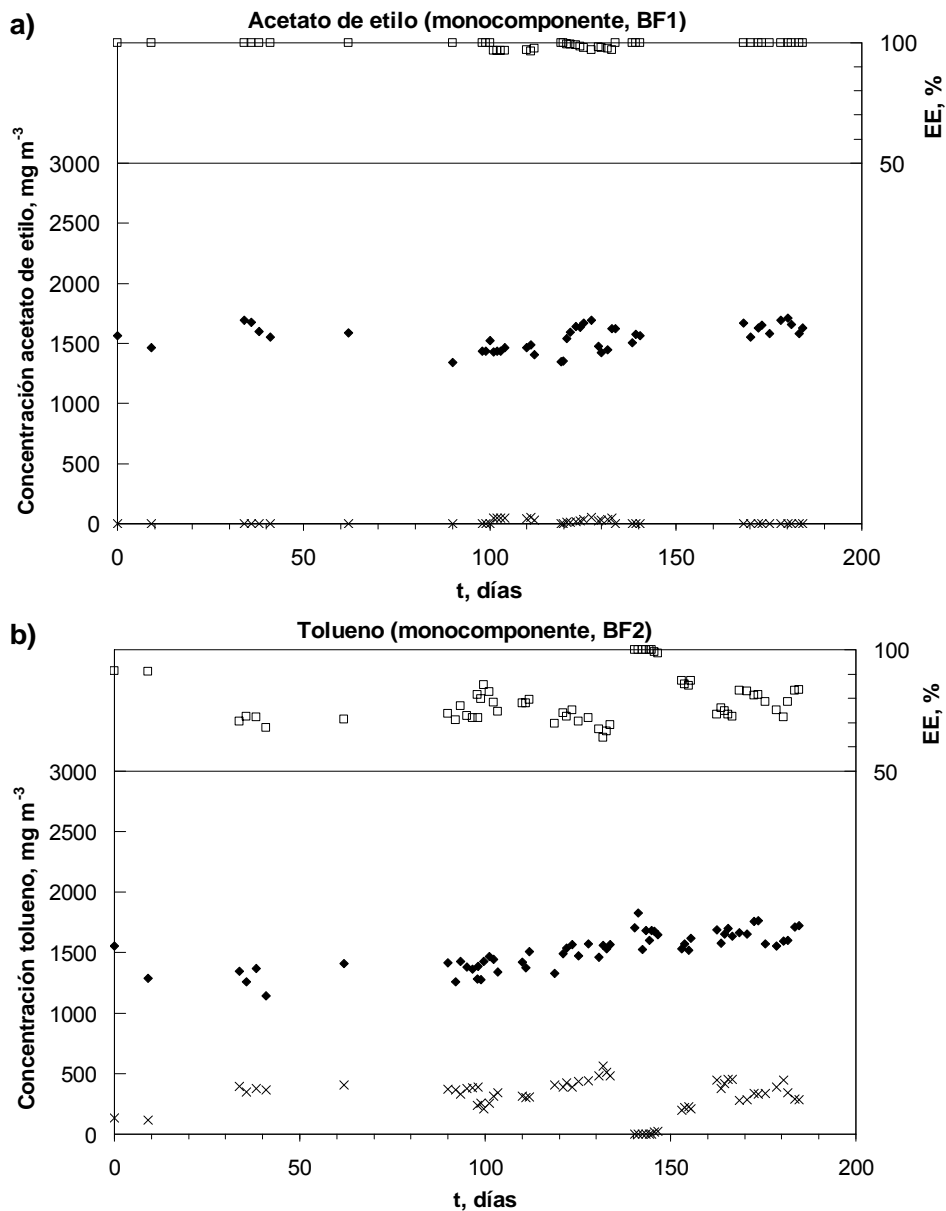


Figura 5.29.- Variación temporal de: ◆ concentración de contaminante en el gas de entrada, × concentración de contaminante en el gas de salida y □ eficacia de eliminación global para los biofiltros BF1 (a) y BF2 (b) en el ensayo durante un largo tiempo de operación.

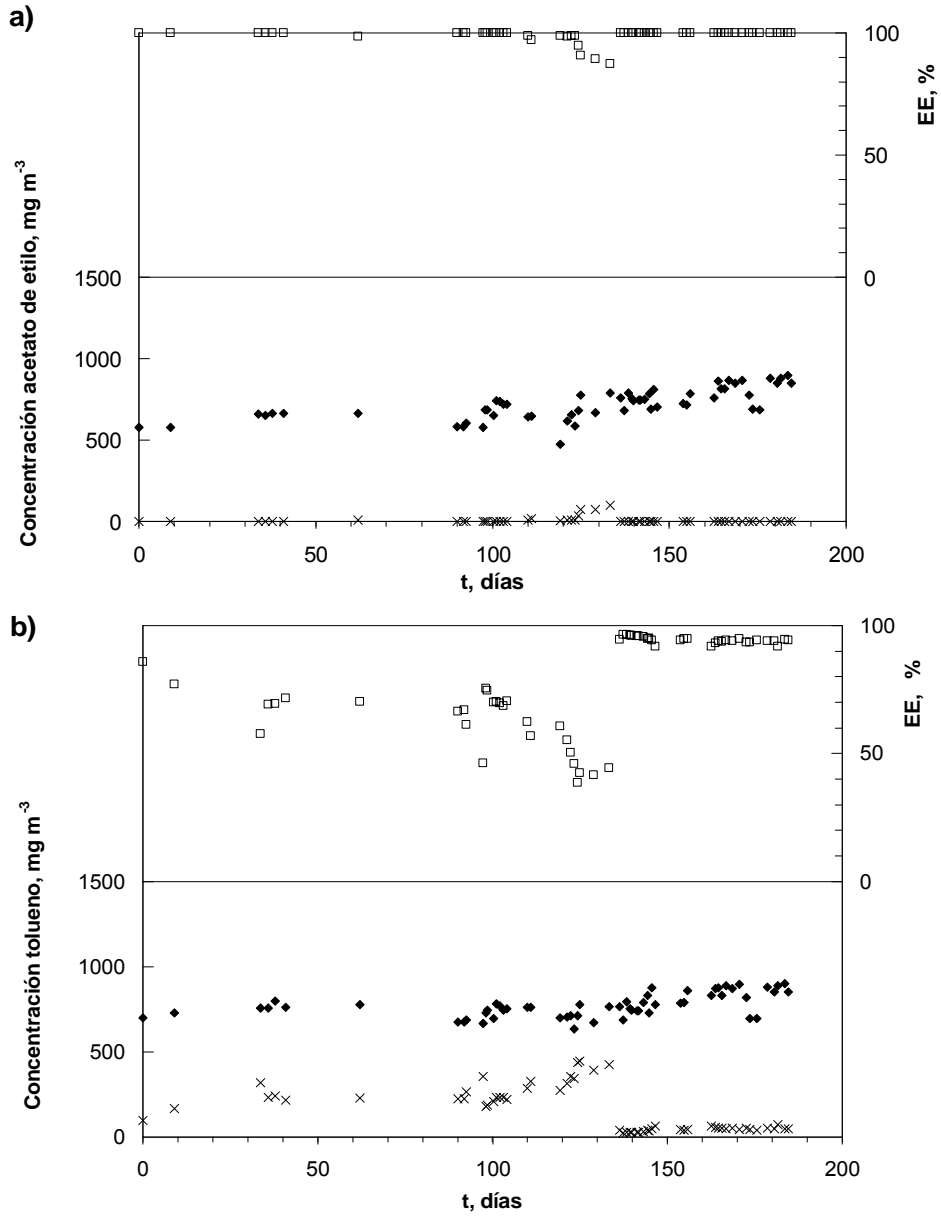


Figura 5.30.- Variación temporal de: ◆ concentración de contaminante en el gas de entrada, × concentración de contaminante en el gas de salida y □ eficacia de eliminación global para el BF3 en el ensayo durante un largo tiempo de operación. (a) Acetato de etilo en la mezcla binaria, (b) tolueno en la mezcla binaria.

Los resultados obtenidos muestran que la degradación de acetato de etilo presenta un comportamiento similar al observado previamente en la fase A3, sin que la eficacia se haya visto prácticamente afectada durante los 180 días de experimentación con un mantenimiento mínimo. Los valores de EE global registrados durante todo el ensayo fueron superiores al 95% en el tratamiento como compuesto puro (BF1) y superiores al 87% en su eliminación como componente de la mezcla (BF3). Sin embargo, tras la aplicación de una CV elevada en la fase A8, la degradación de tolueno no pudo recuperarse completamente durante los 6 meses de funcionamiento, registrándose EE globales inferiores a las obtenidas durante la fase A3. Estas diferencias pueden ser debidas al secado del material de relleno a causa del mantenimiento mínimo efectuado en este ensayo.

Los contenidos en humedad de los tres biofiltros al inicio este ensayo se encontraban en valores del 70% para la zona más próxima a la alimentación y del 80% para la zona inferior. Tras 3 meses de experimentación, las humedades medidas en las dos zonas de los tres biofiltros se mantenían en los valores iniciales. Pero a los 130 días del ensayo, la zona superior sufrió un rápido secado registrándose valores del contenido en humedad del 30% para los tres biofiltros en esta zona, mientras que la zona inferior se mantuvo en valores del 75%. El secado del relleno en el BF3 provocó un descenso acusado de la EE global hasta valores mínimos del 87.3% para el acetato de etilo y del 38.5% para el tolueno. Los otros dos biofiltros también se vieron afectados, aunque en menor medida, alcanzando, en el caso del BF2, valores mínimos del 63.9% en la eficacia global.

Tras la constatación de este empeoramiento, se decidió realizar un mezclado e hidratación de la turba con el fin de recuperar el contenido en humedad del lecho hasta valores del 70 – 80% que se mantuvieron hasta el final del ensayo. Tras aplicar este procedimiento a cada uno de los biofiltros, la EE global se recuperó, alcanzándose valores similares a los obtenidos en los días previos al descenso del contenido en humedad en el primer cuarto del lecho, manteniéndose estable hasta el final del ensayo. En el caso de la degradación de tolueno en el BF3, este procedimiento provocó una súbita mejora en su eliminación.

Con una frecuencia mensual se determinaron las producciones de CO₂ referidas al volumen total para cada uno de los tres biofiltros. La comparación gráfica de

los datos de producción de CO_2 experimentales con los calculados haciendo uso de las correlaciones entre PCO_2 y CE determinadas previamente (ecuaciones 5.4 y 5.5) se representa en la Figura 5.31. Los datos correspondientes a los biofiltros que trataban los compuestos de forma individual se han podido correlacionar con errores relativos inferiores al 19%. Los mayores errores se han obtenido para el biofiltro que trataba la mezcla con un error relativo promedio del 59%.

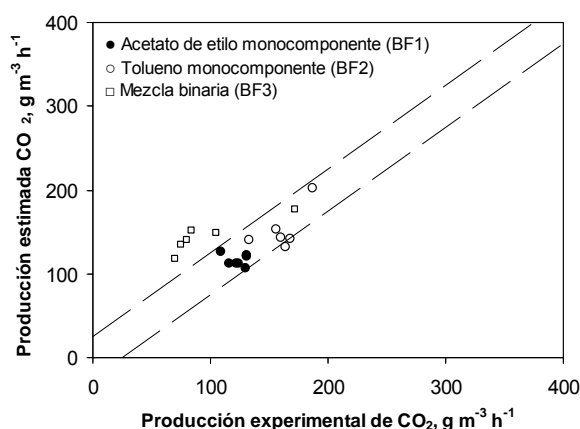


Figura 5.31.- Comparación entre la PCO_2 estimada con los datos experimentales correspondiente al volumen total de cada biofiltro. Las líneas discontinuas representan desviaciones de $\pm 25 \text{ gCO}_2 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Por último se realizaron de forma puntual 2 recuentos de la población microbiana los días 90 y 140 del ensayo. Las concentraciones de bacterias vivas y totales para las cuatro secciones de los tres biofiltros se detallan en la Tabla 5.13. Las concentraciones de bacterias se encuentran comprendidas entre 8.1×10^9 y 3.6×10^{10} bacterias totales g^{-1} turba seca, y entre 6.0×10^9 y 2.6×10^{10} bacterias vivas g^{-1} turba seca. Estos valores son del mismo orden de magnitud que los obtenidos durante el ensayo previo (experimento A), aunque presentan una mayor uniformidad a lo largo del biofiltro, lo que indica un desarrollo del biofilm más uniforme y estable. La comparación de los datos aquí obtenidos con los correspondientes de la fase A8, la fase inmediatamente anterior al inicio de este ensayo, muestra que la aplicación de una CV moderada permitió un aumento de la concentración de bacterias vivas de entre dos y cinco veces en las dos primeras secciones de los tres biofiltros, permitiendo la recuperación del biofilm activo que había sido deteriorado con la aplicación de elevadas CV en las últimas fases del experimento A. Los porcentajes de bacterias muertas que al

inicio de este ensayo estaban en un 70% en dichas secciones pasaron a valores en torno al 20 – 40% tras 3 meses de funcionamiento en condiciones de operación constantes y moderadas.

Tabla 5.13.- Valores promedio de la distribución de la concentración de bacterias (bacterias $\times 10^{-10} \text{ g}^{-1}$ turba seca) en los tres biofiltros durante un largo tiempo de operación.

Día 90						
z/h_L	BF1		BF2		BF3	
	BV	BT	BV	BT	BV	BT
0.2	1.73	2.63	0.81	1.19	1.42	1.90
0.4	1.25	1.44	0.61	0.89	2.64	3.52
0.6	1.44	2.15	2.01	2.58	1.44	2.17
0.8	1.87	2.44	1.38	1.79	1.47	2.26

Día 140						
z/h_L	BF1		BF2		BF3	
	BV	BT	BV	BT	BV	BT
0.2	0.66	0.81	1.29	2.60	1.74	2.31
0.4	1.59	1.98	1.97	2.22	1.33	2.29
0.6	0.98	1.47	0.60	0.87	1.22	1.72
0.8	2.01	3.02	0.63	0.77	2.61	3.55

z/h_L , altura relativa, siendo $z = 0$ la entrada de aire contaminado y h_L la altura total del lecho.

BV, bacterias vivas determinadas por recuento de la muestra mediante tinción con fluorocromos.

BT, bacterias totales, suma de bacterias vivas y muertas, determinadas por recuento de la muestra mediante tinción con fluorocromos.

De forma puntual, a los 5 meses de operación se llevó a cabo una observación de la superficie de la turba de los tres biofiltros mediante SEM. A modo de ejemplo, en la Figura 5.32 se muestran las fotografías tomadas de cuatro muestras extraídas a dos alturas diferentes (al 40 y al 80% de la altura del lecho). Se observa que el biofilm adherido a la superficie de la turba estaba compuesto principalmente por bacterias.

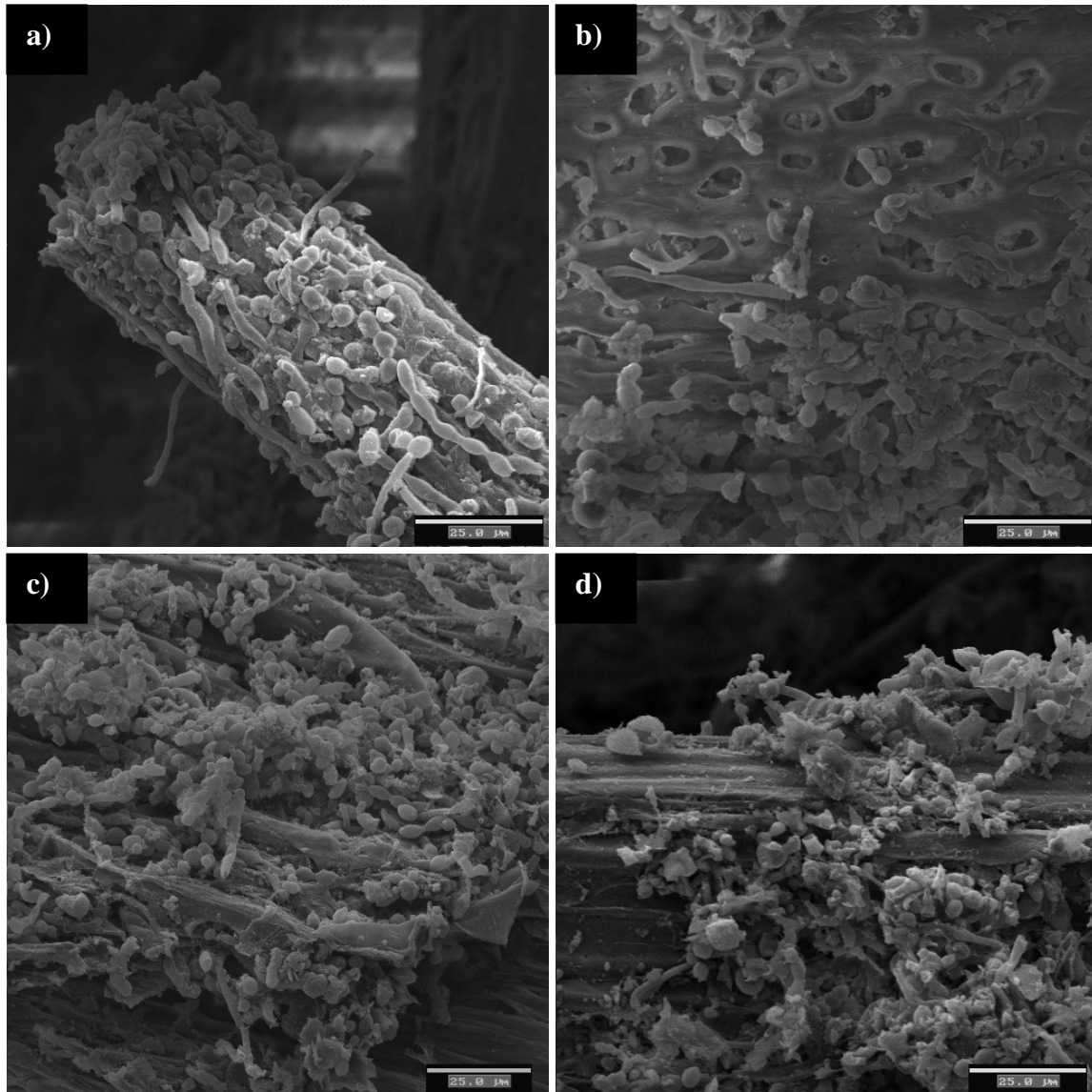


Figura 5.32.- Microscopia electrónica de barrido para muestras de turba extraídas de alguno de los tres biofiltros tomadas a los 5 meses de operación al: a) 40% de la altura del relleno del BF2, b) 80% de la altura del relleno del BF2, c) 40% de la altura del relleno del BF3 y d) 80% de la altura del relleno del BF1. Leyenda en escala: 25 µm.

5.3 CONCLUSIONES

Los experimentos presentados en este capítulo se han centrado en el estudio en condiciones de estado estacionario del proceso de biofiltración para el tratamiento de emisiones gaseosas contaminadas con acetato de etilo (BF1) o con tolueno (BF2) o con su mezcla equimásica (BF3). Las conclusiones que se pueden extraer a partir de los resultados obtenidos se exponen a continuación.

El estudio previo de puesta en marcha del proceso de biofiltración ha señalado que la turba utilizada no posee una cantidad suficiente de biomasa específica para la degradación de estos contaminantes, lo que conlleva una lentitud en el proceso de arranque del biofiltro. Se ha conseguido producir un inóculo adaptado a partir de un fango activado proveniente de una EDAR que ha reducido el tiempo de arranque del proceso. El procedimiento de producción del inóculo adaptado y la inoculación de los biofiltros ha permitido conseguir eficacias elevadas en prácticamente 1 día en el caso del acetato de etilo y en unos pocos días en el del tolueno.

Los biofiltros BF1, BF2 y BF3 se han sometido durante 7 meses a un ensayo de aumento de la carga volumétrica de alimentación a un TRVV de 90 s (experimento A) y durante un periodo superior a 5 meses a un ensayo de aumento de la carga volumétrica de alimentación y disminución del TRVV (experimento B). Se ha corroborado que las condiciones de operación para las cuales la concentración de contaminante en la corriente de salida no superó los 100 mg-C m^{-3} (valor escogido como uno de los más habituales en los límites legales establecidos) son diferentes en función del contaminante a degradar: CV de $126.7 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ a TRVV de 90 s y $212.2 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ a TRVV de 22 s para la degradación de acetato de etilo; CV de $57.2 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para 60 s para el tolueno; y CV de $65 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para tiempos de residencia superiores a 30 s para la mezcla equimásica de acetato de etilo y tolueno. Estos resultados demuestran la viabilidad del biofiltro de turba como posible técnica de control de las emisiones industriales a la atmósfera de corrientes contaminadas con acetato de etilo y/o tolueno.

Los valores de las cargas de contaminante críticas que se han alcanzado para los dos contaminantes han sido: $300 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para el acetato de etilo y $100 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para el tolueno. Ambos valores son similares a los encontrados en la bibliografía para estos compuestos. Los valores de las máximas capacidades de eliminación que se han

obtenido para cada uno de los contaminantes han sido: una CE_{MAX} de $490 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para una CV aplicada de $945 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ operando a un TRVV de 30 s para el acetato de etilo y una CE_{MAX} de $360 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para una CV de $745 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ operando a un TRVV de 60 s para el tolueno. La diferencia existente entre los valores de la CE_{MAX} de los dos contaminantes indica la mayor facilidad de eliminación del acetato de etilo, debido tanto a su mayor biodegradabilidad como a su mayor solubilidad. En cualquier caso, se muestra la importancia que la disminución del TRVV tiene sobre la CE, con un descenso en la eficacia para TRVV inferiores a 30 s para el acetato de etilo, e inferiores a 60 s para el tolueno.

De los resultados de la biofiltración de aire contaminado con la mezcla equimásica se ha comprobado que la eliminación de acetato de etilo no se ve afectada por la presencia de tolueno en el medio, ya que se han obtenido los mismos resultados que en el tratamiento de aire que contiene acetato de etilo como único contaminante. Sin embargo, se demuestra que la presencia de acetato de etilo afecta negativamente a la degradación de tolueno, efecto que se ha observado a partir de CV superiores a $40 \text{ g acetato de etilo m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. La CE_{MAX} del tolueno se ha reducido en un 50% con respecto a la obtenida en el tratamiento del tolueno puro.

El análisis de los resultados referentes a la contribución de las dos mitades del biofiltro a la EE global muestra que para las condiciones experimentales estudiadas, el acetato de etilo tratado como único contaminante, por ser más fácilmente eliminado, se degrada principalmente en la primera mitad del lecho con la obtención en esta zona de eficacias superiores al 80% para la aplicación de CV de hasta $130 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ con tiempos de residencia superiores a 60 s y de CV de hasta $65 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para TRVV inferiores. Sin embargo, en la degradación de tolueno como único contaminante existe una mayor penetración de éste a través del lecho para condiciones de operación similares. La primera mitad del lecho presenta eficacias de tolueno superiores al 60% sólo para CV de hasta $65 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y TRVV superiores o iguales a 60 s. La presencia de acetato de etilo provoca una mayor penetración del tolueno en comparación con los perfiles de eliminación observados al ser tratado como único contaminante debido a la competencia que se establece entre ambos compuestos.

Se ha demostrado que la producción de CO_2 aumenta linealmente con la capacidad de eliminación, obteniéndose una relación PCO_2/CE específica para cada

uno de los dos contaminantes tratados. Por lo tanto, la PCO_2 es un buen indicador del rendimiento de los biofiltros y podría ser utilizada como parámetro de seguimiento de la operación en futuras instalaciones industriales. De los datos de producción de CO_2 se han determinado los coeficientes de rendimiento celular: 0.365 g biomasa sintetizada/g acetato de etilo degradado, y 0.382 g biomasa sintetizada/g tolueno degradado. La producción de CO_2 en el biofiltro que trató el aire contaminado con la mezcla equimásica ha podido ser estimada con un margen de error razonable a partir de las relaciones de $PCO_2 - CE$ obtenidas para cada uno de los contaminantes por separado, demostrando que la actividad metabólica implicada en la biodegradación del acetato de etilo y del tolueno es independiente de la presencia simultánea de ambos compuestos.

La utilización de altas CV durante la operación de los biofiltros ha provocado una acumulación excesiva de biomasa que ha afectado de manera negativa al rendimiento de los mismos, siendo un problema que debe ser evitado en la medida de lo posible. Sin embargo, una vez aparece este problema, el lavado de la turba con agua se ha mostrado como una técnica apropiada para restaurar la eficacia previa a la aparición de dicho problema. El secado de la turba, en la zona más próxima a la entrada del aire contaminado, aparecido principalmente durante la aplicación de TRVV inferiores o iguales a 30 s, también tiene un efecto negativo sobre la eliminación; por lo tanto, la planificación del programa de riego debe jugar un papel fundamental si se van a utilizar TRVV tan reducidos.

Se ha implementado por primera vez una técnica de recuento celular por tinción con fluorocromos que distingue entre bacterias vivas y muertas en el seguimiento de rutina del proceso de biofiltración. De los resultados obtenidos se puede destacar la progresiva proliferación del biofilm en el material de relleno con una población microbiana dominada principalmente por bacterias. Se ha observado un aumento del porcentaje de bacterias muertas en respuesta a incrementos de la CV, especialmente en las primeras secciones de los biofiltros al alimentar concentraciones de contaminante superiores a 1.5 g m^{-3} . A su vez, el secado excesivo del material de relleno que se ha observado de forma puntual al reducir el TRVV hasta 30 s, conlleva una pérdida de viabilidad de la biomasa.

El ensayo en condiciones moderadas de CV y de TRVV realizado durante 6 meses tras el ensayo de variación de la CV (experimento A) ha mostrado la rápida

recuperación del rendimiento de los tres biofiltros al pasar desde una CV de 195 a 65 g m⁻³ h⁻¹. Además, el seguimiento respirométrico de los biofiltros indica que la relación entre la producción de CO₂ y la CE se ha mantenido estable, es decir, no se han producido cambios significativos en la estequiometría del crecimiento microbiano. Por último, al reducir la CV desde 195 hasta 65 g m⁻³ h⁻¹, el porcentaje de bacterias muertas se ha reducido drásticamente pasando del 70% al 40% lo que indica que unas condiciones suaves de alimentación permiten mantener una población microbiana con mayor viabilidad.

6. Biofiltración de acetato de etilo y tolueno en condiciones de alimentación intermitente

Parte de este capítulo se ha publicado en:

Álvarez-Hornos, F.J., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Marzal, P., Peña-roja, J.M. y Sempere, F. (2007). Biofiltration of ethyl acetate under continuous and intermittent loading. *Environ. Prog.*, **26**, 327–337.

Álvarez-Hornos, F.J., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Marzal, P. y Peña-roja, J.M. (2008). Biofiltration of toluene in the absence and the presence of ethyl acetate under continuous and intermittent loading. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, 643–653.

Las emisiones de COV a la atmósfera en las industrias de fabricación de pinturas, de tratamientos superficiales y de aplicación de pinturas y disolventes, fuentes de emisión de acetato de etilo y de tolueno, se producen habitualmente siguiendo patrones fluctuantes de emisión. Los patrones de emisión se caracterizan principalmente por variaciones de caudal, de concentración y de tipo de contaminantes, ligadas al tipo de proceso de fabricación. A su vez, la producción se desarrolla en turnos, con un funcionamiento no continuado durante las 24 horas del día y con paradas de fabricación durante los fines de semana y los periodos vacacionales. Durante los últimos años, el estudio de la biofiltración en condiciones de alimentación intermitente de COV ha comenzado a tener una mayor importancia, destacando los estudios experimentales llevados a cabo por los grupos de investigación de los doctores Wright (California State University) y Moe (Louisiana State University), que abarcan en sus ensayos un amplio intervalo de condiciones de operación. Las conclusiones más relevantes de estos trabajos han sido comentadas en el apartado de revisión bibliográfica incluido en el capítulo 2.

La evaluación experimental de la turba fibrosa como soporte de la biofiltración, iniciada con los ensayos en estado estacionario presentados en el capítulo anterior, se completa con un estudio realizado bajo alimentación de COV intermitente y fluctuante, a fin de simular las condiciones de emisión producidas en las instalaciones industriales. En este capítulo se presentan diversos experimentos de eliminación de acetato de etilo, de tolueno o de su mezcla equimásica en los que los biofiltros se sometieron a diferentes condiciones intermitentes de alimentación. Éstas incluyen paradas nocturnas y paradas de fin de semana del aporte de contaminante, variaciones instantáneas (en forma de pulso) de la concentración de entrada del compuesto y del caudal de aire contaminado, así como, interrupciones prolongadas del aporte de contaminante.

En un primer experimento se trató aire contaminado con acetato de etilo (BF1), con el objetivo de realizar una primera valoración de la biofiltración en estas condiciones utilizando, para ello, el compuesto que presenta una mayor facilidad de eliminación como contaminante. A continuación, se llevó a cabo la depuración de aire contaminado con tolueno (BF2) y con la mezcla equimásica de acetato de etilo y tolueno (BF3), pero sin aplicar condiciones de operación tan extremas como en el caso de la depuración de acetato de etilo, a fin de evitar un deterioro significativo del funcionamiento de los biofiltros. Por último, se evaluó la respuesta de los tres biofiltros ante la interrupción

prolongada durante 2 semanas del aporte de contaminante. El estudio de la respuesta dinámica de los biofiltros se llevó a cabo mediante seguimiento respirométrico y de la concentración de COV en la emisión. El seguimiento de la población microbiana se realizó aplicando técnicas de recuento directo.

En el capítulo 4, Materiales y Métodos, se describe el montaje experimental, las propiedades de la turba fibrosa y las de los reactivos utilizados incluyendo las disoluciones de nutrientes, así como las técnicas analíticas utilizadas.

6.1 PLAN DE TRABAJO

El plan de trabajo que se siguió para la realización de los experimentos bajo condiciones de alimentación intermitente se detalla en los siguientes apartados. Cabe destacar que estos experimentos se realizaron tras la fase B9 de alimentación bajo condiciones estacionarias (capítulo 5), en la que los biofiltros se mantuvieron en condiciones de operación moderadas (CV de $65 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y TRVV de 60 s) durante un tiempo superior a 2 meses. En esta etapa se observó visualmente una proliferación de hongos en el relleno de los tres biofiltros, comprobado mediante imágenes tomadas por SEM de muestras de turba (Figura 6.1). A fin de eliminar los hongos de modo que las bacterias quedaran como especies predominantes en el biofilm se utilizó una disolución de Fungizone amphotericin B (Invitrogen, EEUU) con una concentración de 1 mg l^{-1} . Se adicionó un volumen de 1 litro diario de esta disolución con un caudal de $200 \text{ cm}^3 \text{ h}^{-1}$ por la parte superior de los biofiltros durante dos días consecutivos. Después de 10 días tras la aplicación del fungicida (20 días antes del inicio de los experimentos en condiciones intermitentes en el BF1) se tomaron imágenes de la superficie de la turba mediante SEM para los tres biofiltros a fin de comprobar que se había detenido la proliferación de hongos (Figura 6.2). Tras esta comprobación, se sustituyó el 25% del material de relleno por turba “nueva” a la que se le había efectuado previamente el acondicionamiento del pH.

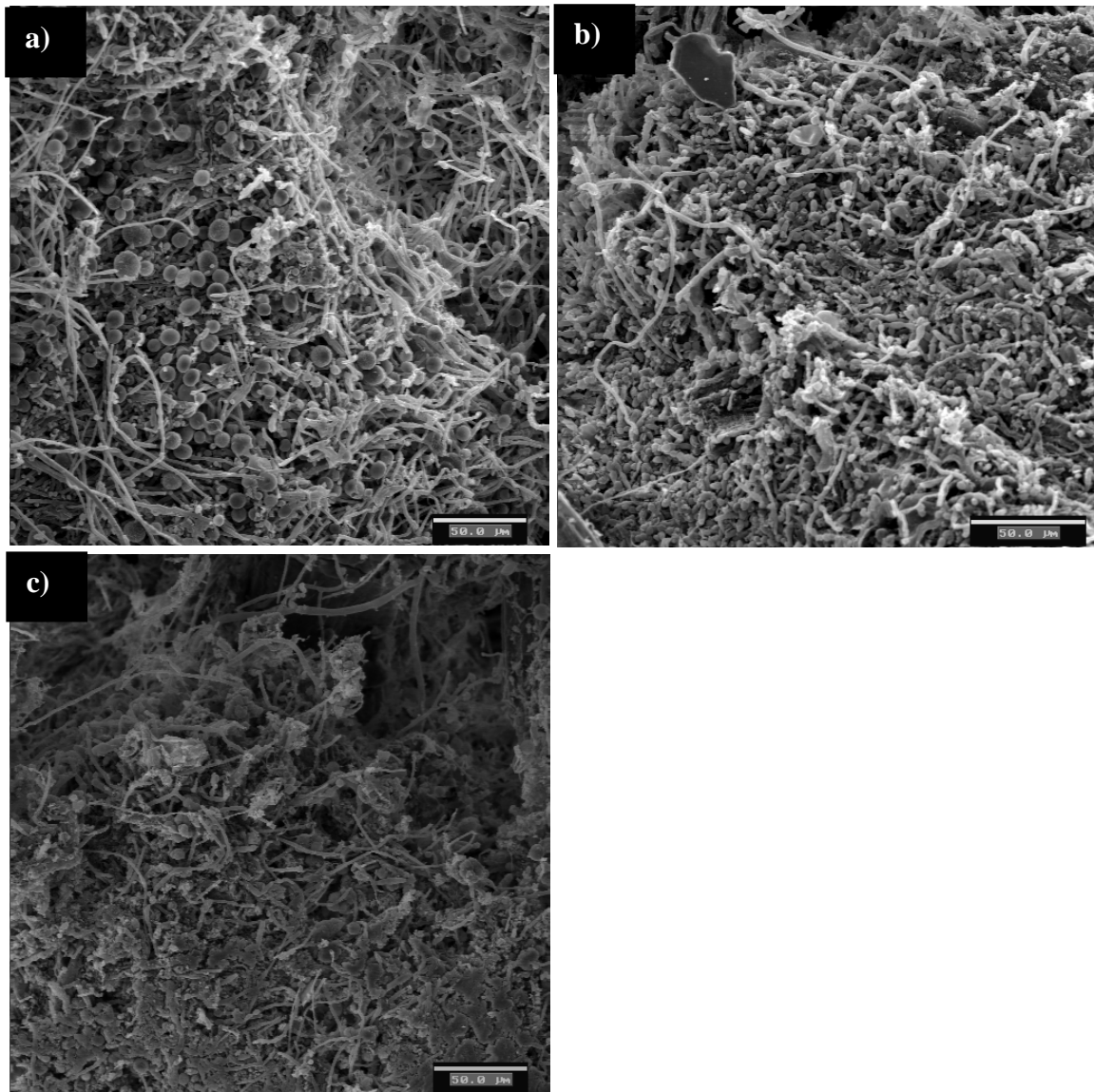


Figura 6.1.- Microscopia electrónica de barrido para muestras de turba de los tres biofiltros tomadas 30 días antes del inicio del experimento de biofiltración de aire contaminado con acetato de etilo en condiciones de alimentación intermitente. a) BF1, b) BF2 y c) BF3. Leyenda en escala: 50 µm.

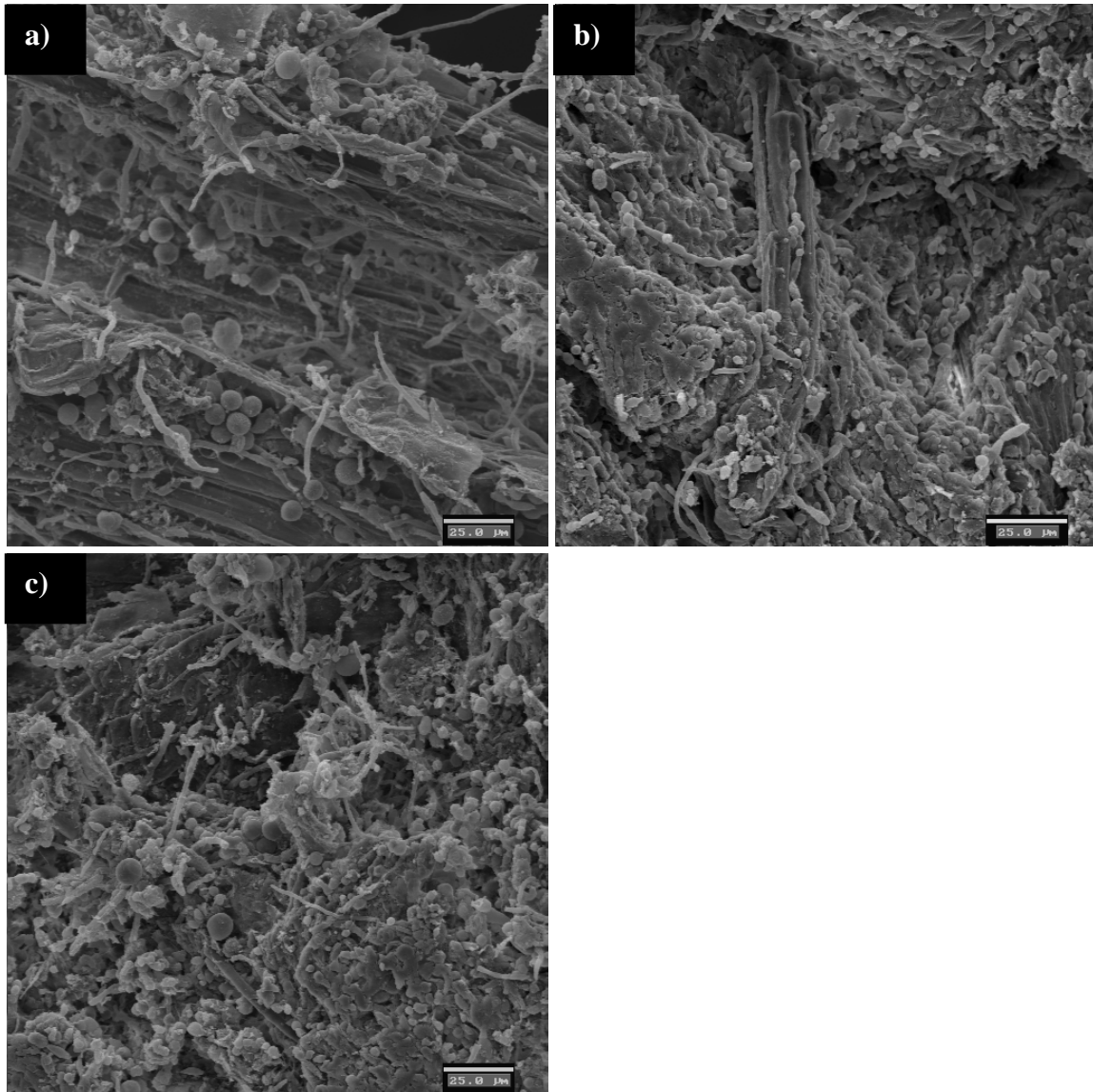


Figura 6.2.- Microscopía electrónica de barrido para muestras de turba de los tres biofiltros tomadas 20 días antes del inicio del experimento de biofiltración de aire contaminado con acetato de etilo en condiciones de alimentación intermitente. a) BF1, b) BF2 y c) BF3. Leyenda en escala: 25 μ m.

6.1.1 Biofiltración de aire contaminado con acetato de etilo en condiciones de alimentación intermitente

El experimento de eliminación de acetato de etilo (BF1) consistió en la aplicación de diferentes condiciones de alimentación intermitente durante un periodo de 4 meses. Las condiciones experimentales aplicadas se detallan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1.- Condiciones de operación aplicadas en los experimentos de biofiltración de acetato de etilo en condiciones de alimentación intermitente.

	C0	C1	C1+	C1	C0	C2	C3
<i>Acetato de etilo monocomponente (BF1)</i>							
Días de funcionamiento	-20-0	0-17	17-36	36-60	60-87	87-102	102-120
CV instantánea, g m ⁻³ h ⁻¹	65	65	130	65	65	-	65
TRVV, s	60	60	60	60	60	60	60
Aporte de contaminante, h día ⁻¹	24	16	8 en 4 ciclos: 2 h alimentando / 2 h parado	16	24	0	16
Interrupción del aporte de contaminante, 2 días/semana	NO	SI	SI	SI	NO	-	SI

El TRVV se mantuvo constante en un valor de 60 s a lo largo de todo el ensayo. La fase denominada aquí C0 corresponde a los últimos 20 días del experimento anterior en el que se trabajó bajo alimentación continua (fase B9, capítulo 5). El inicio de este ensayo arrancó con la fase C1, en la que se fijó una concentración de acetato de etilo en el gas de entrada idéntica a la de la fase anterior, pero realizando un aporte intermitente de contaminante (16 horas al día y 5 días por semana) con el objetivo de simular las paradas nocturnas y las paradas de fin de semana que se suelen producir en los patrones industriales de emisión. Durante las horas que no se aportaba contaminante al sistema se mantenía el mismo caudal de aire que cuando sí era aportado. A continuación (fase C1+), se duplicó la CV instantánea aplicada y, además, se modificó el patrón de alimentación del contaminante, pasando a realizar 4 ciclos diarios de 4 horas cada uno, en los que se aportaba acetato de etilo durante las dos primeras horas y no se alimentaba en las dos restantes. La CV media diaria calculada en base a 16 horas al día y 5 días a la semana fue idéntica en ambas fases, C1 y C1+, ya que se duplicó la carga instantánea pero se redujo a la mitad el tiempo de alimentación del contaminante. Este ensayo se diseñó a fin de simular los patrones fluctuantes de emisión que suelen producirse en instalaciones industriales de aplicación de pinturas o de barnices con una producción por lotes. Durante esta etapa se evaluó,

además, la respuesta dinámica del biofiltro ante variaciones instantáneas (en forma de pulso) de la concentración de entrada y del caudal de aire contaminado. En los días 28, 29 y 30 del ensayo se aplicó un pulso con un incremento del 50% en la concentración de contaminante en el gas de entrada durante un tiempo de 40 minutos. A su vez, en los días 31 y 32, se duplicó el caudal de aire contaminado durante uno de los ciclos de 2 horas de aporte de contaminante. Tras la fase C1+ se volvieron a aplicar las condiciones de la fase C1 a fin de evaluar la respuesta del biofiltro tras la aplicación de una alimentación fluctuante. A partir del día 60 y antes de realizar la interrupción prolongada de la alimentación de acetato de etilo, el sistema se mantuvo bajo alimentación continua (fase C0) mientras se procedía a realizar el ensayo de alimentación intermitente a los biofiltros que trataban tolueno como contaminante. La fase C2 consistió en una interrupción del aporte de contaminante al biofiltro durante un periodo de 15 días con el fin de simular una parada vacacional. En esta fase se mantuvo el caudal de aire constante. Tras esta parada, se reanudó el aporte de acetato de etilo aplicando de nuevo el mismo tipo de alimentación intermitente que en la fase C1 con el objetivo de evaluar la respuesta del biofiltro tras un periodo prolongado de funcionamiento en ausencia de contaminante (fase C3).

A lo largo del experimento se adicionaron 500 ml de nutrientes (disolución B) cada 3 – 5 días con el fin de regular el contenido en humedad del lecho y de aportar los nutrientes necesarios. De forma excepcional la disolución de nutrientes no se adicionó durante los 15 días de interrupción de la alimentación de COV. La determinación de la concentración de acetato de etilo en las cuatro secciones del biofiltro se realizó automáticamente cada 4 horas mediante cromatografía gaseosa. Los analizadores de hidrocarburos totales y de CO₂ se conectaron a la emisión del biofiltro para evaluar su respuesta dinámica tras la reanudación de la alimentación de contaminante y tras los cambios dinámicos en la concentración de contaminante o en el caudal de aire.

6.1.2 Biofiltración de aire contaminado con tolueno y con la mezcla equimásica de acetato de etilo y tolueno en condiciones de alimentación intermitente

Los ensayos de alimentación discontinua para los biofiltros que trataban tolueno como único contaminante (BF2) y como componente de la mezcla equimásica (BF3) se iniciaron 37 y 67 días después, respectivamente, de haber iniciado los ensayos

en el BF1. Las condiciones experimentales aplicadas a cada uno de los biofiltros se detallan en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2.- Condiciones de operación aplicadas en los experimentos de biofiltración de tolueno y de la mezcla equimásica en condiciones de alimentación intermitente.

	C0	C1	C2	C3
<i>Tolueno monocomponente (BF2)</i>				
Días de funcionamiento	-57-0	0-50	50-65	65-77
CV instantánea, g m ⁻³ h ⁻¹	65	65	-	65
TRVV, s	60	60	60	60
Suministro de contaminante, h día ⁻¹	24	16	0	16
Interrupción del suministro de contaminante, 2 días/semana	NO	SI	-	SI
<i>Mezcla binaria (1:1 %peso) (BF3)</i>				
Días de funcionamiento	-87-0	0-20	20-35	35-47
CV instantánea, g m ⁻³ h ⁻¹	65	65	-	65
TRVV, s	60	60	60	60
Suministro de contaminante, h día ⁻¹	24	16	0	16
Interrupción del suministro de contaminante, 2 días/semana	NO	SI	-	SI

Hasta el momento de iniciar el experimento, cada uno de los biofiltros se mantuvo en las mismas condiciones de alimentación continua que se habían utilizado en la puesta en marcha del experimento en el BF1 (fase C0). En este caso, se empleó únicamente el patrón de alimentación intermitente durante 16 h al día y 5 días a la semana de CV instantánea de 65 g m⁻³ h⁻¹ (fase C1), sin que se utilizara el ciclo de alimentación fluctuante e intermitente aplicado en el BF1 (fase C1+). Como en el caso anterior, el TRVV se mantuvo constante en un valor de 60 s sin interrumpir el caudal de aire durante las paradas de aporte de contaminante. Para cada uno de los biofiltros, y durante 3 días consecutivos, se aplicó un pulso con un incremento del 50% en la concentración de contaminante con una duración de 40 minutos. También, se duplicó el caudal de aire contaminado durante 2 horas en dos días consecutivos a fin de evaluar la respuesta dinámica de estos sistemas. La interrupción del aporte de contaminante durante 15 días se realizó en la fase C2. Tras dicha fase, se reanudó el aporte de contaminante aplicando las mismas condiciones de operación que en la fase C1 para evaluar la respuesta de los biofiltros tras la parada vacacional (fase C3).

Se mantuvo el mismo programa de riego y de aporte de nutrientes que en el experimento realizado con acetato de etilo. El seguimiento del rendimiento del proceso se efectuó aplicando las mismas técnicas de análisis que en el caso anterior.

6.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los apartados siguientes se recogen los resultados correspondientes a los experimentos en condiciones de alimentación intermitente para los tres biofiltros a fin de discutir de forma conjunta:

- El seguimiento del funcionamiento de los biofiltros.
- La respuesta de los biofiltros tras la reanudación del aporte de contaminante después de las paradas nocturnas, de fin de semana y de 15 días en la alimentación de COV.
- El seguimiento de la concentración de bacterias vivas y muertas.
- La respuesta dinámica de los biofiltros a las variaciones en forma de pulso de la concentración de entrada y del caudal de aire contaminado.

6.2.1 Seguimiento del funcionamiento de los biofiltros

La Figura 6.3 recoge los datos del seguimiento del funcionamiento del BF1 relativos a las concentraciones de acetato de etilo en el gas de entrada (mg m^{-3}) y en el gas de salida (mg m^{-3}), la EE global (%) referida a todo el biofiltro, la concentración de acetato de etilo en el gas de salida del primer cuarto del lecho de relleno (mg m^{-3}) y la EE en el primer cuarto del lecho (%).

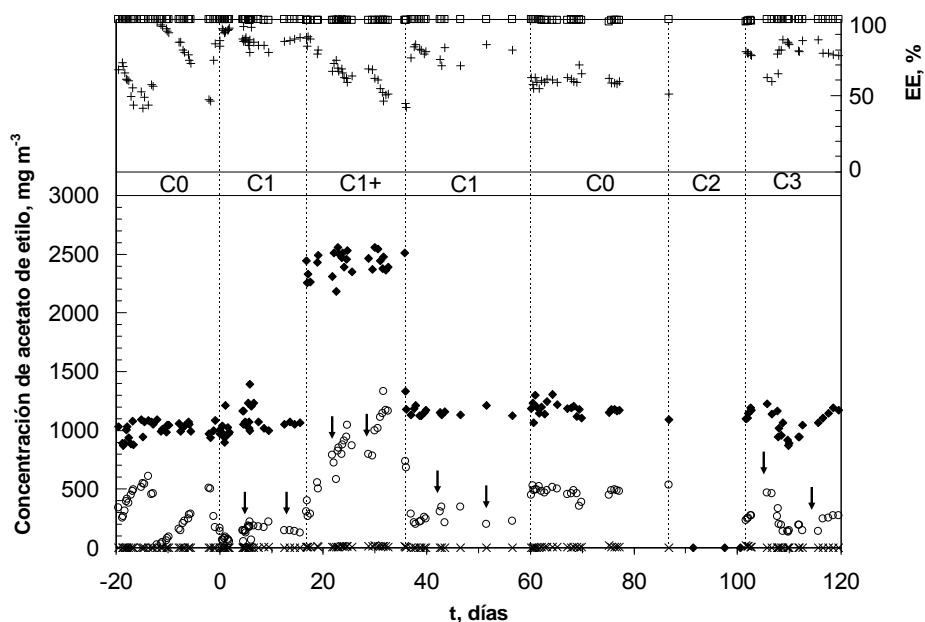


Figura 6.3.- Seguimiento de: ◆ concentración de acetato de etilo en el gas de entrada, × concentración de acetato de etilo en el gas de salida, □ eficacia de eliminación global, ○ concentración de acetato de etilo en el primer cuarto del lecho y + eficacia de eliminación en el primer cuarto del lecho para el BF1 en condiciones de alimentación intermitente. Las flechas indican la reanudación del aporte de contaminante tras el corte de suministro durante el fin de semana.

En esta figura se puede observar como la EE global del acetato de etilo fue superior al 98% para todas las condiciones experimentales aplicadas, sin que se produjera una disminución de la eficacia tras el restablecimiento del aporte de contaminante al biofiltro tras las paradas nocturnas y de fin de semana. La elevada eficacia obtenida permitió que las concentraciones de contaminante en el gas de salida se mantuvieran por debajo de 100 mg-C m^{-3} , demostrando la capacidad del sistema de biofiltración para trabajar bajo patrones de emisión discontinuos y fluctuantes, como los asociados al trabajo por turnos discontinuos y por lotes, típicos de muchas instalaciones industriales que utilizan disolventes. La eficacia de eliminación correspondiente al primer cuarto del lecho del biofiltro estuvo comprendida entre el 40% y el 95% dependiendo de las condiciones de operación aplicadas. Comparando los resultados para las fases en las que se utilizó la misma concentración de entrada (fases C0 y C1) se observa que el

valor promedio de la EE en el primer cuarto del biofiltro para el aporte continuo de acetato de etilo (fase C0) fue del 59%. En cambio, el valor promedio para la fase C1, con aporte intermitente de contaminante, fue del 90% y del 78%, antes y después de la fase C1+, respectivamente, es decir, se observó una menor penetración de acetato de etilo bajo estas condiciones. Este hecho indica que periodos breves de corte de suministro de contaminante pueden favorecer la actividad biológica del sistema. Estudios previos realizados por otros investigadores (Irvine y Moe, 2001; Wright, 2005; Wright y col., 2005) ya señalaban las ventajas de la aplicación de la alimentación intermitente en el rendimiento del proceso. Irvine y Moe señalaron dos factores como los posibles responsables de esta mejora del funcionamiento. En primer lugar, un aporte discontinuo de sustrato puede favorecer la adsorción y la acumulación de contaminante en el interior celular para su posterior uso en los periodos de no alimentación y, en segundo lugar, durante los periodos de falta de suministro de sustrato el estado del biofilm puede mejorar por la eliminación de subproductos, el aporte de nuevos nutrientes por lisis celular y la reducción del exceso de biomasa. La observación de estos efectos beneficiosos dependerá de las condiciones de operación utilizadas. En este caso, la alimentación fluctuante propuesta en la fase C1+ provocó una disminución progresiva de la EE en el primer cuarto del biofiltro hasta alcanzar valores inferiores al 45%, con una mayor penetración de acetato de etilo en el lecho.

Tras los 15 días de interrupción del aporte de acetato de etilo (fase C2), uno de los periodos más prolongados en la supresión de la alimentación aplicados en los estudios de biofiltración de COV, se puede observar que desde el primer día tras reanudar la alimentación (fase C3) se registró una EE global superior al 98% mantenida hasta el final del experimento; y el valor promedio de la eficacia en el primer cuarto del lecho alcanzado fue del 78%, valor similar a los obtenidos en las fases anteriores en las que se utilizó el mismo patrón de alimentación (fase C1). Este periodo casi nulo de aclimatación de la biomasa tras la reanudación del aporte de acetato de etilo se debe a la facilidad de eliminación de este contaminante bajo unas condiciones moderadas de operación en cuanto a CV y a TRVV aplicados.

En la Figura 6.4 se presenta la variación a lo largo del experimento de: a) la pérdida de presión, b) el pH del lixiviado y c) el contenido en humedad del lecho a alturas relativas de 0.2 y 0.8 con respecto a la entrada de contaminante para el BF1.

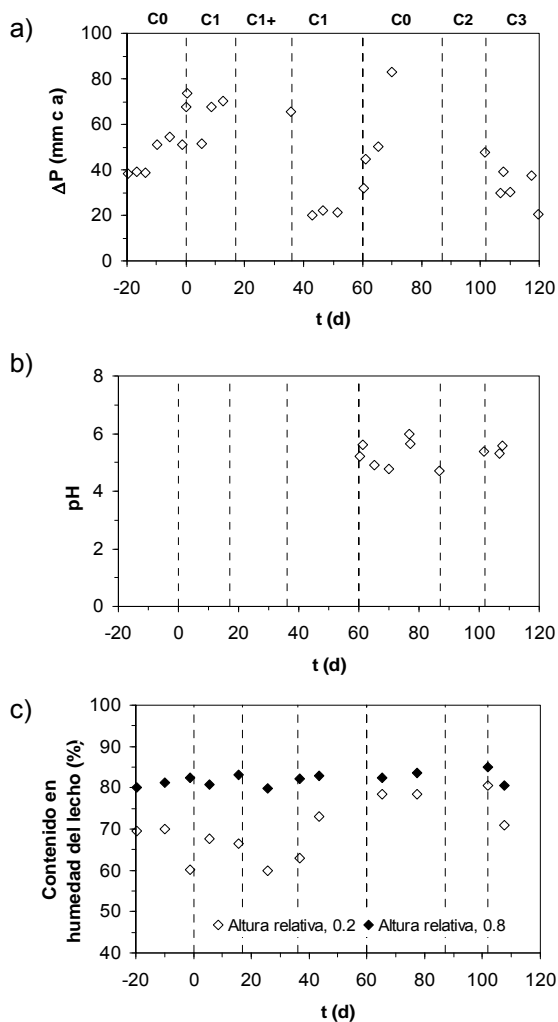


Figura 6.4.- Seguimiento de: a) la pérdida de presión, b) el pH del lixiviado y c) el contenido en humedad del lecho en el BF1 durante el experimento de alimentación intermitente.

La pérdida de presión en el biofiltro varió entre 20 y 85 mm c.a., con un descenso tras la fase C2 que se puede atribuir, entre otros factores, a la disminución del contenido en biomasa por su utilización como fuente de carbono (fase endógena) durante los 15 días de interrupción en el suministro de acetato de etilo. En cuanto al lixiviado, los volúmenes recogidos hasta el día 60 de operación fueron nulos, a partir de este momento se recogieron alrededor de 15 ml día⁻¹ y el pH se mantuvo en un valor

promedio de 5.3 ± 0.3 , valor similar al obtenido en los experimentos en estado estacionario. Respecto al contenido en humedad del lecho se observa nuevamente la mayor sequedad alcanzada en la parte más próxima a la zona de alimentación (altura relativa 0.2) con valores entre el 60% y el 80%, frente a la parte final del lecho, en la que varió entre el 80% y el 85%. En cualquier caso, el contenido en humedad fue suficiente para asegurar unas condiciones ambientales propicias para el buen funcionamiento del sistema.

En cuanto a los experimentos en los que se utilizó tolueno como único contaminante, en la Figura 6.5 se presentan las concentraciones de tolueno en el gas de entrada al biofiltro (mg m^{-3}) y en el gas de salida del mismo (mg m^{-3}), la EE global (%) referida a todo el biofiltro, la concentración de tolueno en el gas de salida del primer cuarto del lecho de relleno (mg m^{-3}) y la EE en el primer cuarto del lecho (%) para el BF2.

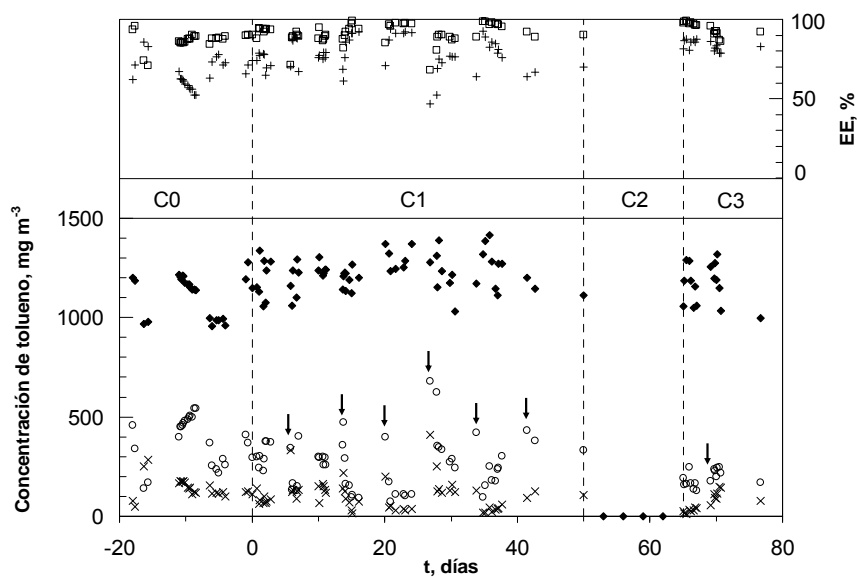


Figura 6.5.- Seguimiento de: ◆ concentración de tolueno en el gas de entrada, × concentración de tolueno en el gas de salida, □ eficacia de eliminación global, ○ concentración de tolueno en el primer cuarto del lecho y + eficacia de eliminación en el primer cuarto del lecho para el BF2 durante el ensayo de alimentación intermitente. Las flechas indican la reanudación del aporte de contaminante tras el cote de suministro durante el fin de semana.

En este caso, comparando la EE global para las fases C0 (alimentación continua de tolueno) y C1 (alimentación intermitente de tolueno) con valores promedio del 86% y del 90%, respectivamente, se puede destacar que el corte de suministro de tolueno durante breves periodos de tiempo, como son las paradas nocturnas, no provocó cambios significativos en la eficacia de eliminación, tal y como ya se había observado en el caso del acetato de etilo. Sin embargo, tras el corte de suministro de tolueno durante los fines de semana se observó una mayor penetración del tolueno en el lecho, con disminuciones de la eficacia global y de la eficacia en el primer cuarto. En comparación con el BF1, que presentaba un tiempo de recuperación inapreciable tras la reanudación de la alimentación, el BF2 recuperó el rendimiento de eliminación a lo largo del primer día, indicando que a menor biodegradabilidad, mayor tiempo de reaclimatación se necesita a medida que se prolonga el tiempo de interrupción del suministro de contaminante.

Tras los 15 días de interrupción en el aporte de tolueno (fase C2) se observa que tras reanudar la alimentación (fase C3) la EE global fue superior al 85%, es decir, similar a la observada en los días previos a dicha interrupción (fase C1), indicando la rápida reaclimatación de la población microbiana desarrollada en el biofiltro. Wright y col. (2005) observaron, tras 18 días de interrupción de aporte de tolueno, una eficacia global del 56% tras la reanudación de la alimentación en comparación con el 100% obtenido antes de la interrupción en un biofiltro de tierra de diatomeas. Por otra parte, Cox y Deshusses (2002) registraron periodos de reaclimatación comprendidos entre 10 y 24 horas para interrupciones de la alimentación de tolueno entre 2 y 9 días en un biofiltro percolador que trabajaba a TRVV de 45 s y una concentración de entrada de 2 g m⁻³.

En la Figura 6.6 se incluye el seguimiento de: a) la pérdida de presión, b) el pH del lixiviado y c) el contenido en humedad del lecho a alturas relativas de 0.2 y 0.8 con respecto a la entrada de contaminante. La pérdida de presión varió entre 10 y 30 mm c.a., valores inferiores a los obtenidos en el BF1. El lixiviado solamente se pudo recoger tres veces de forma puntual, siendo nulo el resto del tiempo. Estas tres muestras de lixiviado fueron de 50 ml aproximadamente cada una y el valor del pH se mantuvo alrededor de 5. Respecto al contenido en humedad del lecho se observó nuevamente el perfil a lo largo del mismo, con menores valores (entre el 60% y el 80%) en la zona del lecho próxima al punto de alimentación.

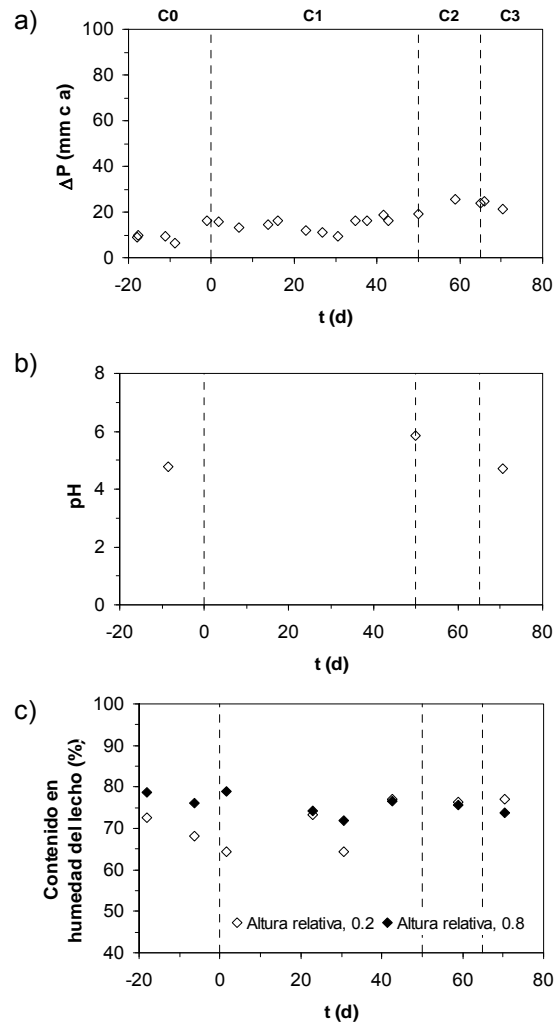


Figura 6.6.- Seguimiento de: a) la pérdida de presión, b) el pH del lixiviado y c) el contenido en humedad del lecho en el BF2 durante el experimento de alimentación intermitente.

En cuanto a los resultados experimentales correspondientes al BF3, que trataba la mezcla equimásica de acetato de etilo y tolueno, en la Figura 6.7 se recoge la variación a lo largo del ensayo de las concentraciones de contaminante en el gas de entrada al biofiltro (mg m^{-3}) y en el gas de salida del mismo (mg m^{-3}), la EE global (%) referida a todo el biofiltro, la concentración de contaminante en el gas correspondiente al

primer cuarto del lecho de (mg m^{-3}) y la EE en el primer cuarto del lecho relleno (%) para el acetato de etilo (Figura 6.7 a) y el tolueno (Figura 6.7 b), respectivamente.

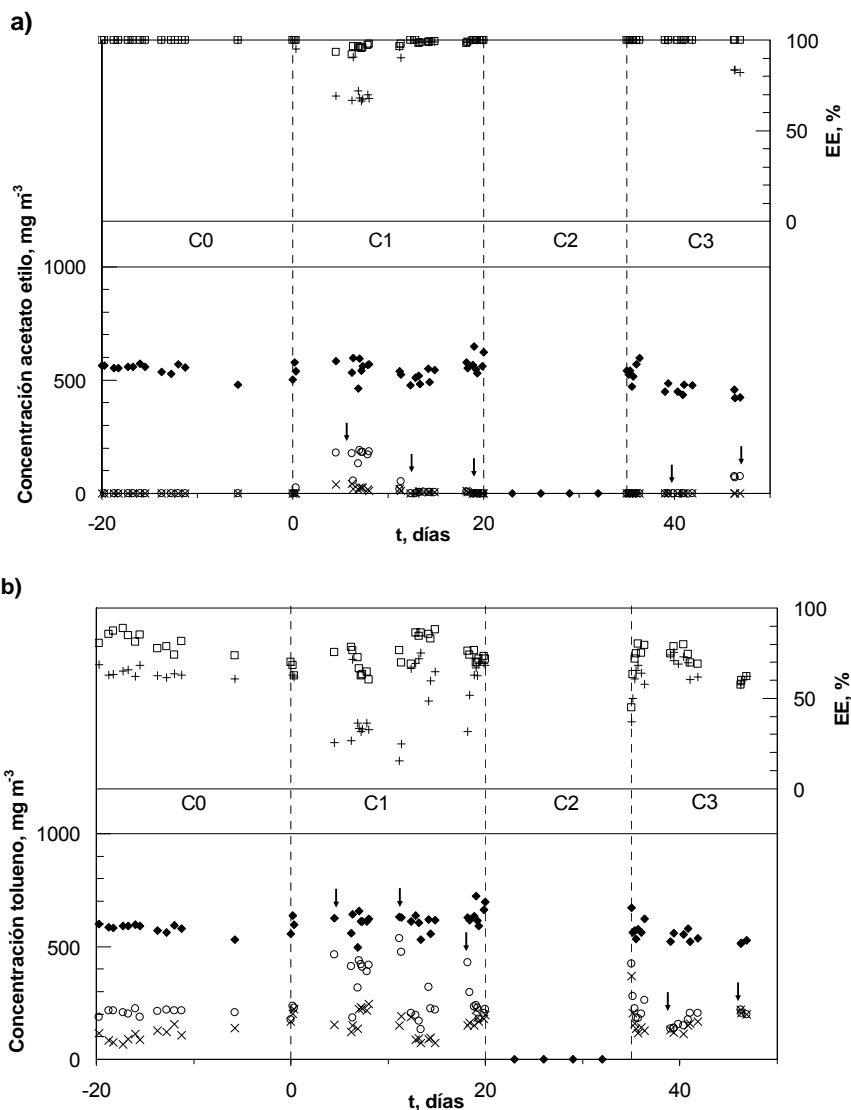


Figura 6.7.- Seguimiento de: ◆ concentración de contaminante en el gas de entrada, × concentración de contaminante en el gas de salida, □ eficacia de eliminación global, ○ concentración de contaminante en el primer cuarto del lecho y + eficacia de eliminación en el primer cuarto del lecho para el BF3 durante el experimento bajo alimentación intermitente. Las flechas indican la reanudación del aporte de contaminante tras el corte de suministro durante el fin de semana.

El acetato de etilo presentó eficacias de eliminación global y EE en el primer cuarto del lecho superiores al 90% en todas las fases del experimento, excepto en la semana posterior a la primera parada de fin de semana, en la que se registraron EE en el primer cuarto alrededor del 70%, hecho que se puede atribuir a una necesidad de adaptación a las condiciones de alimentación intermitente. En cuanto al tolueno, se observó una mayor variabilidad en la EE en el primer cuarto bajo alimentación intermitente en comparación con lo observado bajo una situación estable de operación de alimentación continua (fase C0). La presencia de acetato de etilo afectó negativamente a la degradación de tolueno, la EE global promedio en la fase C1 fue del 74% en comparación con el 90% obtenido para la misma fase de operación con tolueno puro. A su vez, en comparación con el BF2, existió una mayor penetración de tolueno en el lecho tras las paradas en el aporte de contaminante de los fines de semana, lo que hace suponer que en presencia de un contaminante más biodegradable como es el acetato de etilo se necesita un mayor tiempo de reaclimatación para que los microorganismos inicien la degradación de tolueno.

Los 15 días de interrupción del aporte de contaminante (fase C2) prácticamente no afectaron al rendimiento promedio de eliminación tras la reanudación de la alimentación (fase C3). Para ambos contaminantes se puede observar que las eficacias globales en la fase C3 fueron similares a las observadas durante la fase C1. Por otra parte, comparando la EE global y la EE en el primer cuarto para el tolueno se puede observar que su degradación se llevaba a cabo principalmente en el primer cuarto del biofiltro, indicando una pérdida de microorganismos degradadores de tolueno en las zonas posteriores del biofiltro tras los 15 días de interrupción de la alimentación.

La variación a lo largo del experimento de: a) la pérdida de presión, b) el pH del lixiviado y c) el contenido en humedad del lecho a alturas relativas de 0.2 y 0.8 con respecto a la entrada de contaminante se presenta en la Figura 6.8 para el BF3. La pérdida de presión presenta valores similares a los obtenidos en el BF2, con una variación entre 10 y 40 mm c.a. En este biofiltro se recogió mayor cantidad de lixiviado, con un valor promedio de 31 ml día⁻¹ y su pH se mantuvo en 5.0 ± 0.4 a lo largo del experimento. En cuanto al contenido en humedad del lecho, se observó una tendencia similar a la registrada en los otros dos biofiltros con valores en la parte próxima a la alimentación que variaron entre el 60% y el 80%, mientras que en la parte final el contenido en humedad se mantuvo en valores más elevados, entre el 80% y el 85%.

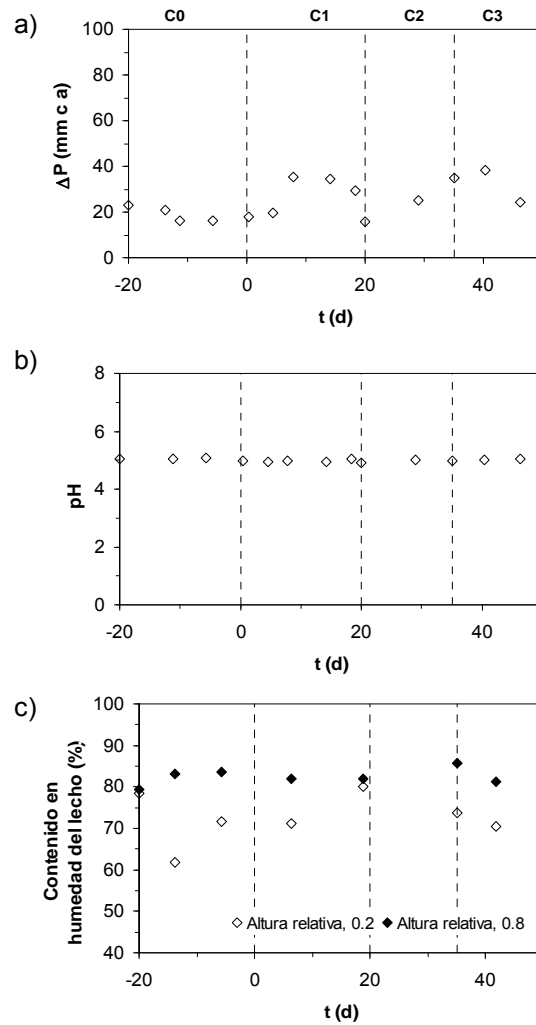


Figura 6.8.- Seguimiento de: a) la pérdida de presión, b) el pH del lixiviado y c) el contenido en humedad del lecho en el BF3 durante el experimento bajo alimentación intermitente.

6.2.2 Respuesta dinámica de los biofiltros tras la reanudación del aporte de contaminante después de las paradas en la alimentación de COV nocturna, de fin de semana y de 15 días

En este apartado se presentan los resultados experimentales correspondientes a la respuesta dinámica de los tres biofiltros tras la reanudación de la alimentación de contaminante después de las paradas de suministro nocturna, de fin de semana y de 15 días. La respuesta dinámica se evaluó a partir de los datos obtenidos mediante el analizador de hidrocarburos totales y el analizador de CO₂, ambos conectados a la emisión de cada uno de los biofiltros.

La Figura 6.9 recoge, a modo de ejemplo, los datos correspondientes a la producción de CO₂ y a la emisión de COV para los tres biofiltros tras diversas paradas nocturnas y de fin de semana llevadas a cabo durante la fase C1, en la que se operaba bajo condiciones de alimentación intermitente (16 horas al día durante 5 días a la semana) con una CV instantánea de 65 g m⁻³ h⁻¹ y un TRVV de 60 s. Los datos referidos a la concentración de acetato de etilo en la emisión del BF1 tras la reanudación de la alimentación en las distintas fases del ensayo no se presentan porque la concentración de éste en el gas de salida se mantuvo siempre por debajo de 10 mg-C m⁻³. Además, los análisis cromatográficos realizados a las emisiones de COV en el BF3 mostraron que el tolueno fue el componente mayoritario en esta corriente (> 95% en peso) en todas las fases del ensayo y por tanto se puede asumir que la concentración de COV en la emisión estaba formada únicamente por tolueno.

De los datos experimentales correspondientes al seguimiento respirométrico tras la parada nocturna en la alimentación de COV (Figura 6.9 a, b y c), se puede observar una tendencia similar en los tres biofiltros. Tras un periodo de 30 minutos desde la reanudación del aporte de contaminante, la producción de CO₂ sufrió un rápido incremento desde valores correspondientes a la fase endógena hasta valores elevados de producción de CO₂ en menos de 2 horas. Los valores alcanzados fueron aproximadamente un 25% inferiores a los registrados en la degradación de estos compuestos bajo condiciones continuas de alimentación a idéntica capacidad de eliminación (capítulo 5).

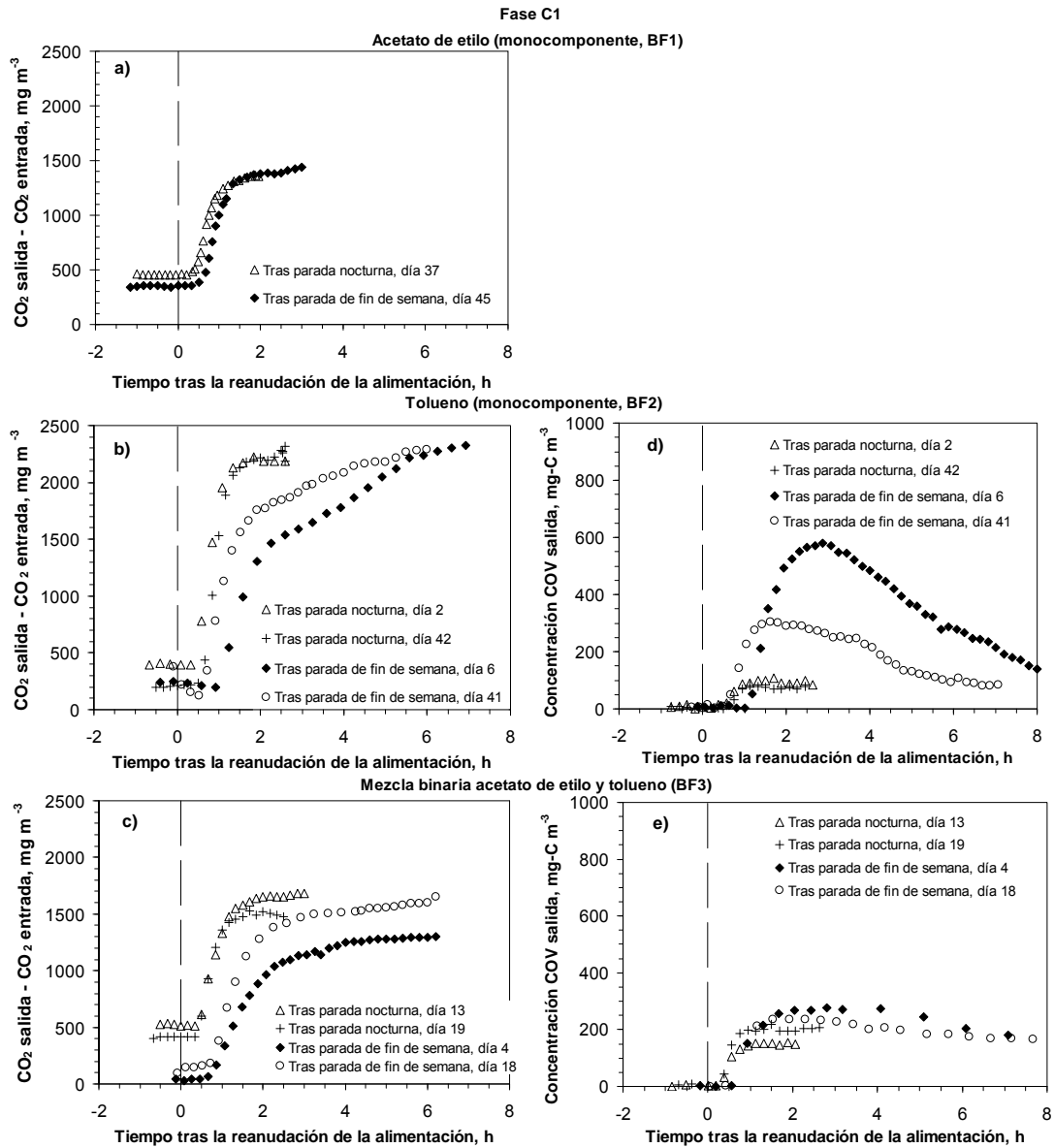


Figura 6.9.- Respuesta dinámica de los tres biofiltros tras la reanudación de la alimentación de contaminante durante la fase C1. Producción de CO_2 en (a) BF1, (b) BF2, (c) BF3 y concentración de COV en la corriente de salida en (d) BF2 y (e) BF3.

En cuanto a la emisión de COV en las primeras horas de funcionamiento tras la parada nocturna en la alimentación de COV, no se detectó acetato de etilo, indicando la facilidad de depuración de este compuesto por parte de las bacterias. Para los biofiltros que trataban tolueno (Figura 6.9 (d) BF2 y Figura 6.9 (e) BF3) se observa que durante los primeros 30 minutos tras la reanudación de la alimentación, la concentración de COV a la salida del sistema fue prácticamente nula, debido a la adsorción del contaminante en la superficie de la turba y a la absorción en el biofilm. Tras este breve periodo, la concentración de tolueno en la salida se incrementó progresivamente durante la siguiente hora hasta alcanzar valores estables de emisión similares a los obtenidos a lo largo de todo el día.

Los datos de la producción de CO₂ obtenidos en los tres biofiltros tras las paradas de fin de semana presentaron una tendencia similar a la observada tras las paradas nocturnas, aunque se pueden apreciar ciertas diferencias. Para el acetato de etilo se observó una disminución del 20% en la cantidad de CO₂ producida por respiración endógena con respecto a la registrada tras las paradas nocturnas y el tiempo necesario para alcanzar un valor estable fue ligeramente superior. En el caso de los biofiltros en los que se trataba tolueno como contaminante, la cantidad de CO₂ producida por respiración endógena disminuyó en un 35% para el BF2 y en un 70% para el BF3. Además, se observó un mayor tiempo de reacondicionamiento, comprendido entre 4 y 6 horas, para que la producción de CO₂ alcanzase valores cercanos a los obtenidos tras las paradas nocturnas. Comparando los datos de producción de CO₂ tras la primera parada de fin de semana en cada uno de los biofiltros (día 6 en el BF2 y día 4 en el BF3) con los resultados tras un fin de semana cualquiera posterior (día 41 en el BF2 y día 18 en el BF3) se observa que la recuperación en la producción de CO₂ fue más lenta tras el primer fin de semana de interrupción en la alimentación, es decir, los microorganismos necesitaron un cierto tiempo de adaptación a estas interrupciones en la alimentación.

En cuanto a las emisiones de COV en los biofiltros, no se detectó acetato de etilo en la corriente de salida tras reanudar la alimentación después del fin de semana, mientras que para el tolueno se observó un pico de concentración alrededor de las 2 – 3 horas tras la reanudación de la alimentación. En el BF2, el pico de concentración tras el primer fin de semana de interrupción de la alimentación (día 6) fue el más pronunciado, con una fuga del 57% de la concentración de tolueno alimentada, mientras que en un fin

de semana cualquiera posterior (día 41) el pico fue más reducido: la fuga máxima fue de un 30% con respecto a la alimentación. En el caso del BF3, los picos de concentración obtenidos tras el primer fin de semana (día 4) y tras otro cualquiera posterior (día 18) no presentaron diferencias significativas entre ellos: la fuga máxima en estos casos fue de un 54% con respecto a la concentración de tolueno en el gas de entrada. La respuesta tras el pico de concentración fue similar en ambos biofiltros, con una disminución progresiva de la concentración de tolueno durante las siguientes 4–5 horas hasta alcanzar valores similares a los registrados tras las paradas nocturnas. Otros autores como Kim y col. (2005) indicaron que tras las paradas de alimentación de fin de semana fue necesario un periodo mínimo de entre 100 y 200 minutos para recuperar la EE global en la degradación de tolueno utilizando un biofiltro de tierra de diatomeas que operaba a 74 s de TRVV y con una concentración en el gas de entrada comprendida entre 0.2 y 2 g m⁻³.

En el experimento con acetato de etilo se ensayaron unas condiciones fluctuantes de alimentación (fase C1+, 4 ciclos de 4 horas cada uno, con 2 horas alimentando COV a una CV instantánea de 130 g m⁻³ h⁻¹ y 2 horas sin alimentación, operando a un TRVV de 60s). Los datos correspondientes a la producción de CO₂ se recogen en la Figura 6.10. Como en el caso anterior, no se detectó acetato de etilo en la emisión durante el tiempo que duró el ensayo de seguimiento respirométrico.

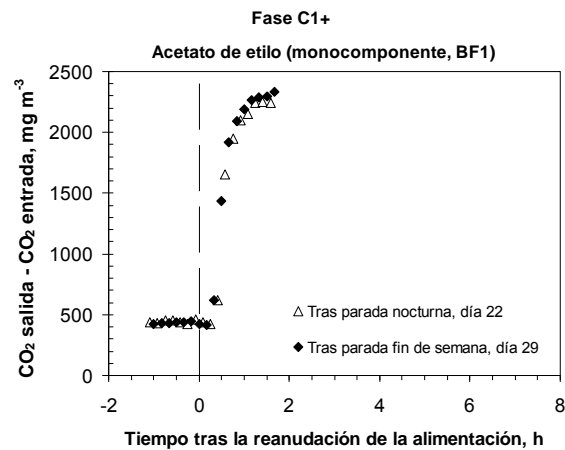


Figura 6.10.- Respuesta dinámica del BF1 tras la reanudación de la alimentación de contaminante durante la fase C1+.

Se puede observar como la producción de CO_2 presentó un comportamiento similar al registrado para el mismo biofiltro tras las paradas de suministro en la fase C1, obteniéndose valores similares asociados a la respiración endógena. Aun así, la respuesta del biofiltro fue más rápida que en la fase C1, ya que aquí la producción de CO_2 comenzó a aumentar a los 15 minutos tras la reanudación del aporte de acetato de etilo, y en menos de una hora y media se alcanzaron valores elevados de producción de CO_2 , siendo éstos un tercio menores que los obtenidos bajo condiciones continuas de alimentación para la misma capacidad de eliminación (capítulo 5). Las respuestas del biofiltro tras la parada nocturna y la de fin de semana fueron prácticamente iguales, a diferencia de lo que ocurría en la fase C1. En este caso la concentración de acetato de etilo en el gas de entrada es el doble que la empleada en la fase C1, por lo que la mayor concentración favorece la transferencia de contaminante al biofilm con una mayor rapidez en la reaclimatación metabólica de los microorganismos.

La respuesta de los biofiltros a la interrupción del aporte de contaminante durante 15 días se muestra en la Figura 6.11. En esta figura se recogen los datos relativos a la producción de CO_2 y a la emisión de COV para los tres biofiltros medidos inmediatamente tras reanudar la alimentación (fase C3, CV instantánea de $65 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y TRVV de 60 s) y tras los cortes de suministro durante las noches y los fines de semana. Tal y como ya sucedió en el ensayo durante la fase C1, los análisis cromatográficos realizados en el BF3 demostraron que la emisión estaba constituida fundamentalmente por tolueno (> 95% en peso).

Del seguimiento de los biofiltros inmediatamente después de reanudar la alimentación se puede destacar que en el caso del tratamiento de acetato de etilo como único contaminante (día 102 en el BF1) se registró una concentración de contaminante en el gas de salida nula desde el primer instante. Además, se observó una tendencia similar en el incremento de la producción de CO_2 a las obtenidas durante las paradas nocturnas y de fin de semana en la alimentación previas a la parada de 15 días (Figura 6.9 a). En este caso, la producción de CO_2 por respiración endógena justo antes de reanudar la alimentación fue de $310 \text{ mg CO}_2 \text{ m}^{-3}$ ligeramente inferior al valor registrado durante la fase C1 ($455 \text{ mg CO}_2 \text{ m}^{-3}$).

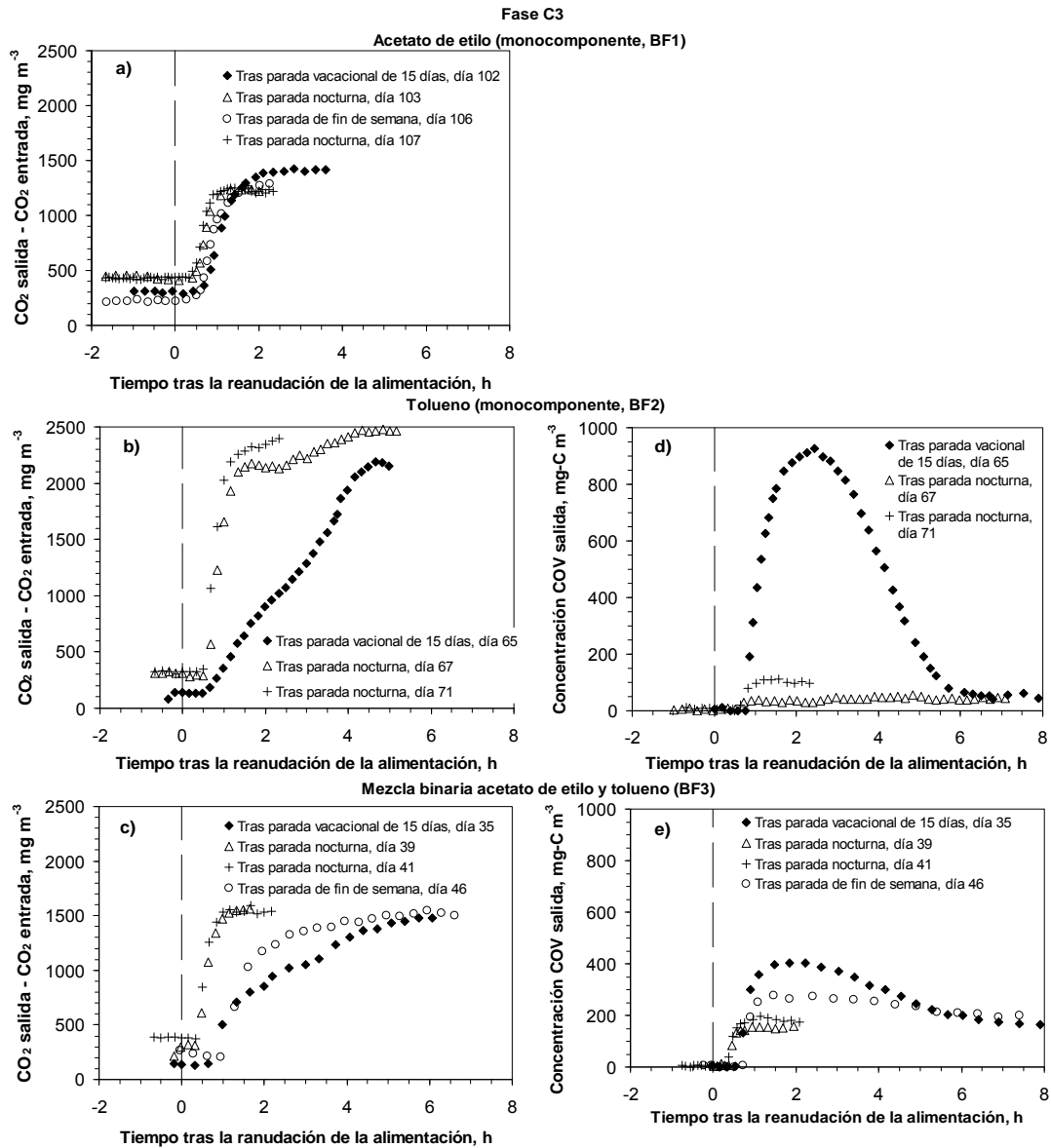


Figura 6.11.- Respuesta dinámica de los tres biofiltros a la parada de 15 días en el aporte de contaminante (fase C3). Producción de CO_2 en (a) BF1, (b) BF2, (c) BF3 y concentración de COV en la corriente de salida en (d) BF2 y (e) BF3.

En el caso del biofiltro que trataba tolueno como único contaminante (día 65 en el BF2), el valor correspondiente a la respiración endógena justo antes de reanudar la alimentación, $143 \text{ mg CO}_2 \text{ m}^{-3}$, fue también inferior al registrado en la fase C1 ($400 \text{ mg CO}_2 \text{ m}^{-3}$). Tras la reanudación del aporte de contaminante, el seguimiento respirométrico de la emisión muestra que no se tuvo una respuesta inmediata y fueron necesarias unas 6 horas para alcanzar valores de producción de CO_2 similares a los obtenidos durante la fase C1. Además, tal y como ocurría tras las paradas de fin de semana durante la fase C1, se observó un pico en las emisiones de tolueno a las 2 – 3 horas tras la reanudación de la alimentación, con una disminución progresiva de la concentración de tolueno a partir del valor máximo que se prolongó durante 3 horas más. En este biofiltro la fuga máxima fue de un 88% respecto a la concentración de tolueno en el gas de entrada.

En el tratamiento de la mezcla equimásica de acetato de etilo y tolueno (día 35 en el BF3), las tendencias del seguimiento respirométrico y de la emisión de COV fueron similares a las observadas para el BF2, con una fuga máxima de tolueno de un 81% con respecto a la alimentación. El patrón de la respuesta respirométrica y de la fuga de COV observado tras la parada de alimentación, con recuperaciones del proceso casi inmediatas o de unas horas según el compuesto a degradar, indica que al utilizarse un relleno con alto contenido en materia orgánica, el suministro de aire saturado sin contaminar permite desarrollar unas condiciones ambientales suficientemente apropiadas para la supervivencia, sin aporte de sustrato externo, de una parte importante de los microorganismos durante al menos 15 días.

Los resultados observados tras las paradas nocturnas una vez reanudada la alimentación de COV fueron similares a los obtenidos en la fase C1 para los tres biofiltros. Por otra parte, la respuesta de los biofiltros BF1 y BF3 tras las paradas de fin de semana (día 106 en el BF1 y día 46 en el BF3) también siguió la misma tendencia observada durante la fase C1, lo que corrobora la recuperación de la actividad biológica en el sistema.

6.2.3 Seguimiento de la concentración de bacterias vivas y muertas

A continuación se detallan los resultados experimentales correspondientes a la aplicación de la técnica de tinción con fluorocromos a muestras extraídas de cada uno de los tres biofiltros durante el experimento en condiciones de alimentación intermitente. Los resultados de la dinámica de la población microbiana durante las distintas fases que componen el ensayo se presentan en las Tablas 6.3, 6.4 y 6.5 para cada uno de los tres biofiltros. En estas tablas se muestran los datos de las concentraciones de bacterias totales y vivas (expresadas como bacterias por gramo de turba seca) para alturas relativas de lecho con respecto a la alimentación de contaminante (z/h_L) de 0.2, 0.4, 0.6 y 0.8. La concentración de bacterias totales se ha calculado como la suma de las concentraciones de bacterias vivas y muertas.

Tabla 6.3.- Valores de la distribución de la concentración de bacterias (bacterias $\times 10^{-10}$ g⁻¹ turba seca) a lo largo del lecho en el BF1 para las distintas fases del experimento en condiciones de alimentación intermitente.

<i>Acetato de etilo monocomponente (BF1)</i>											
Previo a la interrupción del aporte de COV durante 15 días											
z/h_L	Fase C0		C1		C1		C1+		C1+		
	Día -10	Día 1	Día 1	Día 5	Día 5	Día 20	Día 20	Día 31	Día 31		
	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	
0.2	0.55	0.98	1.28	2.00	1.88	2.60	2.66	4.04	0.62	2.93	
0.4	0.91	1.30	1.13	1.95	1.19	1.91	2.37	3.38	1.41	5.86	
0.6	1.00	1.54	2.49	3.26	1.03	1.71	1.42	1.97	2.34	6.96	
0.8	0.59	1.10	1.25	3.98	1.84	2.66	1.80	2.66	0.94	4.02	

Previo a la interrupción del aporte de COV durante 15 días						Tras la interrupción del aporte de COV				
z/h_L	Fase C1+		C1		C0		C3		C3	
	Día 36	Día 46	Día 46	Día 80	Día 80	Día 103	Día 103	Día 110	Día 110	
	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT
0.2	0.73	3.04	1.49	5.93	1.06	9.49	1.90	4.32	1.67	1.84
0.4	0.96	6.04	1.15	5.39	0.60	10.24	2.23	4.08	2.21	2.87
0.6	1.14	7.25	1.29	4.41	0.56	8.77	1.81	3.25	2.08	3.68
0.8	2.13	4.82	1.62	4.14	1.90	11.76	2.18	3.04	1.84	2.95

z/h_L , altura relativa, siendo $z = 0$ la entrada de aire contaminado y h_L la altura total del lecho.

BV, bacterias vivas determinadas por recuento de la muestra mediante tinción con fluorocromos.

BT, bacterias totales, suma de bacterias vivas y muertas, determinadas por recuento de la muestra mediante tinción con fluorocromos.

Tabla 6.4.- Valores de la distribución de la concentración de bacterias (bacterias $\times 10^{-10}$ g⁻¹ turba seca) a lo largo del lecho en el BF2 para las distintas fases del experimento en condiciones de alimentación intermitente.

<i>Tolueno monocomponente (BF2)</i>														
z/h_L	Previo a la interrupción del aporte de COV durante 15 días										Tras la interrupción del aporte de COV			
	Fase C0		C1		C1		C1		C1		C3		C3	
	Día -1		Día 6		Día 34		Día 43		Día 51		Día 66		Día 71	
	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT
0.2	0.63	1.54	0.88	4.94	0.29	4.58	0.73	6.56	1.29	4.40	1.79	4.07	0.94	3.23
0.4	0.80	1.95	1.16	3.12	1.34	4.72	1.43	9.41	1.60	5.00	1.32	4.59	1.06	2.85
0.6	1.47	3.91	2.10	5.38	0.90	3.94	0.95	4.27	0.70	4.00	1.94	4.17	1.03	3.76
0.8	1.61	4.67	1.91	5.63	1.40	4.51	1.86	8.49	1.59	8.49	1.35	5.06	1.57	6.30

z/h_L , altura relativa, siendo $z = 0$ la entrada de aire contaminado y h_L la altura total del lecho.

BV, bacterias vivas determinadas por recuento de la muestra mediante tinción con fluorocromos.

BT, bacterias totales, suma de bacterias vivas y muertas, determinadas por recuento de la muestra mediante tinción con fluorocromos.

Tabla 6.5.- Valores de la distribución de la concentración de bacterias (bacterias $\times 10^{-10}$ g⁻¹ turba seca) a lo largo del lecho en el BF3 para las distintas fases del experimento en condiciones de alimentación intermitente.

<i>Mezcla binaria (1:1 %peso) (BF3)</i>														
z/h_L	Previo a la interrupción del aporte de COV durante 15 días										Tras la interrupción del aporte de COV			
	Fase C0		C1		C1		C1		C1		C3		C3	
	Día -1		Día 7		Día 13		Día 20		Día 36		Día 42			
	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT	BV	BT
0.2	0.90	1.80	0.49	4.97	1.16	3.09	1.89	6.30	0.94	1.76	1.69	3.55		
0.4	0.95	2.38	0.56	2.84	1.48	4.24	0.43	2.50	0.63	1.16	1.91	4.19		
0.6	1.27	3.02	1.86	8.11	1.64	7.19	0.77	5.58	2.09	3.06	2.39	4.07		
0.8	2.54	6.20	1.49	6.24	1.05	5.30	0.62	7.04	2.53	4.29	1.64	4.01		

z/h_L , altura relativa, siendo $z = 0$ la entrada de aire contaminado y h_L la altura total del lecho.

BV, bacterias vivas determinadas por recuento de la muestra mediante tinción con fluorocromos.

BT, bacterias totales, suma de bacterias vivas y muertas, determinadas por recuento de la muestra mediante tinción con fluorocromos.

De los datos recogidos en las tablas 6.3 a 6.5 se puede observar que las concentraciones de bacterias en los tres biofiltros son del mismo orden de magnitud que las obtenidas en los experimentos de alimentación continua (capítulo 5). En este caso, la desviación estándar promedio entre réplicas fue del 9% con un valor máximo del 28.9%. En cuanto a la variación a lo largo del ensayo, la concentración de bacterias totales en el BF1 estuvo comprendida entre 9.8×10^9 y 1.2×10^{11} bacterias g⁻¹ turba seca, y la concentración de bacterias vivas entre 5.5×10^9 y 2.7×10^{10} bacterias g⁻¹

turba seca. En el BF2 los intervalos de variación de las concentraciones de bacterias fueron: $1.5 \times 10^{10} - 9.4 \times 10^{10}$ bacterias totales g^{-1} turba seca y $2.9 \times 10^9 - 2.1 \times 10^{10}$ bacterias vivas g^{-1} turba seca. Y en el BF3 los intervalos de variación de las concentraciones de bacterias fueron: $1.2 \times 10^{10} - 8.1 \times 10^{10}$ bacterias vivas g^{-1} turba seca y $4.3 \times 10^9 - 2.5 \times 10^{10}$ bacterias vivas g^{-1} turba seca.

Las concentraciones de bacterias vivas en cada uno de los tres biofiltros se mantuvieron en valores relativamente estables y sin estratificación apreciable a lo largo del lecho durante todo el experimento. Las concentraciones observadas tras la reanudación de la alimentación de contaminante tras 15 días de interrupción de la misma (fase C3) fueron del mismo orden de magnitud, indicando que un periodo de corte en el suministro de sustrato de 15 días no afecta de forma irreversible a la viabilidad de la población microbiana. Tampoco se observaron diferencias significativas entre los tres biofiltros: la densidad promedio de bacterias vivas fue de $1.5 \times 10^{10} \pm 0.6 \times 10^{10}$ bacterias g^{-1} turba seca en el BF1, de $1.3 \times 10^{10} \pm 0.5 \times 10^{10}$ bacterias g^{-1} turba seca en el BF2 y de $1.4 \times 10^{10} \pm 0.6 \times 10^{10}$ bacterias g^{-1} turba seca en el BF3.

En cuanto a la cantidad de bacterias totales, aunque existe una mayor dispersión en los datos, se observa un cierto aumento en la concentración de éstas con el tiempo de funcionamiento, alcanzándose los valores máximos justo antes de proceder al corte de suministro de la alimentación (día 80 en el BF1, día 51 en el BF2 y día 20 en el BF3). Los recuentos realizados tras la reanudación de la alimentación sí que indican una disminución de la concentración de bacterias totales en todas las secciones de los biofiltros con respecto a los realizados justo antes de proceder al corte de suministro, especialmente en los biofiltros BF1 y BF3. La disminución en la concentración de bacterias totales junto con una concentración estable de bacterias vivas sugiere que éstas utilizaron a las bacterias muertas como fuente de carbono durante los 15 días de ausencia de sustrato externo. Estos resultados indican que se pueden utilizar largos periodos de interrupción de la alimentación de contaminante como estrategia para controlar la excesiva acumulación de biomasa en el relleno, sugerencia que ya había sido señalada por otros autores en la biofiltración de tolueno (Kim y col., 2005).

Con el fin de poder observar las tendencias en la viabilidad celular a lo largo del experimento de una manera más gráfica, se presenta en la Figura 6.12 la variación del porcentaje de bacterias muertas para las distintas secciones de los tres biofiltros. De los

datos experimentales correspondientes al ensayo hasta la interrupción de la alimentación, se puede observar una variación similar para los tres biofiltros con una distribución bastante homogénea a lo largo de los lechos. Partiendo de porcentajes de bacterias muertas en torno al 30 – 60%, dichos porcentajes aumentaron a lo largo del ensayo hasta alcanzar valores máximos en torno al 70 – 90% justo antes de proceder a la interrupción de la alimentación. Cabe destacar que en el caso del BF1, el incremento significativo en el porcentaje de bacterias muertas se observó tras aplicar unas condiciones más oscilantes y con una duplicación en la CV instantánea (fase C1+), es decir, una situación más exigente provocó mayores acumulaciones de bacterias muertas en el biofilm. Justo tras reanudar la alimentación de COV después de 15 días sin aporte de éste (fase C3), se produjo una disminución del porcentaje de bacterias muertas, especialmente significativa en los biofiltros BF1 y BF3, con valores en torno al 30 – 50%, mostrando el papel que los periodos prolongados de corte de suministro de alimentación pueden jugar en el control de la acumulación excesiva de biomasa.

Al final del ensayo se llevó a cabo una observación de la superficie de la turba de los tres biofiltros mediante SEM. A modo de ejemplo, en la Figura 6.13 se presentan dos fotografías tomadas de muestras extraídas a diferentes alturas del lecho para el BF2. Y en la Figura 6.14 se presentan fotografías de las muestras extraídas de los biofiltros BF1 y BF3 a una altura relativa del lecho de 0.4. Estas fotografías muestran el desarrollo de biofilms de los tres biofiltros con presencia predominante de bacterias.

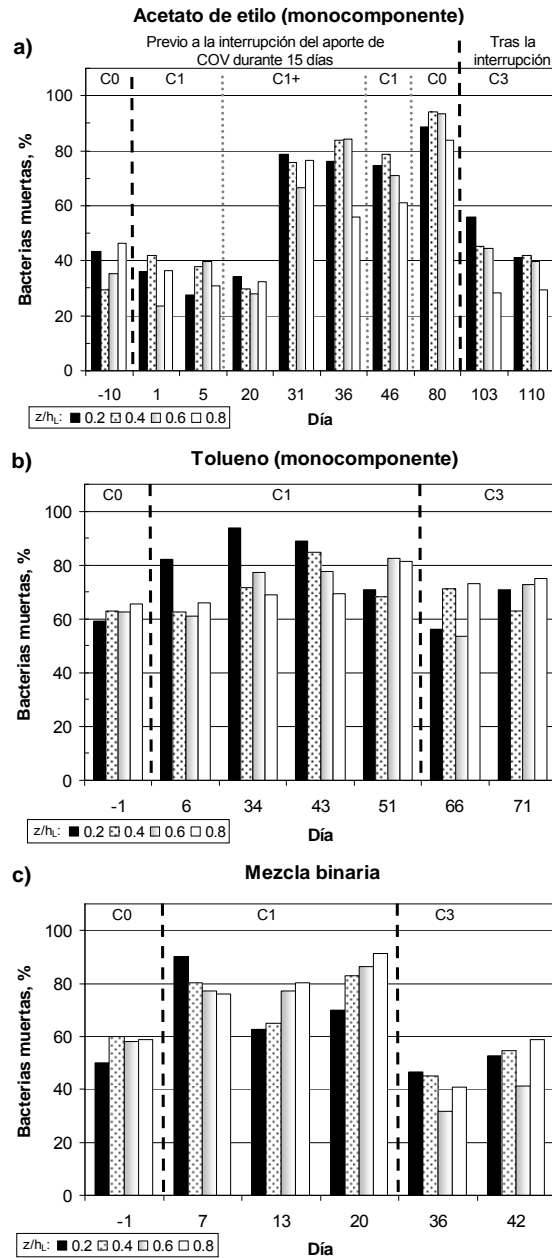


Figura 6.12.- Porcentaje de bacterias muertas para diferentes alturas relativas del lecho, z/h_L , a lo largo del experimento en condiciones de alimentación intermitente. (a) Acetato de etilo monocomponente (BF1), (b) tolueno monocomponente (BF2) y (c) mezcla binaria (BF3).

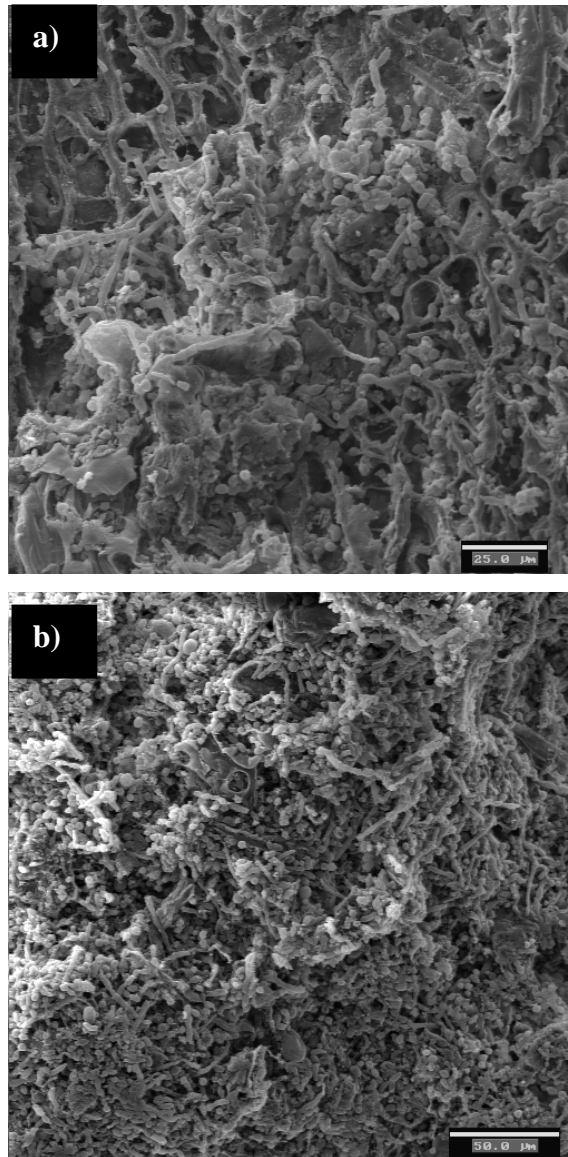


Figura 6.13.- Microscopia electrónica de barrido para muestras de turba extraídas a diferentes alturas relativas del lecho del BF2 al final del ensayo. (a) $z/h_L = 0.4$, leyenda en escala: $25 \mu\text{m}$, y (b) $z/h_L = 0.8$, leyenda en escala: $50 \mu\text{m}$.

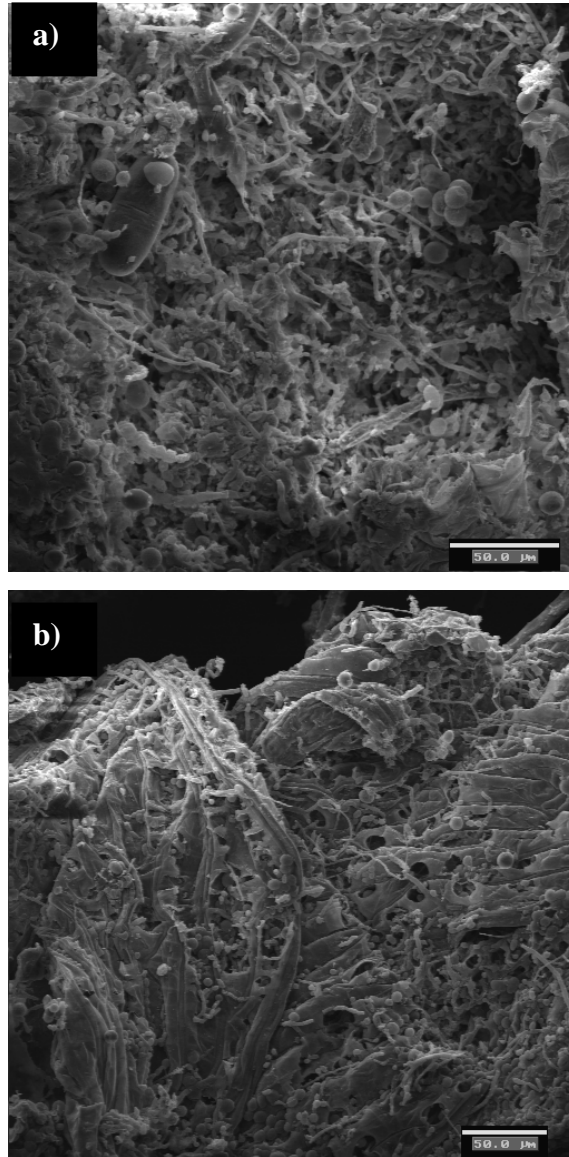


Figura 6.14.- Microscopia electrónica de barrido para muestras de turba extraídas a 0.4 de altura relativa del lecho respecto a la alimentación en (a) BF1 y (b) BF3 al final del ensayo. Leyenda en escala: 50 μm .

6.2.4 Respuesta dinámica de los biofiltros a las variaciones en forma de pulso de la concentración de entrada

En este apartado se presentan los resultados correspondientes a la respuesta dinámica de los biofiltros a variaciones instantáneas (en forma de pulso) de la concentración de entrada, a fin de simular fluctuaciones que pueden producirse a escala industrial. Los tres biofiltros fueron sometidos durante 3 días consecutivos a un pulso con un incremento del 50% en la concentración de contaminante en el gas de entrada durante un tiempo de 40 minutos.

En el caso del biofiltro que trataba acetato de etilo, los pulsos de concentración se llevaron a cabo en la fase C1+ (2 horas con aporte de contaminante y 2 horas sin aporte); el pulso comenzaba a los 60 minutos del inicio del ciclo con aporte de contaminante. La concentración de contaminante en el gas de salida fue prácticamente nula, es decir, el biofiltro permitió un tratamiento eficaz de este tipo de pulso en la degradación de un contaminante fácilmente biodegradable. En la Figura 6.15 se presenta el seguimiento de la producción de CO_2 (mg m^{-3}) y de la concentración de acetato de etilo en el primer cuarto del biofiltro (mg m^{-3}) en los tres días en los que se realizó el ensayo.

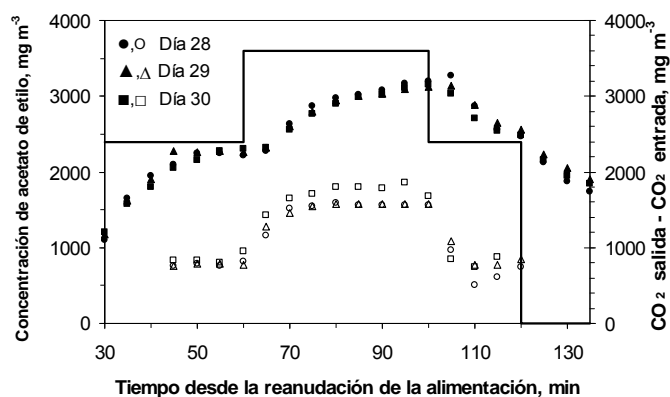


Figura 6.15.- Respuesta dinámica ante variaciones en forma de pulso de la concentración de entrada en el BF1 aplicadas durante la fase C1+. Concentración de acetato de etilo en el gas de entrada (—) y en el primer cuarto del lecho (○ △ □); y producción de CO_2 referida al volumen total del biofiltro (● ▲ ■).

En esta figura se puede observar como los resultados obtenidos para los tres días fueron muy similares. La concentración de acetato de etilo en el primer cuarto sufrió un rápido incremento, estabilizándose en menos de 15 minutos desde el inicio del pulso. La eficacia en el primer cuarto del lecho pasó desde el 66% antes del pulso hasta el 55% durante la aplicación del mismo. Tras los 40 minutos de duración del pulso, la concentración de acetato de etilo en el primer cuarto disminuyó rápidamente (en menos de 10 minutos) hasta los valores previamente obtenidos. En cuanto a la producción de CO₂ se puede destacar como antes del inicio del pulso su tendencia era ascendente, debido al comportamiento transitorio del sistema funcionando bajo alimentación oscilante. Al aplicar el pulso de concentración, la producción de CO₂ aumentó progresivamente hasta un valor máximo de $3154 \pm 39 \text{ mg m}^{-3}$, un 78% más elevado que el valor alcanzado justo antes del inicio del pulso. Tras la aplicación del pulso, la concentración de CO₂ disminuyó hasta alcanzar valores similares a los obtenidos previamente a la aplicación del pulso.

En los biofiltros que trataban tolueno como contaminante, el ensayo se realizó durante tres días consecutivos durante la fase C1. En la Figura 6.16 se presenta el seguimiento de la producción de CO₂ (mg m^{-3}) y de la concentración total de COV en el gas de salida (mg-C m^{-3}) del BF2. Los resultados para este biofiltro muestran tendencias similares para los tres días en los que se aplicaron los pulsos de concentración en la alimentación y, como se puede observar en la figura, se produjo, en menos de 30 minutos, un rápido incremento en la concentración de COV en la salida con valores máximos alcanzados de $307 \pm 28 \text{ mg-C m}^{-3}$, un 270% superior a la emisión que se estaba produciendo antes de iniciar el pulso de concentración. La eficacia de eliminación disminuyó desde el 90% antes del inicio del pulso hasta el 82% durante la aplicación del mismo. Tras los 40 minutos de duración del pulso, la concentración de COV se recuperó rápidamente (en menos de 20 minutos) hasta los valores previamente obtenidos. La aplicación del pulso de concentración provocó un incremento progresivo de la producción de CO₂ hasta alcanzar un valor máximo de $3235 \pm 205 \text{ mg m}^{-3}$ que se obtuvo a los 20 minutos tras la aplicación del pulso. El desfase entre el máximo valor alcanzado para la producción de CO₂ y el final del pulso puede atribuirse al retardo en la activación del metabolismo de los microorganismos ante cambios repentinos en las concentraciones de sustrato y/o a limitaciones difusionales.

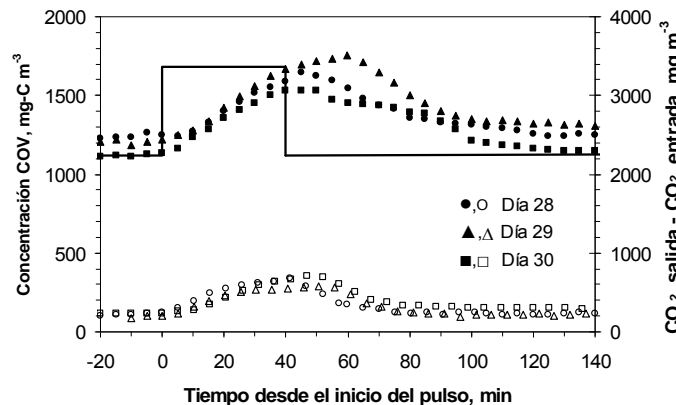


Figura 6.16.- Respuesta dinámica ante variaciones en forma de pulso de la concentración de entrada en el BF2 aplicadas durante la fase C1. Concentración de COV en el gas de entrada (—) y de salida (○ △ □); y producción de CO₂ referida al volumen total del biofiltro (● ▲ ■).

Los resultados del biofiltro que trataba la mezcla se muestran en la Figura 6.16 en la que se ha representado el seguimiento de la producción de CO₂ (mg m⁻³) y de la concentración total de COV en el gas de salida (mg-C m⁻³) del BF3. Los análisis cromatográficos realizados en el gas de salida demostraron que el tolueno fue el único componente en esta corriente.

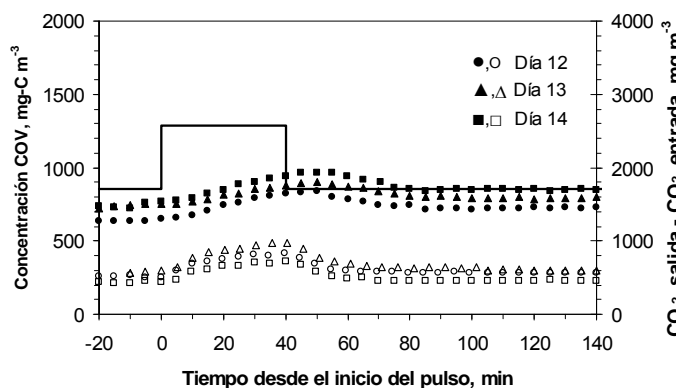


Figura 6.17.- Respuesta dinámica ante variaciones en forma de pulso de la concentración de entrada en el BF3 aplicadas durante la fase C1. Concentración de COV en el gas de entrada (—) y de salida (○ △ □); y producción de CO₂ referida al volumen total del biofiltro (● ▲ ■).

De la observación de la figura se puede destacar como la respuesta del biofiltro al pulso de concentración en la alimentación presentó un patrón de comportamiento similar al obtenido en el BF2. La concentración máxima de COV en la emisión registró un aumento del 200% con respecto a la emisión que se estaba produciendo antes de iniciar el pulso de concentración, y la producción de CO₂ también alcanzó su valor máximo a los 20 minutos tras finalizar el pulso de concentración.

6.2.5 Respuesta dinámica de los biofiltros a las variaciones en forma de pulso del caudal de aire contaminado

En este apartado se discute la respuesta de los 3 biofiltros a la aplicación de un pulso con un incremento del 100% en el caudal de aire contaminado durante 2 horas. Como en el caso anterior, dichos pulsos fueron aplicados durante 2 días consecutivos en la fase C1+ para el BF1 y en la fase C1 para los biofiltros BF2 y BF3.

En la Tabla 6.6 se muestran los datos correspondientes a la respuesta del biofiltro que trataba acetato de etilo. Los datos de eficacia de eliminación y de producción de CO₂ aquí presentados corresponden a valores en el primer cuarto del lecho, debido a que los datos referidos al volumen total de lecho no sufrieron ninguna variación significativa.

Tabla 6.6.- Respuesta dinámica ante un incremento del 100% en forma de pulso en el caudal de aire contaminado para el BF1 en la fase C1+.

	<i>Acetato de etilo monocomponente (BF1)</i>			
	Día 31		Día 32	
	Datos relativos a z/h _L de 0.2		Datos relativos a z/h _L de 0.2	
	EE, %	CO ₂ producido, % del total	EE, %	CO ₂ producido, % del total
Ciclo previo al pulso	60.1	60.6	51.7	58.9
Ciclo alimentación con pulso	46.7	57.7	37.0	50.6
Ciclo posterior al pulso	54.6	58.9	50.3	58.0

Los ciclos de alimentación fueron de 4 horas con aporte de contaminante en las dos primeras.

Al aumentar el caudal, reduciendo el TRVV a la mitad, la EE en el primer cuarto disminuyó aproximadamente en un 15% para los pulsos de caudal aplicados durante los dos días consecutivos. Esta disminución conllevó una mayor penetración del acetato de

etilo en el lecho, aunque la EE global fue prácticamente completa. El porcentaje de CO₂ producido en el primer cuarto de lecho con respecto al total disminuyó al aplicar el pulso de concentración, indicando que una reducción del TRVV provoca una mayor uniformidad en la actividad biológica a lo largo del lecho.

En la Tabla 6.7 se muestran los resultados correspondientes a la respuesta del biofiltro que trataba tolueno como único contaminante. Los datos presentados incluyen la eficacia de eliminación y la producción de CO₂ referidos al volumen total del biofiltro medidos antes, durante y tras el pulso aplicado. Los resultados correspondientes al BF3 se presentan en la Tabla 6.8.

Tabla 6.7.- Respuesta dinámica ante un incremento del 100% en forma de pulso en el caudal de aire contaminado para el BF2 en la fase C1.

<i>Tolueno monocomponente (BF2)</i>				
	Día 35		Día 36	
	EE global, %	PCO ₂ , g m ⁻³ h ⁻¹	EE global, %	PCO ₂ , g m ⁻³ h ⁻¹
2-h antes inicio pulso	98.6	146.2	97.2	134.6
90-min tras inicio pulso	94.8	127.4	88.7	129.9
2-h después final pulso	98.7	138.9	96.7	135.6

Tabla 6.8.- Respuesta dinámica ante un incremento del 100% en forma de pulso en el caudal de aire contaminado para el BF3 en la fase C1.

<i>Mezcla binaria (1:1 % peso) (BF3)</i>				
	Día 13		Día 14	
	EE global, %	PCO ₂ , g m ⁻³ h ⁻¹	EE global, %	PCO ₂ , g m ⁻³ h ⁻¹
2-h antes inicio pulso	86.2	107.4	88.2	104.9
90-min tras inicio pulso	63.6	102.6	59.6	86.7
2-h después final pulso	84.6	106.3	76.3	100.6

Para el biofiltro que trataba tolueno como único contaminante (BF2), el pulso de caudal fue asimilado con ligeras disminuciones en la eficacia de eliminación, aunque ésta siempre se mantuvo superior al 88%. En cambio, la aplicación del pulso de caudal en el biofiltro que degradaba la mezcla (BF3) provocó un mayor descenso en la eficacia de eliminación, desde un valor promedio del 87% hasta el 62%. Tras la aplicación del pulso de caudal, ambos biofiltros recuperaron prácticamente la EE original. La

disminución a la mitad del TRVV causó también un descenso en la producción de CO₂, asociado a la disminución en la eficacia de eliminación.

6.3 CONCLUSIONES

Los resultados presentados en este capítulo corresponden al estudio experimental en condiciones de alimentación intermitente del proceso de biofiltración para el tratamiento de emisiones gaseosas contaminadas con acetato de etilo (BF1) o con tolueno (BF2) o con su mezcla equimásica (BF3). Las conclusiones que se pueden extraer a partir de los resultados obtenidos se exponen a continuación.

Los tres biofiltros se sometieron a una alimentación intermitente de COV con paradas nocturnas y de fin de semana en su suministro empleando un TRVV de 60 s y una CV instantánea de 65 g m⁻³ h⁻¹. El rendimiento de los biofiltros en estas condiciones no se vio afectado negativamente, se ha demostrado, por tanto, la capacidad del sistema para el tratamiento de acetato de etilo y tolueno con alimentación no continua y operando bajo condiciones moderadas de TRVV y de CV. Para el acetato de etilo se obtuvo una eliminación global superior al 99% con una menor penetración de contaminante a través del lecho en comparación con la registrada bajo condiciones de alimentación continua de COV. En el caso del biofiltro que trataba tolueno como único contaminante y en el del biofiltro que trataba la mezcla equimásica de acetato de etilo y tolueno se obtuvieron eficacias de eliminación similares a las obtenidas bajo alimentación continua. En el biofiltro que trataba el acetato de etilo se utilizó un patrón de alimentación más fluctuante y de CV instantánea de 130 g m⁻³ h⁻¹ (4 ciclos diarios de 4 horas cada uno, en los que se aportaba acetato de etilo durante las dos primeras horas) lo que provocó una mayor penetración del contaminante en el biofiltro, pero sin afectar negativamente a la eficacia global del proceso.

La respuesta inmediata de los biofiltros tras las paradas de alimentación de COV nocturnas y de fin de semana demuestra que el sistema es capaz de mantener un funcionamiento estable reanudando la eficacia de degradación rápidamente. El biofiltro que trataba acetato de etilo puro experimentó una reactivación del proceso biológico, entre 1 y 2 horas, pasando de la producción de CO₂ asociada al metabolismo endógeno hasta un valor elevado de ésta, y registrándose una eficacia superior al 99% desde el primer momento tras la reanudación de la alimentación. Para el biofiltro que trataba

tolueno como único contaminante, el tiempo de reaclimatación hasta alcanzar condiciones de operación habituales tras las paradas nocturnas fue similar al observado para el acetato de etilo, en cambio tras las paradas de fin de semana fueron necesarias unas 6 horas para alcanzar producciones de CO₂ elevadas. En este caso, tras la parada de fin de semana se observó una emisión de COV que alcanzó un valor máximo alrededor de las 2 – 3 horas primeras horas, con recuperaciones de la eficacia de eliminación tras otras 3 – 5 horas de funcionamiento. Se obtuvieron resultados similares en el biofiltro que trataba la mezcla equimásica en relación al tiempo de reaclimatación y a la emisión de contaminante, la cual estaba compuesta solamente por tolueno.

Los resultados de la respuesta de los tres biofiltros tras la interrupción del aporte de contaminante durante 15 días mostraron una rápida respuesta de los biofiltros tras la reanudación de la alimentación de COV, registrándose, en menos de 1 día, un rendimiento similar al obtenido en la fase previa a la interrupción. La rápida respuesta observada en los biofiltros permite demostrar que, manteniendo las condiciones aerobias del sistema, el proceso de biofiltración puede asimilar interrupciones en el suministro de alimentación no sólo asociadas a las paradas nocturnas y de fin de semana sino también a paradas más prolongadas como las de periodos vacacionales o las paradas técnicas de mantenimiento. El tiempo de reaclimatación para el biofiltro que trataba acetato de etilo fue prácticamente nulo, siendo la respuesta respirométrica similar a la obtenida en las paradas de alimentación nocturnas o de fin de semana. El biofiltro que trataba tolueno registró un máximo de concentración de COV tras 2 horas desde la reanudación de la alimentación y fueron necesarias unas 6 horas para obtener eficacias de eliminación similares a las alcanzadas previamente. La emisión máxima registrada fue de un 88% con respecto a la concentración de tolueno en el gas de entrada. En el caso del biofiltro que trataba la mezcla equimásica se observó un patrón de comportamiento similar al obtenido en el tratamiento de tolueno puro, siendo la fuga máxima de un 81% con respecto a la alimentación de tolueno.

De los resultados del recuento celular mediante fluorocromos se puede destacar que las condiciones intermitentes de alimentación no afectaron a la densidad de bacterias vivas registrada en los tres biofiltros. Tampoco se observó una estratificación apreciable a lo largo del lecho. Sin embargo, se observó un aumento progresivo del porcentaje de bacterias muertas en los tres biofiltros con valores máximos del 70 – 90% justo antes de iniciar la interrupción de la alimentación.

A su vez, en los recuentos celulares realizados a los tres biofiltros tras la reanudación de la alimentación después de la interrupción de 15 días en el aporte de contaminante se observaron valores de la concentración de bacterias vivas similares a los registrados antes de la interrupción, lo que demuestra que se mantuvieron unas condiciones ambientales suficientes para la supervivencia del sistema microbiano. Además, los resultados tras la interrupción de 15 días mostraron una significativa disminución del porcentaje de bacterias muertas en todas las secciones de los biofiltros hasta valores inferiores al 70%. A la vista de estos resultados se puede concluir que la aplicación de largos periodos de interrupción de la alimentación de contaminante puede ser una estrategia adecuada como estrategia para evitar la excesiva acumulación de biomasa en los biofiltros.

Los tres biofiltros se sometieron a un pulso de 40 minutos de duración con un incremento del 50% en la concentración de contaminante en el gas de entrada durante 3 días consecutivos. Para el biofiltro que trataba acetato de etilo los pulsos de concentración se aplicaron durante la fase del patrón de alimentación más fluctuante y de CV instantánea de $130 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, con una eficacia de eliminación prácticamente completa durante la perturbación. En el caso de los biofiltros que trataban tolueno como contaminante, los pulsos se aplicaron durante la fase de alimentación intermitente con una CV instantánea de $65 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Para el tolueno puro, se observó, como en unos 30 minutos se producía un rápido incremento de la concentración de COV en la salida alcanzándose valores máximos un 270% superiores a la emisión que se estaba produciendo antes de iniciar el pulso de concentración. En el caso del biofiltro que trataba la mezcla equimásica, también se registró un incremento de la concentración de COV del 200% con respecto a la emisión previa al pulso de concentración. En ambos biofiltros se obtuvo el valor máximo de la producción de CO_2 a los 20 minutos tras finalizar el pulso de concentración.

En cuanto a la respuesta de los 3 biofiltros a la aplicación de un pulso con un incremento del 100% en el caudal de aire contaminado durante 2 horas en las mismas fases del ensayo que se realizaron los pulsos de concentración, se puede destacar que el biofiltro que trataba acetato de etilo experimentó una mayor penetración del contaminante en el lecho, pero mantuvo una EE global prácticamente completa durante la realización del pulso. Para el biofiltro que trataba tolueno puro, se observaron ligeras disminuciones en la eficacia de eliminación, aunque ésta siempre se mantuvo superior

al 88%. La aplicación del pulso de caudal en el biofiltro que degradaba la mezcla equimásica provocó un descenso en la eficacia de eliminación, desde un valor promedio del 87 % hasta el 62%.

Los resultados de los biofiltros ante perturbaciones en la concentración de contaminante en el gas de entrada y en el caudal de aire a tratar ensayadas indican que el rendimiento del proceso de biofiltración depende en gran medida de las condiciones de la perturbación y del tipo de compuesto a degradar por lo que deben ser evaluadas de forma particular en la fase de diseño del sistema.

7. Modelación matemática del proceso de biofiltración

Este capítulo se ha publicado en:

Álvarez-Hornos, F.J., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Marzal, P. y Peña-roja, J.M. (2009). Mathematical modelling of the biofiltration of ethyl acetate and toluene and their mixture. *Biochem. Eng. J.*, **23**, 85–95.

Los modelos matemáticos que se vienen desarrollando en el campo de la biofiltración constituyen una herramienta útil y potente a fin de predecir las relaciones entre los principales parámetros que intervienen en el funcionamiento de los biofiltros y, a su vez, se pueden utilizar en el diseño, cambio de escala, optimización y control del proceso. Los principales modelos desarrollados, tanto estacionarios como dinámicos, se han presentado en el apartado de revisión bibliográfica incluido en el capítulo 2. No obstante, Devinny y Ramesh (2005) indican que, hasta la fecha, ningún modelo se ha llegado a aceptar como general y aplicable en todos los casos, ya que cada grupo de investigación en este campo plantea un modelo con sus propias hipótesis de partida y simplificaciones.

En este capítulo se presenta un modelo para la predicción del funcionamiento de los biofiltros en el tratamiento de acetato de etilo y tolueno, eliminados tanto como contaminantes únicos o como mezcla equimásica de ambos, con el fin de obtener una herramienta que permita su uso en las tareas de diseño y evaluación de la operación. El modelo aquí propuesto se basa en la descripción matemática de los principales mecanismos involucrados en la eliminación biológica de COV en aire: (1) el transporte convectivo en la fase gas, (2) la difusión en el biofilm y (3) el consumo de sustrato por la biomasa, asumiendo que este último proceso se describe mediante expresiones cinéticas tipo Monod en las que se incluyen los efectos de inhibición por altas concentraciones de sustrato, de inhibición competitiva entre sustratos y de limitación por oxígeno. Además, a fin de incorporar la no uniformidad de la densidad celular a lo largo del lecho, se ha considerado una disminución de la densidad de biomasa degradadora a través del lecho de relleno.

Una vez formulado el modelo se procedió a su calibración y a su validación utilizando para estas tareas los resultados experimentales obtenidos bajo condiciones de estado estacionario en la eliminación de acetato de etilo puro (BF1), de tolueno puro (BF2) y de la mezcla equimásica de acetato de etilo y tolueno (BF3) (capítulo 5).

7.1 MODELO MATEMÁTICO

El modelo se ha desarrollado a fin de obtener una herramienta matemática aplicable a un amplio intervalo de condiciones de operación y que pueda ser usada en el diseño y en la predicción del funcionamiento de los biofiltros para el tratamiento de aire contaminado con acetato de etilo y/o con tolueno. Para este fin, la calibración y la validación del modelo se llevó cabo con datos experimentales obtenidos previamente, abarcando un amplio intervalo de condiciones experimentales de tiempo de residencia y de carga volumétrica de entrada.

El modelo se basa en la descripción matemática del transporte convectivo de los contaminantes y del oxígeno en la fase gas, de la difusión de estos compuestos en el biofilm y, finalmente, de la biodegradación de los contaminantes y del consumo del oxígeno por la biomasa. Las hipótesis de partida asumidas en el planteamiento del modelo son las siguientes:

1. La fase gas fluye a través del biofiltro en un régimen de circulación de flujo de pistón, despreciándose de esta forma la dispersión axial y radial.
2. Las concentraciones de los tres componentes, acetato de etilo, tolueno y oxígeno, en la interfase gas-líquido (que corresponde a la superficie del biofilm) se encuentran en equilibrio con sus concentraciones en el seno de la fase gas según la ley de Henry. Los valores de la constante de Henry para cada uno de los componentes se consideran idénticos a los valores determinados en agua.
3. La resistencia a la transferencia de materia entre la fase gas y la fase líquida se considera despreciable, por lo que el flujo de contaminante y de oxígeno hacia la fase líquida está controlado por la difusión en la superficie del biofilm.
4. La difusión de los tres componentes a través del biofilm se rige por la Ley de Fick. Los coeficientes de difusión en el biofilm se pueden estimar a partir de los coeficientes de difusión en agua y de la concentración de biomasa en el biofilm según la ecuación empírica propuesta por Fan y col. (1990):

$$D_b = D_w \left[1 - \frac{0.43 (X \cdot 10^{-3})^{0.92}}{11.19 + 0.27 (X \cdot 10^{-3})^{0.99}} \right] \quad (2.12)$$

siendo

D_b : coeficiente de difusión del compuesto j en el biofilm ($m^2 h^{-1}$).

D_w : coeficiente de difusión del compuesto j en agua ($m^2 h^{-1}$).

X : concentración de biomasa en el biofilm ($g m^{-3}$).

5. La adsorción de acetato de etilo y de tolueno en la superficie del relleno es despreciable debido a la limitada capacidad de adsorción de la turba.
6. El biofilm se adhiere en la superficie externa del material de relleno y se asume que presenta una geometría plana cubriendo totalmente la superficie de la turba con un espesor constante (δ).
7. La variación de la concentración de biomasa con el tiempo se asume despreciable.
8. La densidad celular se considera no uniforme a lo largo del lecho de relleno, presentando una disminución a lo largo del mismo:

$$\frac{dX}{dz} = f(z^{\text{-constante}}) \quad (7.1)$$

donde

z : coordenada axial del biofiltro (m).

Esta hipótesis se apoya en los resultados experimentales obtenidos en los ensayos previos de biofiltración en condiciones de estado estacionario para los tres biofiltros (BF1, BF2 y BF3). Estos ensayos mostraron que existía un perfil en la eficacia de eliminación y en la producción de CO_2 a través del lecho de relleno, siendo la sección más próxima a la entrada la que presentaba una mayor contribución a estos factores. Los recuentos celulares también pusieron de manifiesto la existencia de cierta variación en la concentración de bacterias vivas y totales a lo largo del lecho. Otros autores como Veiga y Kennes (2001) ya indicaron la existencia de una distribución no homogénea de biomasa a lo largo del lecho de relleno en la biofiltración de una mezcla de tolueno, etilbenceno y o-xileno.

9. La biodegradación de los contaminantes por la biomasa se describe mediante expresiones cinéticas tipo Monod con doble limitación de sustrato y de oxígeno, y en las que se incluyen los efectos de inhibición por elevadas concentraciones de sustrato e inhibición competitiva entre sustratos.
10. La operación se asume isoterma y la pérdida de presión a lo largo del biofiltro se considera despreciable, por lo que se asume que el caudal volumétrico de aire se mantiene constante.

En los siguientes apartados se formulan las ecuaciones que componen el modelo. Para ello se plantean los balances de materia en estado no estacionario para los tres componentes (acetato de etilo (AE), tolueno (T) y oxígeno(O)) aplicados a un elemento diferencial de volumen en la fase gas y en el biofilm.

7.1.1 Balances de materia de los diferentes componentes aplicados en la fase gas

Los balances de materia en estado no estacionario aplicados en la fase gas para el acetato de etilo, el tolueno y el oxígeno establecen que la variación de la concentración de cada componente en el gas viene determinada por el transporte convectivo y por el término de entrada o salida asociado al transporte de componente hacia el biofilm:

$$\frac{\partial C_{AE}}{\partial t} = -\frac{v_g}{\theta} \frac{\partial C_{AE}}{\partial z} + \frac{1}{\theta} \left[D_{AE,b} \cdot A_s \cdot \left[\frac{\partial S_{AE}}{\partial x} \right]_{x=0} \right] \quad (7.2)$$

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = -\frac{v_g}{\theta} \frac{\partial C_T}{\partial z} + \frac{1}{\theta} \left[D_{T,b} \cdot A_s \cdot \left[\frac{\partial S_T}{\partial x} \right]_{x=0} \right] \quad (7.3)$$

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = -\frac{v_g}{\theta} \frac{\partial C_o}{\partial z} + \frac{1}{\theta} \left[D_{o,b} \cdot A_s \cdot \left[\frac{\partial S_o}{\partial x} \right]_{x=0} \right] \quad (7.4)$$

siendo

C_{AE} , C_T , C_O : concentración de acetato de etilo, de tolueno y de oxígeno en la fase gas, respectivamente (g m^{-3}).

S_{AE} , S_T , S_O : concentración de acetato de etilo, de tolueno y de oxígeno en el biofilm, respectivamente (g m^{-3}).

$D_{AE,b}$, $D_{T,b}$, $D_{O,b}$: coeficiente de difusión de acetato de etilo, de tolueno y de oxígeno en el biofilm, respectivamente ($\text{m}^2 \text{h}^{-1}$).

v_g : velocidad de paso del gas referida a volumen vacío del reactor (m h^{-1}).

θ : porosidad del lecho de relleno.

A_S : superficie específica del material de relleno (m^{-1}).

x : coordenada perpendicular a la superficie del biofilm (m).

t : tiempo (h).

Estas ecuaciones están asociadas a las siguientes condiciones de contorno:

en $z = 0$,

$$C_{AE} = C_{AE,e} \quad (7.5)$$

$$C_T = C_{T,e} \quad (7.6)$$

$$C_O = C_{O,e} \quad (7.7)$$

donde

$C_{AE,e}$, $C_{T,e}$, $C_{O,e}$: concentración de acetato de etilo, de tolueno y de oxígeno en la corriente gaseosa de entrada al biofiltro, respectivamente (g m^{-3}).

y a las siguientes condiciones iniciales ($t = 0$):

para $z \neq 0$,

$$C_{AE} = 0 \quad (7.8)$$

$$C_T = 0 \quad (7.9)$$

$$C_O = 0 \quad (7.10)$$

7.1.2 Balances de materia de los diferentes componentes aplicados en el biofilm

Las expresiones del balance de materia de los diferentes contaminantes aplicados en el biofilm establecen que la variación de la concentración de cada contaminante en esta fase viene determinada por la difusión de éste en el biofilm y por el término de desaparición asociado a la utilización del contaminante como sustrato en la reacción de crecimiento microbiano:

$$\frac{\partial S_{AE}}{\partial t} = D_{AE,b} \frac{\partial^2 S_{AE}}{\partial x^2} - \frac{X}{Y_{AE}} \mu_{AE} \quad (7.11)$$

$$\frac{\partial S_T}{\partial t} = D_{T,b} \frac{\partial^2 S_T}{\partial x^2} - \frac{X}{Y_T} \mu_T \quad (7.12)$$

siendo

Y_{AE} , Y_T : coeficiente de rendimiento celular asociado a la degradación de acetato de etilo y tolueno (g biomasa sintetizada/g contaminante degradado).

μ_{AE} , μ_T : velocidad específica de crecimiento celular asociado a la degradación de acetato de etilo y tolueno (h^{-1}).

Estas ecuaciones están asociadas a las siguientes condiciones de contorno:

en $x = 0$,

$$S_{AE} = \frac{C_{AE}}{H_{AE}} \quad (7.13)$$

$$S_T = \frac{C_T}{H_T} \quad (7.14)$$

en $x = \delta$ (condición de simetría),

$$\frac{\partial S_{AE}}{\partial x} = 0 \quad (7.15)$$

$$\frac{\partial S_T}{\partial x} = 0 \quad (7.16)$$

donde

H_{AE} , H_T : constante de Henry para el acetato de etilo y para el tolueno, respectivamente ($\text{g m}^{-3}_{\text{aire}} \text{g}^{-1} \text{m}^3_{\text{agua}}$).

δ : espesor del biofilm (m).

y las siguientes condiciones iniciales ($t=0$):

para $z \neq 0$,

$$S_{AE} = 0 \quad (7.17)$$

$$S_T = 0 \quad (7.18)$$

En la expresión del balance de materia para el oxígeno, la variación en la concentración de éste se debe a la difusión en el biofilm y al término de desaparición asociado a su consumo por parte de los microorganismos en las reacciones de crecimiento microbiano. A continuación se presenta el balance de materia del oxígeno aplicado al biofilm cuando los dos contaminantes están presentes en el sistema. Si solamente uno de ellos se encuentre presente, el consumo de oxígeno por la reacción de degradación del otro contaminante será nulo.

$$\frac{\partial S_o}{\partial t} = D_{o,b} \frac{\partial^2 S_o}{\partial x^2} - X \left(\frac{\mu_{AE}}{Y_{o,AE}} + \frac{\mu_T}{Y_{o,T}} \right) \quad (7.19)$$

siendo

$Y_{o,AE}$, $Y_{o,T}$: coeficiente de rendimiento celular asociado al consumo de oxígeno en la degradación de acetato de etilo y de tolueno, respectivamente (g biomasa sintetizada/g oxígeno consumido).

A esta ecuación diferencial se le aplican las siguientes condiciones de contorno:

en $x = 0$,

$$S_o = \frac{C_o}{H_o} \quad (7.20)$$

en $x = \delta$ (condición de simetría),

$$\frac{\partial S_o}{\partial x} = 0 \quad (7.21)$$

siendo

H_o : constante de Henry para el oxígeno ($\text{g m}^{-3} \text{aire g}^{-1} \text{m}^3 \text{agua}$).

y las siguientes condiciones iniciales ($t=0$):

para $z \neq 0$,

$$S_o = 0 \quad (7.22)$$

7.1.3 Expresión cinética de la biodegradación de los contaminantes

El modelo se completa con la definición de las expresiones cinéticas de la biodegradación de los contaminantes en el biofilm. La degradación de acetato de etilo se ha descrito mediante la expresión cinética de Haldane en la que se ha incluido el efecto de la limitación por oxígeno. La expresión cinética de Haldane introduce la inhibición del proceso debido a la presencia de concentraciones elevadas de acetato de etilo en el biofilm, situación que suele ocurrir cuando se tratan corrientes de gas con elevadas concentraciones de acetato de etilo.

$$\mu_{AE} = \mu_{\max,AE} \frac{S_{AE}}{K_{AE} + S_{AE} + S_{AE}^2 / K_{I,AE}} \frac{S_o}{K_o + S_o} \quad (7.23)$$

donde

$\mu_{\max,AE}$: velocidad específica máxima de crecimiento celular asociada a la degradación de acetato de etilo (h^{-1}).

K_{AE} , K_o : constante de velocidad mitad asociada a la degradación de acetato de etilo y de oxígeno como limitante del crecimiento microbiano, respectivamente (g m^{-3}).

$K_{I,AE}$: constante de inhibición por sustrato en la degradación de acetato de etilo (g m^{-3}).

Para la degradación de tolueno en ausencia de acetato de etilo se ha utilizado la expresión cinética de Monod incluyendo la limitación por oxígeno. La inhibición del proceso por elevadas concentraciones de tolueno en el biofilm no se ha tenido en cuenta debido a la baja solubilidad de este contaminante, lo que se traduce en concentraciones moderadas de tolueno en el biofilm.

$$\mu_T = \mu_{\max,T} \frac{S_T}{K_T + S_T} \frac{S_O}{K_O + S_O} \quad (7.24)$$

siendo

$\mu_{\max,T}$: velocidad específica máxima de crecimiento celular asociada a la degradación de tolueno (h^{-1}).

K_T : constante de velocidad mitad asociada a la degradación de tolueno ($g\ m^{-3}$).

La ausencia de inhibición por sustrato en el caso del tolueno y de otros compuestos aromáticos ya fue demostrada por Baltzis y col. (1997) quienes desarrollaron un modelo para la degradación de mezclas de benceno – tolueno y etanol – butanol en biofiltros utilizando una expresión cinética que incluía la inhibición por elevadas concentraciones de sustrato, la inhibición competitiva entre sustratos y la limitación por oxígeno. Los resultados obtenidos para las constantes de inhibición por sustrato de los compuestos aromáticos indicaron que su influencia en la velocidad de degradación de estos contaminantes fue mínima.

En el caso de la degradación de la mezcla equimásica de acetato de etilo y tolueno, los resultados experimentales obtenidos en la biofiltración de la mezcla en condiciones de estado estacionario mostraron que la eliminación de acetato de etilo no se vio afectada por la presencia de tolueno en el medio, mientras que la presencia de acetato de etilo influyó negativamente en la degradación de tolueno. A fin de considerar esta evidencia experimental, se ha introducido la constante de inhibición competitiva de acetato de etilo, $K_{IC,AE-T}$, en la expresión cinética de biodegradación del tolueno.

$$\mu_T = \mu_{\max,T} \frac{S_T}{K_T + S_T + K_{IC,AE-T} \frac{S_{AE}}{S_{AE}}} \frac{S_O}{K_O + S_O} \quad (7.25)$$

7.1.4 Resolución numérica del modelo

Una vez definido el modelo mediante el sistema de ecuaciones diferenciales en derivadas parciales, el siguiente paso es su resolución matemática. Para ello se ha empleado un procedimiento de diferencias finitas que fueron aplicadas en su forma explícita para la fase gas y en su forma implícita para el biofilm.

El método de diferencias finitas utilizado requiere de la creación de un mallado uniforme discretizando cada una de las variables independientes del modelo: tiempo (t), altura del lecho (h_L) y espesor del biofilm (δ), con sus correspondientes intervalos del mallado Δt , Δz y Δx , respectivamente. Un esquema de la discretización de la altura del biofiltro y del espesor del biofilm para un instante temporal, t_n , se presenta en la Figura 7.1.

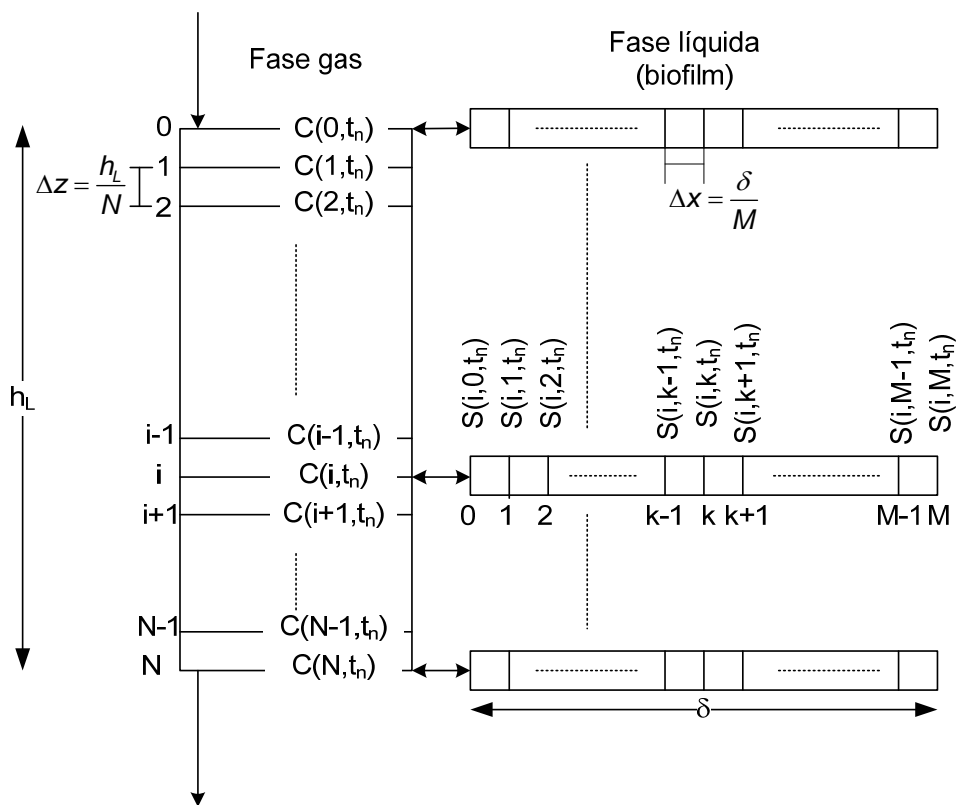


Figura 7.1.- Esquema de la discretización de la altura del lecho y el espesor del biofilm para un instante temporal t_n .

La discretización de las variables independientes del modelo permite aproximar las derivadas parciales que aparecen en las ecuaciones (7.2) a (7.22) a expresiones en diferencias finitas, transformándose en ecuaciones algebraicas en las que aparecen los intervalos Δt , Δz , Δx y las incógnitas del problema, que en este caso son las concentraciones de cada componente en la fase gas y en la fase líquida. Las ecuaciones resultantes se presentan a continuación.

Balance de materia aplicado en la fase gas para los tres componentes del modelo en un instante de tiempo, t_n .

$$\begin{aligned} \frac{C_{AE}(i, t_{n+1}) - C_{AE}(i, t_n)}{\Delta t} = & -\frac{v_g}{\theta} \left[\frac{C_{AE}(i, t_n) - C_{AE}(i-1, t_n)}{\Delta z} \right] \\ & + \frac{1}{\theta} \left[D_{AE,b} \cdot A_s \cdot \left[\frac{S_{AE}(i, 1, t_n) - S_{AE}(i, 0, t_n)}{\Delta x} \right] \right] \quad (i = 1 \dots N) \end{aligned} \quad (7.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{C_T(i, t_{n+1}) - C_T(i, t_n)}{\Delta t} = & -\frac{v_g}{\theta} \left[\frac{C_T(i, t_n) - C_T(i-1, t_n)}{\Delta z} \right] \\ & + \frac{1}{\theta} \left[D_{T,b} \cdot A_s \cdot \left[\frac{S_T(i, 1, t_n) - S_T(i, 0, t_n)}{\Delta x} \right] \right] \quad (i = 1 \dots N) \end{aligned} \quad (7.27)$$

$$\begin{aligned} \frac{C_o(i, t_{n+1}) - C_o(i, t_n)}{\Delta t} = & -\frac{v_g}{\theta} \left[\frac{C_o(i, t_n) - C_o(i-1, t_n)}{\Delta z} \right] \\ & + \frac{1}{\theta} \left[D_{o,b} \cdot A_s \cdot \left[\frac{S_o(i, 1, t_n) - S_o(i, 0, t_n)}{\Delta x} \right] \right] \quad (i = 1 \dots N) \end{aligned} \quad (7.28)$$

Condiciones de contorno:

$$i = 0,$$

$$C_{AE}(0, t_n) = C_{AE,e} \quad (7.29)$$

$$C_T(0, t_n) = C_{T,e} \quad (7.30)$$

$$C_o(0, t_n) = C_{o,e} \quad (7.31)$$

La integración temporal se realiza aplicando las siguientes condiciones iniciales:

$$C_{AE}(i,0)= 0 \quad (7.32)$$

$$C_T(i,0)= 0 \quad (7.33)$$

$$C_O(i,0)= 0 \quad (7.34)$$

Balance de materia aplicado en el biofilm para los tres componentes del modelo en un instante de tiempo, t_n .

$$\begin{aligned} & \frac{S_{AE}(i, k, t_{n+1}) - S_{AE}(i, k, t_n)}{\Delta t} = \\ & = D_{AE,b} \left[\frac{S_{AE}(i, k+1, t_{n+1}) - 2 \cdot S_{AE}(i, k, t_{n+1}) + S_{AE}(i, k-1, t_{n+1})}{\Delta x^2} \right] \\ & - \frac{X(i)}{Y_{AE}} \left[\mu_{\max,AE} \frac{S_{AE}(i, k, t_n)}{K_{AE} + S_{AE}(i, k, t_n) + S_{AE}(i, k, t_n)^2 / K_{i,AE}} \frac{S_o(i, k, t_n)}{K_o + S_o(i, k, t_n)} \right] \\ & (i = 1 \dots N) \text{ y } (k = 1 \dots M) \end{aligned} \quad (7.35)$$

$$\begin{aligned} & \frac{S_T(i, k, t_{n+1}) - S_T(i, k, t_n)}{\Delta t} = \\ & = D_{T,b} \left[\frac{S_T(i, k+1, t_{n+1}) - 2 \cdot S_T(i, k, t_{n+1}) + S_T(i, k-1, t_{n+1})}{\Delta x^2} \right] \\ & - \frac{X(i)}{Y_T} \left[\mu_{\max,T} \frac{S_T(i, k, t_n)}{K_T + S_T(i, k, t_n) + K_{IC,AE} S_{AE}(i, k, t_n)} \frac{S_o(i, k, t_n)}{K_o + S_o(i, k, t_n)} \right] \\ & (i = 1 \dots N) \text{ y } (k = 1 \dots M) \end{aligned} \quad (7.36)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{S_o(i, k, t_{n+1}) - S_o(i, k, t_n)}{\Delta t} = \\
& = D_{o,b} \left[\frac{S_o(i, k+1, t_{n+1}) - 2 \cdot S_o(i, k, t_{n+1}) + S_o(i, k-1, t_{n+1})}{\Delta x^2} \right] \\
& - \frac{X(i)}{Y_{o,AE}} \left(\mu_{\max,AE} \frac{S_{AE}(i, k, t_n)}{K_{AE} + S_{AE}(i, k, t_n) + S_{AE}(i, k, t_n)^2 / K_{i,AE}} \frac{S_o(i, k, t_n)}{K_o + S_o(i, k, t_n)} \right) \\
& - \frac{X(i)}{Y_{o,T}} \left(\mu_{\max,T} \frac{S_T(i, k, t_n)}{K_T + S_T(i, k, t_n) + K_{i,AE} S_{AE}(i, k, t_n)} \frac{S_o(i, k, t_n)}{K_o + S_o(i, k, t_n)} \right) \\
& (i = 1 \dots N) \text{ y } (k = 1 \dots M) \tag{7.37}
\end{aligned}$$

Condiciones de contorno:

$k = 0,$

$$S_{AE}(i, 0, t_n) = \frac{C_{AE}(i, t_n)}{H_{AE}} \tag{7.38}$$

$$S_T(i, 0, t_n) = \frac{C_T(i, t_n)}{H_T} \tag{7.39}$$

$$S_o(i, 0, t_n) = \frac{C_o(i, t_n)}{H_o} \tag{7.40}$$

$k = M,$

$$S_{AE}(i, M+1, t_n) = S_{AE}(i, M, t_n) \tag{7.41}$$

$$S_T(i, M+1, t_n) = S_T(i, M, t_n) \tag{7.42}$$

$$S_o(i, M+1, t_n) = S_o(i, M, t_n) \tag{7.43}$$

La integración temporal se realiza aplicando las siguientes condiciones iniciales:

$i \neq 0$ y $k \neq 0$

$$S_{AE}(i, k, 0) = 0 \tag{7.44}$$

$$S_T(i, k, 0) = 0 \tag{7.45}$$

$$S_o(i, k, 0) = 0 \tag{7.46}$$

La distribución de biomasa a lo largo del lecho se determina mediante:

$$X(i) = X_{MAX} \cdot i^{-a} \quad (i = 1 \dots N) \quad (7.47)$$

siendo

X_{MAX} : concentración máxima de biomasa (g m^{-3}).

a: parámetro del modelo (adimensional).

con la condición de contorno en $z = 0$:

$$X(0) = X_{MAX} \quad (7.48)$$

La resolución del sistema de ecuaciones algebraicas resultante y su integración temporal se llevó a cabo mediante un programa informático de diseño propio desarrollado con el software MATLAB[®] 7.0. La forma de expresar las derivadas finitas en el balance de materia aplicado en el biofilm implica el cálculo, de forma conjunta para todos los nodos del mallado, de la concentración de los componentes en el biofilm en el paso de tiempo que se está calculando, t_{n+1} , utilizando para ello los resultados del paso de tiempo anterior, t_n . El sistema de ecuaciones lineales se resolvió utilizando las funciones matemáticas de MATLAB basadas en el método numérico de eliminación de Gauss.

La discretización de las variables independientes tiempo, altura del lecho y espesor del biofilm juega un papel muy importante en la resolución del modelo, ya que la solución numérica se aproxima más al valor real cuando los intervalos del mallado disminuyen (Δt , Δz y Δx). Sin embargo, su disminución provoca que aumente el tiempo de cálculo necesario para la resolución del modelo. Así pues, se efectuaron pruebas previas de resolución del modelo que determinaron un valor óptimo del número de celdas para la altura total del lecho (N) de 50, para el espesor del biofilm (M) de 70 y un incremento de paso de tiempo (Δt) de 0.1 s. En el caso de la degradación de acetato de etilo como único componente, se seleccionó un valor del número de celdas para el espesor del biofilm (M) de 20, ya que este valor permitía acortar el tiempo de cálculo sin que la precisión de los resultados se viera comprometida.

7.1.5 Estimación de los parámetros del modelo

Todo modelo matemático debe ser calibrado y validado como pasos previos a su posible utilización. La etapa de calibración consiste en estimar los valores de los parámetros del modelo que permiten la mejor reproducción de los datos experimentales. La calibración se realizó aplicando un método de optimización, en el que los parámetros del modelo se ajustaron a fin de minimizar una función objetivo que representa los errores entre las predicciones del modelo y los datos experimentales. La función objetivo que se empleó fue la suma de los errores absolutos al cuadrado de la capacidad de eliminación:

$$FO = \sum_{l=1}^{NE} (CE_{l,exp} - CE_{l,cal})^2 \quad (7.49)$$

donde

$CE_{l,exp}$: capacidad de eliminación correspondiente a cada dato experimental ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$).

$CE_{l,cal}$: capacidad de eliminación calculada a partir del modelo para las condiciones de cada dato experimental ($\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$).

NE: número total de datos experimentales.

El método de optimización utilizado fue el programa de la librería de MATLAB FMINSEARCH basado en un algoritmo de tipo simplex Nelder-Mead de minimización no lineal sin restricciones para múltiples dimensiones. Este método se implementó junto con el programa diseñado para la resolución del modelo matemático en un programa general, cuyo esquema de cálculo se puede observar en la Figura 7.2.

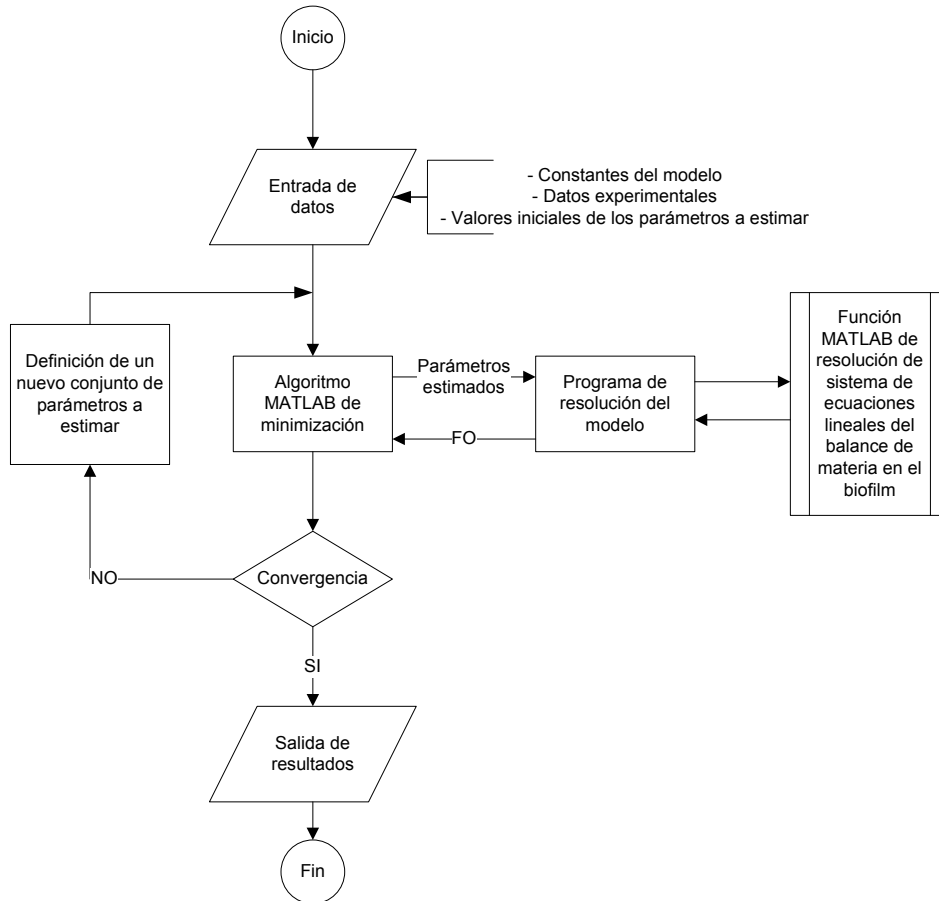


Figura 7.2.- Esquema del programa informático para la determinación de los parámetros del modelo.

De la figura se puede observar que en la primera parte del programa se introducen los valores iniciales de los parámetros del modelo, así como las constantes del modelo y los datos experimentales. El siguiente paso es ejecutar el algoritmo de minimización propio de MATLAB que va ajustando los valores de los parámetros para minimizar la función objetivo. Para cada conjunto de parámetros que el algoritmo va produciendo se debe calcular la FO asociada a éstos. Para ello se realiza una llamada al programa de resolución del modelo. El modelo se resuelve hasta alcanzar el estado estacionario proporcionando una estimación de las concentraciones de los componentes a lo largo del lecho a partir de la cual, se evalúan las capacidades de eliminación calculadas y el nuevo valor de la FO. El algoritmo de minimización comprueba si la

variación de las FO obtenidas para dos pasos de cálculo consecutivos cumple la condición de convergencia establecida inicialmente. Si no se cumple esta condición, se define un nuevo conjunto de parámetros continuando el cálculo, mientras que en el caso de cumplirse, el proceso de minimización finaliza con la obtención del conjunto de parámetros óptimo. La parte final del programa es la salida de los resultados definitivos.

La estimación de los parámetros del modelo debe proporcionar los valores de los mismos junto con un intervalo de confianza. Éste es el intervalo de variación en el que con cierta probabilidad se espera que los parámetros estén comprendidos, de modo que el parámetro estimado se expresa como:

$$\phi_m = \hat{\phi}_m \pm \lambda_m \quad (7.50)$$

siendo

$\hat{\phi}_m$: valor del parámetro m tras la etapa de calibración.

λ_m : intervalo de confianza del parámetro m.

Los intervalos de confianza de los parámetros estimados se pueden determinar a partir de la Matriz de Información de Fisher (FIM). La aplicación de la FIM se viene utilizando, por ejemplo, en la modelación matemática del proceso biológico de depuración de aguas residuales (Vanrolleghem y col., 1995; Dochain y Vanrolleghem, 2001). En el campo de la eliminación de contaminantes en aire mediante biofiltración este método es de reciente aplicación. Así, Dorado y col. (2008) han utilizado la FIM en la modelación matemática de la biofiltración para predecir el funcionamiento de un biofiltro de fibra de coco y otro de hojas de pino en el tratamiento de aire contaminado con tolueno.

A continuación se introduce brevemente la base de la aplicación de la FIM a la determinación de los intervalos de confianza de los parámetros del modelo. La Matriz de Información Fisher (FIM) es una medida de la cantidad y de la calidad de la información contenida en los datos experimentales. La matriz FIM se puede expresar como:

$$FIM = \sum_{l=1}^{NE} \left(\frac{\partial y_l}{\partial \phi_m} \right)^T \times Q_l^{-1} \times \left(\frac{\partial y_l}{\partial \phi_m} \right) \quad (7.51)$$

donde

y_l : predicción del modelo para el dato experimental l utilizando el conjunto de parámetros ϕ .

ϕ_m : parámetro m del conjunto de parámetros ϕ , siendo $m = 1 \dots P$.

P : número total de parámetros del modelo.

Q_l^{-1} : matriz de ponderación de errores experimentales.

El cálculo de la matriz FIM precisa de la evaluación de las funciones de sensibilidad ($\partial y_l / \partial \phi_m$) para cada uno de los parámetros del modelo y para cada dato experimental. Cada una de estas funciones expresan la variación de la predicción del modelo para un dato experimental dado con respecto a un cambio en el valor de un parámetro manteniendo los otros parámetros constantes en el valor determinado en la etapa de calibración. La derivada parcial se puede aproximar al cociente entre el incremento de la función y la variación del parámetro si el cambio efectuado en el parámetro es lo suficientemente pequeño:

$$\frac{\partial y_l}{\partial \phi_m} \approx \frac{\Delta y_l}{\Delta \phi_m} = \frac{y_l(\phi_m + \Delta \phi_m) - y_l(\phi_m - \Delta \phi_m)}{2 \cdot \Delta \phi_m} \quad (7.52)$$

El valor de la variación en el parámetro que se suele utilizar para la evaluación de estas funciones es del 1% ($\Delta \phi = 0.01$) (Chandran y Smets, 2005).

Asumiendo que los errores de medida se mantienen constantes durante la obtención de los datos experimentales, lo que se traduce en que la matriz Q_l^{-1} se puede asimilar a la matriz unidad, y teniendo en cuenta que en el modelo matemático aquí desarrollado se ha minimizado el error en la capacidad de eliminación, la matriz FIM se puede expresar como:

$$FIM = \sum_{l=1}^{NE} \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial CE_{l,cal}}{\partial \phi_1} \right)^2 & \left(\frac{\partial CE_{l,cal}}{\partial \phi_1} \frac{\partial CE_{l,cal}}{\partial \phi_2} \right) & \dots & \left(\frac{\partial CE_{l,cal}}{\partial \phi_1} \frac{\partial CE_{l,cal}}{\partial \phi_p} \right) \\ \left(\frac{\partial CE_{l,cal}}{\partial \phi_2} \frac{\partial CE_{l,cal}}{\partial \phi_1} \right) & \left(\frac{\partial CE_{l,cal}}{\partial \phi_2} \right)^2 & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \left(\frac{\partial CE_{l,cal}}{\partial \phi_p} \frac{\partial CE_{l,cal}}{\partial \phi_1} \right) & \dots & \dots & \left(\frac{\partial CE_{l,cal}}{\partial \phi_p} \right)^2 \end{bmatrix} \quad (7.53)$$

Por otra parte, la matriz de covarianza de los parámetros del modelo tiene la forma general:

$$COVARIANZA = \begin{bmatrix} \sigma_{\phi_1}^2 & \text{cvrZ}(\phi_1, \phi_2) & \dots & \text{cvrZ}(\phi_1, \phi_p) \\ \text{cvrZ}(\phi_2, \phi_1) & \sigma_{\phi_2}^2 & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \text{cvrZ}(\phi_p, \phi_1) & \dots & \dots & \sigma_{\phi_p}^2 \end{bmatrix} \quad (7.54)$$

siendo

$\sigma_{\phi_m}^2$: varianza del parámetro ϕ_m .

$\text{cvrZ}(\sigma_q, \sigma_r)$: covarianza entre los parámetros q y r.

Los intervalos de confianza del 95% de los parámetros del modelo se pueden determinar a partir de los elementos diagonales de la matriz de covarianza como;

$$\lambda_m = t_{NE-P}^{0.05} \cdot \sqrt{\sigma_{\phi_m}^2} \quad (7.55)$$

siendo

$t_{NE-P}^{0.05}$: distribución t de Student para el 95% de probabilidad y (NE-P) grados de libertad.

Según la desigualdad de Cramér-Rao (Ljung, 1999), la inversa de la matriz FIM se relaciona con el límite inferior de la matriz de covarianza de los parámetros del modelo mediante:

$$COVARIANZA \geq FIM^{-1} \quad (7.56)$$

Por tanto, conocida la inversa de la matriz FIM se pueden obtener los valores de $\sigma_{\hat{\phi}_m}^2$ para cada parámetro y de esta forma determinar los intervalos de confianza correspondientes.

A su vez, para cada parámetro del modelo se puede definir el error relativo en su determinación con un 95% de confianza, el cual ofrece información de la sensibilidad del modelo a dicho parámetro:

$$e(\hat{\phi}_m) = \frac{\lambda_m}{\hat{\phi}_m} \cdot 100 \quad (7.57)$$

Si un parámetro presenta un error relativo elevado significa que el modelo es poco sensible a la variación de este parámetro. Sin embargo, el modelo es muy sensible a un parámetro cuando éste presenta un error relativo pequeño, ya que un ligero cambio del parámetro provoca un gran cambio en los resultados del modelo.

La matriz FIM también proporciona información acerca de la correlación entre los distintos parámetros del modelo, ya que los elementos diagonales y no diagonales de la matriz de covarianza se pueden utilizar para calcular los elementos $R_{k,l}$ de la matriz de correlación lineal entre parámetros como:

$$R_{q,r} = \frac{\text{cov}(\phi_q, \phi_r)}{\sqrt{\sigma_{\phi_q}^2 \cdot \sigma_{\phi_r}^2}} \quad (7.58)$$

donde

ϕ_q, ϕ_r : parámetros del modelo q y r ($q = 1 \dots P$; $r = 1 \dots P$).

$R_{q,r}$: valor de correlación lineal entre los parámetros q y r del modelo. Su valor variará entre ± 1 . Si dos parámetros poseen un valor de $R_{q,r}$ próximo a -1 o 1 significa que están muy correlacionados, mientras que si su valor se aproxima a 0 implica una baja correlación entre ellos.

7.2 CALIBRACIÓN Y VALIDACIÓN DEL MODELO

7.2.1 Datos experimentales

Los resultados experimentales que se seleccionaron para la calibración y la validación del modelo fueron los obtenidos previamente en el estudio de la variación de la carga de entrada de contaminante (experimento A) y en el estudio de la variación del tiempo de residencia y de la carga de entrada (experimento B), ambos ensayos realizados bajo condiciones de estado estacionario. El conjunto de datos experimentales comprende así un amplio intervalo de CV y TRVV ya que, como se ha presentado en el capítulo 5 de esta memoria, el experimento A consistió en aplicar 8 incrementos consecutivos de la CV entre 20 y 200 g m⁻³ h⁻¹ a cada uno de los tres biofiltros, utilizando un TRVV constante de 90 s., mientras que en el experimento B se aplicaron 3 cargas volumétricas de entrada crecientes de 65, 130 y 195 g m⁻³ h⁻¹, empleando para cada una de ellas varios TRVV comprendidos entre 22 y 60 s.

La comprobación del modelo matemático planteado se ha realizado en dos etapas. En primer lugar, la calibración del modelo se llevó a cabo a partir del conjunto de datos experimentales correspondientes a los biofiltros que trataban por separado acetato de etilo y tolueno. En una segunda etapa, los datos experimentales de los ensayos realizados con la mezcla equimásica se utilizaron para corroborar la validez del modelo matemático.

En la Tabla 7.1 se recogen los valores promedio correspondientes al TRVV, a la CV y a la CE obtenidos en el primer cuarto, en la primera mitad, en los primeros tres cuartos y en el volumen total de los biofiltros que trataban acetato de etilo o tolueno como únicos contaminantes, para las distintas fases de los dos ensayos. En la Tabla 7.2 se presentan los valores promedio de TRVV, CV y CE de ambos contaminantes en cada una de las secciones del biofiltro que trataba la mezcla equimásica de acetato de etilo y de tolueno para las distintas fases de los ensayos. En este caso, los resultados correspondientes a la fase A7 han sido eliminados, ya que se observó una disminución en la eficacia de eliminación asociada a un problema de excesiva acumulación de biomasa en el lecho. De los datos recogidos en las tablas se puede destacar que el número de datos experimentales fue superior a 50 para cada uno de los biofiltros abarcando, como ya se ha indicado, un amplio intervalo de TRVV y de CV.

Tabla 7.1.- Datos experimentales utilizados en la calibración del modelo matemático. Valores promedio de TRVV, CV y CE para los biofiltros que trataban acetato de etilo (BF1) o tolueno (BF2) como único contaminante en los experimentos A y B de estado estacionario.

FASE	z/hL	Acetato de etilo monocomponente (BF1)			Tolueno monocomponente (BF2)		
		TRVV, s	CV, g m ⁻³ h ⁻¹	CE, g m ⁻³ h ⁻¹	TRVV, s	CV, g m ⁻³ h ⁻¹	CE, g m ⁻³ h ⁻¹
A1	0.25	22.8	72.5	69.1	22.2	71.7	49.6
	0.50	45.6	36.3	36.3	45.0	35.9	24.5
	0.75	68.4	24.2	24.2	67.2	23.9	16.3
	1.00	91.2	18.1	18.1	89.4	17.9	15.6
A2	0.25	23.4	143.7	121.3	21.6	143.7	98.2
	0.50	46.8	71.9	70.8	43.2	71.9	55.1
	0.75	70.8	47.9	47.9	65.4	47.9	35.9
	1.00	94.2	35.9	35.9	87.0	35.9	33.0
A3	0.25	23.4	241.8	202.5	21.6	228.6	134.2
	0.50	46.8	120.9	117.8	42.6	114.3	82.0
	0.75	70.2	80.6	80.6	64.2	76.2	54.0
	1.00	93.6	60.4	60.4	85.8	57.2	54.2
A4	0.25	22.2	318.6	264.2	21.6	307.7	167.8
	0.50	44.4	159.3	147.1	43.2	153.8	83.2
	0.75	66.6	106.2	106.1	64.8	102.6	57.5
	1.00	88.8	79.6	79.4	85.8	76.9	67.4
A5	0.25	21.6	407.7	325.0	21.0	410.5	171.5
	0.50	43.8	203.8	194.9	42.6	205.3	110.0
	0.75	65.4	135.9	135.5	63.6	136.8	75.8
	1.00	87.6	101.9	101.2	84.6	102.6	85.2
A6	0.25	22.2	506.8	348.3	21.0	514.8	146.4
	0.50	43.8	253.4	237.5	42.6	257.4	134.7
	0.75	66.0	168.9	167.9	63.6	171.6	103.7
	1.00	87.6	126.7	126.1	84.6	128.7	92.2
A7	0.25	21.0	625.1	359.6	-	-	-
	0.50	42.6	312.5	225.7	41.4	298.2	140.2
	0.75	63.6	208.4	181.4	62.4	198.8	113.4
	1.00	85.2	156.3	147.0	82.8	149.1	107.1
A8	0.25	21.0	750.5	407.2	20.4	722.6	377.4
	0.50	42.6	412.0	297.4	41.4	361.3	178.1
	0.75	63.6	274.7	228.2	61.8	240.9	166.0
	1.00	84.6	206.0	182.9	82.2	180.7	134.2

Tabla 7.1.- cont. Datos experimentales utilizados en la calibración del modelo matemático. Valores promedio de TRVV, CV y CE para los biofiltros que trataban acetato de etilo (BF1) o tolueno (BF2) como único contaminante en los experimentos A y B de estado estacionario.

FASE	z/hL	Acetato de etilo monocomponente (BF1)			Tolueno monocomponente (BF2)		
		TRVV, s	CV, g m ⁻³ h ⁻¹	CE, g m ⁻³ h ⁻¹	TRVV, s	CV, g m ⁻³ h ⁻¹	CE, g m ⁻³ h ⁻¹
B0	0.25	22.7	233.4	137.8	20.1	271.1	106.5
	0.50	42.7	124.2	111.9	41.5	131.2	93.5
	0.75	64.5	82.2	82.0	62.9	86.5	64.8
	1.00	86.3	61.5	61.4	84.4	64.6	56.0
B1	0.25	15.8	255.9	243.9	14.2	280.1	126.4
	0.50	29.8	136.1	128.8	29.4	136.0	91.6
	0.75	44.9	90.1	90.1	44.5	89.4	66.8
	1.00	60.4	67.1	67.1	60.1	67.3	60.5
B2	0.25	8.1	251.2	179.0	7.4	271.0	116.2
	0.50	15.3	133.6	121.5	15.2	131.1	65.3
	0.75	23.1	88.4	88.1	23.1	86.7	45.3
	1.00	30.9	66.1	66.1	30.8	63.9	40.9
B3	0.25	5.9	241.7	127.1			
	0.50	11.1	128.6	105.2			
	0.75	16.8	85.1	75.5			
	1.00	22.5	63.6	62.1			
B4	0.25	15.6	469.0	353.4	13.6	488.1	281.5
	0.50	29.4	251.0	221.4	28.1	236.2	139.0
	0.75	44.3	165.9	160.5	42.5	155.8	109.1
	1.00	59.0	122.4	122.0	57.0	116.2	88.0
B5	0.25	8.0	511.6	330.6	7.2	462.9	180.1
	0.50	15.1	272.1	195.2	15.0	224.0	105.6
	0.75	22.8	180.1	160.7	22.7	147.7	76.5
	1.00	30.5	134.6	134.0	30.4	110.2	65.7
B6	0.25	15.2	782.0	368.8	13.6	745.4	358.1
	0.50	28.6	415.9	312.0	28.1	360.7	194.9
	0.75	43.2	275.3	216.7	42.6	237.9	143.9
	1.00	57.8	205.8	204.0	57.1	177.5	125.5
B7	0.25	7.0	945.1	491.5			
	0.50	14.7	451.1	363.6			
	0.75	22.3	296.2	249.9			
	1.00	30.4	218.1	199.9			
B8	0.25	5.8	806.4	292.5			
	0.50	10.9	428.9	245.7			
	0.75	16.5	283.9	213.6			
	1.00	22.0	212.2	202.8			

Tabla 7.2.- Datos experimentales utilizados en la validación del modelo matemático. Valores promedio de TRVV, CV y CE para el biofiltro que trataba la mezcla equimásica de acetato de etilo y de tolueno (BF3) en los experimentos A y B de estado estacionario.

FASE	z/hL	TRVV, s	Acetato de etilo		Tolueno	
			CV, $g\ m^{-3}\ h^{-1}$	CE, $g\ m^{-3}\ h^{-1}$	CV, $g\ m^{-3}\ h^{-1}$	CE, $g\ m^{-3}\ h^{-1}$
A1	0.25	22.2	20.5	20.5	38.4	31.3
	0.50	44.4	10.2	10.2	19.2	16.8
	0.75	66.6	6.8	6.8	12.8	11.4
	1.00	88.8	5.1	5.1	9.6	8.9
A2	0.25	22.8	62.4	62.4	76.9	56.1
	0.50	45.6	31.2	31.2	38.4	31.1
	0.75	69.0	20.8	20.8	25.6	22.0
	1.00	91.8	15.6	15.6	19.2	17.0
A3	0.25	22.2	115.2	115.2	125.0	81.0
	0.50	44.4	57.6	57.6	62.5	50.2
	0.75	66.6	38.4	38.4	41.7	35.6
	1.00	88.8	28.8	28.8	31.3	27.5
A4	0.25	22.8	149.1	149.1	167.0	65.1
	0.50	45.0	74.6	74.6	83.5	41.3
	0.75	67.8	49.7	49.7	55.7	35.7
	1.00	90.0	37.3	37.3	41.7	32.1
A5	0.25	22.8	201.7	200.9	220.5	87.6
	0.50	45.0	100.9	100.8	110.3	37.7
	0.75	67.8	67.2	67.2	73.5	35.7
	1.00	90.0	50.4	50.4	55.1	31.5
A6	0.25	22.2	254.0	245.5	276.0	88.0
	0.50	45.0	127.0	126.7	138.0	40.4
	0.75	67.2	84.7	84.5	92.0	37.8
	1.00	90.0	63.5	63.3	69.0	34.0
A8	0.25	21.6	355.0	258.0	408.0	120.0
	0.50	43.8	177.5	154.5	204.0	90.0
	0.75	65.4	123.7	110.0	136.0	70.0
	1.00	87.0	88.7	83.0	102.0	48.7

Tabla 7.2.- cont. Datos experimentales utilizados en la validación del modelo matemático. Valores promedio de TRVV, CV y CE para el biofiltro que trataba la mezcla equimásica de acetato de etilo y de tolueno (BF3) en los experimentos A y B de estado estacionario.

FASE	z/hL	TRVV, s	Acetato de etilo		Tolueno	
			CV, g m ⁻³ h ⁻¹	CE, g m ⁻³ h ⁻¹	CV, g m ⁻³ h ⁻¹	CE, g m ⁻³ h ⁻¹
B0	0.25	19.6	155.7	117.9	149.7	51.6
	0.50	41.2	74.3	74.2	71.4	44.8
	0.75	62.7	48.8	48.8	46.9	38.5
	1.00	85.1	35.9	35.9	34.5	28.9
B1	0.25	13.2	151.3	120.0	151.0	46.6
	0.50	27.7	72.2	72.0	72.1	41.7
	0.75	42.2	47.4	47.4	47.3	38.5
	1.00	57.4	34.9	34.9	34.8	29.7
B2	0.25	7.1	131.9	128.9	143.5	76.0
	0.50	14.9	63.0	63.0	68.5	40.9
	0.75	22.7	48.4	48.4	45.0	36.1
	1.00	30.9	30.5	30.5	33.1	27.5
B4	0.25	12.7	274.3	241.4	280.5	99.0
	0.50	26.7	130.9	130.3	133.9	58.9
	0.75	40.6	86.0	86.0	87.9	49.3
	1.00	55.0	65.2	65.2	65.2	48.4
B5	0.25	7.0	306.1	248.5	288.1	87.2
	0.50	14.8	146.1	126.3	137.5	50.0
	0.75	22.5	96.0	95.3	90.3	47.1
	1.00	30.5	70.6	70.6	66.5	37.1
B6	0.25	12.6	454.0	395.0	471.8	155.3
	0.50	26.4	216.7	208.8	225.2	84.1
	0.75	40.2	142.3	141.6	147.9	61.2
	1.00	54.6	104.8	104.4	108.9	55.5

La información correspondiente a cada una de las fases experimentales, se completa con el valor de la porosidad del lecho de relleno. La porosidad del lecho se determinó a partir del peso seco de turba en el biofiltro y del valor promedio del contenido en humedad entre la parte superior y la parte inferior del mismo. En la Tabla 7.3 se presentan los valores de la porosidad del lecho de relleno para los tres biofiltros en cada una de las fases de los experimentos A y B.

Tabla 7.3.- Valores de la porosidad del lecho de relleno para los experimentos A y B.

<i>FASE</i>	<i>Porosidad del lecho</i>		
	<i>BF1</i>	<i>BF2</i>	<i>BF3</i>
A1	0.64	0.52	0.57
A2	0.46	0.48	0.48
A3	0.47	0.49	0.49
A4	0.45	0.54	0.50
A5	0.49	0.68	0.61
A6	0.52	0.67	0.60
A7	0.44	0.56	
A8	0.59	0.63	0.60
B0	0.34	0.31	0.42
B1	0.36	0.32	0.58
B2	0.67	0.43	0.71
B3	0.67		
B4	0.70	0.48	0.53
B5	0.73	0.59	0.52
B6	0.69	0.44	0.46
B7	0.66		
B8	0.74		

7.2.2 Constantes del modelo

7.2.2.1 Parámetros físico-químicos

En la Tabla 7.4 se recogen los valores utilizados para los coeficientes de difusión en agua y para las constantes de Henry de los tres componentes del modelo: acetato de etilo, tolueno y oxígeno. Estos valores se han obtenido de la bibliografía (Reid y col., 1987; Sander, 2005).

Tabla 7.4.- Parámetros físico-químicos.

Parámetros físico-químicos del modelo	Valor
Coefficiente de difusión del acetato de etilo en agua, $D_{AE,w}$ ($m^2 h^{-1}$)	3.49×10^{-6}
Coefficiente de difusión del tolueno en agua, $D_{T,w}$ ($m^2 h^{-1}$)	3.11×10^{-6}
Coefficiente de difusión de oxígeno en agua, $D_{O,w}$ ($m^2 h^{-1}$)	7.20×10^{-6}
Constante de Henry para el acetato de etilo, H_{AE}	0.0070
Constante de Henry para el tolueno, H_T	0.2745
Constante de Henry para el oxígeno, H_o	31.67

7.2.2.2 Parámetros asociados a la formación del biofilm

Se ha asumido un valor de $300 m^{-1}$ para la superficie específica de la turba (A_s), dato utilizado anteriormente por otros autores para este tipo de material (Lu y col., 2004).

En cuanto al espesor del biofilm, Cox y Deshusses (2002) proponen un intervalo típico de variación del espesor del biofilm (δ) comprendido entre 50 – 100 μm . La aplicación del modelo matemático desarrollado se ha realizado asumiendo un valor de 50 μm .

En relación a la variación de la densidad celular en el biofilm con la altura del relleno, ecuación (7.47), se consideró un valor máximo de concentración celular en el biofiltro de $100 kg m^{-3}$, dato ampliamente utilizado por otros investigadores en la modelación matemática de la biofiltración (Shareefdeen y col., 1993; Baltzis y col., 1997; Jorio y col., 2003; Shareefdeen y Singh, 2005). Según la ecuación (7.47) y la condición de contorno (7.48), el valor máximo de la densidad celular se asume que se encuentra en el primer nodo de la malla discretizada en la dirección axial del lecho. Por lo tanto, el valor asignado a X_{MAX} es de $10^5 g m^{-3}$.

7.2.2.3 Parámetros biocinéticos y estequiométricos

Los coeficientes estequiométricos asociados al crecimiento microbiano se han obtenido a partir de las determinaciones respirométricas. La determinación experimental de la producción de CO_2 en los ensayos A y B ha permitido, tal y como se expuso en el capítulo 5, ajustar el balance estequiométrico del crecimiento a partir de cada uno de los dos contaminantes utilizados (ecuaciones 5.10 y 5.11), a fin de obtener, los coeficientes de rendimiento celular asociados a la degradación de acetato de etilo y de tolueno:

$$Y_{AE} = 0.365 \frac{g_{\text{biomasa sintetizada}}}{g_{\text{acetato de etilo consumido}}} \quad (5.12)$$

$$Y_T = 0.382 \frac{g_{\text{biomasa sintetizada}}}{g_{\text{tolueno consumido}}} \quad (5.13)$$

así como los coeficientes de rendimiento celular asociados al consumo de oxígeno en la degradación de acetato de etilo y de tolueno:

$$Y_{O,AE} = 0.280 \frac{g_{\text{biomasa sintetizada}}}{g_{\text{oxígeno consumido en la degradación de acetato de etilo}}} \quad (7.59)$$

$$Y_{O,T} = 0.138 \frac{g_{\text{biomasa sintetizada}}}{g_{\text{oxígeno consumido en la degradación de acetato de etilo}}} \quad (7.60)$$

En cuanto a los parámetros cinéticos, el único parámetro preasignado ha sido la constante de velocidad mitad asociada al oxígeno como limitante del crecimiento microbiano, K_O , asumiendo el valor bibliográfico de 0.26 g m^{-3} (Shareefdeen y col., 1993).

7.2.3 Calibración del modelo

La calibración del modelo matemático se realizó de forma conjunta utilizando los 124 datos experimentales correspondientes a la variación en la capacidad de eliminación a lo largo del lecho para los biofiltros que trataban acetato de etilo y tolueno como únicos contaminantes, Tabla 7.1, asumiendo que ambos biofiltros presentaban la misma variación de densidad celular a lo largo del lecho. De este modo, los parámetros a calibrar en esta fase fueron:

- *Parámetros asociados a la degradación de acetato de etilo:*

Velocidad específica máxima de crecimiento celular, $\mu_{\text{max,AE}}$.

Constante de velocidad mitad, K_{AE} .

Constante de inhibición por sustrato, $K_{I,AE}$.

- *Parámetros asociados a la degradación de tolueno:*

Velocidad específica máxima de crecimiento celular, $\mu_{\max,T}$.

Constante de velocidad mitad, K_T .

- *Parámetro asociado a la variación en la concentración de biomasa activa a lo largo del lecho:*

Parámetro de la variación de la densidad celular, a .

El proceso de optimización produjo los valores estimados de los parámetros del modelo que se recogen en la Tabla 7.5. La aplicación de la Matriz de Información de Fisher permitió calcular la desviación en la estimación de los parámetros correspondiente al intervalo de confianza del 95%. En la tabla también se incluye el error relativo en la determinación de los parámetros con un 95% de confianza.

Tabla 7.5.- Valores estimados de los parámetros del modelo y el error relativo en su determinación con un 95% de confianza.

Parámetros estimados del modelo	Valor	Error, %
<i>Parámetros cinéticos asociados a la degradación de acetato de etilo</i>		
$\mu_{\max,AE}$ (h^{-1})	2.45 ± 0.09	3.67
K_{AE} ($g\ m^{-3}$)	183.1 ± 10.2	5.57
$K_{I,AE}$ ($g\ m^{-3}$)	398.7 ± 28.2	7.07
<i>Parámetros cinéticos asociados a la degradación de tolueno</i>		
$\mu_{\max,T}$ (h^{-1})	1.37 ± 0.13	9.49
K_T ($g\ m^{-3}$)	2.50 ± 0.37	14.80
<i>Parámetro de la variación de la densidad celular</i>		
a (adimensional)	1.0588 ± 0.0012	0.11

El acetato de etilo presenta una velocidad específica máxima de crecimiento celular que es aproximadamente el doble que la estimada para la degradación de tolueno, indicando la mayor facilidad de degradación del acetato de etilo frente al tolueno. El valor estimado para la constante de velocidad mitad, K_{AE} , es del orden de magnitud del encontrado por otros autores. Chan y Su (2008) estimaron un valor para la constante de velocidad mitad, K_{AE} , de $79.5\ g\ m^{-3}$ en la biofiltración de este compuesto en un biofiltro relleno de PVA, turba, KNO_3 y carbón activo. Los resultados del modelo mostraron que se alcanzaron concentraciones de acetato de etilo en el biofilm superiores al valor de la constante de inhibición por altas concentraciones de este compuesto, $K_{I,AE}$. Así, para concentraciones de acetato de etilo en la fase gas

superiores a 2.8 g m^{-3} , situación que ocurría en las fases A6, A7, A8 y B6, la concentración en el biofilm ya supera el valor de la constante de inhibición por sustrato, confirmando la importancia de introducir este fenómeno en el modelo a fin de poder predecir con el menor error posible todo el conjunto de datos experimentales. Los resultados del modelo también indicaron que el oxígeno fue limitante en la degradación de acetato de etilo cuando las concentraciones de este compuesto en la fase gas fueron superiores a 0.5 g m^{-3} , situación que se presentó en las zonas más próximas a la alimentación bajo condiciones de CV y TRVV elevados.

Los valores estimados de los parámetros cinéticos correspondientes a la degradación de tolueno, $\mu_{\max,T}$ y K_T , son similares a los que se pueden encontrar en la bibliografía. Shareefdeen y col. (1994) desarrollaron un modelo para la biofiltración de tolueno con el que estimaron un valor para la velocidad específica máxima de crecimiento celular, $\mu_{\max,T}$, de 1.50 h^{-1} y un valor para la constante de velocidad mitad asociada a la degradación de tolueno, K_T , de 11.03 g m^{-3} .

En la Figura 7.3 se presenta la variación de la concentración de biomasa activa con la altura del relleno estimada a partir de la calibración del modelo. Como se puede observar en la figura, en el primer cuarto del lecho la concentración de biomasa se ha reducido en más de diez veces desde su valor máximo, 100 kg m^{-3} . A partir de la mitad del biofiltro, la concentración de biomasa disminuye más lentamente con valores al final del lecho unas 3 veces inferiores a los que se registran en el primer cuarto del mismo.

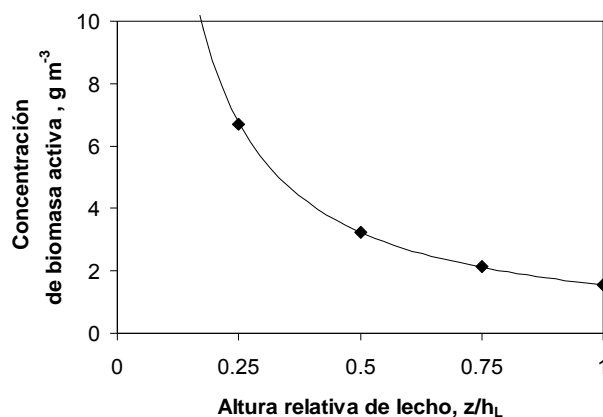


Figura 7.3.- Variación de la concentración de biomasa activa a lo largo del lecho.

Del análisis de los intervalos de confianza de los parámetros del modelo se observa que el modelo presenta una elevada sensibilidad al parámetro “a” asociado a la variación de la densidad celular a lo largo del lecho ya que éste tiene el menor error relativo en su determinación con un intervalo de confianza del 95% (0.11%). En cuanto a las constantes biocinéticas de cada uno de los contaminantes, el modelo presenta mayor sensibilidad a la variación en las velocidades específicas máximas que en las constantes de velocidad mitad o de inhibición por sustrato.

La correlación existente entre los parámetros del modelo se puede determinar a partir de la matriz de correlación lineal, ecuación (7.58). Las matrices de correlación para los parámetros asociados a la degradación del acetato de etilo y del tolueno se recogen en la Tabla 7.6. Los valores de los elementos matriciales indican que las constantes cinéticas de cada uno de los contaminantes se encuentran muy correlacionadas entre si (valores próximos a ± 1), mientras que en ningún caso existe correlación entre el parámetro “a” de variación de la densidad celular a lo largo del lecho y los parámetros cinéticos.

Tabla 7.6.- Matrices de correlación lineal entre los parámetros del modelo para el acetato de etilo y para el tolueno.

Acetato de etilo monocomponente (BF1)

	$\mu_{\max,AE}$	K_{AE}	$K_{I,AE}$	a
$\mu_{\max,AE}$	1.000	0.985	-0.984	-0.086
K_{AE}	0.985	1.000	-0.972	0.035
$K_{I,AE}$	-0.984	-0.972	1.000	-0.022
a	-0.086	0.035	-0.022	1.000

Tolueno monocomponente (BF2)

	$\mu_{\max,T}$	K_T	a
$\mu_{\max,T}$	1.000	0.992	-0.053
K_T	0.992	1.000	-0.029
a	-0.053	-0.029	1.000

En las Figuras 7.4 y 7.5 se muestra gráficamente la comparación entre los datos experimentales de la capacidad de eliminación para los dos biofiltros (Tabla 7.1) y sus correspondientes predicciones a partir del modelo calibrado para el tratamiento de acetato de etilo o de tolueno. Los datos experimentales se han representado mediante símbolos y la predicción matemática como una superficie 3D calculada a partir de la interpolación parabólica de los resultados procedentes de la aplicación del modelo

matemático. Se puede destacar que se ha obtenido una buena reproducción de los datos experimentales, con valores promedio de los errores relativos entre los datos experimentales y los calculados por el modelo del 7.1% para el tratamiento de acetato de etilo puro y del 16.9% para tolueno. Las mayores discrepancias se han registrado para los datos experimentales correspondientes a las mayores CV, superiores a $400 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, y los menores TRVV, inferiores a 25 s. Estas condiciones experimentales se registraron en el primer cuarto de lecho del biofiltro, la zona más afectada por variaciones en el contenido en humedad del lecho.

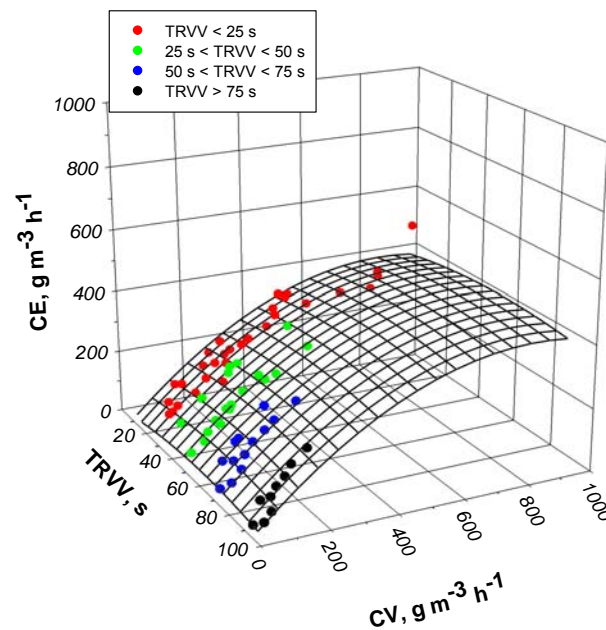


Figura 7.4.- Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y la predicción resultante de la aplicación del modelo matemático (superficie 3D) para el acetato de etilo tratado como único contaminante.

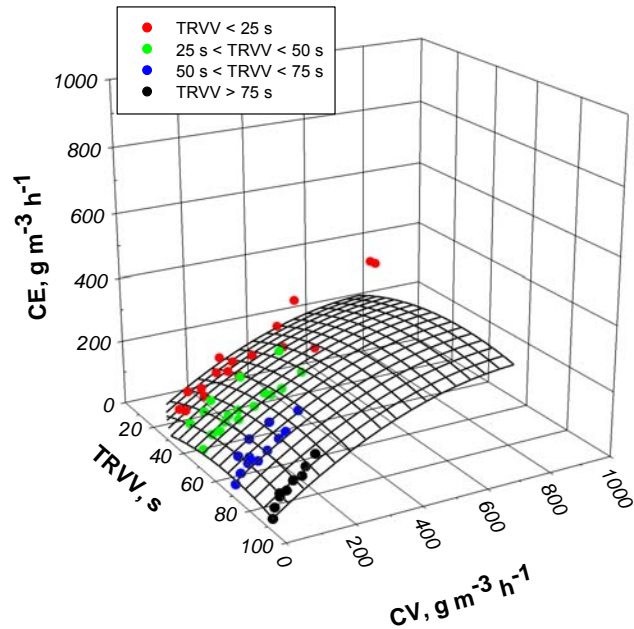


Figura 7.5.- Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y la predicción resultante de la aplicación del modelo matemático (superficie 3D) para el tolueno tratado como único contaminante.

La capacidad del modelo matemático para representar correctamente los datos experimentales utilizados en su calibración se presenta, a su vez, a modo de ejemplo en las Figuras 7.6 y 7.7. En estas figuras se muestran los perfiles de concentración en la fase gas para diferentes cargas volumétricas de contaminante aplicadas agrupadas en los tres tiempos de residencia ensayados para ambos contaminantes: 90, 60 y 30 s. Cabe destacar que en ambos casos se ha obtenido una buena reproducción de la variación de la concentración a lo largo del lecho.

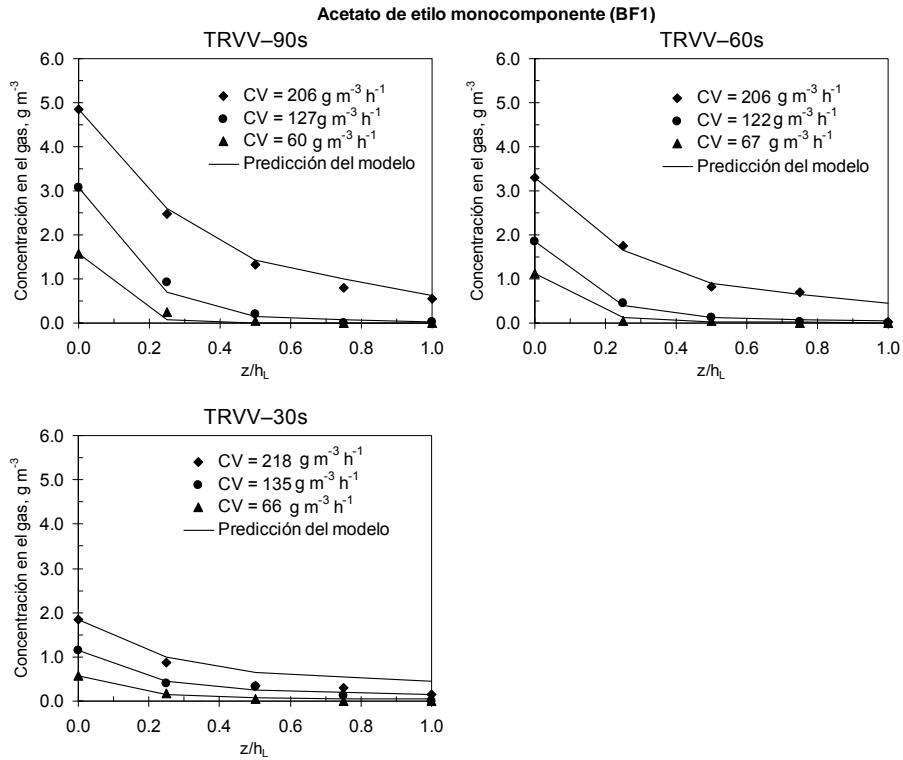


Figura 7.6.- Perfiles de la concentración de contaminante en el gas a lo largo del lecho para el tratamiento de acetato de etilo puro (BF1).

El modelo ha sido capaz de predecir la escasa penetración del acetato de etilo a través del lecho, con una disminución de concentración muy pronunciada en el primer cuarto del lecho, sobre todo para TRVV de 90 y 60 s, en comparación con la mayor penetración del tolueno, con perfiles de concentración a través del lecho más homogéneos. En el caso del acetato de etilo, únicamente se han registrado ligeras desviaciones entre los valores experimentales y los predichos para la mayor CV aplicada, 218 g m⁻³ h⁻¹, y el menor tiempo de residencia utilizado, 30 s. En el caso del tolueno, se han obtenido algunas discrepancias en el primer cuarto del lecho al aplicar la mayor CV, 178 – 181 g m⁻³ h⁻¹, aunque también se observan algunas desviaciones puntuales en las secciones intermedias del biofiltro al aplicar la carga volumétrica de 103 g m⁻³ h⁻¹ y TRVV de 60 s.

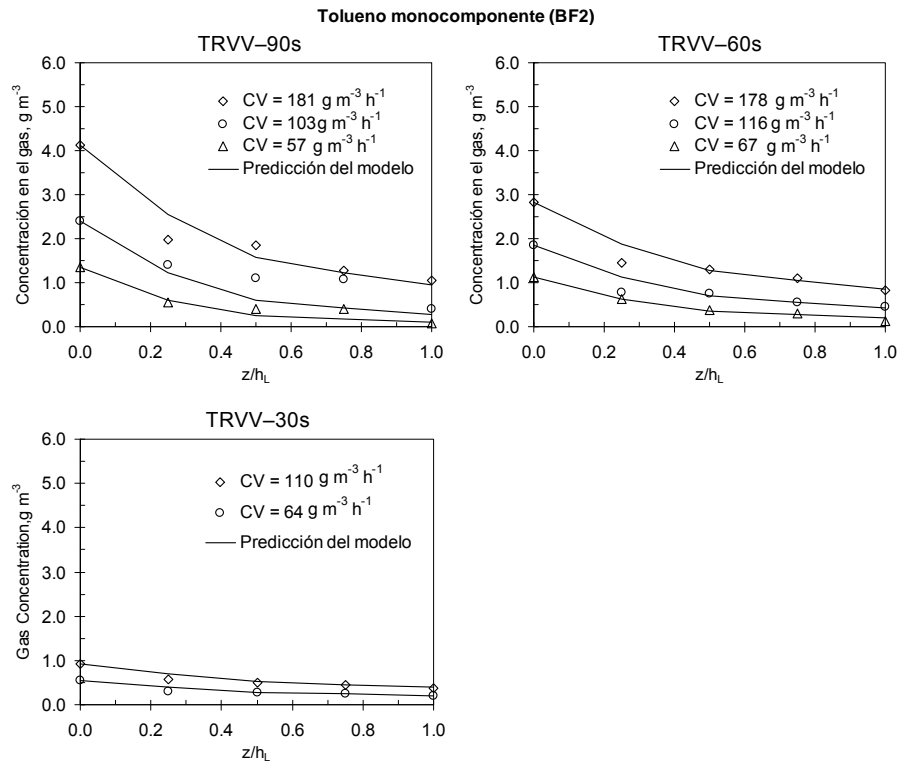


Figura 7.7.- Perfiles de la concentración de contaminante en el gas a lo largo del lecho para el tratamiento de tolueno puro (BF2).

7.2.4 Validación del modelo

La validación del modelo matemático propuesto se ha realizado utilizando los datos experimentales de capacidad de eliminación a través del lecho correspondientes al tratamiento de la mezcla equimásica de acetato de etilo y de tolueno (BF3, Tabla 7.2). Se disponía de este modo de 52 datos experimentales en total.

En un primer paso, el modelo matemático se aplicó sin considerar el efecto de inhibición competitiva entre sustratos. De este modo, utilizando el conjunto de parámetros previamente calibrados, se obtuvieron valores promedio del error relativo entre los datos experimentales de capacidad de eliminación en la mezcla y las correspondientes predicciones del modelo del 4.7% para la degradación de acetato de etilo y del 35.2% para el tolueno. Estos resultados indican que la degradación de acetato

de etilo en el tratamiento de la mezcla fue bien reproducida con el modelo matemático planteado, corroborando la validez del modelo y, en particular, la hipótesis asociada a la disminución de la concentración de biomasa degradadora a lo largo del lecho de relleno. En cambio, los resultados del modelo indicaron capacidades de eliminación de tolueno superiores a las obtenidas experimentalmente, siendo estas desviaciones mayores para las cargas volumétricas de acetato de etilo más elevadas. Se decidió, por tanto, introducir el fenómeno de inhibición competitiva de acetato de etilo en la degradación de tolueno planteado con la ecuación (7.24) del modelo. La estimación de la constante de inhibición competitiva de acetato de etilo en la degradación de tolueno, $K_{IC,AE-T}$, se llevó a cabo por optimización, obteniéndose un valor de 0.1106 ± 0.0032 . El intervalo de confianza del 95% resulta en un error relativo a la determinación de este parámetro del 2.9%, lo que indica que el modelo es tan sensible a la constante de inhibición competitiva entre sustrato como lo es a las velocidades específicas máximas de los dos contaminantes.

La comparación entre los datos experimentales de capacidad de eliminación y los obtenidos con la aplicación del modelo se presenta de forma gráfica en la Figura 7.8. Los datos experimentales se representan mediante símbolos y la predicción matemática como una superficie 3D calculada a partir de la interpolación parabólica de los resultados procedentes de la aplicación del modelo matemático.

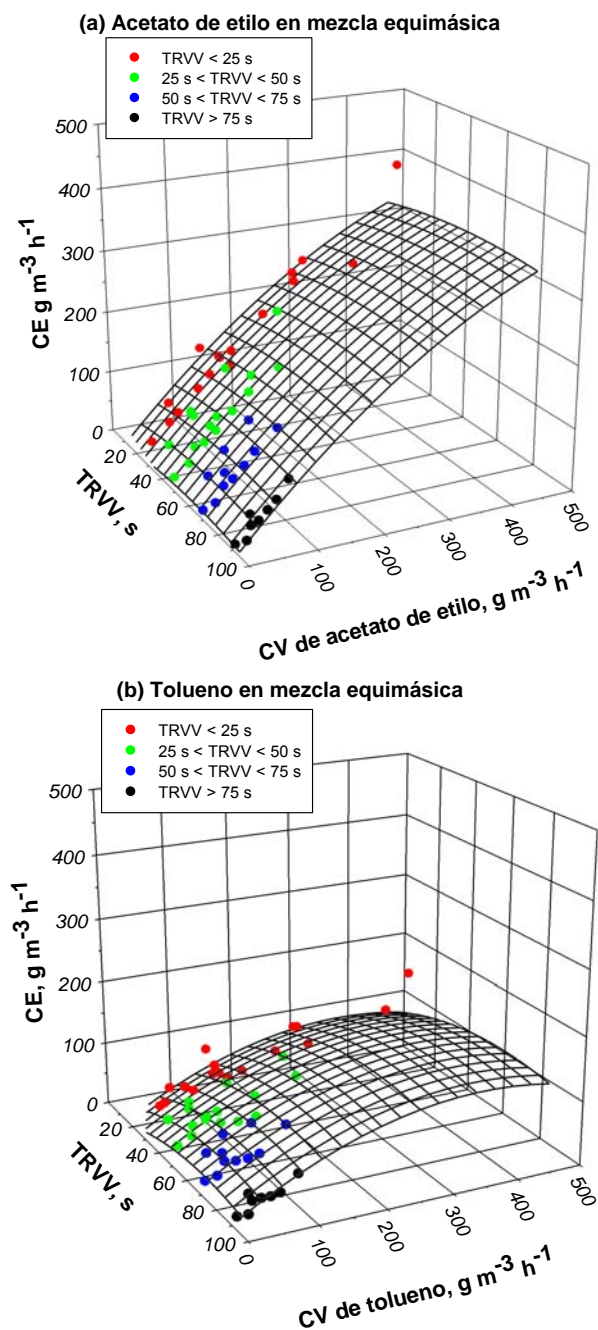


Figura 7.8.- Comparación entre los datos experimentales (símbolos) y la predicción resultante de la aplicación del modelo matemático (superficie 3D) para el tratamiento de la mezcla equimásica. (a) Acetato de etilo en la mezcla y (b) tolueno en la mezcla.

La introducción de la constante de inhibición competitiva entre sustratos en el modelo no modificó la predicción para el acetato de etilo, con un valor promedio de los errores relativos del 4.6%. El único dato experimental para el que se registra una desviación significativa es el correspondiente al primer cuarto de lecho trabajando con la carga volumétrica de acetato de etilo más elevada aplicada en la fase B6. En cambio, la introducción de la constante de inhibición competitiva entre sustratos mejora la predicción para el tolueno, obteniéndose un valor promedio de los errores relativos del 26%. La mejora en la predicción fue significativa para los datos correspondientes a mayores CV de acetato de etilo aplicadas, registrándose en dicha zona errores relativos aproximadamente un tercio menores a los alcanzados sin la introducción de la constante de inhibición competitiva. La predicción del modelo para el tolueno presenta mayores discrepancias que la observada para el acetato de etilo, correspondiéndose a las fases A6 y A8, es decir, en las inmediatamente anterior y posterior a la fase A7 en la que se presentó una disminución de la eficacia de eliminación por un problema de excesiva acumulación de biomasa en el lecho. Además, los resultados de la predicción para el tolueno en la mezcla indican una disminución en la capacidad de eliminación cuando la carga volumétrica aplicada es superior a $400 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ o si el tiempo de residencia es inferior a 40 s, disminución más pronunciada que la obtenida en el tratamiento de tolueno como único contaminante.

La capacidad del modelo matemático para representar correctamente los perfiles de penetración de ambos contaminantes y su variación con las condiciones de operación se presenta, a su vez, a modo de ejemplo, en las Figuras 7.9 y 7.10. En el caso del acetato de etilo, la mayor desviación se ha obtenido para el ensayo de la fase B6 (CV de $105 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y 60 s), en el que las eliminaciones experimentales han sido superiores en todo el lecho a las previstas por el modelo.

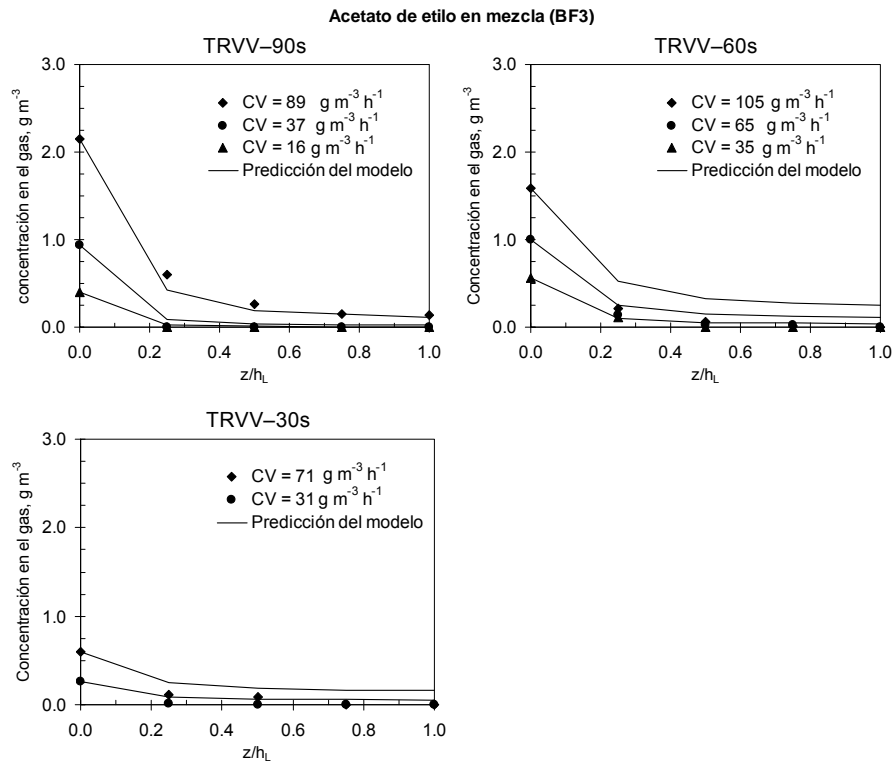


Figura 7.9.- Perfiles de la concentración de acetato de etilo en el gas a lo largo del lecho para el tratamiento de la mezcla equimásica (BF3).

En el caso del tolueno, se reproduce la penetración a través del lecho más homogénea. Únicamente se observa alguna discrepancia para las mayores CV del experimento A. El único caso en el que el modelo predice mayores eliminaciones que las obtenidas experimentalmente es para el ensayo a 102 g m⁻³ h⁻¹ y 90 s (fase A8), lo que se puede atribuir a la disminución de la eficacia asociada al problema de excesiva acumulación de biomasa experimentado en la etapa A7.

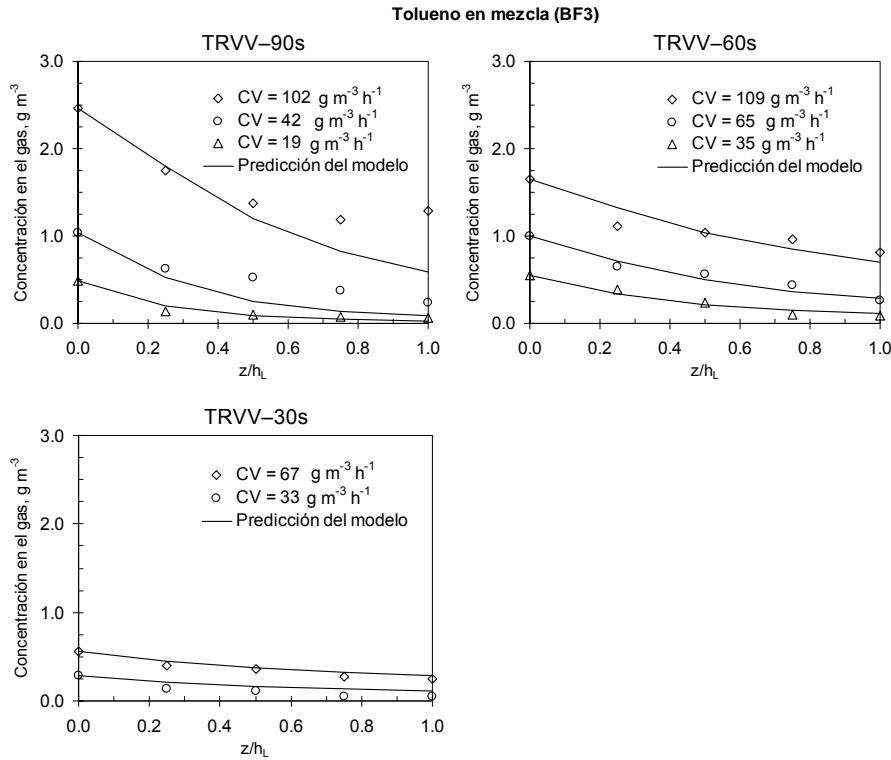


Figura 7.10.- Perfiles de la concentración de tolueno en el gas a lo largo del lecho para el tratamiento de la mezcla equimásica (BF3).

7.3 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha presentado un modelo dinámico para el diseño y la predicción del funcionamiento de biofiltros de turba en el tratamiento de acetato de etilo y/o tolueno en un amplio intervalo de cargas volumétricas de entrada y de tiempos de residencia en condiciones de estado estacionario.

El modelo se basa en la descripción matemática del transporte convectivo en la fase gas, de la difusión en el biofilm y del consumo del sustrato por la biomasa. Las expresiones cinéticas de la biodegradación de los contaminantes por la biomasa se han descrito mediante expresiones cinéticas tipo Monod con doble limitación sustrato y oxígeno y en las que se han incluido los efectos de inhibición por elevadas concentraciones de sustrato en la degradación del acetato de etilo e inhibición

competitiva del acetato de etilo en la degradación del tolueno. El modelo propuesto, a su vez, asume una disminución de la biomasa activa a lo largo del lecho.

La calibración del modelo matemático se ha realizado de forma conjunta utilizando los datos experimentales correspondientes a los perfiles de la capacidad de eliminación a lo largo del lecho para los biofiltros que trataban acetato de etilo o tolueno como único contaminante. Las constantes estequiométricas del crecimiento microbiano se han determinado a partir de las producciones experimentales de CO₂. En la etapa de calibración se han estimado 7 parámetros del modelo: las constantes biocinéticas para los dos contaminantes y el parámetro asociado a la distribución de biomasa activa a lo largo del lecho, que se ha considerado idéntico para ambos biofiltros.

La aplicación del modelo para la predicción de los perfiles de la capacidad de eliminación de los biofiltros que trataban acetato de etilo o tolueno bajo un amplio intervalo de cargas de entrada y de tiempos de residencia ha permitido una buena reproducción, con valores promedio de los errores relativos entre los datos experimentales y los calculados por el modelo del 7.1% para el tratamiento de acetato de etilo puro y del 16.9% para tolueno. Las mayores discrepancias se han registrado para los datos experimentales asociados al primer cuarto de lecho con las mayores CV y los menores TRVV aplicados.

La estimación de los parámetros del modelo se ha completado con la determinación de los intervalos de confianza del 95% para cada uno de ellos. Los resultados indican una estrecha correlación de los parámetros biocinéticos de cada contaminante entre sí y una elevada sensibilidad del modelo al parámetro que determina la distribución de biomasa a lo largo del lecho.

La validación del modelo se ha realizado utilizando los datos de la capacidad de eliminación correspondientes al tratamiento de la mezcla equimásica. Los resultados experimentales de la degradación de acetato de etilo han sido bien reproducidos con el modelo desarrollado, corroborando las hipótesis iniciales, especialmente, la asociada a la distribución de la biomasa activa a lo largo del lecho. Para mejorar la predicción de la degradación de tolueno ha sido necesario introducir el efecto de inhibición competitiva del acetato de etilo en la degradación del tolueno, efecto que ya había sido observado experimentalmente. Los perfiles de concentración en la fase gas a lo largo del lecho

para ambos contaminantes se han podido reproducir satisfactoriamente, aunque en el caso del tolueno se han observado mayores desviaciones, especialmente en la fase A8, fase inmediatamente posterior a la fase A7 en la que se observó un problema de acumulación excesiva de biomasa en el lecho. El efecto que la acumulación excesiva de biomasa puede tener sobre la eficacia del proceso deberá ser incluido en futuras mejoras del modelo desarrollado.

8. Conclusiones

El trabajo de tesis doctoral se ha centrado en el estudio del proceso de biofiltración como técnica de tratamiento de emisiones a la atmósfera que contienen acetato de etilo y tolueno utilizando una turba fibrosa como material de relleno. Las principales conclusiones que se pueden extraer de este trabajo son:

1. Es posible el tratamiento eficaz de emisiones industriales a la atmósfera contaminadas con acetato de etilo y/o tolueno mediante biofiltros de turba trabajando tanto en condiciones de alimentación continua de contaminante como en condiciones de alimentación intermitente. Los resultados presentados en este trabajo han puesto de manifiesto la viabilidad del biofiltro de turba como técnica de control para emisiones estables de acetato de etilo y/o tolueno siempre que se aseguren unas condiciones de operación que son función del contaminante a degradar. Las cargas aplicadas críticas para ambos contaminantes han sido de $300 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ a TRVV superiores o iguales a 30 s para el acetato de etilo y de $100 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ a TRVV superiores o iguales a 60 s para el tolueno. Así mismo, se pueden obtener concentraciones de contaminante en la corriente de salida del sistema inferiores a 100 mg-C m^{-3} si se aplican CV inferiores a $126.7 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para TRVV de 90 s o inferiores a $212.2 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para TRVV de 22 s para el acetato de etilo, CV inferiores a $57.2 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para TRVV superiores a 60 s para el tolueno y CV inferiores a $65 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para tiempos de residencia superiores a 30 s para la degradación de la mezcla equimásica de acetato de etilo y de tolueno.

2. La turba fibrosa ha permitido un correcto desarrollo de la biomasa en su superficie con una baja pérdida de presión a través del lecho, mostrándose como un excelente material de relleno para su uso en biofiltración. La principal limitación que presenta la turba es la necesidad de mantener un contenido en humedad por encima del 60% con el fin de evitar su secado, ya que éste provoca una disminución en la eficacia de la operación. Por lo tanto, la planificación del programa de riego, sobre todo, en función del tiempo de residencia aplicado, debe jugar un papel fundamental en el diseño de estos sistemas.

3. Se ha demostrado que la excesiva acumulación de biomasa, fenómeno que se produce al aplicar CV elevadas durante la operación de los biofiltros, afecta de manera negativa al rendimiento del sistema. Sin embargo, una vez que aparece este problema, el lavado de la turba con agua se ha mostrado como una técnica apropiada para restaurar la eficacia previa a la aparición de dicho problema.

4. Es posible favorecer la puesta en marcha de los biofiltros y, así, reducir el tiempo de arranque de estos sistemas, utilizando un inóculo previamente adaptado al contaminante a degradar producido a partir de un fango activado proveniente de una estación depuradora de aguas residuales urbanas.

5. La obtención de una mayor capacidad de eliminación máxima para el acetato de etilo ($490 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para una CV aplicada de $945 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ operando a un TRVV de 30 s), con respecto a la del tolueno ($360 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ para una CV de $745 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ operando a un TRVV de 60 s), indica la mayor facilidad de eliminación del mismo, asociada tanto a su mayor solubilidad como a su mayor biodegradabilidad. Este hecho se ha visto corroborado en el tratamiento simultáneo de ambos compuestos, puesto que la presencia de acetato de etilo ha afectado negativamente a la degradación de tolueno. Estas diferencias de degradación entre los contaminantes y sus posibles interacciones ponen de manifiesto la necesaria caracterización de la corriente gaseosa a tratar en las aplicaciones industriales de la biofiltración.

6. Se ha mostrado que bajo condiciones de operación moderadas (CV instantánea de $65 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y TRVV de 60 s) y manteniendo las condiciones aerobias del sistema, los biofiltros de turba son capaces de asimilar interrupciones en el suministro de acetato de etilo asociadas a paradas nocturnas y a paradas de fin de semana, sin que su rendimiento se vea afectado. En el caso del tolueno, la recuperación del rendimiento tras la parada nocturna es instantánea pero se necesitan entre 6 y 8 horas para recuperar la eficacia de eliminación al reanudar la alimentación tras su corte de suministro durante los fines de semana, con picos elevados de emisión durante las primeras horas. Además, se ha demostrado que el empleo de turba como material de relleno junto con la introducción de aire permite mantener condiciones ambientales suficientes para asegurar la supervivencia del sistema microbiano durante paradas de 15 días en la alimentación como las que se pueden producir en los procesos industriales.

7. En cuanto a la capacidad de los biofiltros para asimilar oscilaciones en las condiciones de alimentación, se ha comprobado que el rendimiento del proceso ante perturbaciones en la concentración de contaminante en el gas de entrada y en el caudal de aire a tratar depende, en gran medida, de las características de la perturbación y del tipo de compuesto a degradar, por lo que deben ser evaluadas de forma particular en la fase de diseño.

8. El recuento celular por tinción con fluorocromos se ha mostrado como una técnica rápida y sencilla de aplicación para determinar la viabilidad de la población microbiana ante variaciones en las condiciones de operación del proceso de biofiltración. Los resultados de los recuentos presentados en este trabajo indican que se produce una pérdida de viabilidad de la biomasa en respuesta del sistema a situaciones más exigentes como son las asociadas a cargas de entrada de contaminante elevadas o las relacionadas con la aplicación de condiciones de alimentación fluctuante.

9. La reducción del porcentaje de bacterias muertas tras 15 días de interrupción de la alimentación de contaminante pone de manifiesto que la utilización de largos periodos de interrupción en el aporte de sustrato permite evitar la excesiva acumulación de biomasa en los biofiltros.

10. Ha quedado probado que la producción de CO_2 es un buen indicador del rendimiento de los biofiltros, ya que se ha podido correlacionar el perfil de producción de CO_2 con el perfil de capacidad de eliminación en el biofiltro que trataba acetato de etilo y en el que trataba tolueno, lo que ha permitido, a su vez, obtener los coeficientes estequiométricos del crecimiento microbiano para ambos compuestos. La buena correlación obtenida entre los datos experimentales de producción de CO_2 para el biofiltro que trataba la mezcla equimásica y la estimación realizada a partir de los coeficientes estequiométricos obtenidos en el tratamiento de ambos contaminantes por separado, indica que la actividad metabólica implicada en la biodegradación de acetato de etilo o de tolueno en aire es independiente de la presencia simultánea de ambos compuestos.

11. El seguimiento de la producción de CO_2 inmediatamente después de la reanudación de la alimentación tras el corte de suministro de contaminante durante las noches, fines de semana o parada prolongada de 15 días se muestra como una técnica de sencilla aplicación para evaluar cómo se produce la reactivación del proceso biológico.

12. Se ha formulado un modelo dinámico basado en la descripción matemática del transporte convectivo en la fase gas, de la difusión en el biofilm y del consumo de sustrato. Las expresiones cinéticas que representan la biodegradación de los contaminantes por la biomasa se han descrito mediante expresiones cinéticas tipo

Monod con doble limitación sustrato y oxígeno y en las que se han incluido los efectos de inhibición por elevadas concentraciones de sustrato en la degradación del acetato de etilo e inhibición competitiva del acetato de etilo en la degradación del tolueno. En cuanto a la distribución de biomasa a lo largo del lecho, se ha incluido una distribución decreciente de bacterias degradadoras a lo largo del lecho.

13. El modelo matemático ha sido calibrado y verificado utilizando los datos experimentales correspondientes a los perfiles de la capacidad de eliminación a lo largo del lecho para los tres biofiltros en estado estacionario. La utilización de las constantes estequiométricas del crecimiento microbiano obtenidas a partir de las determinaciones respirométricas ha permitido reducir al máximo el número de parámetros a estimar en la fase de calibración.

14. El modelo matemático se ha aplicado de forma satisfactoria en la predicción de los perfiles de concentración de contaminante a lo largo del lecho para los biofiltros que trataban acetato de etilo y/o tolueno bajo un amplio intervalo de cargas de entrada y de tiempos de residencia. Se han obtenido valores promedio de los errores relativos entre los datos experimentales y los calculados por el modelo del 7.1% para el tratamiento de acetato de etilo puro y del 16.9% para tolueno puro. En el caso de la mezcla equimásica, el promedio del error relativo ha sido del 4.6% para el acetato de etilo y del 26% para el tolueno. Las desviaciones más significativas se han obtenido para la predicción de los datos experimentales que se vieron afectados por algún tipo de problema de funcionamiento, ya sea por una excesiva acumulación de biomasa en el lecho al aplicar CV elevadas o por un secado excesivo del material de relleno al utilizar TRVV de 30 s o inferiores.

15. La aplicación de un procedimiento matemático basado en la Matriz de Información de Fisher ha proporcionado los intervalos de confianza del 95% para los parámetros del modelo, ofreciendo una medida de la calidad de esta determinación. Los resultados indican una elevada sensibilidad del modelo al parámetro que determina la distribución de biomasa degradadora a lo largo del biofiltro y, además, ponen de manifiesto la estrecha correlación que presentan los parámetros biocinéticos entre sí para cada uno de los dos contaminantes utilizados.

9. Nomenclatura

9.1 ACRÓNIMOS

AE: acetato de etilo.

BF1: biofiltro alimentado con acetato de etilo.

BF2: biofiltro alimentado con tolueno.

BF3: biofiltro alimentado con una mezcla equimásica de acetato de etilo y tolueno.

BT: concentración de bacterias totales, bacterias g^{-1} turba seca.

BV: concentración de bacterias vivas, bacterias g^{-1} turba seca.

CE: capacidad de eliminación, $\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$.

CE_{MAX}: capacidad de eliminación máxima, $\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$.

COV: compuesto orgánico volátil.

COVARIANZA: Matriz de covarianza.

CV: carga másica volumétrica de contaminante, $\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$.

CV_{CRIT}: carga másica volumétrica crítica de contaminante, $\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$.

EDAR: estación depuradora de aguas residuales.

EE: eficacia de eliminación, %.

EE₁: eficacia de eliminación referida a la primera mitad del volumen del lecho, %.

EE₂: eficacia de eliminación referida a la segunda mitad del volumen del lecho, %.

FIM: Matriz de Información de Fisher.

FO: función objetivo para la optimización de los parámetros del modelo.

PCO₂: producción de CO₂ volumétrica, $\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$.

SEM: microscopía electrónica de barrido.

T: tolueno.

TRVV: tiempo de residencia a volumen vacío, s.

9.2 NOTACIÓN MATEMÁTICA

a: parámetro del modelo asociado a la variación en la concentración de biomasa activa a lo largo del lecho, adimensional.

A_S: superficie específica del material de relleno, m⁻¹.

b: coeficiente de desaparición de biomasa, h⁻¹.

covr_Z(σ_q, σ_r): covarianza entre dos parámetros, q y r.

C: concentración de contaminante en la fase gas, g m⁻³.

C_{AE}: concentración de acetato de etilo en la fase gas, g m⁻³.

C_O: concentración de oxígeno en la fase gas, g m⁻³.

C_T: concentración de tolueno en la fase gas, g m⁻³.

C_e: concentración de contaminante en el gas de entrada al biofiltro, g m⁻³.

C_{AE,e}: concentración de acetato de etilo en el gas de entrada al biofiltro, g m⁻³.

C_{O,e}: concentración de oxígeno en el gas de entrada al biofiltro, g m⁻³.

C_{T,e}: concentración de tolueno en el gas de entrada al biofiltro, g m⁻³.

C_{int}: concentración de compuesto en la interfase gas, g m⁻³.

C_p: concentración de contaminante en la fase gas en el puerto p, g m⁻³.

C_s: concentración de contaminante en el gas a la salida del biofiltro, g m⁻³.

C_{CO₂,e}: concentración de CO₂ en el aire de entrada al biofiltro, g m⁻³.

C_{CO₂,p}: concentración de CO₂ en la fase gas en el puerto p, g m⁻³.

C_{CO₂,s}: concentración de CO₂ en el aire de salida del biofiltro, g m⁻³.

CE_{I,cal}: capacidad de eliminación calculada a partir del modelo para las condiciones de cada dato experimental, g m⁻³ h⁻¹.

CE_{I,exp}: capacidad de eliminación correspondiente a cada dato experimental, g m⁻³ h⁻¹.

d_p: diámetro de partícula, m.

D_{axial}: coeficiente de dispersión axial en la fase gas, m² h⁻¹.

D_b: coeficiente de difusión de compuesto en el biofilm, m² h⁻¹.

D_{AE,b}: coeficiente de difusión de acetato de etilo en el biofilm, m² h⁻¹.

D_{O,b}: coeficiente de difusión de oxígeno en el biofilm, m² h⁻¹.

D_{T,b}: coeficiente de difusión de tolueno en el biofilm, m² h⁻¹.

D_g: coeficiente de difusión de compuesto en el gas, m² h⁻¹.

D_w: coeficiente de difusión de compuesto en agua, m² h⁻¹.

D_{AE,w}: coeficiente de difusión de acetato de etilo en agua, m² h⁻¹.

D_{O,w}: coeficiente de difusión de oxígeno en agua, m² h⁻¹.

D_{T,w}: coeficiente de difusión de tolueno en agua, m² h⁻¹.

e(ϕ_m): error relativo del parámetro m en su determinación con un 95% de confianza, %.

H: constante de Henry, $\text{g m}^{-3}_{\text{aire}} \text{g}^{-1} \text{m}^3_{\text{agua}}$.

H_{AE}: constante de Henry para el acetato de etilo, $\text{g m}^{-3}_{\text{aire}} \text{g}^{-1} \text{m}^3_{\text{agua}}$.

H_O: constante de Henry para el oxígeno, $\text{g m}^{-3}_{\text{aire}} \text{g}^{-1} \text{m}^3_{\text{agua}}$.

H_T: constante de Henry para el tolueno, $\text{g m}^{-3}_{\text{aire}} \text{g}^{-1} \text{m}^3_{\text{agua}}$.

h_L: altura total del lecho de relleno, m.

J_b: flujo de compuesto hacia el biofilm, $\text{g h}^{-1} \text{m}^2$.

K_{g-b}: coeficiente global de transferencia de materia externa desde la fase gas a la líquida, m h^{-1} .

K: constante de velocidad mitad, g m^{-3} .

K_{AE}: asociada a la degradación de acetato de etilo, g m^{-3} .

K_N: asociada a la limitación por nitrógeno, g m^{-3} .

K_O: asociada a la limitación por oxígeno, g m^{-3} .

K_T: asociada a la degradación de tolueno, g m^{-3} .

K_f: constante empírica en la ecuación de Freundlich.

K_i: constante de inhibición por altas concentraciones de sustrato, g m^{-3} .

K_{I,AE}: constante de inhibición por sustrato para el acetato de etilo, g m^{-3} .

K_{IC}: constante de inhibición competitiva, adimensional.

K_{IC,AE-T}: constante de inhibición competitiva del acetato de etilo en la degradación del tolueno, adimensional.

M: número de celdas en la discretización del espesor del biofilm.

n: constante empírica en la ecuación de Freundlich.

N: número de celdas en la discretización de la altura del lecho.

NE: número total de datos experimentales.

P: número total de parámetros del modelo.

Q: caudal de aire, $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$.

q: cantidad de adsorbato retenida por unidad de peso de adsorbente, g g^{-1} .

Q_i⁻¹: matriz de ponderación de errores experimentales.

Re: módulo de Reynolds.

R_{q,r}: valor de correlación lineal entre dos parámetros, q y r .

S: concentración de compuesto en el biofilm, g m^{-3} .

S_{AE}: concentración de acetato de etilo en el biofilm, g m^{-3} .

S_{IC}: concentración de compuesto que ejerce inhibición en el biofilm, g m^{-3} .

S_N: concentración de nitrógeno en el biofilm, g m^{-3} .

S_O: concentración de oxígeno en el biofilm, g m^{-3} .

S_T: concentración de tolueno en el biofilm, g m^{-3} .

Sc: módulo de Schmidt.

S_{int}: concentración de compuesto en la interfase líquida, g m^{-3} .

t: tiempo, h.

t_n: instante de tiempo n en la resolución numérica del modelo, h.

t_{n+1}: instante de tiempo posterior a t_n, h.

t_{NE-P}^{0.05}: distribución t de Student para el 95% de probabilidad y (NE-P) grados de libertad.

v_g: velocidad de paso del gas referida a volumen vacío del reactor, m h^{-1} .

V_R: volumen de relleno, m^3 .

V_{R,p}: volumen del lecho hasta el puerto p, m^3 .

x: coordenada perpendicular a la superficie del biofilm, m.

X: concentración de biomasa en el biofilm, g m^{-3} .

X_{MAX}: concentración máxima de biomasa en el biofilm, g m^{-3} .

y_l: predicción del modelo para el dato experimental l.

Y: coeficiente de rendimiento celular.

Y_{AE}: asociado a la degradación de acetato de etilo, g biomasa sintetizada/g contaminante degradado.

Y_T: asociado a la degradación de tolueno, g biomasa sintetizada/g contaminante degradado.

Y_{O,AE}: asociado al consumo de oxígeno en la degradación de acetato de etilo, g biomasa sintetizada/g oxígeno consumido.

Y_{O,T}: asociado al consumo de oxígeno en la degradación de tolueno, g biomasa sintetizada/g oxígeno consumido.

z: coordenada axial del biofiltro, m.

z/h_L: altura relativa del lecho, adimensional.

Simbolos griegos

β: constante de acumulación de biomasa inerte, adimensional.

δ: espesor del biofilm, m.

Δx : intervalo del mallado en la discretización del espesor del biofilm, m.

Δt : intervalo del mallado en la discretización del tiempo, h.

Δz : intervalo del mallado en la discretización de la altura del lecho, m.

θ : porosidad del lecho de relleno, adimensional.

ϕ : conjunto de parámetros del modelo.

ϕ_m : el parámetro m del conjunto de parámetros ϕ .

$\hat{\phi}_m$: valor del parámetro m tras la etapa de calibración.

λ_m : intervalo de confianza del parámetro m.

μ : velocidad específica de crecimiento celular, h^{-1} .

μ_{AE} : asociada a la degradación de acetato de etilo, h^{-1} .

μ_T : asociada a la degradación de tolueno, h^{-1} .

μ_{max} : velocidad específica máxima de crecimiento celular, h^{-1} .

$\mu_{max,AE}$: asociada a la degradación de acetato de etilo, h^{-1} .

$\mu_{max,T}$: asociada a la degradación de tolueno, h^{-1} .

$\sigma_{\phi_m}^2$: varianza del parámetro ϕ_m .

Subíndices

AE: acetato de etilo.

b: biofilm.

e: entrada al biofiltro.

i: nodo i del mallado en la discretización de la altura del lecho, $i = 1 \dots N$.

k: nodo k del mallado en la discretización del espesor del biofilm, $k = 1 \dots M$.

l: número de dato experimental, $l = 1 \dots NE$.

m, q, r: número de parámetro del modelo, $m = 1 \dots P$, $q = 1 \dots P$, $r = 1 \dots P$.

N: nitrógeno.

O: oxígeno.

p: puerto de toma de muestras gaseosas del biofiltro, $p = 2, 3, 4$ y s.

s: salida del biofiltro.

T: tolueno.

w: agua.

10. Bibliografía

Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA) (2008a). *Air pollution by ozone across Europe during summer 2007*. EEA Technical report 5/2008. Copenhagen, Dinamarca.

Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA) (2008b). *Annual European Community LRTAP Convention emission inventory report 1990 – 2006*. EEA Technical report 7/2008. Copenhagen, Dinamarca.

Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA) (2008c). *Emission trends of non-methane volatile organic compounds NMVOC*. Disponible on-line: <http://www.eea.europa.eu/>. Fecha de acceso: diciembre de 2008.

Aizpuru, A., Khammar, N., Malhautier, L. y Fanlo, J.L. (2003). Biofiltration for the treatment of complex mixtures of VOC. Influence of the packing material. *Acta Biotechnol.*, **23**, 211–226.

Allan, V.J.M., Callow, M.E., Macaskie, L.E. y Paterson-Beedle, M. (2002). Effect of nutrient limitation on biofilm formation and phosphate activity of a *Citrobacter* sp. *Microb. Ecol.*, **148**, 277–288.

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

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

Alonso, C., Zhu, X., Suidan, M.T., Kim, B.R. y Kim, B.J. (2001). Mathematical model of biofiltration of VOCs: effect of nitrate concentration and backwashing. *J. Environ. Eng.*, **127**, 655–664.

Álvarez-Hornos, F.J., Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Martín, M., Marzal, P. y Penyarroja, J.M. (2008). Biofiltration of ethylbenzene vapours: influence of the packing material. *Bioresour. Technol.*, **99**, 269–276.

Ammann, R.I., Ludwig, W. y Schleifer, K. H. (1995). Phylogenetic identification and in situ detection of individual microbial cells without cultivation. *Microbiological reviews*, **59**, 143–169.

Arriaga, S. y Revah, S. (2005). Improving hexane removal by enhancing fungal development in a microbial consortium biofilter. *Biotechnol. Bioeng.*, **90**, 107–115.

Atoche, J.C. y Moe, W.M. (2004). Treatment of MEK and toluene mixtures in biofilters: effect of operating strategy on performance during transient loading. *Biotechnol. Bioeng.*, **86**, 468–481.

Auria, R., Acayguer, A.C. y Devigny, J. (1998). Influence of water content on the degradation capacity of ethanol in biofiltration. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **48**, 65–70.

Auria, R., Frere, G., Morales, M., Acuña, M.E. y Revah, S. (2000). Influence of mixing and water addition on the removal rate of toluene vapors in a biofilter. *Biotechnol. Bioeng.*, **68**, 448–455.

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

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

Bibeau, L., Kiared, K., Leroux, A., Brzezinski, R., Viel, G. y Heitz, M. (1997). Biological purification of exhaust air containing toluene vapor in a filter-bed reactor. *Can. J. Chem. Eng.*, **75**, 921–929.

Bohn, H.L. (1992). Considering biofiltration for decontaminating gases. *Chem. Eng. Prog.*, **88**, 33–40.

Bohn, H.L. (1996). Biofilter media. En: *Proceeding of the 89th annual meeting & exhibition of the air & waste management association*. Pittsburg, EEUU.

Braun-Lüllemann, A., Aajcherczyk, A. y Hüttermann, A. (1997). Degradation of styrene by white-rot fungi. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **47**, 150–155.

Bustard, M.T., Meeyoo, V. y Wright, P.C. (2001). Biodegradation of high concentration isopropanol vapour in a biofilter inoculated with a solvent-tolerant microbial consortium. *Trans. IChemE*, **79**, 129–135.

Cai, Z., Kim, D. y Sorial, G.A. (2007). A comparative study in treating two VOC mixtures in trickle bed air biofilters. *Chemosphere*, **68**, 1090–1097.

Carlson, A.N. y Leiser, C.P. (1966). Soil beds for the control of sewage odors. *J. Water Pollut. Control Fed.*, **38**, 829–840.

Chan, W.C. y Lu, M.C. (2003). A new type synthetic filter material for biofilter: poly(vinyl alcohol)/peat composite bead. *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 3248–3255.

Chan, W.C. y Zheng, R.X. (2005). A new synthetic biofiltration material: poly(vinyl alcohol)/pig manure compost composite beads. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **80**, 574–580.

Chan, W.C. y Peng, K.H. (2008). Biofiltration of ketone compounds by a composite bead biofilter. *Bioresour. Technol.*, **99**, 3029–3035.

Chan, W.C. y Su, M.Q. (2008). Biofiltration of ethyl acetate and amyl acetate using a composite bead biofilter. *Bioresour. Technol.*, **99**, 8016–8021.

Chandran, K. y Smets, B.F. (2005). Optimizing experimental design to estimate ammonia and nitrite oxidation biokinetic parameters from batch respirograms. *Water Res.*, **39**, 4969–4978.

Cohen, Y. (2001). Biofiltration – the treatment of fluids by microorganisms immobilized into the filter bedding material: a review. *Bioresour. Technol.*, **77**, 257–274.

Comisión Europea (2003). *IPPC Reference document on best available techniques in common waste water and waste gas treatment / management systems in the chemical sector*. European IPPC Bureau. Sevilla, España.

Convenio de Ginebra de 1979. Decisión 81/462/CEE del Consejo, de 11 de junio de 1981, relativa a la celebración del Convenio sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia. DO L171, 27 de junio de 1981.

Cox, H.H.J., Moerman, R.E., Van Baalen, S., Van Heiningen, W.N.M., Doddema, H.J. y Harder, W. (1997). Performance of a styrene-degrading biofilter containing the yeast *Exophiala jeanselmei*. *Biotechnol. Bioeng.*, **53**, 259–266.

Cox, H.H.J., Sexton, T., Shareefdeen, Z. y Deshusses, M.A. (2001). Thermophilic biotrickling filtration of ethanol vapors. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2612–2619.

Cox, H.H.J. y Deshusses, M.A. (2002). Effect of starvation on the performance and reacclimation of biotrickling filters for air pollution control. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3069–3073.

Delhoménie, M.C., Bibeau, L., Roy S., Brzezinski, R. y Heitz, M. (2001). Influence of nitrogen on the biodegradation of toluene in a compost-based biofilter. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **76**, 997–1006.

Delhoménie, M.C., Bibeau, L., Bredin, N., Roy S., Broussau, S., Brzezinski, R., Kugelmass, J.L. y Heitz, M. (2002a). Biofiltration of air contaminated with toluene on a compost-based bed. *Adv. Environ. Res.*, **6**, 239–254.

Delhoménie, M.C., Bibeau, L. y Heitz, M. (2002b). A study of the impact of particle size and adsorption phenomena in a compost-based biological filter. *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 4999–5010.

Delhoménie, M.C. y Heitz, M. (2003). Elimination of chlorobenzene vapors from air in a compost-based biofilter. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **78**, 588–595.

Delhoménie, M.C. y Heitz, M. (2005). Biofiltration of air: a review. *Crit. Rev. Biotechnol.*, **25**, 53–72.

Deshusses, M.A., Hamer, B. y Deunn, I.J. (1995). Behavior of biofilters for waste air biotreatment. 1. Dynamic model development. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1048–1058.

Deshusses, M. A. y Cox, H.H.J. (1999). A cost benefit approach to reactor sizing and nutrient supply for biotrickling filters for air pollution control. *Environ. Prog.*, **18**, 188–196.

Deshusses, M.A., Johnson, C.T. y Leson, G. (1999). Biofiltration of high loads of ethyl acetate in the presence of toluene. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **49**, 973–979.

Deviny, J.S., Deshusses, M.A. y Webster, T.S. (1999). *Biofiltration for Air Pollution Control*. Lewis Publishers. Boca Raton, EEUU.

Deviny, J.S. y Ramesh, J. (2005). A phenomenical review of biofilters models. *Chem. Eng. J.*, **113**, 187–196.

Dhamwichukorn, S., Kleinheinz, G.T. y Bagley, S.T. (2001). Thermophilic biofiltration of methanol and alpha-pinene. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **26**, 127–133.

Directiva 94/63/CE, de 20 de diciembre de 2004, sobre el control de emisiones de COV resultantes del almacenamiento y distribución de gasolina desde las terminales a las estaciones de servicio. DO L365, 31 de diciembre de 1994.

Directiva IPPC 96/61/CE, de 24 de septiembre de 1996, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación. DO L257, 10 de octubre de 1996.

Directiva 98/24/CE, de 7 de abril de 1998, relativa a la protección de la salud y la seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo (decimocuarta Directiva específica con arreglo al apartado 1 del artículo 16 de la Directiva 89/391/CEE). DO L131, 5 de mayo de 1998.

Directiva 1999/13/CE, de 11 de marzo de 1999, relativa a la limitación de las emisiones de COV debidas al uso de disolventes. DO L85, 29 de marzo de 1999.

Directiva 2001/81/CE, de 23 de octubre de 2001, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos. DO L309, 27 de noviembre de 2001.

Directiva 2004/42/CE, de 21 de abril de 2004, relativa al uso de COV en determinadas pinturas y barnices. DO L143, 30 de abril de 2004.

Dochain, D. y Vanrolleghem, P.A. (2001). *Dynamical modeling and estimation in wastewater treatment processes*. IWA Publishing. London, UK.

Dorado, A.D., Baquerizo, G., Maestre, J.P., Gamisans, X., Gabriel, D. y Lafuente, J. (2008). Modeling of a bacterial and fungal biofilter applied to toluene abatement: kinetic parameters estimation and model validation. *Chem. Eng. J.*, **140**, 52–61.

Elsgaard, L. (2000). Ethylene removal at low temperature under biofilter and batch conditions. *Appl. Environ. Microbiol.*, **66**, 3878–3882.

Elmrini, H., Bredin, N., Shareefdeen, Z. y Heitz, M. (2004). Biofiltration of xylene emissions: bioreactor response to variations in the pollutant inlet concentration and gas flow rate. *Chem. Eng. J.*, **100**, 149–158.

EPER-España (2008). *Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes*. Disponible on-line: <http://www.eper-es.es/index.asp>. Fecha de acceso: diciembre de 2008.

EPER (2008). *The European Pollutant Emission Register*. Disponible on-line: <http://www.eper.ec.europa.eu/>. Fecha de acceso: diciembre de 2008.

Ergas, S.J., Schroeder, E.D., Chang, D.P.Y. y Morton, R.L. (1995). Control of volatile organic compound emission using a compost biofilter. *Water Environ. Res.*, **68**, 816–821.

Estévez, E., Veiga, M.C. y Kennes, C. (2005). Biofiltration of waste gases with the fungi *Exophiala oligosperma* and *Paecilomyces variotii*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **67**, 563–568.

European Solvents Industry Group (ESIG) (2008). Disponible on-line: <http://www.esig.org/>. Fecha de acceso: diciembre de 2008.

Fan, L.S., Leyva-Ramos, R., Wisecarver, K.D. y Zehner, B.J. (1990). Diffusion of phenol through a biofilm grown on activated carbon particles in a draft-tube 3-phase fluidized-bed bioreactor. *Biotechnol. Bioeng.*, **35**, 279–286.

Friedrich, U., van Langenhove, H., Altendorf, K. y Lipski, A. (2003). Microbial community and physicochemical analysis of an industrial waste gas biofilter and design of 16S rRNA-targeting oligonucleotide probes. *Environ. Microbiol.*, **5**, 183–201.

García-Peña, E.I., Hernández, S., Favela-Torres, E., Auria, R. y Revah, S. (2001). Toluene biodegradation by the fungus *Scedosporium apiospermum* TB1. *Biotechnol. Bioeng.*, **76**, 61–69.

Gabaldón, C., Martínez-Soria, V., Martín, M., Marzal, P., Peña-roja, J.M. y Álvarez-Hornos, F.J. (2006). Removal of TEX vapours from air in a peat biofilter. Influence of inlet concentration and inlet load. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **81**, 322–328.

Generalitat de Catalunya, Departament de Medi Ambient i Habitatge (2005). *Prevenició de la contaminació en l'ús de dissolvents*. Manuals d'ecogestió, 22.

Granström, T., Lindberg, P., Nummela, J., Jokela, J. y Leisola, M. (2002). Biodegradation of VOCs from printing press air by an on-site pilot plant bioscrubber and laboratory scale continuous yeast cultures. *Biodegradation*, **13**, 155–162.

Hernández-Meléndez, O., Bárzana, E., Arriaga, S., Hernández-Luna, M. y Revah, S. (2008). Fungal removal of gaseous hexane in biofilters packed with poly(ethylene carbonate) pine sawdust or peat composites. *Biotechnol. Bioeng.*, **100**, 864–871.

Hodge, D.S., Medina, V.F., Islander, R.L. y Deviny, J.S. (1991). Treatment of hydrocarbon fuel vapors in biofilters. *Env. Technol.*, **12**, 656–662.

Hodge, D.S. y Deviny, J.S. (1997). Determination of biofilter model constants using mini-columns. *J. Environ. Eng.*, **123**, 577–585.

Hwang, S.C.J., Wu, S.J. y Lee, C.M. (2002). Water transformation in the media of biofilters controlled by *Rhodococcus fascians* in treating an ethyl acetate-contaminated airstream. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **52**, 511–520.

Hwang, S.C.J., Lee, C.M., Lee, H.C. y Pua, H.F. (2003). Biofiltration of waste gases containing both ethyl acetate and toluene using different combinations of bacterial cultures. *J. Biotechnol.*, **105**, 83–94.

Hwang, J.W., Jang, S.J., Lee, E.Y., Choi, C.Y. y Park S. (2007). Evaluation of composts as biofilter packing material for treatment of gaseous *p*-xylene. *Biochem. Eng. J.*, **35**, 142–149.

El Programa Nacional de Reducción de Emisiones, conforme a la Directiva 2001/81/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2001, sobre techos nacionales de emisión de determinados contaminantes atmosféricos, 14 de enero. BOE nº 25, 29 de enero de 2008.

Irvine, R.L. y Moe, W.M. (2001). Period biofilter operation for enhanced performance during unsteady-state loading conditions. *Water Sci. Technol.*, **43**, 231–239.

Jennings, P.A., Snoeyink, V.L. y Chian, E.S.K. (1976). Theoretical model for a submerged biological filter. *Biotechnol. Bioeng.*, **16**, 1249–1273.

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

Jorio, H., Bibeau, L. y Heitz, M. (2000a). Biofiltration of air contaminated by styrene: effect of nitrogen supply, gas flow rate, and inlet concentration. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1764–1771.

Jorio, H., Bibeau, L., Viel, G. y Heitz, M. (2000b). Effects of gas flow rate and inlet concentration on xylene vapors biofiltration performance. *Chem. Eng. J.*, **76**, 209–221.

Jorio, H., Payre, B. y Heitz, M. (2003). Mathematical modeling of gas-phase biofilter performance. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **78**, 834–846.

Kennes, C., Cox, H.H.J., Doddema, H.J. y Harder, W. (1996). Design and performance of biofilters for the removal of alkylbenzene vapors. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **66**, 300–304.

Kennes C. y Thalasso F. (1998). Waste gas biotreatment technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **72**, 303–319.

Khammar, N., Malhautier, L., Degrange, V., Lensi, R. y Fanlo, J.L. (2004). Evaluation of dispersion methods for enumeration of microorganisms from peat and activated carbon biofilters treating volatile organic compounds. *Chemosphere*, **54**, 243–254.

Khammar, N., Malhautier, L., Degrange, V., Lensi, R., Godon, J.J. y Fanlo, J.L. (2005). Link between spatial structure in microbial communities and degradation of a complex mixture of volatile organic compounds in peat biofilters. *J. Appl. Microbiol.*, **98**, 476–490.

Khomenkov, V.G., Shevelev, A.B., Zhukov, V.G., Zagustina, N.A. y Popov, V.O. (2005). Bacterial Consortia utilizing volatile organic compounds: mapping genomic determinants of essential biodegradation pathways. *Biotechniques for Air Pollution Control*. Kennes, C. y Veiga, M.C. Eds. Universidade da Coruña, Servizo de Publicacións, A Coruña, España, 61–67.

Kiared, K., Bibeau, L., Brzezinski, R., Viel, G. y Heitz, M. (1996). Biological elimination of VOCs in biofilters. *Environ. Prog.*, **15**, 148–152.

Kim, J.O. (2003). Degradation of benzene and ethylene in biofilters. *Process. Biochem.*, **39**, 447–453.

Kim, S. y Deshusses, M.A. (2003). Development and experimental validation of a conceptual model for biotrickling filtration of H₂S. *Environ. Prog.*, **22**, 119–128.

Kim, D., Cai, Z. y Sorial, G.A. (2005). Behavior of trickle-bed air biofilter for toluene removal: effect of non-use periods. *Environ. Prog.*, **24**, 155–161.

Kim, S. y Deshusses, M.A. (2008). Determination of mass transfer coefficients for packing materials used in biofilters and biotrickling filters for air pollution control. *Chem. Eng. Sci.*, **63**, 841–855.

Kinney, K.A., Chang, D.P.Y., Schroeder, E.D. y Show, K.M. (1996). Performance of a directionally-switching biofilter treating toluene contaminated air. En: *Proceedings of the 89th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association*. Pittsburg, EEUU.

Kirchner, K., Hauk, G. y Rhem H.J. (1987). Exhaust gas purification using immobilized monocultures. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **26**, 579–587.

Kirk, R.E. y Othmer, D.F. (1984). *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3^a Ed. Editorial John Wiley & Sons, Nueva York, EEUU.

Laurenzis, A., Heits, H., Wübker, S.M., Heinze, U., Fiedrich, C. y Werner, U. (1998). Continuous biological waste gas treatment in stirred trickle-bed reactor with discontinuous removal of biomass. *Biotechnol. Bioeng.*, **57**, 497–503.

Lazarova, V. y Manem, J. (1995). Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment. *Water. Res.*, **29**, 2227–2245.

Lechevalier, M.P. (1977). Lipids in bacterial taxonomy - a taxonomist's view. *Crit. Rev. Biotechnol.*, **5**, 109–210.

Leson, G. y Winter, A.M. (1991). Biofiltration: an innovate air pollution control technology for VOC emissions. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **41**, 1045–1054.

Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. BOE nº 157, de 2 de julio de 2002.

Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera. BOE nº 275, de 16 de noviembre de 2007.

Li, H., Mihelcic, J.R., Crittenden., J.C. y Anderson, K.A. (2003). Field measurements and modelling of two-stage biofilter that treats odorous sulphur air emissions. *J. Environ. Eng.*, **129**, 684–692.

Li, C. y Moe, W. (2005). Activated carbon load equalization of discontinuously generated acetone and toluene mixtures treated by biofiltration. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2349–2356.

Liu, K. (1994). Preparation of fatty acid methyl esters for gas chromatographic analysis of lipids in biological materials. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **71**, 1179–1187.

Liu, Y., Quan, X., Sun, Y., Chen, J., Xue, D. y Chung, J.S. (2002). Simultaneous removal of ethyl acetate and toluene in air streams using compost-based biofilters. *J. Hazard Mater.*, **95**, 199–213.

Liu Y., Quan X., Zhao Y., Chen S. y Zhao H. (2005). Removal of ternary VOCs in air streams at high loads using a compost-based biofilter. *Biochem. Eng. J.*, **23**, 85–95.

Ljung, L. (1999). *System identification: theory for the user*. Prentice Hall PTR, Upper Saddle River. New Jersey, EEUU.

Lu, C., Lin, M.R., Lin, J. y Chang, K. (2001). Removal of ethylacetate vapor from waste gases by a trickle-bed air biofilter. *J. Biotechnol.*, **87**, 123–130.

Lu, C., Chang, K. y Hsu, S. (2004). A model for treating isopropyl alcohol and acetone mixtures in a trickle-bed air biofilter. *Process. Biochem.*, **39**, 1849–1858.

Maestre, J.P., Gamisans, X., Gabriel, D. y Lafuente, J. (2007). Fungal biofilters for toluene biofiltration: Evaluation of the performance with four packing materials under different operating conditions. *Chemosphere*, **67**, 684–692.

Mathur, A.K., Majumdera, C.B. y Chatterjee, S. (2007). Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse, compost and GAC as biofilter media. *J. Hazard Mater.*, **148**, 64–74.

- Metris, A., Gerrard, A.M., Cumming R.H., Weigner, P. y Paca, J. (2001). Modelling shock loadings and starvation in the biofiltration of toluene and xylene. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **76**, 565–572.
- Ministerio de Medio Ambiente (2007). *Guía de apoyo para la implementación del Real Decreto 117/2003 sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades.*
- Moe W.M. y Irvine R.L. (2001). Effect of nitrogen limitation on performance of toluene degrading biofilters. *Wat. Res.*, **35**, 1407–1414.
- Mohammad, B.T., Veiga, M.C. y Kennes, C. (2007). Mesophilic and thermophilic biotreatment of BTEX-polluted air in reactors. *Biotechnol. Bioeng.*, **97**, 1423–1438.
- Monod, J. (1942). *Research of the growth of bacterial cultures.* Herman et Cie. Paris, Francia.
- Morgan-Sagastume, F., Sleep, B.E. y Allen, D.G. (2001). Effects of biomass growth on gas pressure drop in biofilters. *J. Environ. Eng.*, **127**, 388–396.
- Namkoong, W., Park, J.S. y VanderGheynst, J.S. (2004). Effect of gas velocity and influent concentration on biofiltration of gasoline off-gas from soil vapor extraction. *Chemosphere*, **57**, 721–730.
- Nukunya, T., Deviny, J.S. y Tsotsis, T.T. (2004). Application of a pore network model to a biofilter treating ethanol vapour. *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 665–675.
- Oh, Y.S., Choi, S.C. y Kim, Y.K. (1998). Degradation of gaseous BTX by biofiltration with *Phanerochaete chrysosporium*. *J. Microbiol.*, **36**, 34–38.
- Oh, Y.S. y Choi, S.C. (2000). Selection of suitable packing material for biofiltration of toluene, m- and p-xylene vapors. *J. Microbiol.*, **38**, 31–35.
- Organización Mundial de la Salud (OMS) (2004). *Health aspects of air pollution.* WHO Regional Office for Europe. Copenhagen, Dinamarca.

Orden, de 21 de mayo de 2007, de la Conselleria de Territorio y Vivienda, por la que se crea un registro de instalaciones afectadas por el RD 117/2003. DOGV nº 5545, 29 de junio de 2007.

Ottengraf, S.P.P. (1986). *Exhaust gas purification, in Biotechnology, Vol. 8*. Rhem, H.J. y Reed, G. Ed. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Alemania.

Ozis, F., Yortsos, Y. y Deviny, J.S. (2002). A numerical percolation model for describing biomass clogging in biofilters. En: *Proceedings of the 2002 conference on biofiltration*. The Reynolds Group. Tustin, EEUU.

Paca, J., Koutsky, B., Maryska, M. y Halecky, M. (2001). Styrene degradation along the bed height of perlite biofilter. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **76**, 873–878.

Park, D.W., Kim, S.S., Haam, S., Ahn, I.S., Kim, E.B. y Kim, W.S. (2002). Biodegradation of toluene by a lab-scale biofilter inoculated with *Pseudomonas putida* DK-1. *Environ. Technol.*, **23**, 309–318.

Perry, R.H., Green, D.W. y Maloney, J.O. (1997). *Perry's chemical engineers' handbook*, 7ª Ed. Editorial Mc. Graw-Hill. Madrid, España.

Pielech-Przybylska, K., Zieminski, K. y Szopa, J.St. (2006). Acetone biodegradation in a trickle-bed biofilter. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, **57**, 200–206.

Pinnette, J.R., Giggey, M.D., Marcy, G.J. y O'Brien, M.A. (1994). Performance of biofilters at two agitated bin composting facilities. En: *Proceedings of the 87th Annual Meeting and Exhibition of the Air and Waste Management Association*. Cincinnati, EEUU.

Pomeroy, R.D. (1957). *De-odorizing of gas streams by the use microbial growth*. US patent 2, 793, 096.

Prado, O.J., Veiga, M.C. y Kennes, C. (2004). Biofiltration of waste gases containing a mixture of formaldehyde and methanol. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **65**, 235–242.

Programa Nacional de Reducción Progresiva de Emisiones Nacionales de dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), compuestos orgánicos volátiles (COV) y amoníaco (NH₃), de 11 de septiembre de 2003. BOE nº 228, de 23 de septiembre de 2003.

Protocolo de Gotemburgo de 1999. Instrumento de Ratificación del Protocolo al Convenio de 1979 celebrado en Gotemburgo (Suecia) el 30 de noviembre de 1999. BOE nº 87, 12 de abril de 2005.

Qi, B., Moe, W.M. y Kinney, K.A. (2002). Biodegradation of volatile organic compounds by five fungal species. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **58**, 684–689.

Qi, B. y Moe, W.M. (2006). Performance of low pH biofilters treating a paint solvent mixture: continuous and intermittent loading. *J. Hazard Mater.*, **135**, 303–310.

Real Decreto 2102/1996, de 20 de septiembre, transposición de la Directiva 94/63/CE. BOE nº 259, 26 de octubre de 1996.

Real Decreto 1437/2002, de 27 de diciembre, transposición de la Directiva 94/63/CE. BOE nº 20, 23 de enero de 2003.

Real Decreto 117/2003, de 31 de enero, sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes en determinadas actividades. BOE nº 33, 7 de febrero de 2003.

Real Decreto 1796/2003, de 26 de diciembre, relativo al ozono en el aire ambiente. BOE nº 11, 13 de enero de 2004.

Real Decreto 227/2006, de 24 de febrero, por el que se complementa el régimen jurídico sobre la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles en determinadas pinturas y barnices y en productos de renovación del acabado de vehículos. BOE nº 48, 25 de febrero de 2006.

Real Decreto 509/2007, de 20 de abril, por el que se aprueba el Reglamento para el desarrollo y ejecución de la Ley 16/2002. BOE nº 96, 21 de abril de 2007.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M. y Poling, B.E. (1987). *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill Book Company. New York, EEUU.

Rene, E.R., Murthy, D.V.S. y Swaminathan, T. (2005). Performance evaluation of a compost biofilter treating toluene vapours. *Process. Biochem.*, **40**, 2771–2779.

Sander, R. (2005). *Henry's law constants in NIST Chemistry WebBook*, NIST Standard Reference Database Number 69. Eds. Linstrom, P.J. y Mallard, W.G. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, EEUU. Disponible on-line: <http://webbook.nist.gov>

Sakuma, T., Hattori, T. y Deshusses, M.A. (2006). Comparison of different packing materials for the biofiltration of air toxics. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **56**, 1567–1575.

Schonduve, P., Sara, M. y Friedl, A. (1996). Influence of physiological relevant parameters on biomass formation in a trickle-bed bioreactor used for waste gas cleaning. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **45**, 286–292.

Schwarz, B.C.E., Devinny, J.S. y Tsotsis, T.T. (2001). A biofilter network model- importance of the pore structure and other large-scale heterogeneities. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 475–483.

Shareefdeen, Z., Baltzis, B.C., Oh, Y.S. y Bartha, R. (1993). Biofiltration of methanol vapour. *Biotechnol. Bioeng.*, **41**, 512–524.

Shareefdeen, Z. y Baltzis, B.C. (1994). Biofiltration of toluene vapor under steady-state and transient conditions: theory and experimental results. *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 4347–4360.

Shareefdeen, Z. y Singh A. (2005). *Biotechnology for odor and air pollution control*. Springer Publishers. Heidelberg, Alemania.

Seigneur, C. y Holliger, C. (2005). Influence of nematodes grazing bacteria on biomass growth in a biotrickling filter treating chlorobenzenes. *Biotechniques for Air Pollution Control*. Kennes, C. y Veiga, M.C. Eds. Universidade da Coruña, Servizo de Publicacións, A Coruña, España, 361–367.

- Sorial, G.A., Smith, F.L., Suidan, M.T., Biswas, P. y Brenner, R.C. (1995). Evaluation of trickle bed biofilter media for toluene removal. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **45**, 801–810.
- Sorial, G.A., Smith, F.L., Suidan, M.T., Biswas, P. y Brenner, R.C. (1997). Performance of peat biofilter: impact of the empty bed residence time, temperature and toluene loading. *J. Hazard Mater.*, **53**, 19–33.
- Spigno, G., Zilli, M. y Nicoletta, C. (2004). Mathematical modelling and simulation of phenol degradation in biofilters. *Biochem. Eng. J.*, **19**, 267–275.
- Spigno, G y de Faveri, D.M. (2005). Modeling of a vapor-phase fungi bioreactor for the abatement of hexane: fluid dynamics and kinetic aspects. *Biotechnol. Bioeng.*, **89**, 319–328.
- Taghipour, H., Shahmansoury, M.R., Bina, B. y Movahdian, H. (2008). Operational parameters in biofiltration of ammonia-contaminated air streams using compost-pieces of hard plastics filter media. *Chem. Eng. J.*, **137**, 198–204.
- Tchobanoglous, G., Burton, F.L. y Stensel, H.D. (2003). *Wastewater Engineering: treatment and reuse*. Metcalf & Eddy Inc. Mc Graw-Hill. Boston, EEUU.
- Torkian, A., Dehghanzadeh, R. y Hakimjavadi, M. (2003). Biodegradation of aromatic hydrocarbons in a compost biofilter. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **78**, 795–801.
- Tresse, O., Lescob, S. y Rho, D. (2003). Dynamics of living and dead bacterial cells within a mixed-species biofilm during toluene degradation in a biotrickling filter. *J. Appl. Microbiol.*, **94**, 849–855.
- Turco, R.F., Kennedy, A.C. y Jawson, M.D. (1994). Microbial indicators of soil quality. *Defining Soil Quality for a Sustainable Environment*. Doran, J.W., Coleman, D.C., Bezdicsek, D.F. y Stewart, B.A. Eds. American Society of Agronomy, Madison, EEUU, 73–90.

van Lith, C., David, S.L. y Marsh, R. (1990). Design criteria for biofilters. *Effluent treatment and waste disposal*. ClairTech. Netherlands Institution of Chemical Engineers Symp Ser 116, Utrecht, Holanda, 127–132.

Vanrolleghem, P.A., van Daele, M. y Dochain, D. (1995). Practical identifiability of a biokinetic model of activated sludge respiration, *Water Res.*, **29**, 2561–2570.

Veiga, M.C., Fraga, M., Amor, L. y Kennes, C. (1999). Biofilter performance and characterization of a biocatalyst degrading alkylbenzene gases. *Biodegradation*, **10**, 169–176.

Veiga, M.C. y Kennes, C. (2001). Parameters affecting performance and modeling of biofilters treating alkylbenzene-polluted air. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **55**, 254–258.

Vergara-Fernández, A., Molina, L.L., Pulido, N.A. y Aroca, G. (2007). Effects of gas flow rate, inlet concentration and temperature on the biofiltration of toluene vapors. *J. Environ. Manage.*, **84**, 115–122.

Wang, L.K., Pereira, N.C. y Hung, Y.T. (2004). *Air pollution control engineering. (Handbook of environmental engineering; v. 1)*. Humana Press. Totowa, EEUU.

Wright, W.F. (2005). Transient response of vapor-phase biofilters. *Chem. Eng. J.*, **113**, 161–173.

Wright, W.F., Schroeder, E.D. y Chang, D.P.Y. (2005). Regular transient loading response in a vapour-phase flow-direction-switching biofilter. *J. Environ. Eng.*, **131**, 1649–1658.

Yang, Y. y Allen, E.R. (1994). Biofiltration control of hydrogen sulphide. 1. Design and operational parameters. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **44**, 863–868.

Yang, H., Minuth, B. y Allen, D.G. (2002). Effects of nitrogen and oxygen on biofilter performance. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, **52**, 279–286.

Zarook, S.M., Shaikh, A.A. y Ansar, Z. (1997a). Development, experimental validation and dynamic analysis of a general transient biofilter model. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 759–773.

Zarook, S.M., Shaikh, A.A., Ansar, Z. y Baltzis, B.C. (1997b). Biofiltration of volatile organic compound (VOC) mixtures under transient conditions. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 4135–4142.

Zelles, L. (1999). Fatty acids patterns of phospholipids and lipopolysaccharides in the characterization of microbial communities in soil: a review. *Biol. Fertil. Soils*, **29**, 111–129.

Zilli, M., Guarino, C., Daffonchio, D., Borin, S. y Converti, A. (2005). Laboratory-scale experiments with a powdered compost biofilter treating benzene-polluted air. *Process Biochem.*, **40**, 2035–2043.

Znad, H.T., Kato, K. y Kawase, Y. (2007). High loading toluene treatment in a compost based biofilter using up-flow and down-flow swing operation. *J. Hazard Mater.*, **141**, 745–752.