



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C.

Posgrado en Ciencias Aplicadas

Efecto de la Adición de Pulsos de Ozono Sobre la Composición de la Biopelícula Durante la Biofiltración de Formaldehído

Tesis que presenta:

Teresa de Jesús García Pérez

Para obtener el grado de

Maestro(a) en Ciencias Aplicadas

En la opción de

Ciencias Ambientales

Directora de tesis: Dra. Sonia Lorena Arriaga García.

Asesor: Dr. Felipe Alatraste Mondragón.

Asesor: Dr. Aitor Aizpuru.

San Luis potosí, S. L. P. Septiembre del 2012

CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE LA TESIS

La tesis “**Efecto de la Adición de Pulsos de Ozono Sobre la Composición de la Biopelícula Durante la Biofiltración de Formaldehído**” presentada para obtener el Grado de de Maestro(a) en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales fue elaborada por (**Teresa de Jesús García Pérez**) y aprobada el **21 de Septiembre de 2012** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dra.: Sonia Lorena Arriaga García

(Director/Codirectores de la tesis)

Dr.: Felipe Alatraste Mondragón.

(Miembro del Comité Tutorial)

Dr.: Aitor Aizpuru.

(Miembro del comité tutorial)

Dra.: Bibiana Cercado Quezada.

(Miembro del Comité Tutorial)



CREDITOS INSTITUCIONALES

Esta tesis fue elaborada en los laboratorios de Biotecnología e Ingeniería Ambiental, Análisis Instrumental y Ecología y Cambio Ambiental Global de la División de Ciencias Ambientales, además del Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental, Laboratorio Nacional de Investigaciones de Nanociencias y Nanotecnología del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección de la Dra. Sonia Lorena Arriaga García.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT- 376276) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 061 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 21 días del mes de septiembre del año 2012, se reunió a las 09:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Felipe Alatraste Mondragón	Presidente	IPICYT
Dr. Aitor Aizpuru	Secretario	UMAR
Dra. Bibiana Cercado Quezada	Sinodal	IPICYT
Dra. Sonia Lorena Arriaga García	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRA EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCION DE CIENCIAS AMBIENTALES**

sustentó la C.

Teresa de Jesús García Pérez

sobre la Tesis intitulada:

Efecto de la Adición de Pulsos de Ozono Sobre la Composición de la Biopelícula Durante la Biofiltración de Formaldehído

que se desarrolló bajo la dirección de

Dra. Sonia Lorena Arriaga García

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 11:45 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 21 días del mes de septiembre de 2012.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



DEDICATORIAS

A Dios que me ha acompañado siempre y me ha permitido conocer gente tan maravillosa en esta aventura.

A mis padres por guiarme a través de sus sabios consejos, ejemplo y enseñanzas.

A mis hermanos Aníbal, Gaby y Manuel por todo su amor y apoyo.

A Gaby Ramírez por creer en mí y por todas las palabras de aliento, eres una extraordinaria persona.

A mis amigos y compañeros: Emilia, Arizbe, Monse, Claudia, Daniel, Octavio, Vilma, Andrés, Ricardo, Areli, Mariana, Lorena, Marco, Malú, y Omar, Amaranta, Romina, Janeth, Sandra, Karen, Ángeles, Dody y Laura quienes fuimos compañeros de batalla en uno u otro momento.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por acompañarme hasta el término y más allá de esta maravillosa tarea, la cual que me ha permitido conocer a personas que llevaré siempre en mi corazón.

A mis padres por todo su amor, por sus porras y por su apoyo incondicional, a ti Manuel por los sabios consejos, a Gaby flaquita hermosa por todo tu amor, a Aníbal y Gaby por creer en mí.

A Sonia mi directora de tesis, mi más sincero agradecimiento por todo el apoyo, por su amistad y por todos sus consejos, ha sido un honor poder colaborar en su grupo de trabajo.

A mis asesores por todas sus observaciones y por dedicar parte de su tiempo para enriquecer este trabajo, muchas gracias por todas sus enseñanzas.

A los técnicos de la división Juan Pablo, Dulce, Carmelita y Guillermo por su valioso apoyo. A Gladis Labrada, Rosy Castillo, Alberto Barrera, Isabel Isordia, Edgardo Valenzuela, personas maravillosas que sin su apoyo no hubiera sido posible este trabajo.

A mis amigos por todo el cariño, apoyo, regañones, palabras de aliento momentos de convivencia, ratos de estudio, discusiones de trabajo, a ti Emily (por tu cariño y apoyo), Arizbe (Por aguantarme y escucharme siempre), Claudia (por todos los momentos compartidos), Monse (por dejarte molestar y ser parte de mi familia adoptiva), Daniel (por toda tu alegría y cariño), Octavio (por tu amistad y apoyo), Reyes (por los buenos y divertidos momentos), Jocelyn (Evelyn: por tu cariño y esa chispa de alegría que te caracteriza), Tony (Por todo tu cariño), Litza (Por todo tu apoyo y cariño), mi gratitud a Dios por concederme la dicha de contar con su amistad.

A los amigos, compañeros, investigadores, personal de apoyo, administrativos, que siempre me brindaron una sonrisa a lo largo de todas las horas de trabajo, sonrisas que me alentaban siempre, muchas gracias a Luis Álvarez, Julián, Erika, Dr. Joel, Jorge, Angélica, Alicia, Alejandro, Miguel, Gerardo y Manuel por todo su apoyo.

TABLA DE CONTENIDO

CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE LA TESIS	ii
CREDITOS INSTITUCIONALES	iii
ACTA DE EXAMEN	iv
DEDICATORIAS	v
AGRADECIMIENTOS	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS	x
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiv
1 INTRODUCCIÓN	1
2 ANTECEDENTES.....	4
2.1 Contaminación del aire.	4
2.1.1 Contaminación por COVs.	4
2.1.2 Contaminación por COVs en ambiente de interiores.....	5
2.1.3 Efectos de los COVs en la salud.	6
3 Tecnologías de tratamiento de COVs.....	11
3.1 Procesos fisicoquímicos.	11
3.2 Procesos biológicos.....	13
3.2.1 Principios de operación de los biofiltros.....	13
3.2.2 Taponamiento de biofiltros.....	17
3.3 Sistemas de tratamiento biológico para formaldehído.....	22
4 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.	26
4.1 Hipótesis.....	26
4.2 Objetivo general.....	26
4.3 Objetivos específicos.....	26
5 MATERIALES Y MÉTODOS.....	27
5.1 Métodos experimentales.....	27
5.1.1 Inóculo y medio mineral.....	27
5.1.2 Construcción y operación del biofiltro.	27
5.1.3 Recuperación del biofiltro (lavados).....	29
5.2 Métodos analíticos.....	30

5.2.1	Medición de en fase gas de formaldehído y CO ₂	30
5.2.2	Determinación de carbono orgánico total (COT).	30
5.2.3	Análisis cromatografía de Gases-Masas GC/SPME/MS.....	31
5.2.4	Caracterización del material de soporte.....	31
5.2.5	Determinación de adsorción de formaldehído en los soportes.	31
5.2.6	Determinación del punto de carga cero.	32
5.2.7	Extracción de exopolisacáridos (EPS).....	32
5.2.8	Determinación de proteínas.....	33
5.2.9	Determinación de carbohidratos.	34
5.2.10	Determinación de ácido glucurónico.....	34
5.2.11	Preparación de muestras para SEM.....	34
5.2.12	Tinciones Gram.	35
5.2.13	Aplicación y detección de ozono.....	35
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	38
6.1	Caracterización del soporte.	38
6.2	Perfil de la carga de formaldehído alimentada al biofiltro.	39
6.3	Biofiltración de formaldehído.	40
6.3.1	Efecto del material de empaque en la eficiencia de remoción del sistema.	46
6.3.2	Variación de la caída de presión en el sistema.....	49
6.3.3	Variación de pH y presencia de formaldehído en lixiviados.....	51
6.3.4	Recuperación y balance estimado de carbono.....	54
6.3.5	Efecto de la carga en la capacidad de eliminación.....	57
6.4	Efecto de la alimentación de pulsos de ozono en la eliminación de formaldehído y en la biopelícula.....	59
6.4.1	Efecto del ozono en el pH.....	64
6.4.2	Análisis de la composición de la biomasa.....	66
6.4.3	Análisis de la composición de los EPS.	68
6.4.4	Análisis de la morfología de la población microbiana mediante tinción Gram y Microscopia SEM.	74
7	CONCLUSIONES.	78
8	RECOMENDACIONES.....	79

9	APORTACIONES DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN.....	80
10	REFERENCIAS	81
11	ANEXOS.....	91
11.1	Anexo 1: Curvas de calibración.	91
11.2	Anexo 2. Ecuaciones.	94

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1.	Propiedades físico-químicas del formaldehído.....	7
Tabla 3.1.	Comparación del costo de diferentes procesos para tratar COVs en aire	13
Tabla 3.2.	Tratamiento de COVs mediante con ozono y mediante procesos híbridos.....	21
Tabla 3.3.	Estudios realizados para la remoción de formaldehído en biofiltros y en ambiente de interiores.....	23
Tabla 3.4.	Eliminación de formaldehído en aire de interiores mediante hojas y raíces de plantas.....	24
Tabla 5.1:	Lista de compuestos para la preparación del medio mineral.....	27
Tabla 5.2.	Promedio de la concentración y cargas aplicadas al biofiltro durante todo el periodo de operación.....	28
Tabla 6.1.	Caracterización de los soportes mediante TGA.	38
Tabla 6.2.	Promedio de los parámetros medidos en el biofiltro.....	41
Tabla 6.3.	Microorganismos degradadores de formaldehído.	53
Tabla 6.4.	Balance estimado de carbono en el biofiltro.....	57
Tabla 6.5.	Características de las especies reactivas presentes en la descomposición del ozono.....	63
Tabla 6.6.	Porcentaje del contenido de los EPS.	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Esquema de los exopolisacáridos en una biopelícula.....	18
Figura 5.1 Esquema del sistema de biofiltración.....	29
Figura 5.2. Gráfico para conocer la concentración de ozono introducida al biofiltro.....	36
Figura 6.1. Perdida de agua de los soportes, análisis realizado por TGA.....	39
Figura 6.2. Perfil de las cargas aplicadas al biofiltro en las diferentes etapas de operación.....	40
Figura 6.3. Perfil de la capacidad de eliminación y eficiencia de remoción en todo el periodo de operación del biofiltro.....	42
Figura 6.4. Cromatogramas GC/SPME/MS de lixiviados.....	44
Figura 6.5 .Perfil de la eficiencia de remoción en las diferentes secciones del biofiltro y a nivel global.....	46
Figura 6.6. A), B): Micrografías tomadas a la superficie del Poraver sin biomasa C) fotografía de la distribución de la población microbiana en el biofiltro S2.....	47
Figura 6.7. Micrografías tomadas de la superficie de la perlita sin microorganismos.....	47
Figura 6.8. Perfil de la caída de presión a lo largo de todo el periodo de operación.....	49
Figura 6.9. Carbono orgánico total (COT), formaldehído y pH en lixiviados del biofiltro.....	51
Figura 6.10. Rutas metabólicas propuestas para el formaldehído en condiciones aerobias.....	53
Figura 6.11. Carbono recuperado como CO ₂ y perfil de CO ₂ a lo largo del período de operación.....	55
Figura 6.12. Capacidad de eliminación y carga aplicada al biofiltro en las diferentes etapas.....	58
Figura 6.13. Capacidad de eliminación y adición de ozono.....	60
Figura 6.14. Constantes de velocidad de reacción para 55 compuestos orgánicos con ozono y/o el radical hidróxilo en agua.....	61
Figura 6.15. Esquema de la descomposición del ozono, que incorpora tanto los HO [•] como los HOO [•] iniciados por las rutas de descomposición de ozono.....	62
Figura 6.16. Eficiencia de remoción durante los pulsos de ozono.....	64
Figura 6.17. Perfil de pH durante y después de los pulsos de ozono.....	65
Figura 6.18. Determinación de los principales componentes de la biopelícula.....	67
Figura 6.19. Análisis de los principales componentes de los EPS.....	69
Figura 6:20. Mediciones de la biomasa presente en los lixiviados del biofiltro.....	70
Figura 6.21. Fotografías de las tinciones Gram.....	74
Figura 6.22. Micrografía en el día 72 de operación del biofiltro.....	75
Figura 6:23. Micrografía tomada al soporte en la parte medía del biofiltro.....	75

Figura 6:24. Micrografía tomada a la perlita de la parte media del biofiltro en el día 100 de operación de operación.....	76
Figura 6:25. Micrografía tomada a la perlita de la parte media del biofiltro en el día 260 de operación.....	76
Figura 6:26. Micrografía tomada a la perlita de la parte superior del biofiltro en el día 206 de operación.....	76
Figura 6:27. Micrografía tomada al Poraver de la parte superior del biofiltro en el día 72 de operación.....	76
Figura 6:28. Micrografía tomada a la perlita de la parte superior del biofiltro en el día 298 de operación.....	77
Figura 6:29. Micrografía tomada a la perlita de la parte superior del biofiltro en el día 276 de operación.....	77

RESUMEN

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE PULSOS DE OZONO SOBRE LA COMPOSICIÓN DE LA BIOPELÍCULA DURANTE LA BIOFILTRACIÓN DE FORMALDEHÍDO.

La presente propuesta de investigación tuvo como objetivo evaluar el efecto que tiene la adición de pulsos de ozono sobre la composición de la biopelícula en la biofiltración de formaldehído (FD), además de estudiar el efecto de la alimentación de altas cargas de FD al sistema. El experimento de la biofiltración de formaldehído, constó de dos fases, la primera fue la biofiltración de FD a diferentes cargas de alimentación, la cual tardó 206 días. La segunda fase tardó 95 días y consistió en ver el efecto de la adición de pulsos de ozono (O_3) al sistema. Para llevar a cabo los experimentos, se montó un biofiltro convencional empacado con soportes inertes, con un volumen del lecho filtrante de 2 L, un flujo de alimentación de 2 L/min y un tiempo de retención del lecho vacío de 60 s. Se realizó adición de medio mineral 2 veces por semana para mantener la humedad del lecho y también como fuente de nutrientes para los microorganismos. En la primera fase del experimento se aplicaron cargas de formaldehído de 19.7 ± 1.1 a $73.7 \pm 1.8 \text{ g/m}^3\text{h}$ y de 22.7 ± 7.2 a $65.3 \pm 2.6 \text{ g/m}^3\text{h}$, para las cuales se alcanzaron capacidades de eliminación (CE) promedio de 11 ± 3.3 a $44.8 \pm 28 \text{ g/m}^3\text{h}$ y 15.6 ± 6.4 a $55.1 \pm 11.5 \text{ g/m}^3\text{h}$, respectivamente. Los resultados obtenidos mostraron que a cargas mayores de $57 \text{ g/m}^3\text{h}$, los microorganismos se ven inhibidos por la presencia de subproductos ácidos de la degradación de FD, como el ácido fórmico, afectando principalmente el pH y la capacidad de eliminación (CE) en el sistema. En esta etapa fue imposible mantener la carga de $73.7 \pm 1.8 \text{ g/m}^3\text{h}$ por más de 2 días, ya que el pH del reactor disminuyó hasta un valor de 3.6 y la CE cayó hasta cero, al igual que con una carga de 65.3 ± 2.6 en donde el valor más bajo de pH fue de 4.06 con el mismo efecto en la CE que para la carga de $73.7 \pm 1.8 \text{ g/m}^3\text{h}$. Para la fase de biofiltración con O_3 , se evaluó el efecto que este tiene sobre los componentes principales de la biopelícula en el biofiltro y su efecto sobre la CE de FD. El análisis de los datos indicó que el ozono tuvo efecto principalmente sobre los exopolisacáridos (EPS), y sobre sus componentes como proteínas, carbohidratos y ácido glucurónico; no así sobre la

actividad microbiana. Es decir el O_3 ayudó a eliminar estas sustancias y a mantener la biomasa en estado estable por periodos largos de operación sin que se viera afectada la CE de FD en el biofiltro. En un tercer experimento con una carga de $73.8 \pm 2.5 \text{ g/m}^3\cdot\text{h}$ y una concentración de 100 ppb de O_3 . Se encontró que la presencia de O_3 ayudó a mantener la degradación de FD a cargas que en condiciones sin O_3 no pudieron ser mantenidas debido a la acidificación del sistema como se mencionó anteriormente. Este efecto no ocurrió en presencia de ozono ya que fue posible mantener el pH en valores óptimos ($\text{pH} > 8$). Los resultados encontrados durante la aplicación del O_3 , sugieren que este puede ser un método prometedor para la eliminación de la biomasa excesiva en los sistemas de biofiltración sin que la CE de COVs se vea afectada. Además de lo anterior los resultados sugieren también, que debido a la presencia de ozono, es posible alimentar altas cargas de FD al sistema sin que la CE disminuya como sucede en condiciones sin ozono.

Palabras clave: Capacidad de eliminación, pH, ozono, biomasa, EPS.

ABSTRACT

EFFECT OF OZONE PULSES ON BIOFILM COMPOSITION DURING FORMALDEHYDE BIOFILTRATION

The objectives of this research were to study the effects of high formaldehyde loading on a biofiltration system and to evaluate the effect of ozone pulses on formaldehyde biofiltration. In the first phase of the experiment, different loads of formaldehyde were run through a biofilter over a period of 206 days. In the second phase, maintained for 95 days, ozone pulses were added to the system. In both phases, a conventional biofilter with a bed volume of 2 L, flow of 2 L/min and a bed retention time of 60 s was packed with inert materials. Mineral medium was added twice a week as a source of nutrients for the microorganisms and to keep the biofilter bed humid. In the first experimental phase, formaldehyde loads of 19.7 ± 1.1 to 73.7 ± 1.8 g/m³*h and 22.7 ± 7.2 to 65.3 ± 2.6 g/m³*h were applied to the biofilter. The results show that at greater formaldehyde loads the microorganisms' activity was inhibited by the presence of acidic by-products, including formic acid, produced during the biodegradation of formaldehyde. These acidic by-products affected the pH and the elimination capacity (EC) of the system. During the experimental phase without ozone pulses, it was impossible for the biofilter to operate under loads of 73.7 ± 1.8 g/m³*h and 65.3 ± 2.6 g/m³*h, because the pH in the biofilter reached values lower than 4 and the microorganisms were inhibited in this conditions. In the second phase of the experiment, we evaluated the effect of ozone addition on the EC of formaldehyde and on the principal compounds of the biofilm (e.g. carbohydrates, proteins and exopolysaccharides (EPS)). The results show that ozone had a strong effect on the EPS and proteins but not on the overall activity of the microorganisms. Ozone helped to eliminate part of the biomass in the biofilter, without affecting biofilter performance, even at higher loadings of 73.7 ± 1.8 g/m³*h. In contrast, during the first phase of the experiment without ozone, it was not possible to successfully operate the biofilter under these loading conditions. The results suggest that ozone addition is a good strategy to remove excess biomass when a biofilter is used for extended periods, and that ozone may

increase system performance when biofilters are fed greater loads of formaldehyde.

Key Words: Elimination capacity, pH, ozone, biomass, EPS.

1. INTRODUCCIÓN

Originada de la liberación de una gran cantidad de compuestos contaminantes a la atmósfera, la contaminación atmosférica es una problemática que desde hace algunas décadas ha cobrado interés por parte de los gobiernos e industrias. Dicha contaminación presenta serios riesgos a la salud y al ambiente. Dentro de los contaminantes liberados se encuentran: gases de efecto invernadero, polvos, humos, partículas suspendidas y compuestos orgánicos volátiles (COVs). Estos últimos se definen como un grupo de compuestos de carbono, hidrógeno y oxígeno que se evaporan fácilmente a temperatura ambiente (EPA, 2010). Ejemplos de estos compuestos orgánicos volátiles son n-hexano, metanol, formaldehído, cetonas, benceno, entre muchos otros. Estos contaminantes normalmente son generados a partir del desengrase de metales, la limpieza de circuitos impresos, la gasolina, y los procesos de preservación de madera, vapores de automóviles por combustión incompleta, industrias de pinturas, tintas, lacas y esmaltes, vapores de gasolinas emitidos desde los tanques de almacenamiento, adhesivos, aerosoles, etc. (Guieysse et al., 2008; Mendoza et al., 2010; Li et al., 2012). Las emisiones de estos compuestos pueden causar trastornos tales como, ardor en los ojos y en la nariz, irritación y picazón de la garganta y problemas respiratorios. Se sabe que existen compuestos que bajo determinadas circunstancias, pueden producir cáncer, malformaciones congénitas, daños cerebrales y trastornos del sistema nervioso, así como lesiones pulmonares y de las vías respiratorias (NTP, 2011; Rojas, 2003). Otro problema aunado a la contaminación del aire por COVs, es la contaminación en ambientes interiores (Ralph et al., 2004; Guieysse et al., 2008). Los edificios bien construidos, por ejemplo, reducen la cantidad de aire fresco para la dilución y purga de los contaminantes, lo que origina la acumulación de altos niveles de sustancias tóxicas en su interior. Numerosas fuentes emiten contaminantes en interiores, incluyendo cocinas sin ventilación, calentadores, consumo de tabaco y materiales de construcción. La acumulación de contaminantes del aire interior, como el asbesto, el formaldehído (HCHO), el radón, etc., son cada vez más reconocidos

como causantes de una serie de enfermedades mortales como el cáncer. Compuestos orgánicos tóxicos como el formaldehído, plaguicidas, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) se encuentran a menudo en el interior en niveles mucho más altos que al aire libre (Wang et al., 2005). Debido a lo anterior, se han propuestos tres soluciones recientes para reducir la contaminación en ambiente de interiores, las cuales son: el uso de productos ecológicos, el aumento de la ventilación y el desarrollo de sistemas de tratamiento para contaminantes de aire de interiores. Aunque los dos primeros métodos parecen ser los más eficientes, a menudo se presentan dificultades como la difícil o imposible eliminación de las fuentes de contaminación, así como un alto costo energético al aumentar la ventilación en los edificios. Por lo tanto el desarrollo de sistemas de tratamiento parece ser una solución alternativa a esta problemática. El tratamiento consiste a menudo en diferentes procesos de purificación de aire derivado de los utilizados en la industria. Estos procesos, permiten eliminar algunas partículas, otros se basan en la eliminación de microorganismos o sustancias químicas contaminantes (Ondarts et al., 2010). Sin embargo, para la eliminación de COVs estas tecnologías son poco eficientes (Barn, 2010), por lo que se requiere la implementación de procesos adaptados que permitan la eliminación de partículas, microorganismos contaminantes y sustancias químicas como los COVs. En general la eliminación de estos compuestos en ambiente de interiores se lleva a cabo mediante métodos destructivos y de transferencia o captura como la adsorción y absorción, sin embargo, la principal desventaja de estos procesos es que a la larga puede presentarse una re-emisión de los contaminantes al interior. En cuanto a los procesos destructivos encontramos la fotocatalisis, ionización, y los procesos biológicos. Los dos primeros son costosos y en ocasiones los subproductos de degradación representan otro problema de contaminación. En cuanto a los procesos biológicos parecen ser los más convenientes, ya que son de bajo costo y respetuosos del medio ambientalmente. Sin embargo, una limitante de estos sistemas de tratamiento es que a lo largo del tiempo, el crecimiento microbiano se vuelve excesivo. Lo que limita su eficiente operación durante periodos

prolongados. Debido a lo anterior, se han desarrollado diversas estrategias para disminuir el exceso de biomasa en biofiltros. Dentro de estas estrategias se encuentran métodos físicos, como retrolavados, métodos químicos, los cuales incluyen la adición de soluciones químicas u oxidantes o compuestos en fase gas como el ozono, y métodos biológicos en los cuales se introducen enzimas específicas o microorganismos como ácaros para eliminar la biomasa en exceso del lecho filtrante (Kennes et al., 2002). La mayoría de estos métodos han sido ampliamente aplicados, sin embargo, la adición de pulsos de ozono con el objetivo de evitar el taponamiento ha sido poco estudiada. Debido a lo anterior el objetivo de este trabajo es estudiar el tratamiento continuo de formaldehído como COV modelo, además de estudiar el efecto de la adición de pulsos de ozono para evitar o disminuir el exceso de biomasa en el biofiltro.

2. ANTECEDENTES

2.1. Contaminación del aire.

La contaminación del aire por la presencia de sustancias ajenas a su composición, ha sido un problema que se ha presentado desde la antigüedad por diversas actividades naturales y antropogénicas. El alcance de la contaminación atmosférica varía enormemente, ya que puede ocurrir en una escala pequeña en forma de contaminación de interiores o en una escala local como en el caso de una fábrica contaminante o grupos de fábricas en una ciudad, las cuales liberan grandes cantidades de emisiones de aire contaminadas. Dentro de los contaminantes que causan deterioro a la atmosfera podemos encontrar los COVs, gases de efecto invernadero como CO₂ (dióxido de carbono), CH₄ (metano), N₂O (óxido nitroso), HFCs (hidrofluorocarbonos), PFCs (perfluorocarbonos), SF₆ (hexafluoruro de azufre), PST (partículas suspendidas totales), así como los CIVs (compuestos inorgánicos volátiles) (Manahan, 2007). Entre las fuentes antropogénicas de emisiones de contaminantes a la atmosfera podemos distinguir dos tipos: las móviles y las estacionarias, las fuentes móviles son más importantes en las ciudades y su impacto principal es en la emisión de monóxido de carbono (CO), ciertos hidrocarburos y partículas suspendidas. En cuanto a las fuentes fijas, se pueden mencionar dos tipos de emisiones: por un lado las derivadas de la combustión, utilizadas para la generación de energía, y, por otro lado las inherentes a cada actividad industrial y de servicios (Revah et al., 2004). En la actualidad y debido a la emisión periódica de diversas fuentes, los compuestos orgánicos volátiles se han vuelto un grupo prioritario para su eliminación en el aire (Shareefdeen et al., 2005).

2.1.1. Contaminación por COVs.

Los compuestos orgánicos constituyen un conjunto de químicos adversos que tienen un arreglo general de acuerdo a sus propiedades, estos compuestos están formados por carbono, hidrógeno y oxígeno y son divididos en dos grupos primarios: compuestos orgánicos volátiles (COVs) caracterizados por tener una presión lo suficientemente alta para volatilizarse (mayor a 10 Pa), los cuales al no

estar confinados, tienden a ser encontrados predominantemente en fase gas, y compuestos orgánicos semivolátiles (SVOCs), que están preferentemente en fase condensada, sin embargo, estos compuestos aún tienen suficiente volatilidad para estar presentes en fase vapor (IOM, 2011). Los COVs se encuentran entre los contaminantes atmosféricos más comunes emitidos por industrias químicas, petroquímicas e industrias afines. Estos son una de las principales fuentes de reacción fotoquímica en la atmósfera que conduce a diversos peligros de salud y ambientales a corto y largo plazo (Khan et al., 2000).

2.1.2 Contaminación por COVs en ambiente de interiores.

La conexión entre el uso de un edificio como lugar de trabajo o vivienda y la aparición, en algunos casos, de molestias y síntomas de sus ocupantes, responden a una problemática que ya no puede cuestionarse. Problemática que es originada por la emisión de diversas sustancias y compuestos tales como: radón, humo de tabaco, ozono, plaguicidas, partículas suspendidas, NOx, CO, esporas de moho, ácaros, entre otros, a lo cual suele denominarse “mala calidad del aire en interiores” (Guardino et al., 1998; EPA, 2008). Los COVs son otro tipo de compuestos que están relacionados con la mala calidad del aire interior. Se ha encontrado que los niveles de estas sustancias químicas en interiores son en promedio 2 a 5 veces más altos que en el aire ambiente (Godwin et al., 2004; Barro et al., 2009, EPA, 2011). Los efectos adversos debidos a esa deficiente calidad del aire en espacios cerrados afecta a muchas personas, ya que se ha demostrado que los habitantes de las ciudades pasan entre el 58 y el 78 % de su tiempo en un ambiente interior que se encuentra contaminado en mayor o menor grado. Actualmente se acepta de forma general que los edificios que carecen de ventilación natural presentan riesgo de exposición a contaminantes. Muchos ocupantes de edificios se quejan de la calidad del aire que respiran, por lo que es necesario investigar esta situación. La calidad del aire interior comenzó a considerarse un problema a finales del decenio de 1960, aunque los primeros estudios no se llevaron a cabo hasta unos diez años después (Guardino et al., 1998).

2.1.3 Efectos de los COVs en la salud.

Las concentraciones de COVs en el interior están típicamente en el orden de ppb a sub-ppm (Wang et al., 2007). Sin embargo, la exposición crónica a bajos niveles de estos compuestos puede aumentar el riesgo de algunas personas a problemas de salud. Esto es cierto para algunas personas que presentan problemas respiratorios y una mayor sensibilidad a los productos químicos. Muchos COVs son tóxicos y se considera que tienen efectos carcinogénicos, mutagénicos o teratogénicos, tanto en animales como en humanos. La exposición prolongada a altas concentraciones de algunos compuestos orgánicos volátiles puede causar cáncer y daños a órganos vitales del cuerpo humano, como hígado, riñón y sistema nervioso central (Vera, 2009). La exposición a corto plazo de altas concentraciones de COVs puede causar irritación de los ojos, nariz y garganta, dolores de cabeza, náuseas, vómitos, mareos, fatiga, alergias en la piel, y el empeoramiento de los síntomas del asma. La emisión de COVs también se considera una de las causas del Síndrome del Edificio Enfermo (SBS:). El SBS es una situación en la que los ocupantes experimentan efectos agudos que parecen estar asociados con el tiempo de permanencia en el edificio. Para eliminar el SBS, el aire del edificio debe ser limpiado o renovado adecuadamente, y / o las fuentes de COVs deben ser retiradas o modificadas. Sin embargo, las emisiones de COVs pocas veces pueden ser evitadas, o su origen retirado, por lo que se busca que en estas situaciones, las concentraciones de estos compuestos se reduzcan en la medida de lo posible. Lo cual se puede hacer mediante el uso de materiales y productos con menores emisiones, una ventilación adecuada o con el uso de purificadores de aire. La presencia de estos compuestos a partir de una variedad de fuentes representa una carga significativa a los ambientes de aire interior. Por tanto, es necesario aplicar medidas de control que salvaguarden a los ocupantes del edificio de su exposición (Vera, 2009).

2.1.3.1 Formaldehído y su importancia como COV.

Un compuesto orgánico volátil que ha sido causa de preocupación para su eliminación, tanto de ambiente de interiores como exteriores es el formaldehído ($\text{H}_2\text{C} = \text{O}$), el cual es un reactivo inflamable, incoloro y un gas que fácilmente

polimeriza a temperatura ambiente y presión normal, con una peso molecular de 30.03 g/mol y un olor acre. El formaldehído es soluble en éter, agua, etanol y dietil éter. La Tabla 2.1 señala Las principales propiedades físico-químicas de este compuesto.

Tabla 2.1. Propiedades físico-químicas del formaldehído.

PROPIEDADES	INFORMACIÓN
Peso molecular (g/mol)	30.03
Punto de fusión (°C)	-92
Punto de ebullición (°C)	-19.5
Peso específico	0.815 a -20 °C
Presión de vapor (mm Hg)	3890 a 25 °C
Densidad de vapor (aire=1)	1.067
Temperatura crítica (°C)	137.2 a 141.2
Solubilidad	
Agua a 20 °C	400 g/L
Acetona, alcohol, benceno, éter	Soluble.
Coefficiente de partición octanol-agua (log K_{ow})	-0.75 a 0.35
Constante de disociación (pK_a)	13.27 a 25 °C
Constante de la ley de Henry	3.4×10^{-7} atm·m ³ /mol a 25°C

Tomado de EPA, (2010) y NTP, (2011).

El formaldehído es utilizado como solución o en forma polimerizada (paraformaldehído). Bajo condiciones atmosféricas es fácilmente fotooxidado en presencia de luz solar a CO₂. Reacciona de forma relativamente rápida con trazas de sustancias y contaminantes en el aire. En ausencia de dióxido de nitrógeno, la vida media de formaldehído es de aproximadamente 50 minutos durante el día, en presencia de este compuesto, la vida media se reduce a 35 minutos En condiciones específicas, el formaldehído puede reaccionar con cloruro de hidrógeno u otros cloruros inorgánicos para formar bis (clorometil) éter (WHO, 2001).

El formaldehído se forma principalmente por la combustión de materiales orgánicos y por una variedad de actividades naturales y antropogénicas. Formaciones secundarias de formaldehído se producen en la atmósfera a través de la oxidación de compuestos orgánicos volátiles en el aire. Las fuentes antropogénicas de formaldehído son fuentes directas tales como la quema de

combustibles, los usos industriales *in situ*, y la liberación de gases a partir de materiales de construcción y productos de consumo. Aunque el formaldehído no está presente en la gasolina, es un producto de combustión incompleta y se libera a partir de motores de combustión interna. La cantidad generada depende principalmente de la composición del combustible, el tipo de motor, el control de emisiones aplicado, la temperatura de funcionamiento, la edad y el estado del vehículo. Por lo tanto, las tasas de emisión son variables (WHO, 2002).

En ambientes urbanos, las concentraciones de formaldehído en aire exterior son más variables y dependen de las condiciones locales; las medias anuales son por lo general entre 1 y 20 mg/m³. Por ejemplo en horarios de mucho tráfico la concentración de este compuesto puede ser de hasta 100 mg/m³ (Salthammer et al., 2010; Awadalla et al., 2011).

2.1.3.1.1 Toxicidad y riesgos a la salud.

El formaldehído es un contaminante importante del aire interior como exterior, debido a sus propiedades químicas y tóxicas se recomienda una evaluación individualizada (Guardino Set al., 1998). Existe una preocupación fundamentada acerca de los efectos adversos para la salud originada de la exposición al formaldehído, incluyendo carcinogenicidad mayormente presente en profesionistas que tienen contacto con este contaminante.

Un número significativamente mayor de personas están expuestas a niveles más bajos de formaldehído en el medio ambiente, debido a que como ya se mencionó, este es generado por los motores de automóviles, está presente en el humo del tabaco, y se libera de diversos productos para el hogar, tales como madera contrachapada, muebles y alfombras (Zhang et al., 2009). El formaldehído es un compuesto que representa serios riesgos para la salud, incluso a bajas concentraciones. Numerosas agencias federales de los Estados Unidos, como la Agencia de Protección Ambiental (EPA: Environmental Protection Agency), Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA: Food and Drug Administration), el Departamento de Vivienda y Desarrollo Urbano (HUD: Housing

and Urban Development), y la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA: Occupational Safety and Health Administration), han adoptado normas destinadas a la reducción de formaldehído. La OSHA, establece que la concentración máxima de formaldehído para un tiempo promedio ponderado (TWA: Time weighted average) de 8 horas es de 0.75 ppm, y 2 ppm para periodos cortos de exposición (15 minutos) el cual debe de ir acompañado por revisiones médicas periódicas (Goyer, 2006).

En ambientes laborales, los trabajadores pueden estar expuestos al formaldehído, durante su producción o durante la producción o utilización de productos derivados del mismo. En estos ambientes, el formaldehído se produce principalmente en fase gas, sin embargo, las partículas de formaldehído pueden ser inhaladas cuando se usa para-formaldehído o resinas en polvo, o cuando el formaldehído se absorbe en otras partículas como polvo de madera. Muchos trabajadores pueden estar expuestos a través del contacto con soluciones de formalina o resinas líquidas en piel y ojos. La exposición ocupacional al formaldehído es altamente variable y puede ocurrir en numerosas industrias, incluyendo la de manufactura de formaldehído, y resinas a base de formaldehído, compuestos de madera y producción de mobiliario, operaciones de fundición, producción de fibra de vidrio, construcción, agricultura, patología y laboratorios de biología, entre otros (NTP, 2011).

La toxicidad del formaldehído se debe principalmente a sus propiedades altamente irritantes para los tejidos vivos que entran en contacto con él. Los síntomas más comunes son la irritación en los ojos, nariz y garganta. Estos síntomas se perciben a partir de concentraciones de entre 0.4 y 3 ppm. La variabilidad en la aparición de los efectos por exposición al formaldehído es específica, debido a que cada persona posee sus propios niveles de susceptibilidad. La toxicidad del formaldehído está relacionada con la ruta de exposición por la cual entra al organismo. La irritación por contacto se origina por inhalación, por ingestión y por vía cutánea. Concentraciones altas son tóxicas para las células y resultan en degeneración y necrosis de las capas mucosas y epiteliales de las células. El contacto con la piel en altas concentraciones, ya sea en fase gas o en soluciones,

genera principalmente irritación local. Otro peligro que presenta el formaldehído lo constituye su alta inflamabilidad y explosividad en mezclas con aire. Además de lo anterior, instituciones como la IARC (International Agency for Research on Cancer) y la OSHA, consideran en su último informe sobre carcinógenos al formaldehído como una sustancia cancerígena para seres humanos (NTP, 2010; Rojas, 2003). La inhalación es la vía de contacto más común de este compuesto. Normalmente todo tipo de población está expuesta a niveles bajos de formaldehído en el aire, los cuales ocurren de forma natural o por fuentes antropogénicas. Los mayores niveles de exposición al formaldehído están presentes en personas que viven cerca o trabajan en plantas de fabricación o transformación de esta sustancia y personas que trabajan en laboratorios del área de salud. A nivel doméstico, el formaldehído está presente en el aire por liberación directa o a partir de productos como pinturas de látex, endurecedores de uñas, artículos de fibra de vidrio y otros. El instituto nacional de seguridad y salud ocupacional de los Estados Unidos (NIOSH: National Institute of Occupational Safety and Health), considera que una concentración en el aire de formaldehído a partir de 20 ppm es peligrosa de forma inmediata para la salud humana, no obstante en casos extremos esta concentración se puede sobrepasar por mucho. Los casos de exposición por tiempos prolongados en concentraciones consideradas como agudas, traen consigo el riesgo de muerte para cualquier individuo presente en el área de peligro. La exposición aguda al formaldehído se da en niveles entre 50 y 100 ppm donde se detecta principalmente por su olor; los efectos en las vías respiratorias son muy serios y por lo general se presentan en forma de quemaduras e irritación muy fuerte de nariz, tráquea, esófago, bronquios y pulmones. En concentraciones de entre 10 y 20 ppm se presenta dificultad en la respiración debida a la inflamación de vías respiratorias, tos, y quemaduras severas de nariz y garganta. A 10 ppm el formaldehído provoca lagrimeo abundante. A 4 o 5 ppm se genera irritación leve de las mucosas nasales y bucales. En 1 ppm solo se siente su olor, aunque personas muy sensibles a esta sustancia pueden desarrollar irritaciones leves. En exposiciones prolongadas por vía respiratoria a bajas concentraciones se puede presentar asma y problemas

pulmonares crónicos. Es posible desarrollar dolor de cabeza persistente, personalidad depresiva, cambios repentinos de ánimo, insomnio, irritabilidad, dificultad de concentración y pérdida leve de la memoria (Rojas, 2003).

3 Tecnologías de tratamiento de COVs.

Debido a la alta presencia de COVs en el aire tanto en ambientes exteriores como interiores, y a la alta toxicidad de estas sustancias, durante las últimas décadas se han buscado alternativas que permitan reducir dicha presencia o incluso eliminarla de las corrientes de aire. Las alternativas de tratamiento para los contaminantes atmosféricos en general, van desde procesos destructivos, hasta procesos de transferencia y almacenamiento, los cuales aprovechan características de los compuestos tales como: solubilidad, temperatura de ebullición, fuerzas electrostáticas y reactividad química para removerlos de las corrientes gaseosas. Estos métodos se utilizan para el control de contaminantes particulados (sólidos o líquidos) como polvo y aerosoles mediante el uso de un sedimentador gravitacional, separador centrífugo, ciclón, filtro de tela y precipitador electrostático. Para el control de compuestos gaseosos como los CIVs y COVs, se encuentran procesos como la biofiltración, absorción, adsorción, condensación y la oxidación catalítica y/o incineración térmica, estos métodos pueden ser utilizados de acuerdo a las instalaciones, situación y capacidad disponibles. (Cárdenas et al., 2003; Berenjian et al., 2009).

3.1 Procesos fisicoquímicos.

Dentro de los procesos fisicoquímicos podemos encontrar la adsorción, absorción oxidación térmica y oxidación catalítica. En este sentido, la oxidación catalítica es uno de los métodos más comunes para la eliminación de COVs en aire. Sin embargo, para llevar a cabo el proceso con una alta eficiencia, la oxidación catalítica necesita altas temperaturas, y consume una enorme cantidad de energía (Berenjian et al., 2009). Dentro de las desventajas inherentes de estos métodos se encuentra, los altos costos de las sustancias químicas utilizadas, así como que en algunos casos dichas sustancias son peligrosas para su manejo. Por otra parte, en ciertas ocasiones el contaminante solo se transfiere de una fase a otra y queda

el problema de la disposición del material en donde el contaminante fue transferido, como es el caso de los procesos de adsorción. En varios de ellos se necesita elevado consumo de agua, energía y combustibles, lo que genera altos costos de instalación y mantenimiento. No obstante, son técnicas rápidas y altamente eficientes y en algunos casos constituyen la única opción para el control de ciertas emisiones. La incineración térmica, también llamada incineración de vapores, es un proceso en el cual el gas que contiene el contaminante es capturado por un sistema industrial de ventilación, precalentado, mezclado y oxidado a altas temperaturas que dan como resultado otros compuestos. Para hidrocarburos, los compuestos resultantes de este proceso son CO_2 y agua. Los incineradores térmicos pueden ser utilizados para reducir las emisiones de casi todas las fuentes de COVs, incluyendo respiraderos de reactores, respiraderos de destilación y operaciones con solventes. Pueden manejar fluctuaciones menores en el flujo, sin embargo, las fluctuaciones excesivas requieren el uso de una antorcha. Su consumo de combustible es alto, así que las unidades térmicas son las más adecuadas para aplicaciones de procesos más pequeños de moderada a alta carga de COVs. Otra desventaja que presenta es que para compuestos que contienen cloro (Cl), flúor (F), y (S) azufre, los productos resultantes pueden formar vapores de ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico o dióxidos de azufre y en algunos casos formación de dioxinas, las cuales son contaminantes con un índice más alto de peligrosidad que los contaminantes de partida (Cárdenas et al., 2003; Rusu et al., 2003; EPA, 2009). Los procesos de absorción son métodos de transferencia de masa de la corriente de aire que contiene la carga de COVs a un líquido absorbente, el cual puede ser agua, sosa cáustica, aminas y algunos hidrocarburos. El factor más importante que afecta la eficiencia de remoción es la solubilidad del contaminante en el líquido, seguido por la temperatura y el pH. Entre los sistemas que operan bajo esta configuración están las torres de aspersión, torres empacadas o lavadores húmedos (Wang et al., 2007; Chen et al., 2011).

3.2 Procesos biológicos.

Las diferentes técnicas biológicas de tratamiento son clasificadas tradicionalmente como biofiltros, biofiltros de lecho escurrido y biolavadores. Clasificación que ha ido en aumento con nuevas configuraciones para tratamiento de contaminantes gaseosos, tales como contactores biológicos rotatorios, biofiltros de lecho móvil, biorreactores de membrana, biorreactores bifásicos, biorreactores fúngicos y de lecho de niebla (Kraakman et al., 2011). El costo de capital de una instalación para biofiltración es por lo general sólo una fracción del costo de una instalación de un dispositivo tradicional para tratar COVs. Al igual que los costos de operación son generalmente mucho menores, comparados con los de tecnologías tradicionales como control térmico y catalítico (ver Tabla 3.1). Los biorreactores sólo utilizan pequeñas cantidades de energía eléctrica. Son de fácil operación. Los biofiltros son el tipo más común de biorreactor, por lo general se usan camas o lechos hechos de materiales inorgánicos (perlita, vermiculita, piedra volcánica, cerámica, carbón activado, entre otros) y orgánicos (recortes de jardín, turba, corteza, astillas de madera o composta), estos últimos poco a poco son consumidos por la biomasa por lo que deben ser sustituidos en un determinado tiempo (Nicolai et al., 2001; (EPA, 2003).

Tabla 3.1. Comparación del costo de diferentes procesos para tratar COVs en aire (Shareefdeen y Singh, 2005).

Proceso	Costo (US \$/106 ft³ de aire)
Incineración	130
Ozono	60
Carbón activado	20
Biofiltración	8

3.2.1 Principios de operación de los biofiltros.

Las características del gas a tratar son muy importantes en la determinación de la eficiencia de remoción de un sistema de biofiltración. Con base en la concentración del gas contaminante se puede seleccionar el tipo de sistema

biológico a utilizar. Generalmente para los sistemas de biofiltración se ha considerado que el rango de concentración óptimo es de 0 a 5 g/m³, sin embargo, en los últimos años se han reportado sistemas de biofiltración capaces de degradar concentraciones mayores (Cárdenas et al., 2003; Revah et al., 2004). Respecto a la temperatura del gas contaminante, si es mayor a 40 °C será necesario un proceso de pre-tratamiento para reducirla, ya que el proceso metabólico de los microorganismos puede verse afectado. Los sistemas humidificadores tienen en estos casos la doble función de aumentar la humedad relativa y de reducir la temperatura del gas a tratar. Finalmente, es necesario evaluar la presencia de partículas con el fin de evitar el taponamiento del lecho filtrante a su paso por éste (Cárdenas et al., 2003; Revah et al., 2004).

En los biofiltros, el lecho filtrante es el hábitat de la población microbiana. Tomando en cuenta el volumen de estos sistemas, es recomendable considerar materiales de gran disponibilidad en el sitio de operación, así como un bajo costo (Nicolai et al., 2001). En general, se prefiere que los materiales filtrantes contengan los nutrientes necesarios para el metabolismo microbiano, sin embargo, en ausencia o poca disponibilidad, los nutrientes pueden ser adicionados mediante soluciones de medio mineral. Para los biofiltros de lecho fijo (BLF) esta solución se agrega periódicamente por aspersión. El tamaño de partícula, la distribución y la geometría del poro del empaque utilizado, debe proporcionar una mayor área superficial para la transferencia rápida del contaminante a la fase acuosa y una fracción considerable de espacios huecos para limitar las caídas de presión. El material filtrante debe tener una capacidad buena de retención de agua, ya que los microorganismos requieren de una cantidad importante de agua para crecer. El intervalo óptimo de humedad del material filtrante en sistemas de biofiltración se considera entre 40 y 60% (Cárdenas et al., 2003; Sakuma et al., 2006). Un bajo contenido de agua en el lecho filtrante reduce el espesor de la biopelícula y merma la actividad microbiológica y, por consiguiente, la actividad del biofiltro. Por otro lado, un elevado contenido de humedad puede crear una saturación, provocando zonas anaerobias o un incremento en la caída de presión generando bajas eficiencias en el sistema (Cárdenas et al., 2003; Sakuma et al.,

2006). Los materiales de empaque deben cumplir con algunos requisitos para ser utilizados con éxito en un proceso de biofiltración, entre los que se encuentran: 1) condiciones ambientales óptimas para la actividad microbiana, 2) área suficiente para sostener el crecimiento y la actividad de los microorganismos, y 3) el tamaño de las partículas no debe provocar alta caída de presión. Los materiales de empaque se pueden clasificar en dos grupos, orgánicos e inorgánicos. Estos últimos requieren la adición de nutrientes minerales, pero tienen la ventaja de tener una estructura y tamaño uniforme, lo que reduce la compactación y permite una mejor distribución del flujo de aire (Oh et al., 2000; Ortiz et al., 2003).

Finalmente, el pH de los sistemas de biofiltración debe ser regulado, ya que numerosos procesos de oxidación generan productos ácidos, básicos o inhibitorios, como el amonio y los compuestos clorados y azufrados (Cox, and Deshusses, 2002; Prado et al., 2008; Detchanamurthy y Gostomski, 2012). Para contrarrestar los problemas de acidificación de biofiltros, se adicionan soluciones amortiguadoras o materiales como carbonato de calcio, piedra caliza, etc., los que normalmente se añaden al lecho filtrante. Sin embargo, los biofiltros que utilizan bacterias acidófilas para el tratamiento de corrientes de aire con sulfuro de hidrógeno pueden tolerar intervalos de pH más bajos (Byung et al., 1999; Detchanamurthy y Gostomski, 2012).

En el sistema de biofiltración, los contaminantes son eliminados debido a la degradación biológica mediante la formación de biopelículas, las cuales son grupos de microorganismos (aerobios, anaerobios, bacterias facultativas, hongos, algas y protozoarios), que se adhieren sobre la superficie del lecho filtrante y forman una película biológica o capa delgada de un líquido viscoso que contiene EPS, (EPS: Exopolymeric Substances) (Zhang et al., 2001). El desarrollo de la biopelícula puede tomar meses o días dependiendo de la concentración de los microorganismos. Hay tres procesos biológicos que ocurren en los sistemas de biofiltración 1) fijación de los microorganismos, 2) crecimiento de microorganismos y 3) deterioro y desprendimiento de microorganismos. Dado que los microorganismos se unen a la superficie, el suministro de materia orgánica o

sustrato en una biopelícula es controlado principalmente por la cantidad de sustrato administrado y por los fenómenos de transporte que ocurren en la biopelícula. Los factores que influyen en la tasa de utilización del sustrato dentro de la biopelícula son a) el transporte de masas del contaminante de la fase gas a la biopelícula, b) difusión del sustrato en la biopelícula, y c) cinética de utilización del sustrato en la biopelícula (Kumar et al., 2011). La capacidad de degradación de los microorganismos involucrados en estos procesos depende de las características de los contaminantes. Para compuestos o mezclas biogénicas es fácil encontrar, por su ubicuidad, microorganismos que degraden los contaminantes a partir de suelos contaminados, lodos activados y compostas. Para la biodegradación de compuestos más recalcitrantes es necesario realizar un proceso de selección para encontrar microorganismos eficientes para su oxidación o en su caso adaptar nuevos procesos que en conjunto con la biofiltración permita la eliminación de estos compuestos de las corrientes de aire contaminadas (Wang et al., 2008). Para compuestos altamente recalcitrantes, como algunos aromáticos y ciertos clorados de alto peso molecular, se requiere la presencia de otros compuestos orgánicos para poder realizar la oxidación, proceso que se conoce como co-metabolismo (Dupasquier et al., 2002). La reacción bioquímica que describe el proceso de biofiltración se presenta a continuación, en donde el contaminante presente en fase gas sería el sustrato.



La lista de especies presentes en sistemas de biofiltración es larga y depende de diversos aspectos, tales como, el inóculo inicial, el material filtrante, los contaminantes a tratar y el tiempo de aclimatación (Cárdenas et al., 2003; Revah et al., 2004).

3.2.2 Taponamiento de biofiltros.

Aunque la biofiltración presenta un gran número de ventajas, existen algunos problemas para llevar a cabo de manera exitosa este proceso. Dentro de estos problemas se encuentra el crecimiento excesivo de biomasa dentro del lecho filtrante. Aunque la biomasa es un factor crítico en el desempeño de un sistema de biofiltración, una distribución heterogénea y una acumulación excesiva originan problemas de operación tales como taponamiento, caída de presión alta, o canalizaciones en el lecho, dando como resultado una disminución en la capacidad de eliminación del sistema. (De Beer y Stoodley, 2006).

El exceso de biomasa en los biofiltros se debe precisamente al crecimiento microbiano excesivo y la abundancia de los EPS. Sustancias que constituyen entre un 50 % y 90% del total de materia orgánica en una biopelícula. Los EPS envuelven a las células en una matriz polimérica hasta el punto que pueden obstruir el paso del gas a tratar tanto en el lecho filtrante, como hacia adentro de la biopelícula. En bacterias Gram-negativas, algunos de los polisacáridos son neutros o polianiónicos. En algunas bacterias Gram-positivas, la composición química de los EPS puede ser ligeramente diferente debido a su naturaleza principalmente catiónica. A menudo, la composición y la cantidad de EPS varían dependiendo del tipo de microorganismos, la edad de las biopelículas y las condiciones ambientales. Estos incluyen diferentes niveles de oxígeno, nitrógeno, deshidratación, temperatura, pH, y la disponibilidad de nutrientes. Las funciones principales de los EPS incluyen la adhesión microbiana a las superficies, que en el caso de biofiltros se lleva a cabo sobre los soportes de empaque utilizados, así también sirven como protección contra el estrés del medio ambiente y la deshidratación. La matriz polimérica facilita la retención de exoenzimas, restos celulares y material genético. (Flemming y Wingender, 2001; Vu et al., 2009). Por su abundancia en la biopelícula, estas sustancias podrían jugar un papel importante en el taponamiento de los biofiltros, ya que como se mencionó anteriormente, estas constituyen la mayor parte de la biopelícula microbiana. Los EPS constituyen redes cuando estos son secretados por las células y van

cubriéndolas hasta formar una capa protectora sobre ellas (Sutherland, 2001; Flemming, 2009).

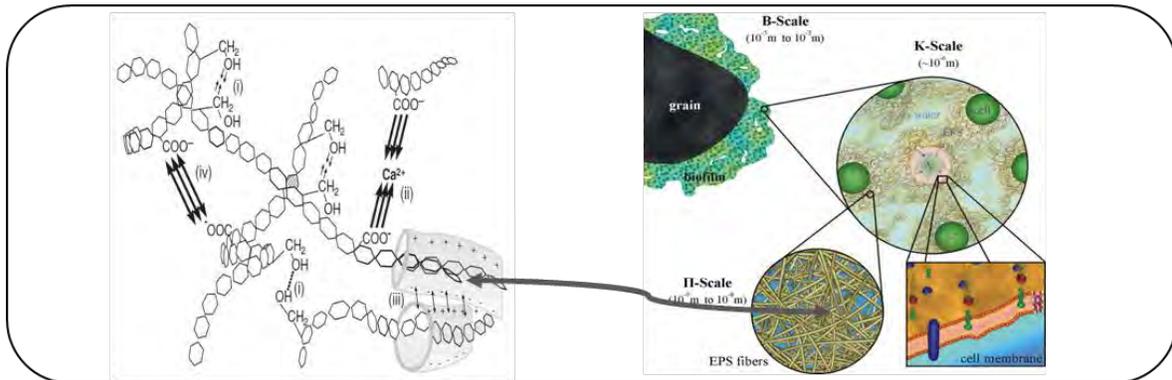


Figura 3.1. Esquema de los exopolisacáridos en una biopelícula. Tomado de Flemming, (2009) y Kapellos et al., (2010).

Esta cubierta de EPS crece dentro del lecho filtrante debido a la formación y crecimiento de la biopelícula en el soporte, una vez que la biopelícula es densa los EPS pueden unirse unos con otros originando así obstrucción en el lecho de un biofiltro (Fig.3.1). Además de este efecto de taponamiento, la abundancia de los EPS en la biopelícula puede llegar a limitar el transporte de los nutrientes y de la fuente de carbono hacia dentro de la biopelícula (De Beer y Stoodley, 2006).

En la actualidad y con el crecido interés en los sistemas de biofiltración para tratar corrientes de aire contaminado, más grupos de investigación se han dado a la tarea de buscar métodos que permitan la eliminación excesiva de biomasa en el biofiltro, sin que se vea afectado su desempeño. Algunas estrategias para la solución de esta problemática se describen a continuación.

3.2.2.1 Control de biomasa en biofiltros para tratamiento de aire.

Los métodos para control de biomasa son agrupados en cinco categorías: métodos físicos, químicos, biológicos, mejoramiento en el diseño de biofiltros y forma de operación de biofiltros (Yang et al., 2010).

Dentro de los métodos físicos se encuentran principalmente los retrolavados con y sin expansión del lecho filtrante. Este método se ha utilizado por décadas para sistemas de tratamiento de agua (Mendoza y Stephenson, 1999). En el caso de la biofiltración de gases, los retrolavados consisten en la alimentación de agua al

bioreactor con una alta velocidad de flujo, frecuentemente permitiendo la fluidización del lecho, alternativamente agua a alta temperatura o con sustancias químicas puede ser usada. La aplicación de fuerzas mecánicas resultantes del retrolavado permite la remoción parcial de biomasa. Sin embargo, aún existen una gran cantidad de parámetros a controlar para que la aplicación de esta técnica sea exitosa. Esto debido a la necesidad de tener biofiltros con lechos largos para poder llevar a cabo la expansión del mismo. Por otra parte, existe otro método de lavado y adición de aire mediante burbujeo, el cual ha sido aplicado de manera exitosa para biofiltros que tratan tolueno. La desventaja de esta técnica es que se aplican altas velocidades en el gas, lo que hace difícil realizarlo con materiales poco densos como la perlita (Kennes et al., 2002). Retrolavados periódicos pueden eliminar más eficazmente el exceso de biomasa y distribuir más uniformemente la biomasa dentro de los biofiltros, sin embargo, el costo de inversión y operación de los biofiltros aumenta considerablemente. Los métodos físicos son eficaces para el control de la biomasa, sin embargo, la aplicación de estos métodos en los sistemas de biofiltros a gran escala se ha visto obstaculizada debido a algunas deficiencias, como el alto consumo de energía, instalaciones auxiliares, y el complejo funcionamiento (Yang et al., 2010).

También se ha reportado el uso de enzimas, aunque los costos no son competitivos si se requiere su aplicación a biofiltros de escala industrial. Algunos estudios señalan que la utilización de enzimas como la pepsina, una enzima degradante de proteínas provoca problemas de generación de espuma en los sistemas (Kennes et al., 2002).

Otros métodos que también se han reportado, son los enfocados a disminuir la tasa de crecimiento microbiano, sobre todo en el caso de biofiltros de lecho escurrido, aunque métodos similares también son adecuados para biofiltros convencionales. Una de las estrategias más utilizadas consiste en limitar el suministro de uno o varios nutrientes importantes, tales como la fuente de nitrógeno, mediante la reducción de su concentración en la fase acuosa. Esto da como resultado una reducción en la tasa de crecimiento microbiano, sin embargo, reducir drásticamente el suministro de nitrógeno puede conducir a un deterioro en

la eficiencia de remoción, dando lugar a una menor capacidad de eliminación (Yang et al., 2010). Nuevas alternativas han sido recientemente estudiadas, sin embargo, aún se encuentran en fase exploratoria. Dentro de estas alternativas se encuentra la depredación de la biomasa en el lecho la cual es llevada a cabo por protozoarios (Cox and Deshusses, 1999; Ryu et al., 2010). El uso de los ácaros en un biofiltro alimentado con tolueno permitió mantener una baja caída de presión y un rendimiento del reactor ligeramente más alto que en un biofiltro control (Van Groenestijn et al., 2001; Kraakman et al., 2011). Aunque estos métodos pueden ser prometedores, todavía necesitan ser optimizados. También debe tenerse en cuenta que comunidades microbianas mixtas compuestas de varias especies de hongos filamentosos y no filamentosos y bacterias, a menudo están presentes en los biofiltros. Todavía no está claro en qué medida la depredación podría afectar a las poblaciones más útiles en lugar de las poblaciones no deseadas o la biomasa inactiva. Por lo anterior aún se requiere investigación adicional sobre los métodos para el control del grado y la velocidad de depredación (Yang et al., 2010).

Control de la fuente de carbono o nutrientes, lavados con soluciones químicas u oxidantes, aplicación de agentes tensoactivos, bactericidas y compuestos hidrolizantes, son clasificados como métodos químicos para el control de biomasa en biofiltros. En un estudio realizado por Ryu et al., (2010) para la remoción de tolueno, se llevaron a cabo lavados con agua y corrientes de aire comprimido, sin embargo este método no fue eficaz para la eliminación de la biomasa excesiva en biofiltros empacados con tres diferentes soportes. Estudios reportados por otros autores presentan resultados satisfactorios al realizar lavados con soluciones de hidróxido de sodio (Yang et al., 2010). A pesar de los resultados exitosos la mayoría de las veces, cuando se aplican soluciones químicas u oxidantes, se requiere de un largo periodo de reaclimatación en el biofiltro. Los microorganismos en biopelículas a menudo necesitan periodos largos para tolerar un cambio drástico en su ambiente. Esto puede verse reflejado en la disminución de la eficiencia de los sistemas de biofiltración. Por lo tanto, se necesitan más investigaciones para aplicar estos métodos a escalas mayores (Yang et al., 2010).

En la última década y a raíz de la implementación de procesos híbridos UV-biofiltración, se ha reportado que la presencia de ozono podría eliminar parte de los EPS, dejando a los microorganismos más disponibles para la degradación del contaminante, mejorando así las eficiencias de remoción y a su vez la capacidad de eliminación de los compuestos tratados. Algunos estudios que reportan este fenómeno son enlistados a continuación en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Tratamiento de COVs mediante con ozono y mediante procesos híbridos.

Sistema	Concentración de entrada y carga.	Eficiencias de remoción /capacidades de eliminación	Referencia
‡Sistema acoplado de fotólisis UV y biofiltración para tratar O-xileno.	[g/m ³]: 0.06-0.22 Carga g/m ³ *h: 2-22	ER: 100 % para el sistema fotólisis UV-BF vs biofiltro control (máxima CE: 15 mg/m ³ *h)	Mohseni et al., (2006)
†Sistema UV-BF para tratar mezcla de tolueno y O-xileno.	[mg C/m ³]: 70-650	ER del 95% para ambos contaminantes	Moussavi y Mohseni, (2007)
*Sistema de Fotodegradación UV y biofiltración (UV-BF) para tratar clorobenceno gaseoso.	[g/m ³]: 250-1500.	≈60 g/m ³ *h para el sistema UV-BF. ≈ 20 g/m ³ *h para el sistema BF.	Wang et al., (2009)
Sistema Ozono-biofiltro para tratar clorobenceno gaseoso.	[mgO ₃ /m ³]: 0 Fase 1	Concentración de clorobenceno tratada: 1000± 200 mg/m ³ CE: ≈ 10 g/m ³ *h. ER:40 %	Wang et al., (2009)
	[mgO ₃ /m ³]:40 ± 20 Fase 2	CE: 18-22 g/m ³ *h. (ER:70 %)	
	[mgO ₃ /m ³]: 120 ± 20 Fase 3	(ER: 90%)	
	[mgO ₃ /m ³]:80 ± 20 Fase 4	(ER: 80 %)	
	[gO ₃ /m ³]: 0 Fase 5	CE: > 15 g/m ³ *h. (ER: 40%)	

*Los resultados obtenidos en el sistema UV-BF fueron comparados con un biofiltro control, en el cual la ΔP y la biomasa fue mucho mayor en el sistema UV-BF. †la presencia de ozono (20 ppm) generado durante el proceso (lámpara UV 180 nm) ayudo a controlar el crecimiento de biomasa en el biofiltro. ‡observaciones visuales en el lecho del biofiltro indican que hubo menor crecimiento en la biopelícula del sistema híbrido que en el biofiltro control.

El estudio llevado a cabo por Moussavi et al., (2007) mostró que la generación de ozono por el uso de lámparas ultravioleta (λ de 185 y 254 nm) en un sistema híbrido UV-biofiltro, pudo haber contribuido de manera positiva en el desempeño del biofiltro. Debido a la reacción del ozono con los contaminantes tratados (tolueno y o-xileno) que permitió convertirlos en productos más fácilmente biodegradables y, al mismo tiempo el ozono actuó como oxidante y desinfectante de la biopelícula desarrollada en el lecho filtrante. El ozono pudo haber controlado el crecimiento de la biopelícula y el contenido de agua en la misma, permitiendo una mayor eficiencia en la captación de compuestos hidrofóbicos como el tolueno y o-xileno. Un estudio más en donde se trató clorobenceno gaseoso en un biofiltro, realizado por Wang et al., (2009) reporta la adición de ozono incrementando la concentración de de 20 a 140 mg/m³. Los resultados mostraron un marcado estímulo sobre el incremento en la ER de clorobenceno. Además, dio lugar a la eliminación del exceso de los EPS en la biopelícula. Este método de eliminación de biomasa mediante la aplicación de ozono, es un método químico que únicamente se ha estudiado para la degradación de clorobenceno, sin embargo, los resultados obtenidos por Wang et al., (2009) parecen prometedores para eliminar biomasa de los lechos filtrante, sobre todo la eliminación de EPS, hecho que haría, como lo reporta Wang et al., (2009), más disponibles a las células para degradar el contaminante, una vez que el exceso de EPS es eliminado, dando como origen un incremento en el desempeño de los biofiltros.

3.3 Sistemas de tratamiento biológico para formaldehído.

El formaldehído como ya se mencionó, es uno de los compuestos mayormente presentes en el aire, y la exposición a este compuesto es considerable casi para cualquier ambiente. Sin embargo, pocos son los estudios reportados para su tratamiento en sistemas biológicos, y en específico de biofiltración, como se puede observar en la Tabla 3.3. Otros métodos biológicos como el uso de plantas de ornato (eliminación botánica) en ambiente de interiores han sido mayormente estudiados, por lo que también se enlistan algunos trabajos en la Tabla 3.4. La desventaja de los métodos botánicos es que solamente permiten degradar

concentraciones bajas (en el orden de $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de los COVs presentes en el aire de interiores de oficinas o casas habitación.

Dentro de los sistemas de biofiltración estudiados para la degradación de formaldehído señalados en la Tabla 3.2, se han logrado obtener eficiencias de degradación del 100 % con cargas 2.8 a $10.6 \text{ g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ (Xu et al., 2010^a) y cercanas al 100 % con cargas de 0.08 y $3.36 \text{ g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$ (Xu et al., 2010^b).

Tabla 3.3. Estudios realizados para la remoción de formaldehído en biofiltros y en ambiente de interiores.

Sistema	Carga ($\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$)	ER (%)	CE ($\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$)	Referencia
Biofiltro convencional: para tratar mezclas de formaldehído y metanol empacado con roca volcánica.	78.2 ± 2.9	49.7 ± 16.2	36.8 \pm 10.3	Prado et al., (2004)
Biofiltro convencional: tratamiento de una mezcla de metanol y dimetileter.	5.5 \pm 4.4	> 95	5.2 \pm 4	Prado et al., (2008)
Biofiltro de lecho escurrido y un biorreactor de lodos activados.	0.71- 5.31	≈ 100	0.707- 5.309	Xu et al., (2010 ^a)
	7.07	93.3	6.6	
	10.619	66.7	7.08	
*Biofiltro mas planta de araña.	13.4	-	8.7	Xu et al., (2010 ^b)
*Biorreactor de lecho fluidificado empacado con esferas de gel de alginato de calcio con enzimas alcohol-oxidasa inmovilizadas.	0.107	99.8	0.106	Sigawi et al., (2011)

*Biofiltros para aire de interiores.

Tabla 3.4. Eliminación de formaldehído en aire de interiores mediante hojas y raíces de plantas.

Sistema	Concentración manejada	Formaldehído eliminado	Referencia
Evaluación de 86 especies de plantas para la remoción de formaldehído.	2.36 µg/L	1.87 µg/m ³ * cm ² de hoja. Por 5 h de exposición.	Kim et al., (2010)
Evaluación de las plantas <i>F. japonica</i> and <i>F. benjamina</i> durante el día y la noche para la remoción de formaldehído tanto en partes aéreas como en raíces.	2.36 µg/L	90 % en raíces y 10 % en partes aéreas.	Kim et al., (2008)
<i>Scindapsus aureus</i> , <i>Syngonium podophyllum</i> y <i>Chlorophytum elatum</i> var. <i>vittatum</i> fueron evaluadas para la remoción de formaldehído en una cámara de plexiglás.	15 a 37 ppm	Remoción de hasta 2.27 µg FD/ cm ² de área de las hojas durante 6 h de exposición. Concentraciones < de 2 ppm al final del experimento.	Wolverton et al., (1984)

Se han probado diferentes condiciones de trabajo (cargas, pH, mezclas con otros compuestos) y diferentes soportes (perlita, carbón activado, roca volcánica, entre otros) para optimizar el proceso de biofiltración para este compuesto. Prado et al., (2004, 2006, 2008) implementó sistemas de biofiltración, en biofiltros convencionales y de lecho escurrido, individuales y en serie, alimentando formaldehído como única fuente de carbono y en mezclas con compuestos como metanol, dimetil éter y monóxido de carbono, encontrando que la presencia de metanol, inhibe la biodegradación de formaldehído. Dentro de los estudios reportado por Prado et al., (2008) también se reportó que el pH es un parámetro fundamental en la eliminación de formaldehído en un biofiltro de lecho escurrido. Eficiencias de remoción promedio de $68.1 \pm 2.3 \%$ y $49.7 \pm 16.2 \%$ para cargas de 15 y 47 g/m³*h han sido reportados en la literatura, indicando que la eliminación de vapores de formaldehído mediante biofiltración es factible.

Por otro lado en lo que se refiere a la eliminación de biomasa en biofiltros que tratan formaldehído, aún no se ha contemplado, lo cual podría deberse a que el consumo de este contaminante por su toxicidad, es en general bajo para los

microorganismos, comparado con el consumo y capacidad de eliminación de otros COVs en biofiltros. Sin embargo, debido a que el formaldehído es muy soluble, éste se encuentra más disponible para ser degradado, esto comparado con COVs como los BTEX. Por lo tanto es importante eliminar el exceso de biomasa generado a partir de su degradación en biofiltros sobre todo cuando operan por largos periodos. Por lo anterior en el presente trabajo se propone implementar un sistema de biofiltración utilizando una mezcla de perlita-Poraver[®] como soporte para los microorganismos. Utilizando formaldehído como COVs modelo, debido a que es un compuesto altamente tóxico para los seres humanos, el cual se encuentra presente en casi todos los ambientes, y con ello estudiar el efecto de la adición de pulsos de ozono para revertir y/o evitar el taponamiento del biofiltro por crecimiento excesivo de biomasa en el lecho filtrante.

4 HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.

4.1 Hipótesis.

La implementación de pulsos de ozono afecta de manera positiva la actividad de la película microbiana en biofiltros que tratan formaldehído gaseoso, mejorando su desempeño y evitando el taponamiento del lecho filtrante.

4.2 Objetivo general.

Estudiar el efecto de la adición de pulsos de ozono en la biopelícula de un biofiltro inoculado con un consorcio microbiano adaptado para la degradación de formaldehído.

4.3 Objetivos específicos.

- 1.- Estudiar la biodegradación de formaldehído como experimento control.
- 2.- Una vez alcanzado el estado estable, estudiar el efecto de la adición de pulsos de ozono sobre la capacidad de eliminación de formaldehído.
- 3.- Estudiar el efecto de los pulsos de ozono sobre la caída de presión y contenido de exopolisacáridos en la biopelícula microbiana.

5 MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 Métodos experimentales.

5.1.1 Inóculo y medio mineral.

El inóculo fue obtenido de un sitio contaminado por una descarga de la industria papelera PRONAPADE en San Luis Potosí y se mezcló con un suelo contaminado obtenido de la descarga de aceite de un taller mecánico. Se aclimató a la degradación de formaldehído mediante la adición semanal de 3 μ L de formaldehído a un volumen de 55 mL durante cuatro semanas. Posteriormente, el material de empaque fue rociado con 215 mL de una mezcla de medio mineral (178 mL) e inóculo (37 mL) a pH 7. El volumen de esta mezcla fue suficiente para mantener a un 60% la capacidad de retención de agua del soporte. El medio mineral fue preparado con los compuestos enlistados en la Tabla 5.1, ajustando el pH a 7 con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0.2 N (Galindo, 2008)

Tabla 5.1: Lista de compuestos para la preparación del medio mineral.

Compuesto	Concentración g/L
Nitrato de sodio (NaNO_3)	18
Fosfato de potasio (KH_2PO_4)	1.3
Cloruro de calcio CaCl_2	0.055
Sulfato de hierro* ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0.015
Sulfato de manganeso* ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	0.012
Sulfato de zinc* ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	0.013
Sulfato de cobre* ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	0.002
Cloruro de cobalto* ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	0.0015
Ácido bórico* (H_3BO_4)	0.0015

*Elementos traza

5.1.2 Construcción y operación del biofiltro.

El biofiltro consistió de un cilindro de vidrio de 1 m de largo y 8 cm de diámetro interno y fue empacado con una mezcla de Perlita y Poraver[®] (esferas de vidrio reciclado) en una proporción 70:30 (v/v). El lecho tuvo un volumen efectivo de 2 L. El formaldehído en fase gas fue generado haciendo pasar una corriente de aire a una solución de formaldehído al 37 %. La concentración del contaminante que

entró al reactor fue controlada a través de una válvula de aguja. La corriente de aire fue introducida por la parte superior del biofiltro. Las concentraciones de formaldehído a la entrada y a la salida del biofiltro, así como su desempeño, fueron determinados mediante la curva de calibración para formaldehído, y mediante las ecuaciones de capacidad de eliminación y eficiencia de remoción presentadas en el anexo 11.1 y 11. 2 de este trabajo. El reactor operó a un tiempo de contacto en el lecho vacío de 60 s, una solución de medio mineral fue añadida aproximadamente 2 veces por semana, la cual sirvió como fuente de nutrientes para los microorganismos así como para mantener la humedad en el biofiltro. La carga inicial aplicada al sistema fue de $19.7 \pm 1.1 \text{ g/m}^3\cdot\text{h}$ y fue mantenida por 49 días. Posteriormente se siguió el esquema de operación descrito en la Tabla 5.2. Donde se puede observar que el sistema operó a diferentes cargas durante 206 días, y a partir del día 207 se inició con la aplicación de los pulsos de ozono, los cuales fueron de manera intermitente por un periodo de 95 días.

Tabla 5.2. Promedio de la concentración y cargas aplicadas al biofiltro durante todo el periodo de operación.

Etapas	Periodo en días	Concentración FD (g/m^3)	DS (\pm)	Carga ($\text{g/m}^3\cdot\text{h}$)	DS (\pm)	Ozono ppb
1	1-49	0.33	0.02	^{*(1)} 19.7	1.1	-
	50-60	0.52	0.01	⁽²⁾ 31.0	0.8	-
	61-70	0.66	0.02	⁽³⁾ 39.5	1	-
	71-90	0.94	0.01	⁽⁴⁾ 56.7	0.9	-
	91-98	1.23	0.03	⁽⁵⁾ 73.7	1.8	-
2	99-121	0.4	0.1	⁽⁶⁾ 22.7	7.2	-
	122-133	0.53	0.01	⁽⁷⁾ 31.7	0.8	-
	134-143	0.7	0.02	⁽⁸⁾ 39.7	1	-
	144-155	0.95	0.01	⁽⁹⁾ 57.0	0.6	-
	156-170	1.09	0.04	⁽¹⁰⁾ 65.3	2.6	-
3	171-197	0.37	0.05	⁽¹¹⁾ 22.3	3.1	-
	198-202	0.54	0.01	⁽¹²⁾ 32.4	0.4	-
	203-206	0.83	0.02	⁽¹³⁾ 49.6	1.1	-
	207-222	0.85	0.02	⁽⁻⁾ 50.9	0.9	50
	223-236	0.86	0.01	⁽⁻⁾ 51.5	0.9	NA
	237-252	0.87	0.02	⁽⁻⁾ 52.6	0.9	100
	253-268	0.9	0.02	⁽⁻⁾ 53.9	0.6	NA
	269-301	1.2	0.04	⁽¹⁴⁾ 73.8	2.5	100

*: Numero de carga aplicada de acuerdo a la cantidad introducida al biofiltro para cada etapa indicado en el Fig. 6.3.

A continuación se presenta la descripción del esquema implementado para la operación del biofiltro.

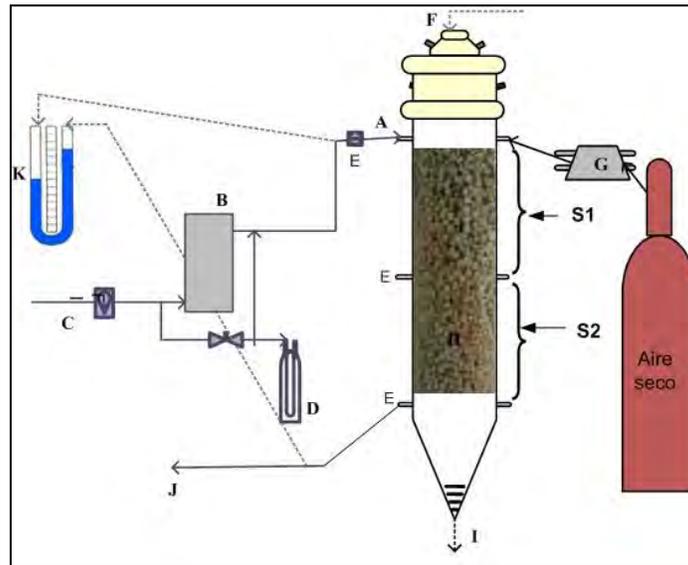


Figura 5.1 Esquema del sistema de biofiltración.

A): corriente de aire a tratar, B) Humidificador C) corriente de aire del compresor, D) Solución de formaldehído al 37 %, E) Puertos de muestreo, F) Alimentación del medio mineral, G) Generador de ozono H) biofiltro, I) Salida de lixiviados, J) Corriente de aire tratado, K) Tubo en U para medir la caída de presión. S1 y S2 se refiere a las secciones del biofiltro superior e inferior respectivamente.

5.1.3 Recuperación del biofiltro (lavados)

Durante la operación del reactor la degradación cesó debido a que éste se acidificó por la aplicación de altas cargas de formaldehído. Para lograr que éste se restableciera, se realizaron lavados recirculando medio mineral con un pH de 7 durante tres horas por dos días. Después de realizar los lavados se le adicionaron soluciones de lixiviados que habían sido colectados del mismo biofiltro y que contenían parte de la población microbiana para reinocular. Los lavados se realizaron para eliminar el formaldehído y los subproductos ácidos presentes en el sistema. De esta forma el biofiltro recuperó su actividad en pocos días.

La segunda caída empezó a registrarse al día 172 teniendo actividad cero en el día 184 también debido a la acidificación. En este periodo se optó por no reinocular el biofiltro, únicamente se realizaron lavados intermitentes con solución buffer de fosfatos, hasta estabilizar el pH en un valor entre 7 y 8. Los lavados se realizaron durante dos días con 500 mL de buffer en diferentes horas de acuerdo a

la acidez presentada y posterior a eso se monitoreo diariamente el pH y se adicionaron mezclas de buffer y medio mineral hasta que el biofiltro se recuperó por sí mismo a un pH mayor a 8. Recuperando nuevamente su actividad.

5.2 Métodos analíticos.

5.2.1 Medición de en fase gas de formaldehído y CO₂.

Las mediciones de CO₂ se realizaron a través del cromatógrafo de gases Agilent technology serie 6850, equipado con detector de conductividad térmica (TCD: Thermal Conductivity Detector), y una columna capilar de 30 m de longitud, diámetro de 530 µm y un grosor de película de 40 µm. Los parámetros de operación del método fueron: temperatura de 200 °C, presión de 7.71 psi y un flujo de 9.7 mL/min de N₂ para el inyector, 50 °C y 6.62 mL/min para la columna capilar, 250 °C, 5 mL/min para el gas auxiliar y 30 mL/min para el gas de referencia en el detector de conductividad térmica. El formaldehído se midió mediante el cromatógrafo de gases Agilent technology serie 6890N, equipado con detector de ionización de flama (FID: Flame Ionization Detector) y columna capilar con una longitud de 30 m, 250 µm de diámetro y un grosor de 0.25 µm, los parámetros de operación del método fueron: 230 °C, presión de 25 psi y un flujo de 56.1 mL/min para el inyector; 80 °C y 2.55 mL/min para la columna, 230 °C, un flujo de aire de 400 mL/min, 40 mL/min de H₂ y 25 mL/min del gas auxiliar para el detector.

5.2.2 Determinación de carbono orgánico total (COT).

Para conocer la biomasa en el soporte en los diferentes días de operación, se midió el carbono total contenido en muestras tomadas del lecho filtrante. Para ello se realizó un lavado de las capsulas de porcelana del equipo, con una solución de ácido clorhídrico (HCl) 2 M y se colocaron a 900 °C por 20 minutos. Las muestras fueron pesadas y secadas a 105 °C por una noche antes de hacer la medición. Una vez transcurrido este tiempo, las muestras se volvieron a pesar, se registró el peso de cada muestra y después fueron analizadas en el equipo SHIMADZU modelo SSM-5000A, estas fueron calcinadas por 6 minutos a 900 °C. Así mismo se midió el carbono orgánico total en los lixiviados del biofiltro, las muestras fueron colectadas en la parte inferior del reactor, se centrifugaron a 3500 rpm durante 20

min y el sobrenadante se filtró a través de una membrana de 0.22 μm . la determinación se realizó con el equipo TOC-V_{CSN} SHIMADZU, modelo ASI-V.

5.2.3 Análisis cromatografía de Gases-Masas GC/SPME/MS.

Los lixiviados del biofiltro fueron centrifugados a 3500 rpm por 20 minutos para su análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. Se utilizó la técnica de microextracción en fase sólida, para esto la aguja que constaba de una fase PDMS/CAR fue sumergida en la muestra durante 5 minutos y después fue colocada en el puerto de inyección del equipo por un período de 8 minutos para que ocurriera la desorción de los compuestos. Se utilizó el equipo Agilent Technology 7890A acoplado al detector 5975C Iner XL EIMSD. Operado a las condiciones siguientes: temperatura del inyector de 250 °C y un flujo total de Helio (He) de 104 L/min, una temperatura del horno de 35°C con una rampa de 25 °C/min hasta 80 °C y un tiempo de corrida de 7 minutos.

5.2.4 Caracterización del material de soporte.

La determinación de la capacidad de retención de agua de ambos materiales, así como la medición de pérdida de peso a altas temperaturas se realizó por medio de un análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) con el equipo marca Equipar Thermo Cahn. Para medir la pérdida de peso del material por temperatura, a una muestra del soporte se le realizó un lavado con agua destilada y se dejó secar a 105°C por una noche, se dejó enfriar en el desecador y luego se realizó el análisis de pérdida de peso mediante TGA. La capacidad de retención de agua se midió pesando 1 g del material limpio, el cual se dejó sumergido en agua destilada por doce horas, después de este tiempo se eliminó el agua que no fue absorbida y se procedió al análisis por TGA. La determinación del área específica del soporte Poraver[®] se realizó mediante un equipo de fisisorción Micrometrics ASAP 2000, mediante adsorción de nitrógeno.

5.2.5 Determinación de adsorción de formaldehído en los soportes.

Para determinar la cantidad de formaldehído que es sorbido en el soporte, se humedecieron aproximadamente 13 g del soporte en 200 mL de medio mineral durante 24 h, para simular la humedad presente en el reactor. De esta muestra se

pesaron 27, 55, 100, 153 y 210 mg los cuales se colocaron en botellas serológicas de 120 mL (peso constante). las botellas fueron selladas con válvulas mininert de teflón, a cada botella se le adicionó 10 µL de formaldehído al 37 %, y se dejaron en agitación a 45 °C durante 15 minutos para lograr que el formaldehído se evaporara por completo. Después de este proceso, se midió la concentración de formaldehído por cromatografía de gases bajo las condiciones descritas en el apartado 5.2.1. La adsorción del contaminante se siguió durante 7 horas hasta que la concentración medida se mantuvo constante. La concentración en el equilibrio se alcanzo a la hora y media del experimento, sin embargo esta se siguió para descartar que esta disminución en la concentración fuera por adsorción en el soporte y no por fugas en las botellas. A la par del experimento se colocaron botellas testigo con la misma concentración de formaldehído.

5.2.6 Determinación del punto de carga cero.

El punto de carga cero en los materiales utilizados se determinó de acuerdo a la metodología descrita por Andrade, (2011), como se describe a continuación: se colocaron 20 mg de cada material con 3 mL de agua desionizada en tubos de propileno de 15 mL. El agua desionizada se burbujeo con nitrógeno durante 10 minutos para la evitar la presencia de oxígeno. Los tubos se sellaron y se dejaron en agitación durante 72 horas. Después de este tiempo se midió el pH de cada una de las muestras, el cual correspondió al punto de carga cero de cada material. Cada determinación se realizó por triplicado.

5.2.7 Extracción de exopolisacáridos (EPS)

Se pesaron 4 g de soporte con biopelícula en un tubo falcón de 50 mL, se le adicionaron 10 mL de agua destilada y 0.06 mL de formaldehído al 37 % para fijar las células. Las muestras se dejaron reposar por 1 h a 4 °C y se sonicaron por 7.5 min. Después de este tiempo se adicionaron 4 mL de NaOH 1 N y se dejaron reposar durante 4 h a 4 °C, se centrifugaron a 13000 revoluciones por minuto (rpm) a 4 °C por 20 minutos. El sobrenadante se filtro a través de una membrana de 0.22 µm a 25 °C, y se purificó con una membrana de diálisis (3500 Da) a 4 °C durante 24 horas haciendo lavados cada 2 o 4 h con agua desionizada.

Posteriormente, las muestras se congelaron y se liofilizaron a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 h. La determinación de los EPS se realizó por peso de las muestras liofilizadas (Liu et al., 2002).

5.2.8 Determinación de proteínas.

La cantidad de proteínas en la biopelícula y en los exopolisacáridos se determinó a través del Kit de Bio-Rad DC Protein Assay. Este Kit se basa en el método de Lowry y posee un límite máximo de detección de 250 mg/L. el kit incluye soluciones A y B, la solución A esta formada por sulfato de cobre al 0.5 % en tartrato a 1% y carbonato de sodio al 2% en NaOH 0.2 N. El reactivo B se prepara a partir de Wolframato sódico, molibdato sódico, ácido fosfórico, HCl concentrado. Para realizar la determinación de proteínas, se preparó una curva patrón utilizando como estándar albumina de suero de bovino. La curva se realizó a una longitud de onda de 750 nm en un espectrómetro UV/vis (λ 11, Perking Elmer). Se obtuvieron las absorbancias para formar la curva de calibración con los datos de concentraciones conocidas de proteína.

Para determinar el contenido de proteínas en los exopolisacáridos, la masa de los EPS fue resuspendida en 2 mL de agua desionizada, de la cual se tomaron 400 μL y se adicionan 400 μL de NaOH 0.2 N. La solución fue digerida en un baño maría durante 15 minutos a 100°C , y centrifugada a 13000 rpm durante 10 minutos. De esta muestra se tomaron 200 μL en un tubo eppendorf y se le adicionaron 0.1 mL del reactivo A y 0.8 mL del reactivo B, la muestras fueron colocadas en la oscuridad durante 15 minutos para su posterior lectura en el espectrómetro, un blanco fue preparado con igual cantidad de NaOH que la muestra problema. (Galindo, 2008).

Para medir las proteínas en la biopelícula se toma una muestra del soporte del reactor, se pesan entre 100 a 150 mg, se colocan en un tubo eppendorf y se adiciona 1 mL de NaOH 0.2 N siguiendo el mismo procedimiento realizado para los EPS descrita en el párrafo anterior.

5.2.9 Determinación de carbohidratos.

La determinación de carbohidratos se realizó de acuerdo al método propuesto por Dubois et al., (1956). El procedimiento se llevó a cabo de la siguiente forma.

A un mL de muestras se le agregó 1 mL de fenol al 5% y 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, las muestras se dejaron reposar por 10 minutos y luego se agitaron en el vortex y se colocaron en baño María a una temperatura de entre 25-30°C por 10 minutos antes de tomar lecturas. La absorbancia del color amarillo-naranja de las soluciones se midió a 490 nm en un espectrómetro UV/vis (lambda 11, Perking Elmer). Se preparó un blanco con agua destilada y las demás soluciones. Cada determinación se realizó por triplicado. Para la curva patrón, se preparó una solución estándar con glucosa de 1 g/L. Se realizaron diluciones de 0 a 100 ppm. Con las absorbancias obtenidas para cada dilución se elaboró la curva patrón.

5.2.10 Determinación de ácido glucurónico.

La determinación del ácido glucurónico se realizó de acuerdo al método propuesto por Blumenkrantz y Asboe-Hensen, (1973). 0.5 mL de muestra se colocaron en un baño de hielo en tubos de ensayo previamente etiquetados. A cada tubo se le adicionaron 3 mL de una solución de H₂SO₄-tetraborato de sodio 0.0125 M, se mezclaron en un vortex y se colocaron en un baño maría a 100 °C durante 10 minutos. Después de este tiempo los tubos se dejaron enfriar y se agregó 50 µL de reactivo 3-fenilfenol (3-fenilfenol al 0.15 % en NaOH al 0.5 %) a cada uno. Se preparó un blanco con 50 µL de NaOH al 0.5 % en lugar de la muestra problema. Para la construcción de la curva patrón se prepararon soluciones de ácido glucurónico con concentraciones de 25 a 250 µM. La absorbancia de las soluciones se midió en un espectrómetro UV/vis (lambda 11, Perking Elmer) a 520 nm.

5.2.11 Preparación de muestras para SEM.

Muestras del soporte con biopelícula fueron fijadas en solución de glutaraldehído al 2%, en un amortiguador de fosfatos 0.1M y pH 7.4 por 2 h. Posterior a este tiempo, las muestras se deshidrataron con soluciones alcohólicas de etanol al 30,

50, 70, 80, 90 y 100% durante 15 minutos en cada solución respectivamente. Para ser observadas al microscopio, las muestras secas se colocaron en placas y se recubrieron con oro mediante el equipo Cressington Sputter Coater, 108 Auto, el cual se operó con una intensidad de 40 mA en un tiempo de 60 s. El microscopio utilizado para la observación fue el microscopio Philips XL30 ESEM-FEG, FEI Company, Hillsboro, OR.

5.2.12 Tinciones Gram.

Se realizaron tinciones gram a las muestras del soporte y del lixiviado del biofiltro. Esto se llevo a cabo de la siguiente manera:

Se hicieron los frotis de cada muestra y se fijaron con calor. Después de ser fijados, estos se cubrieron con cristal violeta por un minuto, se eliminó el exceso de colorante y se lavó con un chorro suave de agua. Los frotis se cubrieron con una solución de lugol y se dejaron por un minuto, se volvieron a lavar para eliminar el exceso. Después de este tratamiento los frotis fueron colocados de forma vertical y se decoloraron añadiendo gotas de una solución de alcohol-acetona (1:1) durante 15 s. dejando de agregar la solución de alcohol-acetona cuando ya no se observaron "hilos de colorante". Una vez hecho este lavado, los frotis nuevamente fueron cubiertos con una solución de safranina la cual se dejo actuar por un minuto, se lavaron con agua nuevamente y se dejaron secar al aire. Después del tratamiento con las diferentes soluciones, las muestras fueron observadas al microscopio.

5.2.13 Aplicación y detección de ozono.

El ozono se introdujo al biofiltro mediante un flujo continuo de 0.5 L/min en una corriente independiente (Fig. 5.1). En periodos de aproximadamente 15 días. Este fue producido de una corriente de aire seco mediante el equipo ozono SOG-1 P/N 97-0066-01, con capacidad de generación de <0.1- 0.8 ppm > con flujos de 0.5-2 L/min (ver Fig. 5.2)

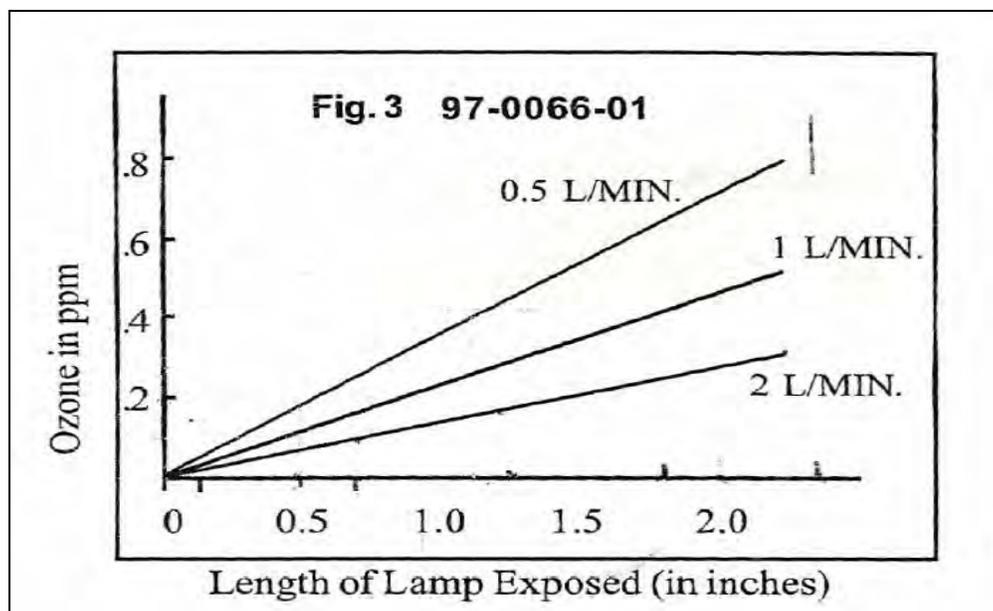


Figura 5.2. Gráfico para conocer la concentración de ozono introducida al biofiltro de acuerdo a la longitud de la lámpara UV expuesta al aire para generar la contracción de ozono deseada.

La detección de ozono a la entrada y salida del biofiltro se realizó de la siguiente manera:

Preparación y valoración de soluciones:

Se prepara una solución de yoduro de potasio (KI) disolviendo 20 g de este reactivo en 1 L de agua destilada, se prepara también una solución de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0.005N y una de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.1 N. La solución de tiosulfato se realiza de la siguiente forma: A 50 mL de agua destilada en un matraz de 250 mL se agregan 0.05 g de yodato de potasio (KIO_3) y 0.5 g de KI, agregando 50 mL más de agua destilada, se adicionan 10 mL de ácido clorhídrico (HCl) 0.1 N valorado y se mezcla. El iodo formado se valora con la solución de tiosulfato. El cálculo de la normalidad del tiosulfato se obtiene multiplicando la normalidad del ácido por el volumen de ácido (mL) y se divide por el volumen de tiosulfato gastado (mL). Cada mL de la solución estándar de tiosulfato 0.005 N es equivalente a 120 μg de O_3 .

Solución de almidón: se disuelve 1 g de almidón en agua fría y se añade en 80 mL de agua caliente, se deja hervir, se enfría y se ajusta el volumen a 100 mL, se agregan 5 gotas de cloroformo para conservar la solución.

Procedimiento: Se burbujea 400 mL de solución de KI con el aire que contiene O_3 durante 20 minutos a un flujo de entre 0.2 – 1 L/min para asegurar que todo el ozono es absorbido en la solución de KI. Se transfiere la solución a un matraz Erlenmeyer y se adicionan 20 mL de la solución de H_2SO_4 0.1 N para obtener un pH alrededor de 2. Se titula con la solución valorada de tiosulfato 0.005N hasta que el color amarillo de la solución desaparezca. Se añaden 4 mL de indicador de almidón, la solución se torna azul, se titula rápidamente hasta que este color desaparezca, se anotan los mL de tiosulfato gastados en toda la titulación. Modificado de Rakness et al., (1996).

6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.1 Caracterización del soporte.

Los resultados de la caracterización del soporte mediante TGA, indicaron que el porcentaje de pérdida por temperatura no es considerable, los porcentajes fueron 1.2 % y 0.07 % para perlita y Poraver[®], respectivamente. En los experimentos realizados para el soporte húmedo se encontró que después de los 105 °C sigue habiendo pérdida de humedad, lo que puede atribuirse al agua que queda atrapada en los poros. En cuanto a pérdida de agua se puede ver que la perlita fue en este caso la que presentó una pérdida de peso del 60 %, lo que indica su capacidad de retención de humedad, la cual es similar a la del Poraver que fue del 64 % (ver Tabla 6.1 y Fig. 6.1).

Tabla 6.1. Caracterización de los soportes mediante TGA.

Material	Peso inicial (mg)	Peso a 105 °C (mg)	Peso a 550 °C (mg)	Peso perdido (mg)	% de pérdida	Densidad (g/L)
Perlita seca	11.70	-	11.55	0.14	1.2	115.46
Perlita húmeda	95.03	60.55	38.72	56.31	59.25	
Poraver[®] seco	33.17	-	33.14	0.02	0.077	168
Poraver[®] húmedo	92.66	56.34	33.13	59.53	64.24	

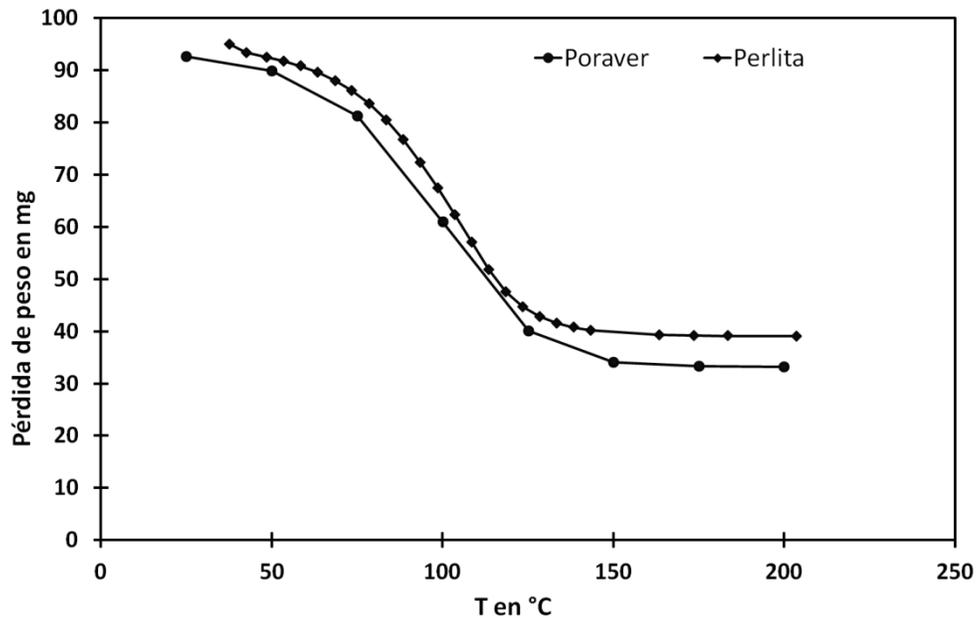


Figura 6.1. Pérdida de agua de los soportes, análisis realizado por TGA.

Parte del contaminante es retenido por el soporte y este debe ser tomado en cuenta, si se quiere conocer de manera más puntual la fracción que ha sido degradada y la que puede ser adsorbida en el soporte. La cantidad de contaminante adsorbida por el soporte fue de aproximadamente de 0.1 g de formaldehído/g de soporte, la cual se determinó mediante el procedimiento descrito en el apartado 5.2.5, cantidad que debe ser considerada al momento de hacer un balance para conocer la cantidad de contaminante biodegradado. También se determinó el punto de carga cero con la finalidad de conocer si este no estaba influyendo en crecimiento de la biomasa sobre el soporte, dando para la perlita en un pH de 7.25 y para el Poraver den un pH de 8.04.

6.2 Perfil de la carga de formaldehído alimentada al biofiltro.

El biofiltro fue operado durante 301 días, en la Tabla 5.2, 6.2 y Figura 6.2 se indican las etapas de operación del reactor y las cargas que se aplicaron a lo largo de la operación. Las cargas aplicadas se cambiaron en un periodo de 10 días o hasta que se alcanzó el estado estable en el biofiltro.

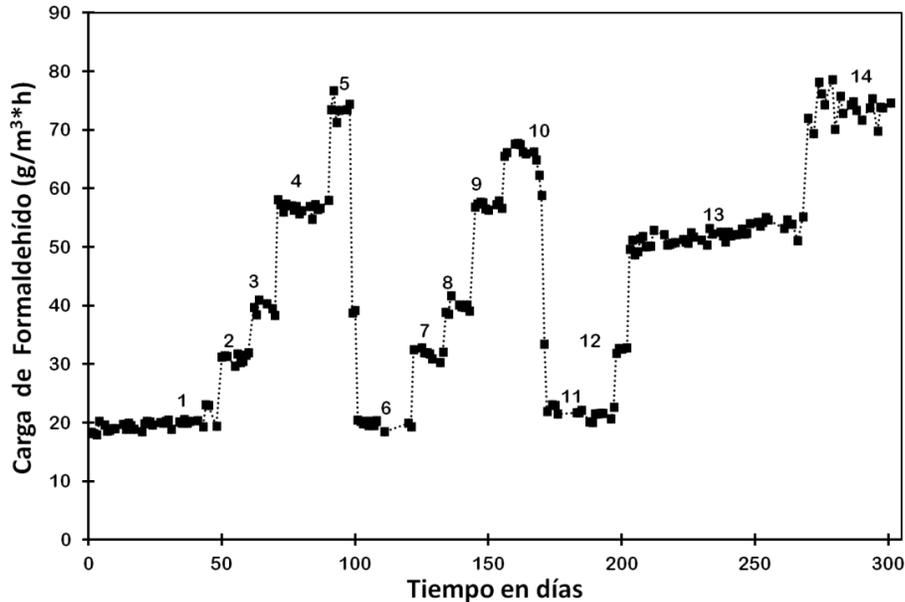


Figura 6.2. Perfil de las cargas aplicadas al biofiltro en las diferentes etapas de operación.

6.3 Biofiltración de formaldehído.

La Tabla 6.2 muestra los principales parámetros medidos a lo largo de cada carga aplicada durante el periodo de operación. Dicha operación como ya se mencionó, se inició con una carga mínima de $19.7 \pm 1.1 \text{ g/m}^3\cdot\text{h}$. Durante esta etapa de arranque, la biofiltración de formaldehído alcanzó una eficiencia de remoción (ER) del 74 % el primer día. Lo anterior pudo deberse tanto a la sorción de formaldehído en el lecho filtrante como a la degradación de formaldehído y subproductos originados durante la aclimatación de los microorganismos a la degradación de formaldehído, ya que también a partir de la primera medición el CO_2 ya estaba presente y pudo ser medido.

El consumo de formaldehído desde el primer día de operación concuerda con lo reportado por Prado et al., (2004) cuando implementaron la degradación de formaldehído en tres biofiltros convencionales empacados con perlita, carbón activado y roca volcánica, observaron que la degradación de formaldehído se llevó a cabo inmediatamente después de haber arrancado los reactores. Otro estudio llevado a cabo por Xu et al., (2010) reportó un periodo de arranque de 45 días debido a que el biofiltro fue empacado con un soporte orgánico, en el cual los

microorganismos presentes en dicho soporte no fueron adaptados antes del arranque del biofiltro, lo que originó un periodo de arranque mayor.

Tabla 6.2. Promedio de los parámetros medidos en el biofiltro.

Etapas	Periodo en días	Concentración FD (g/m ³)	DS (±)	Carga (g/m ³ *h)	DS (±)	CE (g/m ³ *h)	DS (±)	% ER	DS (±)
1	01-49	0.33	0.02	^{*(1)} 19.7	1.1	11	3.3	55.9	14.7
	50-60	0.52	0.01	⁽²⁾ 31.0	0.8	23.3	0.9	75.2	1.5
	61-70	0.66	0.02	⁽³⁾ 39.5	1	29.6	2.4	74.9	5.5
	71-90	0.94	0.01	⁽⁴⁾ 56.7	0.9	52.1	4.3	88.3	6.8
	91-98	1.23	0.03	⁽⁵⁾ 73.7	1.8	44.8	28	60.6	37.6
2	99-121	0.4	0.1	⁽⁶⁾ 22.7	7.2	15.6	6.4	79.2	32.4
	122-133	0.53	0.01	⁽⁷⁾ 31.7	0.8	31.7	0.9	99.8	0.2
	134-143	0.7	0.02	⁽⁸⁾ 39.7	1	39.5	1.3	99.4	0.3
	144-155	0.95	0.01	⁽⁹⁾ 57.0	0.6	57	0.6	99.8	0.3
	156-170	1.09	0.04	⁽¹⁰⁾ 65.3	2.6	55.1	11.5	83.7	15.1
3	171-197	0.37	0.05	⁽¹¹⁾ 22.3	3.1	7.5	7.1	34.9	33.1
	198-202	0.54	0.01	⁽¹²⁾ 32.4	0.4	32.1	0.3	99.1	0.7
	203-268	0.86	0.03	⁽¹³⁾ 51.9	1.6	51.7	1.7	99.7	0.4
	269-301	1.2	0.04	⁽¹⁴⁾ 73.8	2.5	61.4	17.8	83.8	23.6

CE: capacidad de eliminación, ER: eficiencia de remoción, DS: desviación estándar. *Numero de cargas aplicadas al biofiltro.

Las diferencias entre los resultados de los autores indican que la remoción se llevó a cabo inmediatamente después del arranque del sistema, debido a que el inóculo de Prado et al., (2004), ya estaba adaptado a la degradación del contaminante, lo que pudo haber sucedido también en nuestro caso, ya que el inóculo fue adaptado a la degradación de formaldehído antes de que el biofiltro fuera arrancado, caso contrario a lo reportado por Xu et al., (2010). Este comportamiento también puede relacionarse al consumo de subproductos de degradación provenientes del proceso de aclimatación, ya que posterior a este periodo la ER del FD disminuyó hasta un 10% al segundo día de operación, esta no alcanzó un valor de cero en ningún momento de la etapa de arranque, lo que indica que el formaldehído fue

consumido desde el primer día (ver Fig. 6.3). En este periodo se alcanzó una capacidad de eliminación promedio de $11 \pm 3.3 \text{ g/m}^3\text{h}$ (% ER 55.9 ± 14.7). Este incremento fue debido al crecimiento de la biomasa en el biofiltro, las primeras poblaciones fueron observadas en la segunda semana después del arranque, sin embargo estas solo eran visibles en la parte inferior del reactor. En el día 50 y 61 la carga fue incrementada a 31 ± 0.8 y $39.5 \pm 1.1 \text{ g/m}^3\text{h}$, respectivamente, en estas etapas se alcanzaron eficiencias de remoción de 77.8 ± 0.4 y $78.9 \pm 0.8 \%$, respectivamente, la capacidad de eliminación alcanzada fue de 24.6 ± 0.4 y $30.1 \pm 0.4 \text{ g/m}^3\text{h}$, respectivamente.

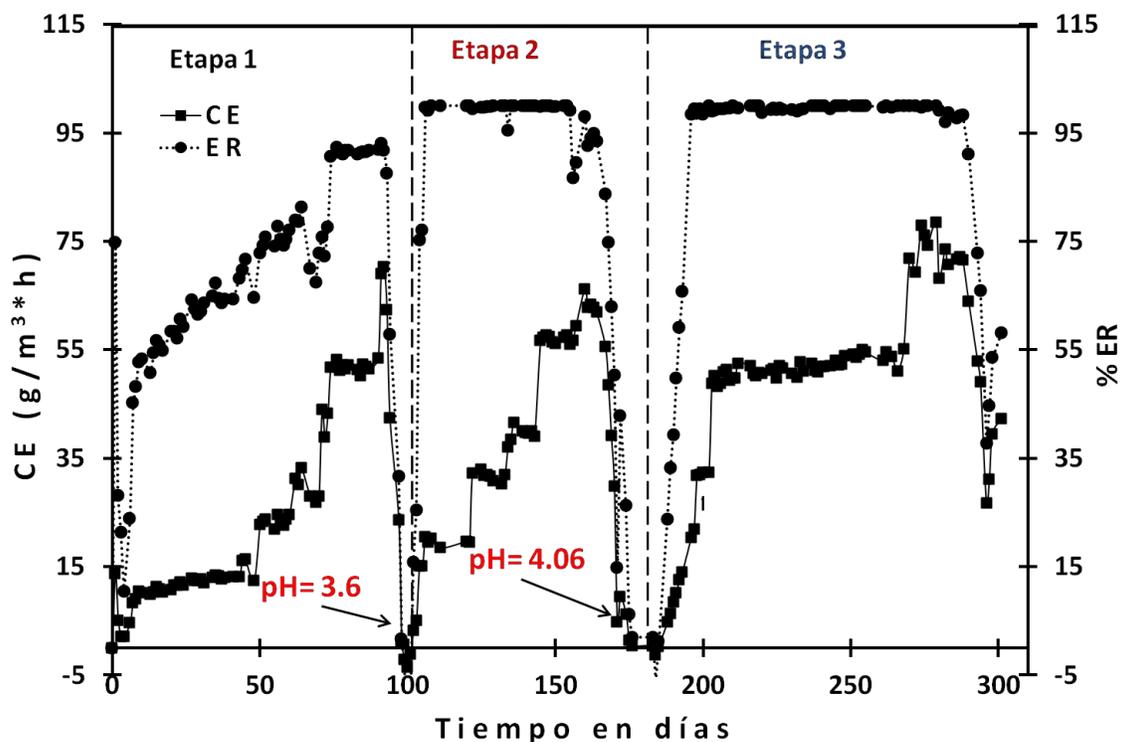


Figura 6.3. Perfil de la capacidad de eliminación y eficiencia de remoción en todo el periodo de operación del biofiltro.

Para conocer el límite de degradación del biofiltro las cargas nuevamente se incrementaron en los días 71 y 91 a 56.7 ± 0.9 y $73.7 \pm 1.8 \text{ g/m}^3\text{h}$, respectivamente. El biofiltro mostró un incremento en la ER para la carga de 56.7 ± 0.9 manteniendo más del 90 % durante los días en las que fue aplicada. Sin embargo, después de aplicar la carga de $73.7 \pm 1.8 \text{ g/m}^3\text{h}$, el biofiltro solo fue

estable por dos días, originando que tanto la eficiencia de remoción como la capacidad de eliminación disminuyeran drásticamente hasta llegar a cero o valores negativos (ver Fig. 6.3). Los valores negativos se debieron a la liberación del formaldehído sorbido en el soporte. La disminución en la actividad del biofiltro se debió al rápido descenso de pH, el cual disminuyó hasta un valor de 3.6. Esta acidez en el biofiltro fue debida a la alta carga de formaldehído aplicada y a la acumulación de subproductos ácidos de la degradación, lo cual se discutirá más adelante. Para volver a recuperar la actividad en el biofiltro se realizaron los lavados descritos en la metodología (apartado 5.2.1), esto se realizó disminuyendo la carga en el biofiltro al valor con que se arranco. En el Fig. 6.3 se observa que a pesar de la disminución en la actividad, el sistema fue capaz de alcanzar los mismos estados estables bajo las mismas cargas aplicadas de la primera etapa. Durante la segunda etapa se alcanzaron eficiencias de remoción del 100 % para las cargas aplicadas, manteniendo esa ER durante casi 50 días como se observa en el Fig. 6.3. Sin embargo, nuevamente al aplicar cargas arriba de $57 \text{ g/m}^3\text{h}$, la estabilidad del biofiltro se vio fuertemente afectada, y debido a lo anterior nuevamente se registraron valores de cero en la capacidad de eliminación del biofiltro. En esta segunda etapa de operación el biofiltro volvió a acidificarse alcanzando valores de pH de 4.06 después de 14 días de haber aplicado una carga de $65.3 \pm 2.6 \text{ g/m}^3\text{h}$. Aunque fue la acidez nuevamente la que provocó que el desempeño del biofiltro disminuyera, dicha disminución fue registrada en un periodo más largo de operación en comparación con la primera etapa, lo cual puede explicarse ya que la carga fue menor a la aplicada en dicha etapa. Para identificar las sustancias que acidificaron el biofiltro, se realizaron análisis a los lixiviados mediante cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Las sustancias de los lixiviados fueron detectadas por micro extracción en fase sólida. El análisis de las muestras arrojó un alto porcentaje de formaldehído y ácido fórmico en los lixiviados y otros subproductos ácidos de la biomasa como el hidroxiacetaldehído componente del ácido glucurónico el cual es una sustancia presente en la biopelícula microbiana (Fazio et al., 1981). Estos subproductos

fueron encontrados en los días en que la capacidad de eliminación del biofiltro fue nula o muy cercana a cero (Fig. 6.4. B, C, D).

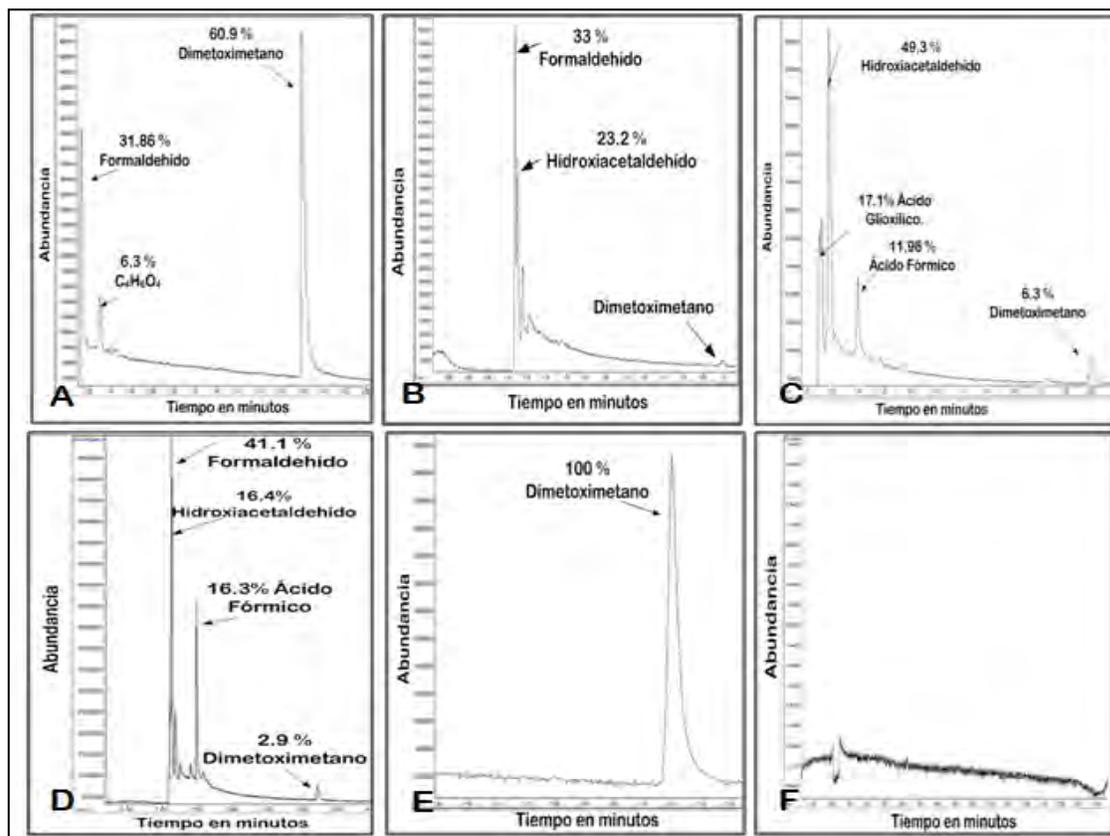


Figura 6.4. Cromatogramas GC/SPME/MS de lixiviados.

A), B), C), D), E), F), día 80, 94, 171, 175, 200, 280 de operación respectivamente.

Sin embargo, el análisis de la muestra del día 200 (Fig. 4.5 E) en donde la eficiencia de remoción del contaminante fue cercana al 100 % (Fig. 6.3), el subproducto principal fue el dimetoximetano y para el día 280 no se detectó ningún subproducto mediante este análisis, lo cual se debió a otras condiciones en el sistema, como la presencia de ozono, lo cual se discutirá más adelante. Un caso similar de acidificación en un biofiltro de lecho escurrido implementado para la degradación de una mezcla metanol-formaldehído fue reportado por Prado et al., (2004) en donde alcanzaron valores de pH de 4.2. La disminución de pH fue atribuida a la no renovación de la solución de nutrientes y no adición de una solución buffer para amortiguar los cambios de pH en el sistema. Sin embargo, a diferencia de Prado et al., (2004), en el sistema implementado en este trabajo la

solución de nutrientes fue renovada 2 veces por semana, logrando mantener un pH por arriba de 8, el cual disminuyó en pocos días cuando la carga fue aumentada a 73.7 ± 1.8 y 65.3 ± 2.6 g/m³*h en la primera y segunda etapa. El descenso en el pH registrado se debió principalmente al aumento en la carga alimentada al sistema. Bajo estas condiciones los microorganismos no fueron capaces de degradar el contaminante en su totalidad, lo que provocó una inhibición en la actividad de los microorganismos debido a la presencia de ácidos orgánicos como el ácido fórmico. Dicha inhibición se vio reflejada en la capacidad de eliminación del biofiltro. Se ha reportado que los microorganismos y en especial las bacterias, son sensibles a la presencia de ácidos orgánicos. La presencia de estos ácidos puede afectar tanto el pH extracelular como el intracelular, dependiendo de la concentración, el tiempo de exposición y el tipo de microorganismos. Esta exposición a valores de pH ácidos provoca una inestabilidad en las bacterias, lo que puede conllevar a muerte celular (Cheung, 2008; Miller et al., 2009).

6.3.1 Efecto del material de empaque en la eficiencia de remoción del sistema.

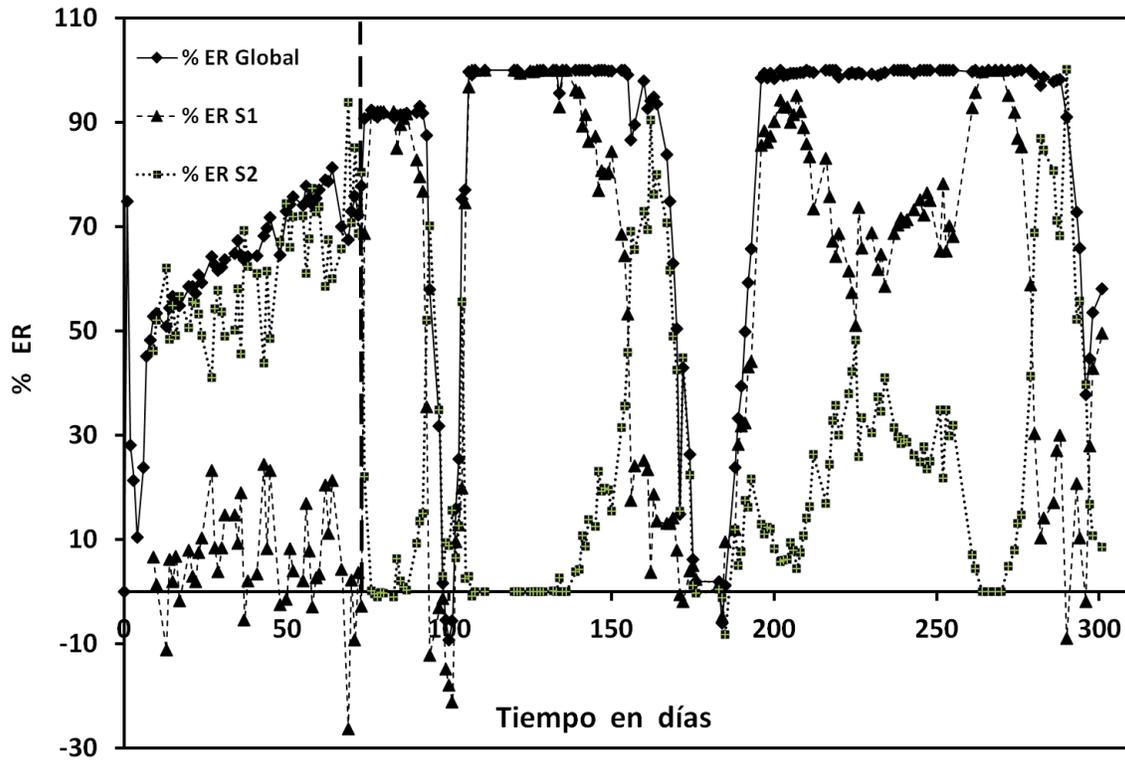


Figura 6.5 .Perfil de la eficiencia de remoción en las diferentes secciones del biofiltro y a nivel global.

Al inicio el biofiltro fue empacado con Poraver® como soporte para los microorganismos. Sin embargo, el crecimiento microbiano no fue el esperado, este únicamente se observó en la parte inferior del biofiltro (Fig. 6.6, C) lo que provocó que el contaminante fuera degradado únicamente en esta sección. Como se observa en la Fig. 6.5, la eficiencia de remoción en la parte superior fue casi nula (Fig. 6.5 % ER S1). Esta poca adherencia de biomasa encontrada en la superficie de Poraver® concuerda con lo reportado por Alves et al., (1999) y por Pereira et al., (2000), quienes estudiaron la adherencia de biomasa en cuatro materiales de soporte para un consorcio anaerobio (sepiolita, arcilla, Poraver® y puzolana). En el estudio mencionado, el Poraver® fue el material que menos biomasa retuvo por volumen de poro interno. Esta poca adherencia se atribuye a la superficie lisa del material y a que posee tamaños grandes de poros en comparación con los otros materiales estudiados. Las microfotografías tomadas al soporte presentadas en la

Figura 6.6 mostraron lo que señalan estos autores. En ellas se puede ver que la superficie del material es lisa y que la distribución de los poros no es homogénea y además es escasa. Por lo tanto, estas características en el Poraver[®] no permiten que la biomasa se adhiera a la superficie adecuadamente.

Para esta fase de operación cuando el biofiltro fue empacado con Poraver[®] (Primeros 72 de operación), la máxima carga aplicada fue de $57.1 \pm 2.6 \text{ g/m}^3\cdot\text{h}$ obteniendo una eficiencia del $72.2 \pm 2.2 \%$ y una capacidad de eliminación de $38.8 \text{ g/m}^3\cdot\text{h}$ al día 72 de operación.

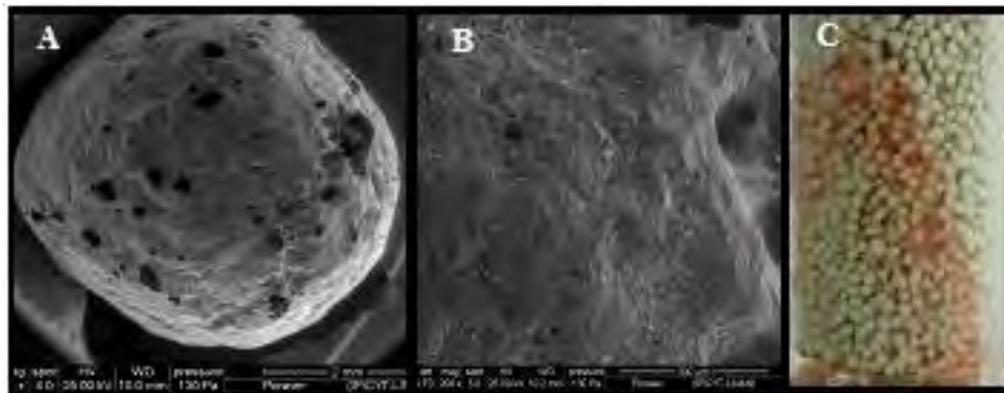


Figura 6.6. A), B): Micrografías tomadas a la superficie del Poraver sin biomasa C) fotografía de la distribución de la población microbiana en el biofiltro S2.

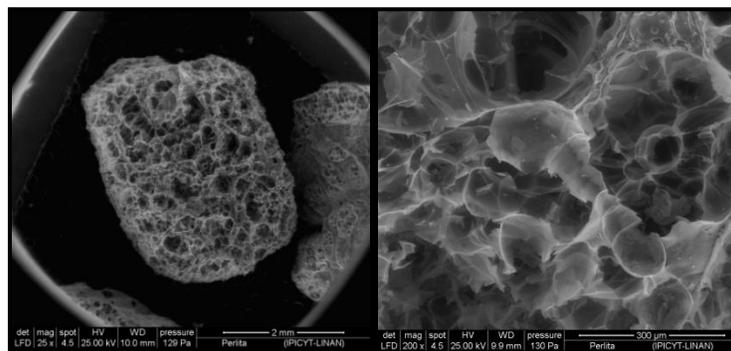


Figura 6.7. Micrografías tomadas de la superficie de la perlita sin microorganismos.

Como se señaló en el párrafo anterior el crecimiento microbiano no fue el esperado y se optó por hacer un cambio en el soporte de empaque del biofiltro tomando la biomasa que ya estaba adaptada en el sistema para la degradación de formaldehído y mezclándola con perlita en una relación 70:30 perlita-Poraver[®]

(v/v). Anteriores trabajos (Rene et al., 2010; Hinojosa et al., 2012) mostraron que la perlita es un material adecuado debido a su alta porosidad que permite el crecimiento rápido de los microorganismos. En la Fig. 6.5 se puede observar como después del cambio de soporte, la eficiencia de remoción se elevó desde el primer día de operación bajo estas condiciones (carga de $56.7 \pm 0.9 \text{ g/m}^3\text{h}$). Además, a partir del cambio de soporte, la degradación fue mayor en la Sección 1 (Fig. 5.1 S1) del biofiltro. Esto fue debido a la homogenización de la biomasa al hacer la mezcla de soportes y a que la perlita presenta una superficie más rugosa que el Poraver[®] permitiendo así que el crecimiento microbiano se lleve a cabo con mayor facilidad. (Fig. 6.7). Resultados similares de ER fueron reportados por Xu et al., (2010) en donde los primeros 5 cm del lecho filtrante que tuvieron primero contacto con el contaminante, el cual también fue formaldehído, degradaron cerca del 90 % del formaldehído con cargas de 0.08 a $1.136 \text{ g/m}^3\text{h}$, mientras que los primeros 10 cm del lecho removieron el mismo porcentaje con una carga de $3.3 \text{ g/m}^3\text{h}$. Para este caso el soporte utilizado fue una mezcla de composta, vermiculita en polvo y partículas de cerámica. Por otra parte, Prado et al., (2004) reportaron una alta densidad de biomasa en la parte superior de un biofiltro de lecho escurrido que operaba con flujo descendente, el cual degradaba mezclas de formaldehído y metanol. Los perfiles de degradación de los contaminantes indicaron que la mayor remoción fue llevada a cabo en la sección superior del biofiltro. Otro trabajo llevado a cabo por Gallastegui et al., (2011) en donde implementaron dos biofiltros convencionales de flujo ascendente para la degradación de p-xileno y tolueno, mostraron comportamientos diferentes ya que en el biofiltro alimentado con p-xileno la mayor remoción fue realizada en la sección inferior, mientras que para tolueno el biofiltro removió del 47 al 60 % en la sección superior.

6.3.2 Variación de la caída de presión en el sistema.

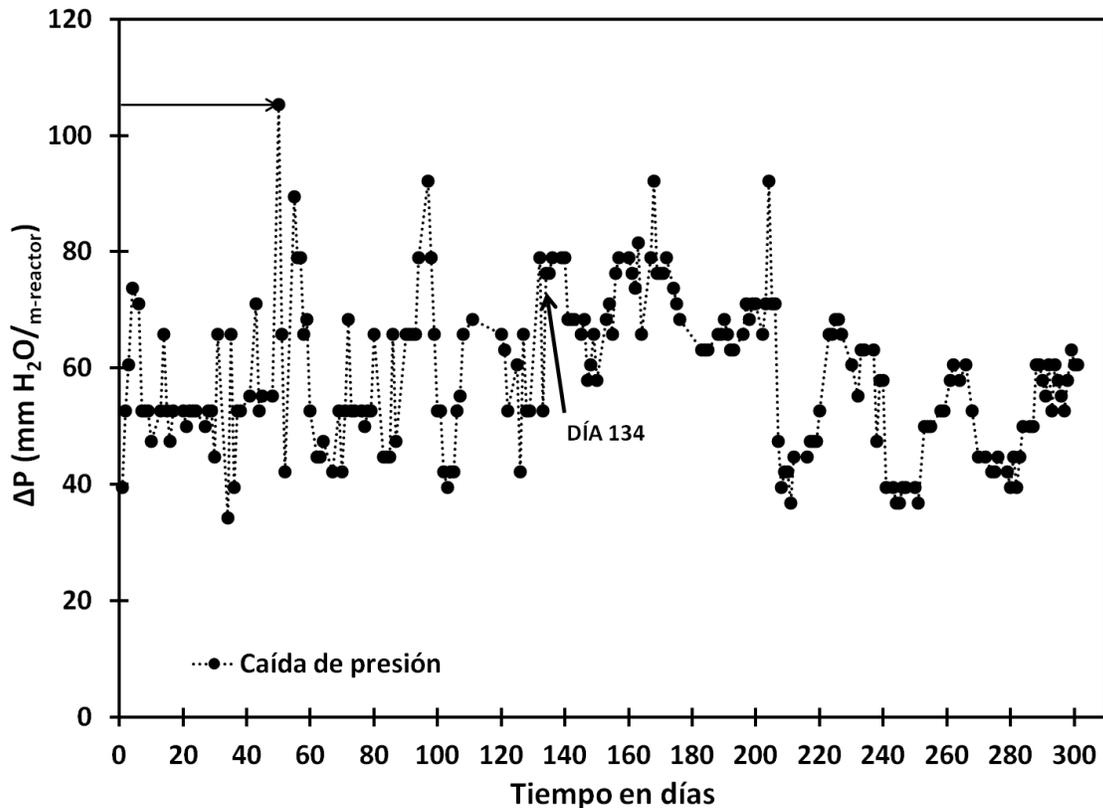


Figura 6.8. Perfil de la caída de presión a lo largo de todo el periodo de operación.

Como se puede observar en la Fig. 6.8, la caída de presión empezó a incrementar de manera notoria a partir del día 134. Podemos ver que en los días anteriores se presentan variaciones similares entre sí, sin embargo, para el día 134 el valor incrementó manteniéndose por encima de los valores registrados en días anteriores.

La máxima caída de presión alcanzada en el sistema fue de 105 mmH₂O/m de reactor, el cual está por encima de valores reportados por otros trabajos como el de Vergara-Fernández et al., (2012), en donde obtuvieron valores de 70 mmH₂O/m de reactor en un biofiltro implementado para la degradación de n-pentano, empacado con un soporte inerte. El valor reportado fue debido al crecimiento microbiano, sin embargo, sus resultados mostraron que la adición continua de medio mineral incrementó la caída de presión. Los autores reportan valores altos al inicio de la

operación del biofiltro el cual fue debido a la adición de medio mineral. Este comportamiento pudo estar presente en nuestro sistema cuando registramos valores altos en la caída de presión (ver Fig. 6.8). Estos valores se registraron por un corto tiempo, es por ello que se atribuyen a la adición de medio mineral.

Un estudio realizado por Morgan-Sagastume et al., (2001) midió el efecto del crecimiento microbiano sobre la caída de presión en dos biofiltros implementados para la degradación de metanol, uno fue empacado con virutas de madera y otro con un soporte inerte. Valores por encima de los obtenidos en este trabajo fueron reportados para el biofiltro empacado con virutas de madera ($265.1 \text{ mmH}_2\text{O}/\text{m}_{\text{reactor}}$), los cuales se atribuyeron a la alta retención de agua en el empaque, la cual fue de $0.76 \text{ gH}_2\text{O}/\text{g}_{\text{soporte}}$, valor que fue mayor al del biofiltro empacado con soporte inerte en donde la máxima caída de presión fue de $56 \text{ mmH}_2\text{O}/\text{m}_{\text{reactor}}$, con una capacidad de retención de agua de $0.46 \text{ gH}_2\text{O}/\text{g}_{\text{soporte}}$. En nuestro caso ambos soportes Poraver[®] y perlita tienen una retención de agua de $0.6 \text{ gH}_2\text{O}/\text{g}_{\text{de soporte}}$ lo que pudo originar las altas caídas de presión registradas en nuestro sistema en las primeras semanas de operación del biofiltro.

Los cambios registrados a partir del día 207 serán discutidos en otra sección, ya que las condiciones de operación del biofiltro fueron distintas.

6.3.3 Variación de pH y presencia de formaldehído en lixiviados.

Los valores de pH, COT y formaldehído registrados a lo largo de todo el periodo de operación en los lixiviados del biofiltro se presentan en la Fig. 6.9.

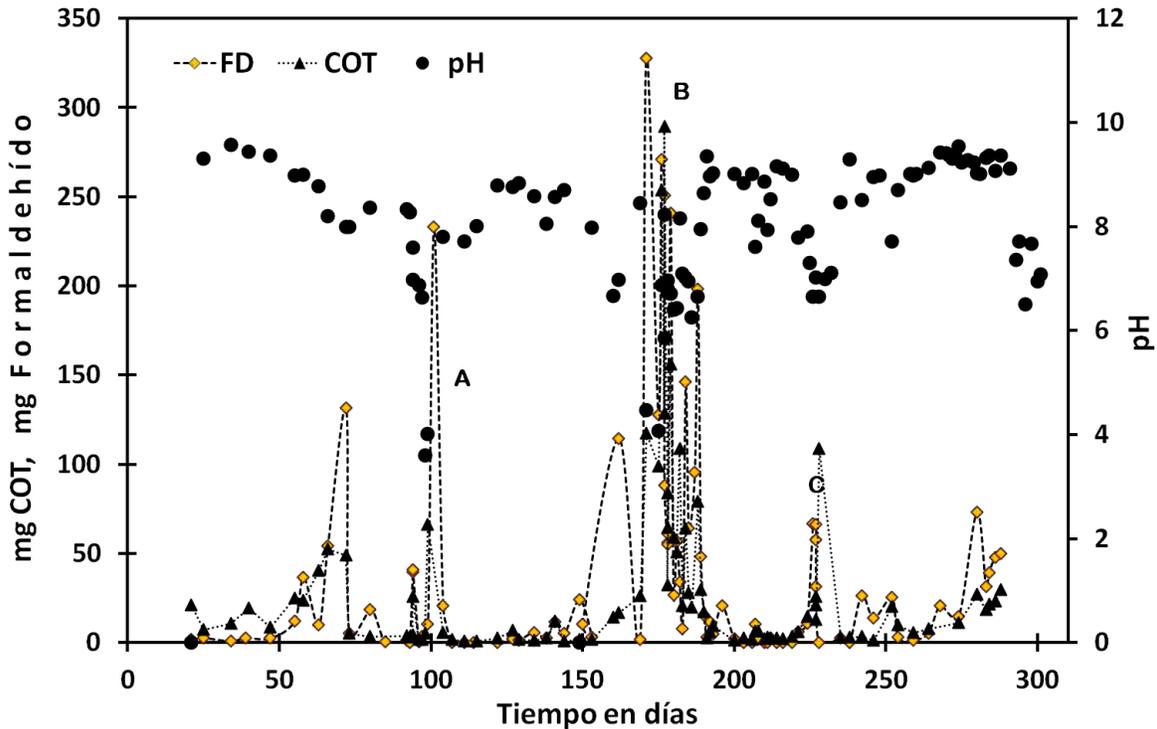


Figura 6.9. Carbono orgánico total (COT), formaldehído y pH en lixiviados del biofiltro.

A, B, C: Periodos donde se registro un descenso en el pH.

Los resultados indican que cuando el biofiltro se encontró en condiciones óptimas de degradación con capacidades de eliminación de 11 ± 3.3 a 52.1 ± 4.3 $\text{g/m}^3\cdot\text{h}$ para la etapa 1 y de 15.6 ± 6.4 a 57 ± 0.6 $\text{g/m}^3\cdot\text{h}$ para la etapa 2, el intervalo de pH se mantuvo entre 8 y 9.5. Por otro lado cuando la CE disminuyó, el pH alcanzó valores por debajo de 4. Es decir, cuando en el sistema prevalecieron condiciones de acidez no se logró mantener la degradación de FD. Esta acidez se relacionó con la disminución en la capacidad de eliminación, presencia de formaldehído y otros subproductos ácidos, como el ácido fórmico, como se mostró en los cromatogramas de los lixiviados. Resultados similares de inhibición en la degradación de formaldehído fueron reportados por Prado, (2005), en estudios por

lotes a pH de 4, 5.5 y 7.5. El autor reportó que a pH de 5.5 y 4.0, la degradación de formaldehído tomó 11 y 18 veces más tiempo que en condiciones neutras de pH de 7.5, respectivamente. En un sistema en continuo Prado et al., (2008) reportó también la disminución en la capacidad de eliminación, cuando se presentaron valores de pH de 4.2 para un biofiltro de lecho escurrido implementado para la degradación de mezclas de metanol y formaldehído. Otros estudios han reportado disminución en la eficiencia de remoción en sistemas de biofiltración para tratamiento de aire, en contaminantes como o-diclorobenceno, (Oh y Bartha, 1994), sulfuro de dimetilo (Zhang et al., 2007) y acetato de etilo (Tsai et al., 2011) a causa de la disminución del pH por la aparición de subproductos ácidos, o por la alta carga tratada.

La presencia de formaldehído y de otros subproductos ácidos, como el ácido fórmico en los lixiviados del biofiltro, así como la cantidad de COT registrada, fueron indicativos del desempeño de biofiltro. Cuando se tenían altas capacidades de eliminación y un estado estable, la presencia tanto del formaldehído como del ácido fórmico y otros subproductos ácidos disminuyó o incluso fue nula. Lo cual indicó que el contaminante fue degradado y transformado a CO₂, biomasa y otros subproductos de degradación. Esto es un indicativo de la efectividad del sistema para eliminar contaminantes del aire, ya que a pesar de la alta solubilidad del formaldehído, este no fue retenido en la fase líquida en cantidades significativas, incluso en los días de alta acidez.

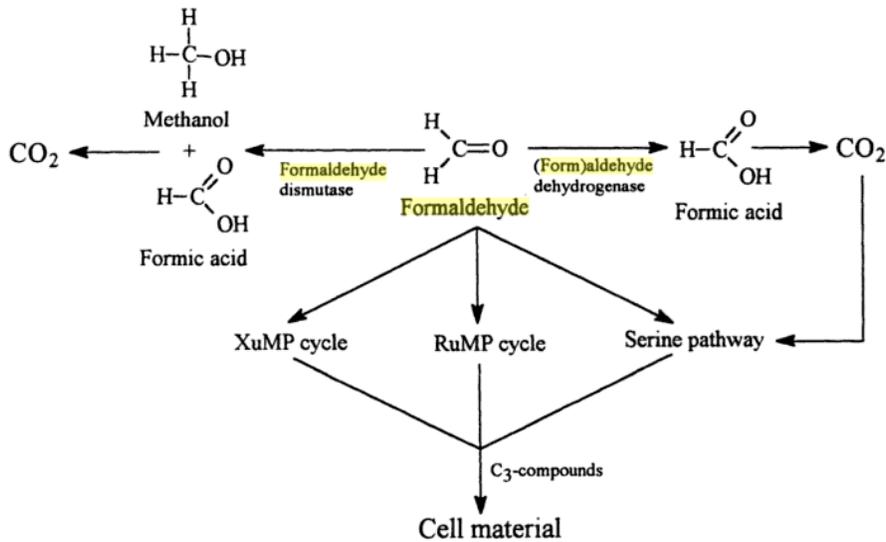


Figura 6.10. Rutas metabólicas propuestas para el formaldehído en condiciones aerobias. Tomado de van Agteren et al., (1998).

Debido a que el biofiltro fue inoculado con un consorcio microbiano, una variedad de microorganismos pudieron haberse adaptado a la degradación de formaldehído. Los microorganismos reportados que degradan formaldehído en condiciones aerobias son los presentados en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Microorganismos degradadores de formaldehído. Tomado de van Agteren et al., (1998).

	Microorganismos
Bacterias	Autotróficas
	<i>Bacillus sp.</i>
	Metanotróficas
	Metilotróficas
	<i>Nocardia sp. 239</i>
Hongos	<i>Pseudomonas putida A2</i>
Cianobacterias	<i>Trichoderma harzianum</i>
	<i>Anabaena macrospora</i> y <i>Phormidium tenue</i>
Levaduras	<i>Candida boininii</i> y <i>Pichia methanolica</i>

Los cambios de los subproductos presentes en los lixiviados del biofiltro (de dimetoximetano a ácido fórmico) pueden deberse como ya se mencionó a que algunos de los microorganismos presentes en el biofiltro se inhibieron cuando la carga fue aumentada a $73 \pm 1.8 \text{ g/m}^3\text{h}$ lo que provocó la acumulación de dichos subproductos. El dimetoximetano es obtenido de la reacción entre el formaldehído y el metanol, sin embargo cuando el biofiltro se encontraba en condiciones ácidas este subproducto se presentó en menor porcentaje en comparación de cuando el biofiltro se encontraba en óptimas condiciones. Lo anterior puede ser explicado a través de las rutas metabólicas presentadas en la figura 6.10, es decir, los microorganismos que convierten el formaldehído a metanol y ácido fórmico pudieron inhibirse en primer instancia y los que convierten al formaldehído únicamente en ácido fórmico pudieron prevalecer, sin embargo, al no ser capaces de degradar todo el ácido fórmico presente en el sistema, estos después de cierto tiempo también se inhibieron lo que provocó que la capacidad de eliminación y el pH en el sistema disminuyeran. Sin embargo se necesitan estudios específicos que ayuden a identificar los microorganismos presentes en el biofiltro en las etapas 1 y 2 para corroborar lo antes discutido.

6.3.4 Recuperación y balance estimado de carbono.

6.3.4.1 Carbono recuperado como CO_2 .

Análisis de muestras de CO_2 a la entrada y salida del biofiltro fueron llevados a cabo con el fin de conocer la tasa de producción de CO_2 en el sistema. Generada a partir de la mineralización del contaminante, indicado en la Fig. 6.11, eje derecho. En este perfil se observa que la producción de CO_2 comenzó desde el primer día de operación y este fue incrementado hasta llegar a los periodos donde la eficiencia de remoción fue nula. En este periodo puede notarse que a pesar de que el contaminante no se degradó, el valor de producción de CO_2 se ve poco afectada, lo que pudo deberse a la respiración endógena llevada a cabo por los microorganismos cuando estaban en condiciones de estrés debido a las altas cargas de formaldehído. Lo anterior se ve reflejado en la línea que señala la recuperación de carbono como CO_2 (Fig. 6.11, eje izquierdo). Esta recuperación

de carbono fue calculada a partir de la capacidad de eliminación en el biofiltro en todo el periodo de operación y de la relación estequiometria CO_2 /formaldehído (ecuación 3: mineralización total de formaldehído). Los picos registrados se deben precisamente a que en estos periodos la capacidad de eliminación fue cero pero la producción de CO_2 no cesó.



Este tipo de comportamiento fue reportado por Gobbée, (2000), cuando hubo un corte en la alimentación de vapores de gasolina al biofiltro, la producción de CO_2 no cesó y fue atribuida a la respiración endógena. El CO_2 fue producto del metabolismo de supervivencia de los microorganismos.

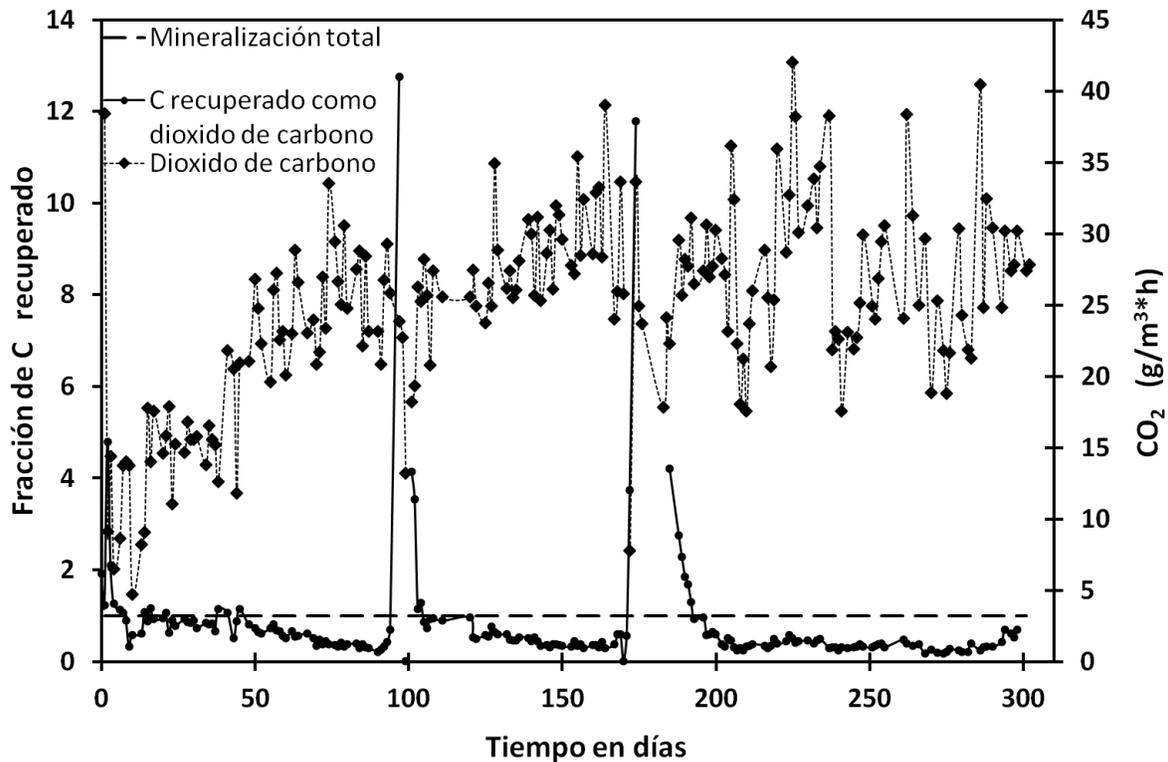


Figura 6.11. Carbono recuperado como CO_2 y perfil de CO_2 a lo largo del período de operación.

Valores altos de recuperación de carbono fueron registrados entre el día 1 y 50. Lo cual puede explicar el poco crecimiento celular en el lecho filtrante. Lo anterior indica que la mayor parte del contaminante degradado se transformó a CO_2 y poco fue utilizado por los microorganismos para crecimiento celular.

6.3.4.2 Balance estimado de carbono en el biofiltro.

Un balance de carbono en base al formaldehído eliminado en el sistema fue realizado. Se obtuvieron las áreas bajo la curva de las graficas de capacidad de eliminación (ver Fig. 6.3) y producción de carbono ($\text{g}/\text{m}^3\cdot\text{h}$) para conocer la cantidad de formaldehído eliminado y que fue recuperado como CO_2 . La mineralización de formaldehído presentó un valor de 48.1 % del total eliminado (ver Tabla 6.4). No se tienen reportes de mineralización de formaldehído en estudios anteriores en biofiltración hasta el momento. Sin embargo, el porcentaje de carbono recuperado como CO_2 es bajo en nuestro estudio en comparación con otros trabajos reportados para otros contaminantes. Gobbée, (2000) obtuvo porcentajes de recuperación C- CO_2 del 50 % en la etapa de arranque tratando vapores de gasolina, y posterior al arranque obtuvo porcentajes cercanos al 100 % de recuperación, indicando que en esta fase el contaminante fue utilizado como fuente de energía por los microorganismos. Cogna, (2004) reportó más del 80 % de carbono recuperado como CO_2 , para biofiltros que degradaban acetona y tolueno. Esta baja recuperación de C- CO_2 obtenida en este trabajo puede ser debida a que los microorganismos utilizaron parte del contaminante para crecimiento celular y/o la conversión del contaminante en subproductos de degradación no cuantificados, como el dimetoximetano, detectado en la fase líquida (ver Figura 6.4 A y E) cuando el biofiltro presentó altos porcentajes de degradación, el cual pudo no haberse detectado en la fase gas por su alto peso molecular. Lo anterior debido al tiempo de respuesta y condiciones manejadas en el equipo para la determinación de formaldehído.

Tabla 6.4. Balance estimado de carbono en el biofiltro. CE: capacidad de eliminación, FD: formaldehído, ND: no determinado, COT: carbono orgánico total.

	FD eliminado	CO ₂	Biomasa en el biofiltro	COT Lixiviados	FD adsorbido	Biomasa lixiviada	Otros
Área calculada	10628.5	7468.9	-	4927.7	ND	376.96	ND
g de C	204.1	97.8	7.5	2.6	≈25	0.0163	70.9
%	100	48.1	3.7	1.3	12.3	0.015	34.7

Para el balance de carbono, la biomasa fue calculada a partir de las mediciones de carbono total en el soporte del biofiltro y, el carbono en lixiviados fue medido como carbono orgánico total descrito anteriormente, ambos durante todo el periodo de operación del biofiltro. El formaldehído adsorbido, es el formaldehído que se quedó en el soporte, calculado a partir de los datos obtenidos del experimento de adsorción de formaldehído (apartado 5.2.5).

En los lixiviados, el formaldehído representó 0.7 % del total eliminado por el sistema. Este valor encontrado en nuestro estudio, es menor a lo reportado por Prado et al., (2008) el cual fue un poco menos del 3 %, para un biofiltro de lecho escurrido que trató muestras de metanol y formaldehído.

Con los resultados obtenidos en las mediciones mediante GC/SPME/MS, se puede corroborar que existen otros subproductos de degradación, o la formación de estos a partir de la biodegradación del formaldehído, como dimetoximetano. El análisis de estos subproductos y otros que pudieron generarse en fase gas y que por su poca solubilidad pudieron no detectarse en la fase líquida deben ser analizados para poder cerrar el balance de carbono.

6.3.5 Efecto de la carga en la capacidad de eliminación.

En la Fig. 6.12 se observa que para la mayoría de las cargas aplicadas al sistema se lograron alcanzar capacidades de eliminación iguales o muy cercanas a las cargas alimentadas en las diferentes etapas, indicando que el sistema fue capaz de eliminar al formaldehído en casi todas las condiciones de carga probadas en

este trabajo. Lo que indicó la estabilidad del biofiltro que pudo soportar cambios de concentración de entrada formaldehído de 0.33 ± 0.02 a 0.95 ± 0.01 g/m³.

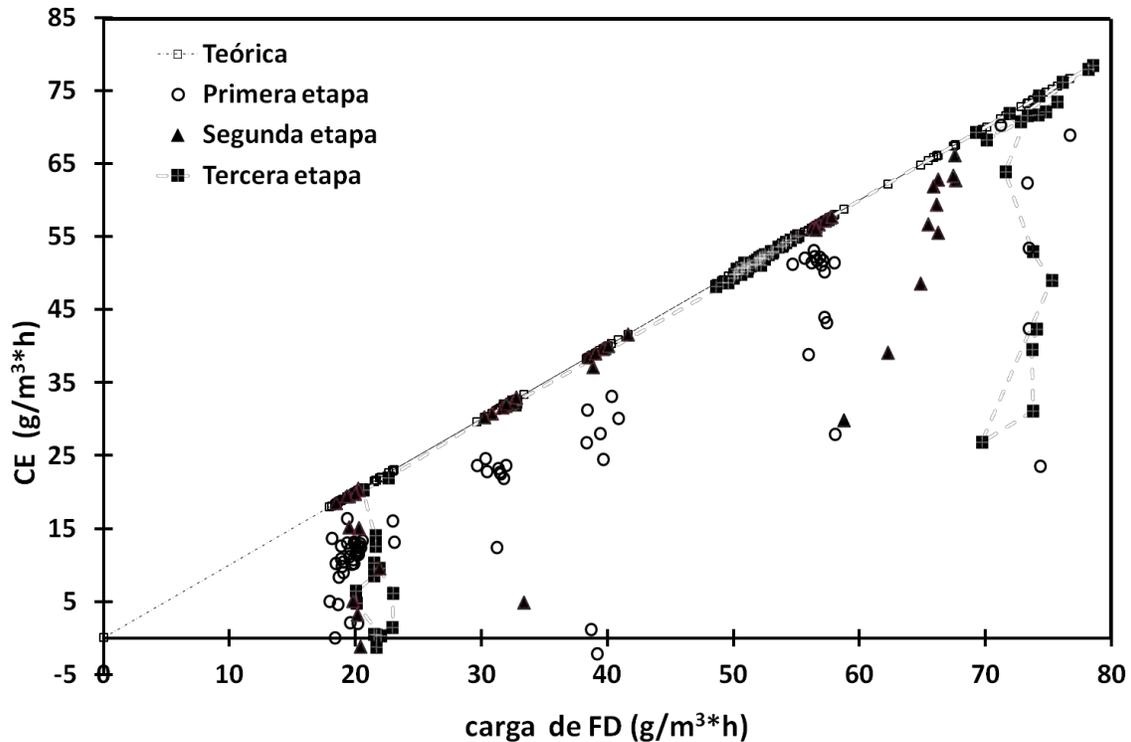


Figura 6.12. Capacidad de eliminación y carga aplicada al biofiltro en las diferentes etapas.

A pesar de la disminución en la CE durante la aplicación de altas cargas al biofiltro, éste logra recuperarse alcanzando el mismo estado estable para cada carga aplicada, teniendo así repetibilidad en el sistema, como se observó en Fig. 6.3 de capacidad de eliminación contra tiempo. Las eficiencias de remoción alcanzadas fueron de 100 %, ≈ 95 %, 62 % con cargas de, 50 ± 1.6 , 55 ± 0.8 y 72.2 ± 1.8 g/m³*h, respectivamente (Ver Tabla 6.2). Con periodos de estabilidad de dos semanas, dos meses, y una semana en el orden respectivo. Estos resultados son comparables con otros sistemas reportados, como el de Prado et al., (2004), en el cual un biofiltro empacado con roca volcánica alcanzó eficiencias de remoción promedio de 68.1 ± 2.3 % y 49.7 ± 16.2 % para cargas de 15 y 47 g/m³*h, en un periodo de una semana y un mes respectivamente. Por otra parte

Xu et al., (2010) también reportó otro sistema de biofiltración de lecho escurrido para la degradación de formaldehído, en donde obtuvieron eficiencias de remoción cercanas al 100 % con cargas de 2.8 a 10.6 g/m³*h. Otro estudio fue realizado por el mismo autor para la degradación de formaldehído en ambiente de interiores, reportó eficiencias de remoción del 100% y cercanas al 100 % con cargas de 0.08 y 3.36 g/m³*h, respectivamente. Las eficiencias de remoción reportadas en la literatura son similares a las alcanzadas en este trabajo, sin embargo, cabe destacar que dichas eficiencias se mantuvieron con cargas más altas a las reportadas para sistemas de biofiltración con formaldehído.

6.4 Efecto de la alimentación de pulsos de ozono en la eliminación de formaldehído y en la biopelícula.

Para llevar a cabo la segunda parte del proyecto, se llevo a cabo la adición de pulsos de ozono a partir del día 207. El primer pulso tuvo una duración de 14 días y se aplicó una concentración de 50 ppb de ozono al biofiltro, en el segundo pulso se aplicó una concentración de 100 ppb de ozono por 15 días a partir del día 237. Se mantuvo una carga constante de 51.9 ± 1.6 g/m³*h de formaldehído y un flujo de 2 L_{aire}/min en el biofiltro durante estos periodos de operación. Un tercer pulso ozono con una concentración de 100 ppb fue implementado a partir del día 268, pero con un incremento en la carga de formaldehído de 51.9 ± 1.6 g/m³*h a 73.8 ± 2.5 g/m³*h durante un periodo de 30 días. La aplicación del tercer pulso se realizó con el fin de conocer si la adición de ozono podía mantener el estado estable del biofiltro a una carga mayor de contaminante y evitar el taponamiento común que se presenta en los sistemas de biofiltración cuando se operan por largos periodos de operación (ver Fig. 6.13).

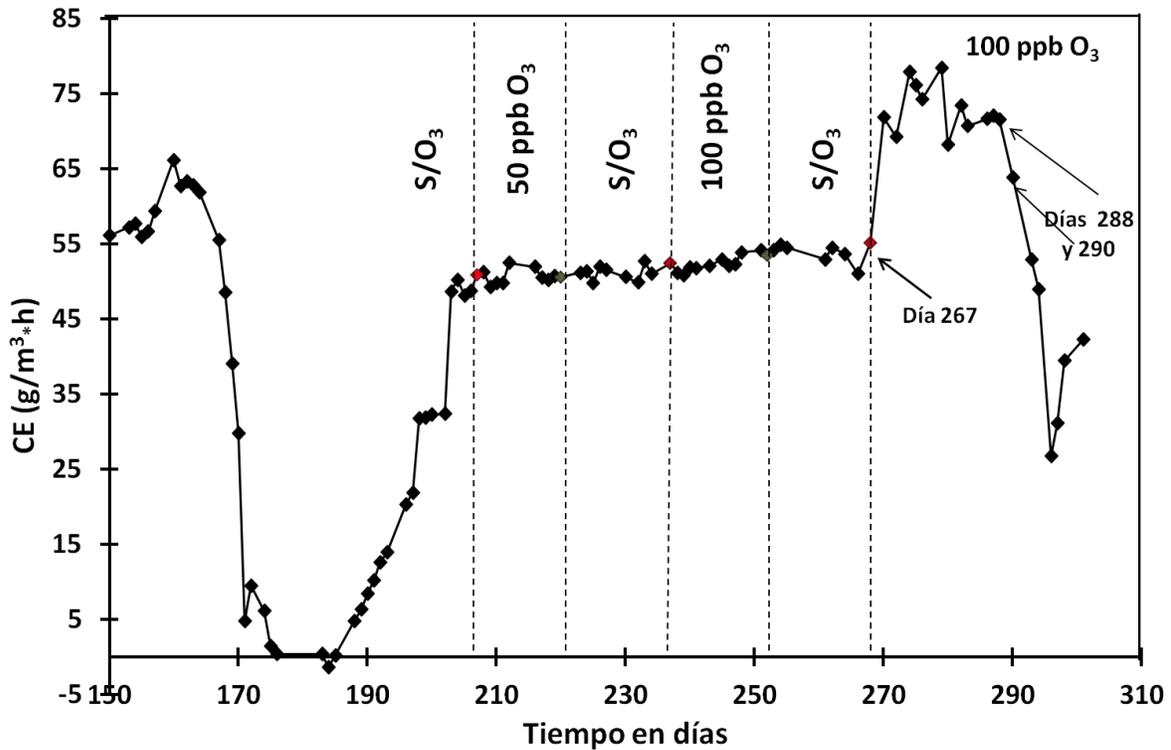


Figura 6.13. Capacidad de eliminación y adición de ozono.

Los resultados obtenidos muestran que la presencia de ozono no afectó la capacidad de eliminación del biofiltro durante los primeros dos experimentos. Antes de la aplicación de los pulsos de ozono el biofiltro degradaba en su totalidad la carga aplicada y así se mantuvo hasta el día 267. El ozono como ya se mencionó es ampliamente utilizado como desinfectante en sistemas de tratamiento de agua pero a concentraciones alrededor de 500 veces más altas que las que se aplicaron en el sistema de estudio presente. Las bajas concentraciones a las que fue aplicado el ozono en este estudio, permitieron mantener la capacidad de eliminación del biofiltro en estado estable.

Como se observa en la Figura 6.13, aún en los días en que no se agregó ozono, la CE del biofiltro se mantuvo constante en valores de $51.9 \pm 1.6 \text{ g/m}^3 \cdot \text{h}$. Es decir, durante este periodo la adición de ozono no se mostró un efecto aparente sobre la CE del biofiltro. Estos resultados difieren de los obtenidos por Wang et al., (2009), en donde al suspender la adición de ozono hubo una disminución en la capacidad de eliminación en el biofiltro implementado para la degradación de clorobenceno.

Los autores relacionan este comportamiento a la carga aplicada de clorobenceno al biofiltro, lo anterior debido a la naturaleza del contaminante, ya que este es un compuesto difícil de degradar, por lo que es considerado un compuesto reaclitrante (Wang et al., 2008). Los autores mencionan que el ozono influyó sobre las características biológicas de los microorganismos, ya que estos mostraron mayor actividad metabólica cuando el ozono estuvo presente. Sin embargo, también pudo deberse a los radicales que se forman al descomponerse el ozono, ya que pudieron reaccionar con el clorobenceno, puesto que el ozono no reaccionó con este compuesto en experimentos abióticos. Los autores reportan que en estos experimentos las concentraciones de ozono y clorobenceno fueron las mismas al inicio y al final del experimento, lo que indica que el ozono no se descompuso en el proceso. Sin embargo, de acuerdo a lo reportado por Boncz, (2002), los radicales que se originan en la descomposición del ozono pueden oxidar la molécula de clorobenceno y hacerlo más disponible a los microorganismos (ver Figura 6.14).

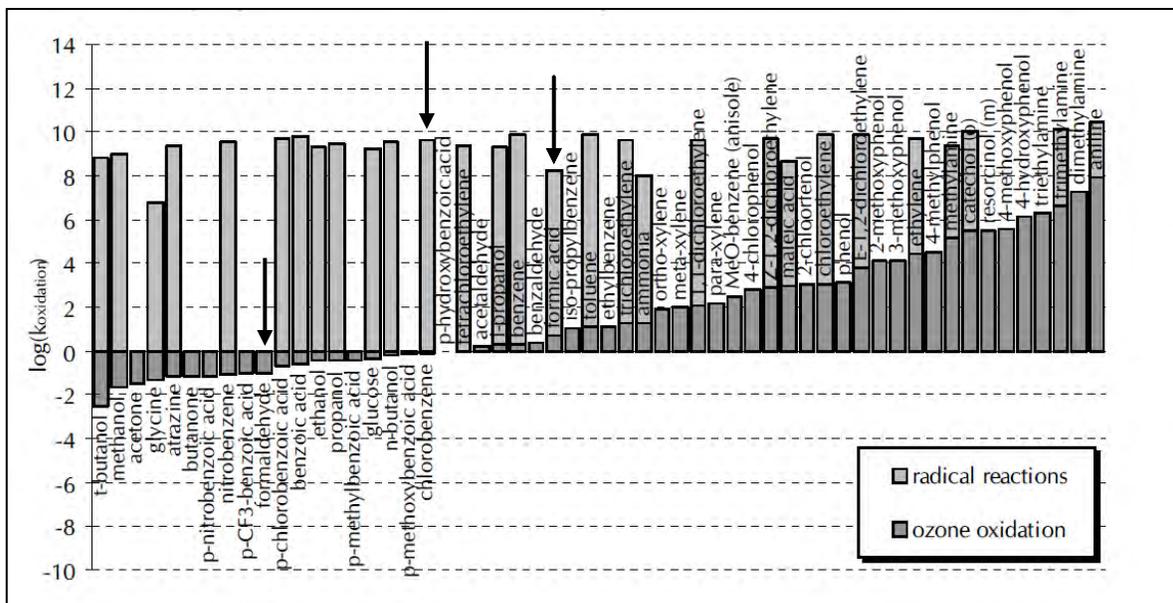


Figura 6.14. Constantes de velocidad de reacción para 55 compuestos orgánicos con ozono y/o el radical hidróxilo en agua. Tomado de Boncz, (2002).

Con lo que respecta al formadehído, parece ser que el ozono también reacciona con este, lo que pudo haber mantenido la capacidad de eliminación en el primer pulso, ya que el biofiltro no mostró cambios en su operación durante esta fase. Esto quiere decir que si los microorganismos se vieron afectados en su actividad debido a la presencia de ozono, este mismo y sus radicales pudieron mantener la misma capacidad de eliminación del contaminante en esta fase de adaptación a las nuevas condiciones, debido a la reacción entre formaldehído y ozono.

En lo que respecta al tercer pulso de ozono, como ya se mencionó, la carga de entrada de formadehído fue aumentada a $73.8 \pm 2.5 \text{ g/m}^3\cdot\text{h}$. Anteriormente, se discutió que bajo estas condiciones de carga, el biofiltro por sí solo (sin la presencia de ozono) no fue capaz de mantener la CE por dos ocasiones. Sin embargo, como se puede observar en la Fig. 6.13, bajo condiciones de carga alta ($73.8 \pm 2.5 \text{ g/m}^3\cdot\text{h}$) y adición de ozono, el sistema fue capaz de eliminar el formadehído en valores cercanos al 100 % y mantener la CE en estado estable por más de 22 días de operación. Estos resultados indicaron que el ozono ayudó a la eliminación de formadehído bajo condiciones similares presentadas al final de las etapas 1 y 2 en donde los microorganismos no fueron capaces de soportar la carga de formadehído alimentada.

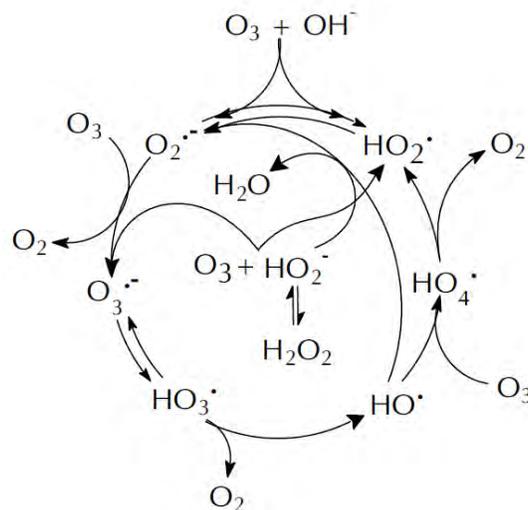


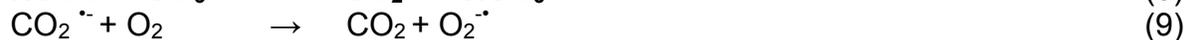
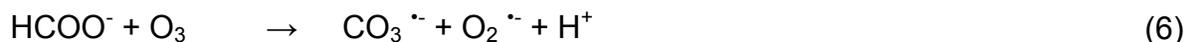
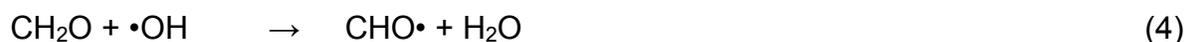
Figura 6.15. Esquema de la descomposición del ozono, que incorpora tanto los HO^\cdot como los HO_2^\cdot iniciados por las rutas de descomposición de ozono.

Tabla 6.5. Características de las especies reactivas presentes en la descomposición del ozono.

Especies	Nombre	pKa	Potencial de reducción (V vs ENH)	de ΔG° (E _{red} : (kJ/mol)	Observaciones
O ₃	Ozone	-	1.66	163	Electrófilo
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrógeno	11.8	1.35	139	
HO [•]	Hidroxilo	11.9	2.32	13	Electrófilo
HOO [•]	Hidroperoxilo	4.8	0.64		
O ₂ ^{•-}	Superóxido	-			Nucleófilo
O [•]	Óxido	-	1.73	96	Nucleófilo

V: Volts ; ENH: Electrodo normal de hidrógeno. ΔG : energía de formación.

Las condiciones que pudieron contribuir en la mejora en el desempeño del biofiltro en presencia de ozono pueden estar relacionadas tanto con la molécula de ozono como con los radicales formados en su ruta de descomposición (Fig. 6.15 y Tabla 6.5) (Boncz, 2002). Estudios reportados muestran que tanto el formaldehído como el ácido fórmico reaccionan con el ozono y sus radicaes, creando condiciones que favorecen la alcalinidad como muestra en las siguientes reacciones químicas (Yapsakl et al., 2004; Iuga et al., 2008).



Las condiciones del biofiltro pueden favorecer este tipo de reacciones haciendo que el ozono contribuya a la oxidación de formaldehído y de los subproductos de degradación, creando condiciones para que no exista acumulación de compuestos ácidos que en condiciones sin ozono disminuyen el pH en el reactor.

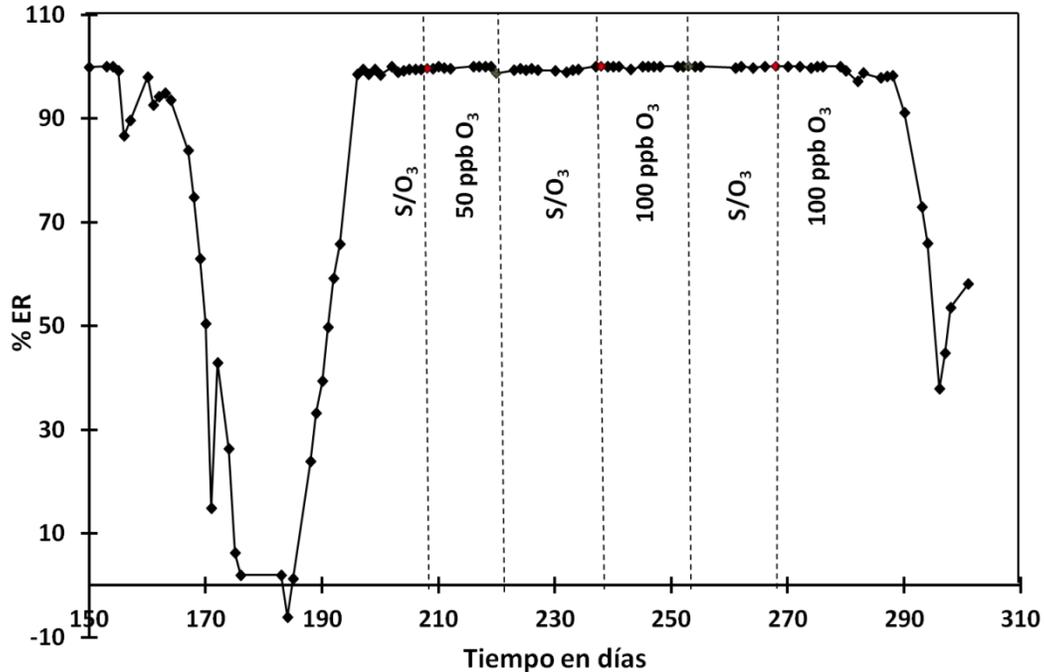


Figura 6.16. Eficiencia de remoción durante los pulsos de ozono. ER: eficiencia de remoción. S/O₃, sin ozono.

La eficiencia de remoción fue otra variable que se midió en esta fase de aplicación de ozono, en la Fig. 6.16 se observa que esta se mantuvo en valores de 100 %, durante la adición de los pulsos de ozono incluyendo periodos en los que los pulsos fueron suspendidos.

Inclusive a altas cargas de formaldehído, se observó el mismo comportamiento con la ER que con la capacidad de eliminación, ya que esta también se mantuvo en estado estable y en valores por arriba del 97 %. En el día 288 se presentó una suspensión del flujo de ozono por fallas en los equipos de suministro del mismo al sistema, dicha suspensión se prolongó hasta el día 290, lo que provocó una disminución en la capacidad de eliminación y eficiencia de remoción como se muestra en las figuras 6.13 y 6.16.

6.4.1 Efecto del ozono en el pH.

El pH fue un parámetro que mostró variación durante y después de los pulsos de ozono. En el primer pulso hubo una disminución durante los primeros tres días en comparación con días anteriores, restableciéndose después del cuarto día de iniciado el pulso de ozono. Una disminución nuevamente de pH se volvió a tener

en los últimos días de aplicación de ozono la cual se hizo más pronunciada al suspender el ozono, llegando a valores de pH menores a 7. Por lo que en esta fase del experimento se adicionaron aproximadamente 20 mL de buffer de fosfatos para restaurar el pH, el cual fue adicionado por 4 días seguidos. Después de esto, el pH en el biofiltro se mantuvo en un valor superior a ocho. Cabe mencionar que a pesar de esta disminución de pH en estos periodos, no se observó afectación en el desempeño del biofiltro. Valores mayores a 8 en el pH se mantuvieron durante la segunda aplicación de ozono y durante la suspensión del mismo en los siguientes días del experimento (ver Fig. 6.17).

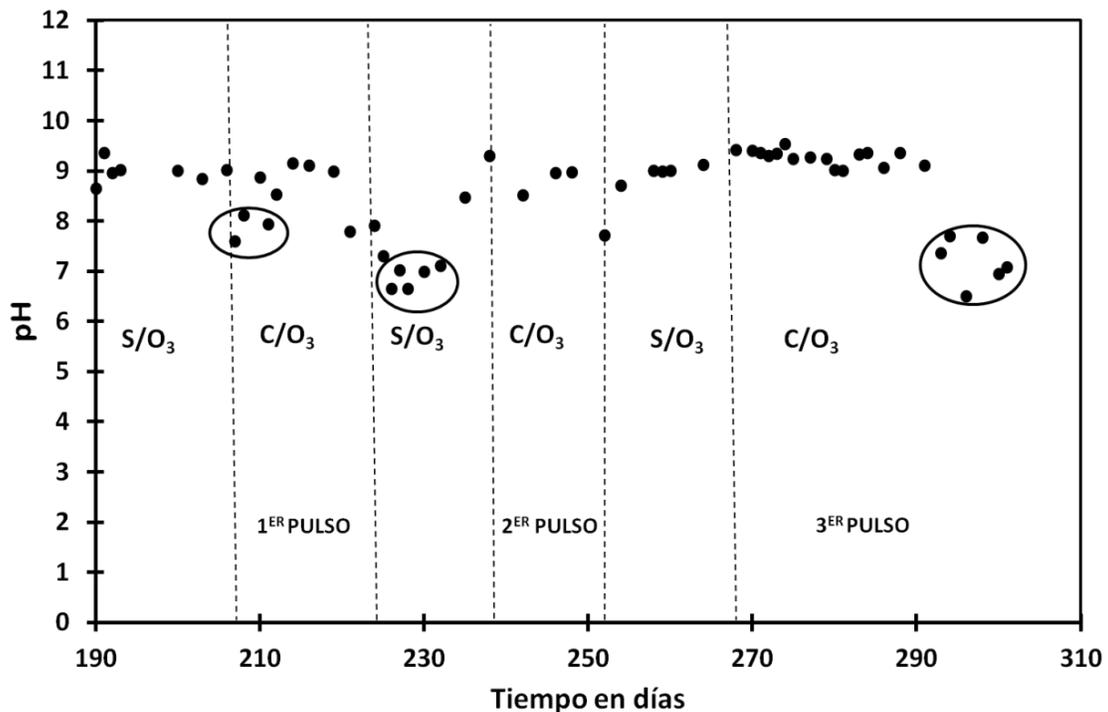


Figura 6.17. Perfil de pH durante y después de los pulsos de ozono.

En los días 293 al 301 (ver Fig. 6.17), se observó nuevamente una disminución del pH en los lixiviados del biofiltro. Debió a la suspensión del flujo de ozono al sistema ya mencionada, la cual se vio también reflejada en la disminución de los valores de pH medidos en los lixiviados del biofiltro. Estos resultados demuestran que en este periodo de operación, la adición de ozono fue el principal factor que ayudó al biofiltro a mantener el pH en valores alcalinos y altas eficiencias de

remoción a altas cargas. Estos resultados no se tuvieron en condiciones sin ozono (pH de 3.6 y 4.6).

Durante los últimos 10 días cuando el sistema disminuyó su eficiencia, no fue necesaria la adición de solución buffer, ya que a pesar de esta disminución de pH, los valores registrados (pH: 6.5- 7.7) no llegaron nunca a los valores registrados en la primera etapa bajo las mismas condiciones de carga (Ver Fig. 6.3). En este sentido, el pH pudo ser mantenido debido a la reacción del ozono con formaldehído y ácido fórmico, lo que evitó la acidificación del biofiltro, manteniendo así, las condiciones de pH adecuadas para mantener la actividad microbiana. Sin embargo, esto se tendría que comprobar llevando a cabo los controles abióticos con FD y Ac. Fórmico en presencia de ozono, de esta manera se podrían determinar al cabo del tiempo los subproductos de estos compuestos con ozono por GC/SPME/MS. En lo que respecta a la presencia de subproductos presentes en lixiviados durante la adición de ozono, estos no fueron detectados mediante GC/SPME/MS, como se observó en la Fig. 6.4, F, el cromatograma obtenido no mostró ningún pico que indicara la presencia de algún compuesto, esto pudo deberse a que el ozono oxidó dichos compuestos antes de que se solubilizaran y pudieran ser detectados en la fase líquida.

6.4.2 Análisis de la composición de la biomasa.

Para investigar si el ozono realmente estaba ejerciendo un efecto en la eliminación de biomasa en el biofiltro, como anteriormente fue reportado por Wang et al., (2009). Se tomaron muestras del soporte con biomasa en diferentes días de operación. Al tiempo que se midió la cantidad de biomasa en el biofiltro, también se midieron proteínas, carbohidratos y se extrajeron los EPS de la biopelícula.

El análisis de la Fig. 6.18 muestra como la biomasa fue menor en los primeros 5 meses de operación, esto pudo haberse debido a la acidificación del biofiltro en este periodo. La acidificación provocó periodos de readaptación de los microorganismos a las condiciones de estrés existentes. Cheung, (2008) reportó que a un pH menor de 5, los microorganismos disminuyen su actividad, o incluso se inactivan por completo dependiendo de las condiciones de acidez presentes en el sistema.

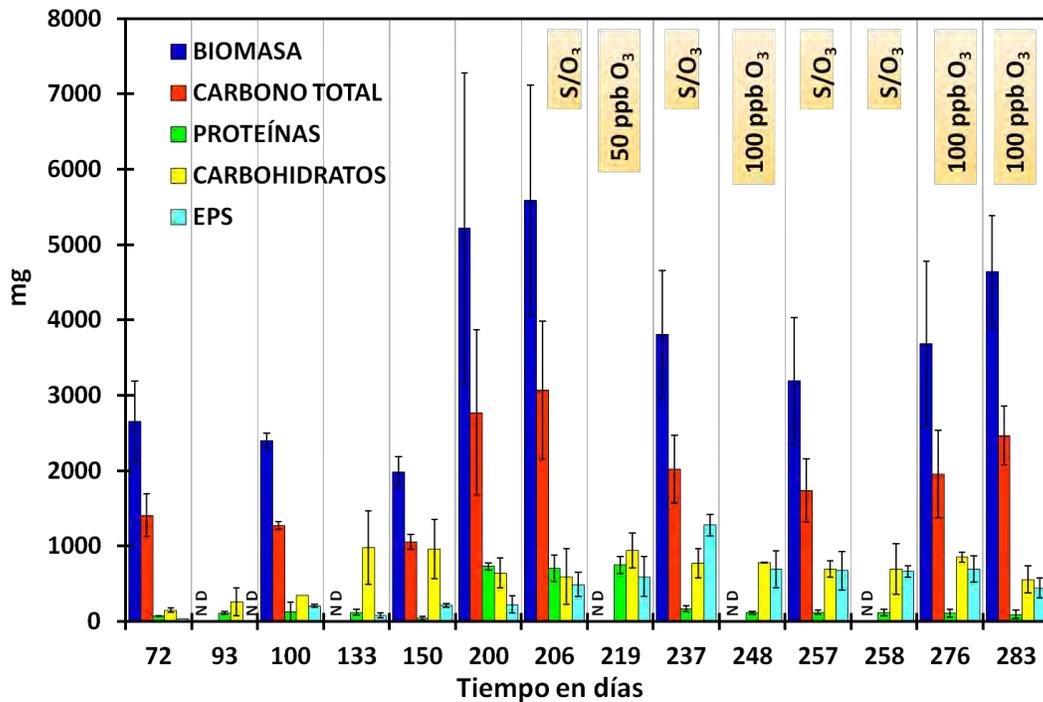


Figura 6.18. Determinación de los principales componentes de la biopelícula.

Esta inactivación en nuestro sistema provocó que el contaminante no se consumiera en los periodos de acidificación lo cual originó poco crecimiento celular en el biofiltro. Al día 200 hubo un marcado incremento en la biomasa debido tanto al consumo del formaldehído, como a la estabilidad del biofiltro en este periodo, lo cual indicó que las condiciones fueron las adecuadas para el crecimiento celular.

Por otro lado cuando se inició con los pulsos de ozono, se observó una disminución en la biomasa, efecto que se observó después de la aplicación de ozono al biofiltro. Sin embargo como ya se discutió, la capacidad de eliminación del biofiltro no se vio afectada. Lo que indica que la presencia de ozono si tuvo efecto sobre la biopelícula, pero no sobre la actividad microbiana. Aunque no se determinó la biomasa en el periodo en que se suspendió el ozono (día 219) debido a la poca cantidad de muestra tomada, este efecto de disminución se encontró en el segundo pulso, donde la concentración de ozono aplicada al biofiltro fue de 100 ppb. A partir del día 237 que es cuando se tiene la determinación de biomasa se observa que esta disminuyó, comparado con la cantidad medida cuando no se

había aplicado ozono (ver día 200 y 206 de la Fig. 6.18) continuando así hasta el día 276. Con el fin de conocer que componente de la biopelícula era el que estaba siendo principalmente afectado por el ozono se midieron proteínas, carbohidratos y EPS. En este sentido se encontró que las proteínas fueron las que mayormente se vieron afectadas por la adición de ozono, ya que empezaron a disminuir a partir del día 237 de operación que es cuando la concentración de ozono fue aumentada a 100 ppb, mientras que los carbohidratos y los EPS se vieron poco afectados ante la presencia de ozono.

Por otro lado, el incremento en la cantidad de biomasa después del día 276 se atribuye a que se aumentó la carga de formaldehído aplicada al biofiltro, de $53.9 \pm 0.6 \text{ g/m}^3\cdot\text{h}$ a $73.8 \pm 2.5 \text{ g/m}^3\cdot\text{h}$. Aunque las condiciones de carga fueron las mismas que al final de la etapa 1 (ver Fig. 6.3), la presencia de ozono permitió que el biofiltro mantuviera las condiciones de pH adecuadas para que el crecimiento microbiano pudiera llevarse a cabo. La actividad del biofiltro pudo mantenerse por cerca de 30 días. Tiempo que fue mucho mayor comparado con la etapa 1 del biofiltro, en donde con una carga igual, el sistema solo pudo mantenerse por menos de una semana.

6.4.3 Análisis de la composición de los EPS.

Como ya se mencionó, los EPS conforman en su mayor parte la estructura de la biopelícula microbiana. Por lo anterior y para conocer el efecto que el ozono tiene sobre dichas sustancias en la biopelícula del biofiltro, se midieron sus principales componentes (carbohidratos, proteínas y ácido glucurónico). Resultado de la disminución de proteínas en la biomasa, encontrada en las mediciones anteriores, se esperaba que la disminución de dichas proteínas fuera debida a la eliminación de las que componían los EPS, principalmente.

Los resultados de estos experimentos arrojaron que, al igual que la biomasa, los EPS, también se presentaron en menor cantidad durante los primeros 200 días de operación. Sin embargo, estas comenzaron a incrementar a partir del día 206.

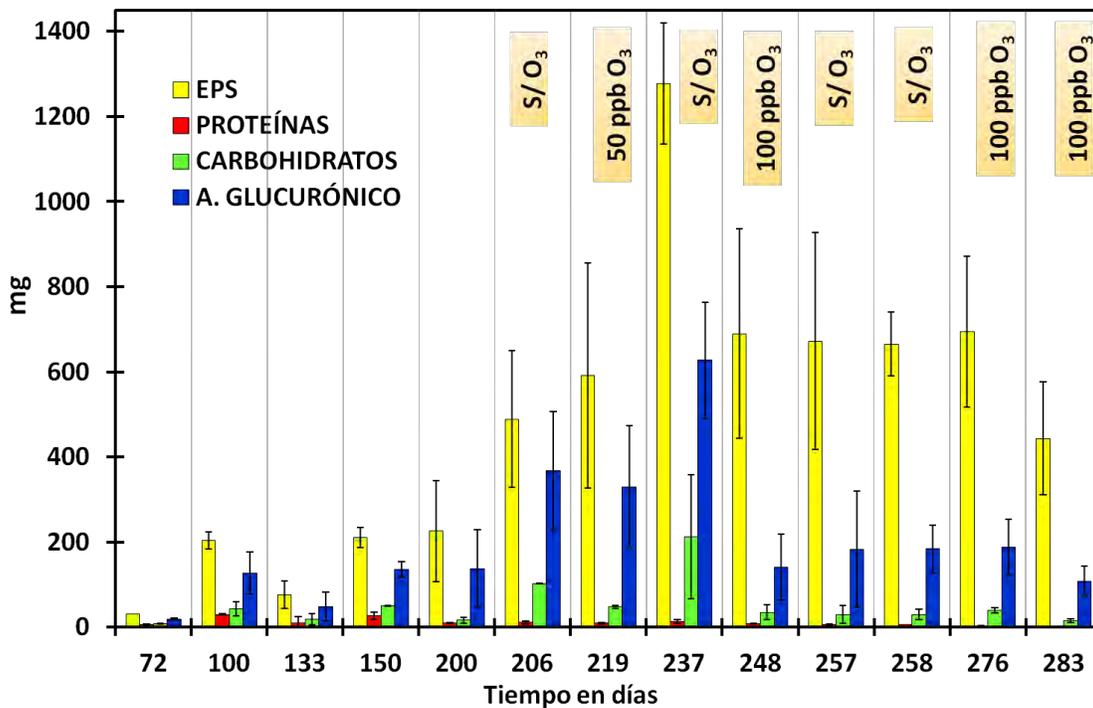


Figura 6.19. Análisis de los principales componentes de los EPS.

Durante la aplicación del primer pulso de ozono no se observó un marcado efecto sobre el contenido de dichas sustancias. Sin embargo, después de que el ozono fue suspendido estas sustancias se incrementaron de manera significativa (día 237). Este incremento pudo deberse a que los microorganismos empezaron a secretar más EPS como mecanismo de defensa, después de que el ozono fue aplicado. La disminución de los EPS en los periodos siguientes y también el hecho de que se mantuvieron casi constantes en cantidad, no significa que estos no hayan sido excretados por los microorganismos. Esta disminución más bien se debió a que el ozono las estaba eliminando del biofiltro. Efecto que puede relacionarse también con el incremento de la concentración de ozono durante el segundo pulso. Dicha biomasa como EPS pudo ser eliminada a través de los lixiviados del biofiltro. Para corroborar lo anterior, se midió la biomasa en los lixiviados del biofiltro en diferentes periodos de operación. Los datos obtenidos se presentan a continuación en la Fig. 6.20.

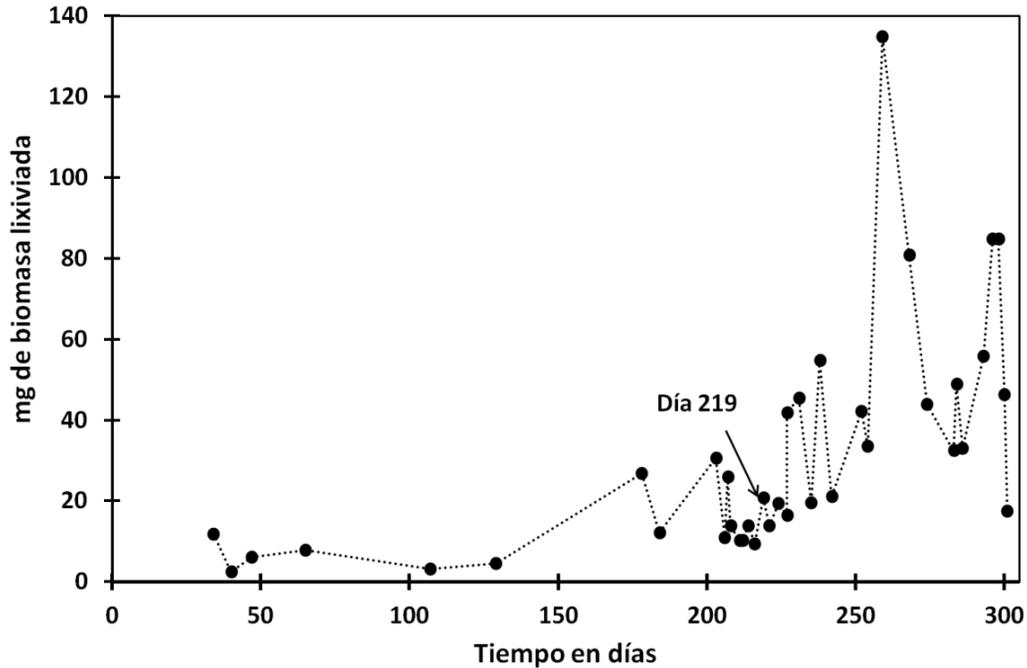


Figura 6:20. Mediciones de la biomasa presente en los lixiviados del biofiltro.

La biomasa medida en las muestras durante los primeros 200 días de operación indicó que esta fue menor, comparada con la biomasa medida a partir del 219. Estos resultados concuerdan con la disminución de la biomasa medida en el biofiltro, ya que cuando esta empieza a disminuir, la cantidad encontrada en los lixiviados comienza a incrementar. Este comportamiento confirma que el ozono si tuvo un efecto sobre la eliminación de biomasa en el lecho filtrante. Sobre todo en los periodos en donde este fue aplicado, lo cual también se confirma con la disminución en la caída de presión durante estos periodos (ver Fig. 6.8). Dicha biomasa lixiviada puede ser atribuida a la disminución de los EPS en la biopelícula, corroborando que la concentración de ozono aplicada fue suficiente para oxidarlas sin llegar a afectar la actividad microbiana.

En lo que se refiere al análisis de la composición de los EPS, se encontró, como se esperaba después del análisis de la biomasa, que efectivamente fueron las proteínas de los EPS las que se vieron afectadas por el ozono. Como se puede ver en la Fig. 6.19, estas prácticamente desaparecieron de los EPS después de que el ozono comenzó a aplicarse, este comportamiento fue similar en casi todas

las mediciones, a excepción del día 237, donde como ya se mencionó, también hubo un aumento en los EPS. El ozono es un fuerte oxidante y aunque las concentraciones aplicadas fueron en el orden de ppb, estas fueron suficientes para ejercer un efecto sobre los componentes de los EPS, en especial en las proteínas. Los resultados de la disminución de la concentración de proteínas por exposición de ozono concuerdan con un estudio realizado por Feng et al., (2008), en donde se hizo un análisis del efecto que tenía el ozono en concentraciones de 0 a 120 ppb en proteínas de las hojas de plantas de maíz. Esta exposición al ozono fue durante 4 días, encontrando que para concentraciones de 80 ppb y 120 ppb algunas proteínas disminuían en cantidad o incluso llegaron a desaparecer. Aunque este estudio fue realizado en plantas, muchos tipos de proteínas son similares en los seres vivos, lo que podría explicar el hecho de que las proteínas también hayan disminuido de manera significativa en la biopelícula del biofiltro. Los carbohidratos también se vieron afectados por el ozono, sin embargo, aunque disminuyeron a partir de la suspensión del primer pulso de ozono, estos se mantuvieron prácticamente constantes en los EPS durante los siguientes días de operación (Fig. 6.19 y 6.20)

Por otro lado se encontró que el componente más abundante en la composición de los EPS fue el ácido glucurónico, seguido por los carbohidratos, y en una menor cantidad las proteínas. A pesar de este comportamiento, la relación proteína carbohidratos esta dentro del intervalos de lo reportado en la literatura para algunas etapas. Esta relación se encontró en un intervalo de 0.79 a 0.06, datos que se muestran en la Tabla 6.6. Estos valores son similares a los reportados por Liu et al., (2002) para EPS de gránulos aerobios, acidogénicos y metanogénicos, valores que van de 1.34, 0.23 y 2.2 respectivamente. Comte et al., (2006) reportó una relación de 2.01 para EPS extraídas de gránulos formados a partir de lodos activados. Ambos autores utilizaron el mismo método de extracción (formaldehído-NaOH) de EPS.

Tabla 6.6. Porcentaje del contenido de los EPS.

Días de operación	72	100	133	150	200	206	219	237	248	257	258	276	283
% Teórico	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ácido glucurónico	57.9	62.5	62.7	64.4	61.3	75.4	55.7	49.1	20.5	27.3	27.6	27.1	24.5
Carbohidratos	26.3	21.4	24.6	23.5	7.3	20.9	8.1	16.6	5.1	4.4	4.4	5.7	3.5
Proteínas	20.8	14.8	13.2	13.0	4.4	2.3	1.6	1.1	1.2	0.9	0.9	0.4	0.8
Relación (P/C)	0.79	0.69	0.54	0.55	0.60	0.11	0.19	0.06	0.24	0.20	0.20	0.07	0.24
% Obtenido	105.0	98.7	100.4	100.8	72.9	98.6	65.4	66.8	26.8	32.6	32.9	33.2	28.8

Las mediciones teóricas y experimentales presentadas en la Tabla 6.6, tienen una variación considerable, la sobreestimación de los días 72 al 150 pueden ser debidas a lisis celular por lo que puede ser que parte de las sustancias sean componentes celulares y no únicamente de los EPS. Por otro lado la disminución del porcentaje obtenido de cada sustancia en relación a los EPS extraídas es bastante menor en el periodo a partir de la adición de ozono. Este bajo porcentaje obtenido puede ser debido a que con ozono pudo provocar la secreción de otros componentes que no se midieron en este trabajo como los son lípidos, ácidos húmicos, ácidos nucleicos (D'Abzac et al., 2010) los cuales son otros componentes de las biopelículas microbianas. Aún se desconoce que otros componentes afecta de manera significativa el ozono, además de las proteínas, por lo que no se puede afirmar que exista otro compuesto que este siendo secretado por las células y no haya sido medido, o que el ozono haya interferido con los métodos utilizados para la medición de los componentes señalados. Debido a lo anterior, se requieren de análisis minuciosos de la composición de los EPS para poder elucidar un mecanismo de reacción entre el ozono y los componentes de las biopelículas en biofiltros para tratar corrientes de aire contaminadas.

En lo que se refiere a la alta presencia de ácido glucurónico en la biopelícula, este fenómeno ha sido poco reportado en la literatura. Comte et al., (2006) reportó resultados similares a los obtenidos en este trabajo en donde el ácido glucurónico fue mayor que los carbohidratos y proteínas en EPS de lodos activados, extraídas con el mismo método utilizado en este trabajo. Sin embargo trabajos reportan (Liu et al., 2002) que este componente es menos abundante en la composición de las biopelículas microbianas, que las proteínas y carbohidratos, utilizando el mismo método de extracción para EPS de lodos activados, lodos acidogénicos y lodos metanogénicos. Otro estudio realizado por Yuan et al., (2010), en el cual se extrajeron los EPS excretadas por *Bacillus megaterium* TF10, indicó que el ácido glucurónico estuvo presente pero solo en cantidades traza. El análisis fue realizado mediante FTIR (Fourier Transform infrared spectroscopy: por sus siglas en inglés) y mediante cromatografía de permeación en gel (GPC: por sus siglas en inglés). Los resultados obtenidos de la composición de los EPS de la biopelícula formada en el biofiltro se compararon con EPS de lodos activados y *Bacillus megaterium* debido a que no hay algún reporte de la composición de biopelículas formadas en biofiltros, cuyas características puede ser muy diferentes y por lo tanto esta comparación podría ser poco adecuada. A pesar de lo reportado sobre el ácido glucurónico, en este trabajo, este compuesto también mostró un efecto con la presencia de ozono. Ya que al igual que los carbohidratos, también disminuyó a partir del segundo pulso de ozono manteniéndose casi constante hasta el final de operación del biofiltro. Por lo que puede decirse que parte de estos compuestos fueron eliminados de la biopelícula cuando la concentración de ozono se incrementó a 100 ppb.

Con lo que respecta a la cuantificación de ozono, para conocer si el sistema de biofiltración es una fuente de liberación de este compuesto, se realizaron detecciones mediante el método descrito en el apartado 5.2.13, este método permitió la detección de ozono a la salida del biofiltro únicamente cuando se tuvo una concentración de 100 ppm. Sin embargo, estas mediciones solo pudieron ser cualitativas. Lo anterior debido a que la sensibilidad del método no es la adecuada para concentraciones como las que se manejaron en este trabajo.

6.4.4 Análisis de la morfología de la población microbiana mediante tinción Gram y microscopía SEM.

6.4.4.1 Tinción Gram.

Cuando se alimentó únicamente formaldehído al biofiltro, se observaron colonias de bacilos gram positivos y gram negativos, esto mismo se observó en cultivo en placas (ver Fig. 6.21B). Sin embargo, cuando ya existió presencia de ozono en el biofiltro, la morfología de la población cambió y se encontraron principalmente colonias agrupadas de cocos. Estas colonias corresponden principalmente a bacterias Gram positivas.



Figura 6.21. Fotografías de las tinciones Gram. A) día 72 de operación, B) cultivo en placas del día 72 de operación, C) día 272 de operación.

Los resultados en el cambio de la morfología en la población son los esperados, ya que debido a las propiedades de la membrana en bacterias Gram positivas, estas son más tolerantes al ozono, lo que justifica la prevalencia de este tipo de bacterias cuando se aplicó ozono (Wang et al., 2009).

6.4.4.2 Microscopía SEM.

Para conocer la morfología de la población microbiana se realizaron una serie de tomas a muestras del soporte extraídas del biofiltro a diferentes tiempos de operación mediante microscopía electrónica de barrido. La Fig. 6.22 muestra cómo se va poblando el soporte de manera gradual, estas muestras fueron tomadas al

día 72, periodo en el que se alcanzó una máxima capacidad de eliminación de $12.9 \text{ g/m}^3\text{h}$ con una eficiencia de remoción del $72.6 \pm 6.2 \%$.

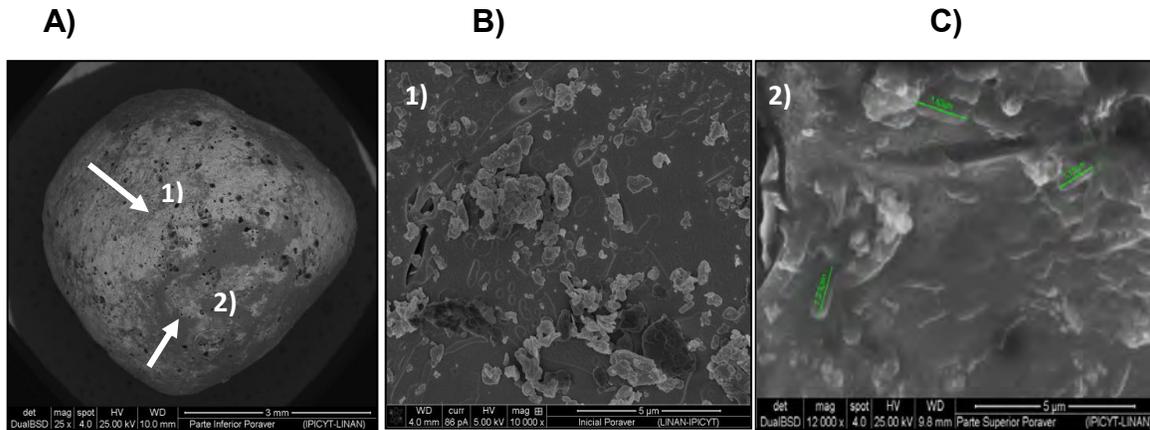


Figura 6.22. Micrografía en el día 72 de operación del biofiltro, (soporte Poraver). A) Esfera del soporte con biopelícula, B) parte del soporte sin microorganismos, C) parte del soporte con microorganismos, señaladas en A.

Después de la acidificación del reactor se volvieron a tomar muestras en donde se observó cómo la población microbiana disminuyó, encontrando poblaciones aisladas de microorganismos en comparación con lo que se encontró en el día 100 de operación (Fig. 6.23 y 6.24 respectivamente). Volviendo a incrementar conforme se alcanzó la estabilidad en el sistema (Fig. 6.23, B y C, respectivamente).

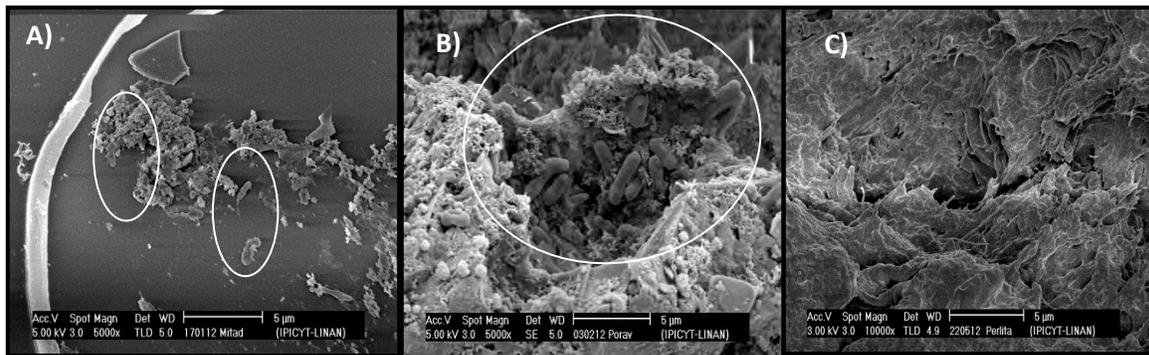


Figura 6:23. Micrografía tomada al soporte en la parte media del biofiltro. A) día 133, B) día 150, C) día 260.

6.4.4.3 Efecto del ozono en la morfología de la película microbiana.

En las Figuras 6.24 a la 6.29 se analizó el efecto que tuvo el ozono sobre la morfología de la población microbiana. En el día 100 (Fig. 6.24) se observó una baja densidad de EPS, diferente del día 260 en el soporte de la parte media del biofiltro y 272 en el soporte de la parte superior del biofiltro, en donde se observó una densidad más abundante de estas sustancias.

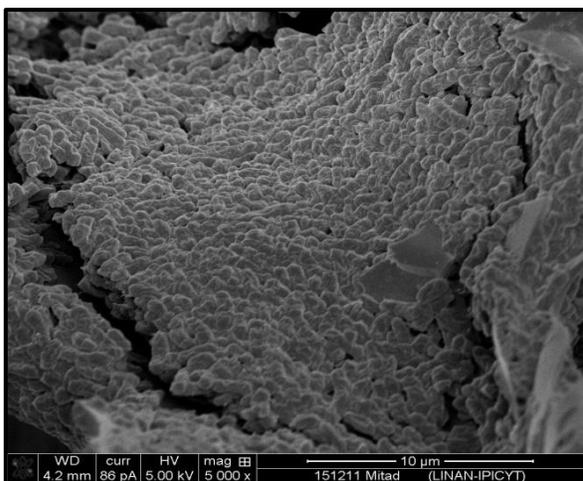


Figura 6:24. Micrografía tomada a la perlita de la parte media del biofiltro en el día 100 de operación de operación.

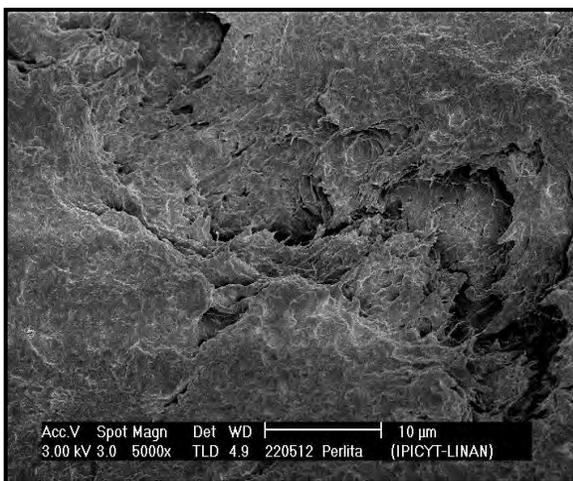


Figura 6:25. Micrografía tomada a la perlita de la parte media del biofiltro en el día 260 de operación.

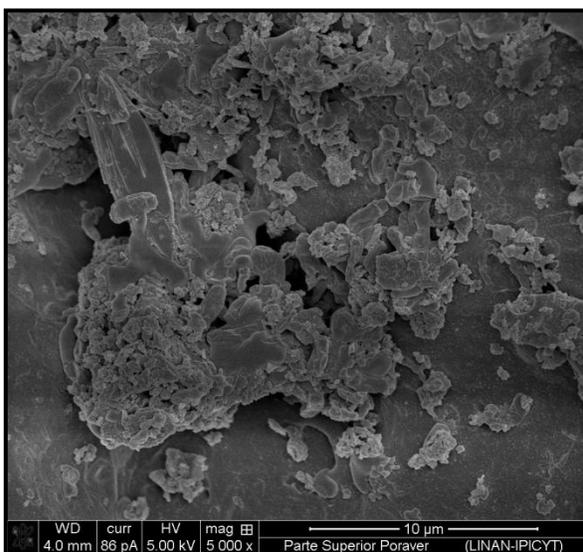


Figura 6:27. Micrografía tomada al Poraver de la parte superior del biofiltro en el día 72 de operación.

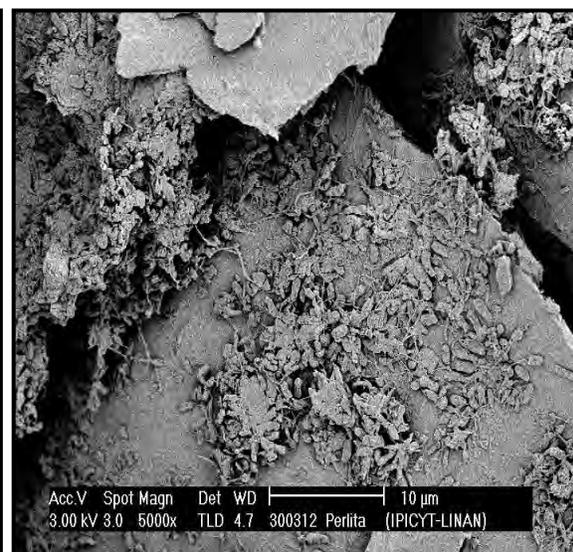


Figura 6:26. Micrografía tomada a la perlita de la parte superior del biofiltro en el día 206 de operación.

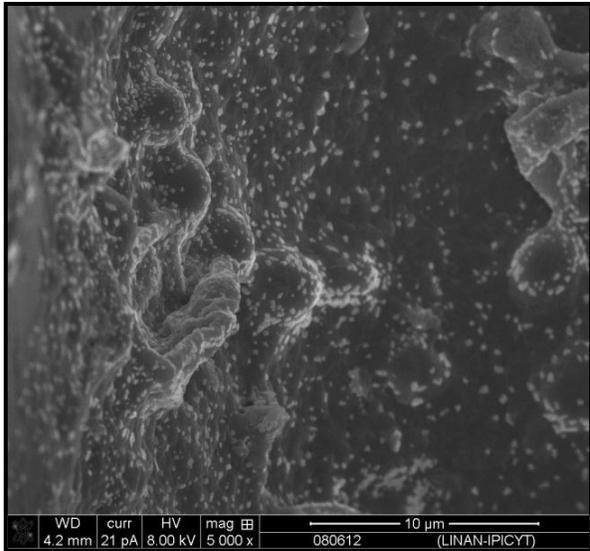


Figura 6:29. Micrografía tomada a la perlita de la parte superior del biofiltro en el día 276 de operación.

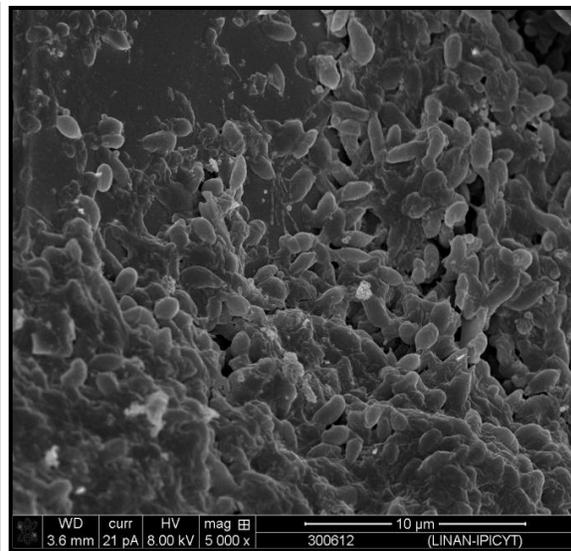


Figura 6:28. Micrografía tomada a la perlita de la parte superior del biofiltro en el día 298 de operación.

En el día 260 ya se había suspendido el segundo pulso de ozono, sin embargo la población microbiana se mantenía inmersa en la matriz polimérica. Con lo que respecta a la población de la parte superior del biofiltro, en el día 72 y 206 (Fig. 6.26 y 6.27) cuando no se había aplicado ozono se puede observar de forma definida la morfología de los microorganismos. Para el día 276 solo se podían observar formaciones microbianas (Fig. 6.28) en el soporte, sin embargo al día 298 (Fig. 6.29) los exopolisacáridos habían disminuido hasta dejar descubiertos a los microorganismos. Las micrografías tomadas en la última fase de operación del biofiltro con formaldehído concuerdan con las presentadas por Wang et al., (2009), ya que ellos también encontraron baja densidad de EPS cuando el ozono había sido aplicado durante 100 días al biofiltro. Este comportamiento de exposición de los microorganismos por el ozono se observó al final del último pulso de ozono, lo cual pudo deberse a que los pulsos de ozono en nuestro estudio fueron menores que los realizados por Wang et al., (2009), ya que únicamente la adición de ozono fue por 60 días y de manera intermitente. Sin embargo a pesar de que el tiempo de exposición fue menor a lo reportado por Wang et al., (2009) este pareció ser suficiente para ejercer un efecto en la población microbiana. Aunque estas observaciones son cualitativas, este efecto de la disminución de EPS concuerda con lo señalado en las Figuras 6.19 y 6.20.

7 CONCLUSIONES.

El soporte juega un papel fundamental para el arranque del biofiltro ya que como se observó en la etapa de arranque, el crecimiento microbiano fue escaso, lo cual se atribuyó a las características del soporte (Poraver[®]).

Para biofiltros que degradan formaldehído la mezcla soportes perlita/Poraver fue adecuada, ya que esta mezcla ayudó a que la biomasa creciera sin que se presentara taponamiento a pesar del largo periodo de operación.

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que el pH es un parámetro importante para la estabilidad del biofiltro durante la degradación de formaldehído.

La capacidad de eliminación y las eficiencias de degradación alcanzadas han sido más altas que las reportadas, además la estabilidad del biofiltro en respuesta a las variaciones de carga de entrada fue demostrada por periodos largos de operación.

Las eficiencias de remoción obtenidas en este trabajo fueron calculadas a partir de las mediciones en fase gas, sin embargo, se descarta la acumulación de formaldehído en la fase líquida debido a que esta fracción representó menos del 1 % medido como formaldehído en lixiviados.

La adición de pulsos de ozono durante la biofiltración de formaldehído fue positiva, ya que se mantuvo constante la CE y ER del sistema. La adición de pulsos de ozono tuvo además un efecto directo en el contenido de EPS. La concentración de EPS disminuyó siendo las proteínas el componente más afectado, seguido de los carbohidratos y por último el ácido glucurónico.

Se logró alimentar una alta carga de formaldehído por más tiempo cuando el ozono fue adicionado, indicando que este tiene un efecto positivo en la biodegradación de formaldehído y sobre el mantenimiento del pH en el sistema.

La adición de pulsos de ozono al sistema de biofiltración estudiado fue una estrategia adecuada para mantener la actividad de los microorganismos y evitar el taponamiento del biofiltro, gracias al efecto en la disminución de EPS, esto a pesar de que la adición de ozono fue de manera intermitente.

8 RECOMENDACIONES.

Los retos para trabajos posteriores son elucidar el mecanismo por el cual el ozono reacciona con los componentes de la biomasa.

Investigar qué efecto tienen los radicales que se forman de la descomposición del ozono en el biofiltro, sobre el pH, y sobre la población microbiana.

Conocer si el ozono por sí mismo reacciona con el contaminante mediante la realización de experimentos abióticos y por lotes.

Mantener los pulsos de ozono por un periodo mayor a los que se mantuvo en este trabajo para ver un efecto a largo plazo.

Estudiar el efecto de concentraciones más altas de ozono sobre la biodegradación de formaldehído a diferentes cargas, así como el efecto que este tenga en la biopelícula.

Realizar estudios de identificación de microorganismos durante y después de los pulsos de ozono, para conocer que microorganismos son responsables de la degradación de formaldehído bajo estas condiciones.

9 APORTACIONES DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN.

Existen pocos estudios sobre el efecto del ozono en el tratamiento de aire mediante biofiltración, sobre todo a nivel biológico. Por lo que se espera que este trabajo sea un punto de partida para entender las interacciones del ozono y los radicales que se forman a lo largo de su ruta de descomposición, con los componentes de la película microbiana y el o los compuestos orgánicos volátiles en un biofiltro. Ya que de esta manera el ozono podría ser implementado como un método para la eliminación del exceso de biomasa en el lecho filtrante incrementando el desempeño del mismo.

Además, esta tesis también es un punto de partida para realizar el mismo tipo de estrategias de eliminación de biomasa para otro tipo de contaminantes de más fácil degradación como los alcoholes, en los cuales los problemas de taponamiento de biofiltro son importantes. Se espera también, que la adición de pulsos de ozono a los biofiltros se utilice para incrementar los rangos de operación de estos sistemas o, implementar la adición de pulsos de ozono para la eliminación de biomasa a cargas moderadas de contaminantes, como se realizó en este trabajo cuando se manejaron cargas de $50 \text{ g/m}^3\cdot\text{h}$.

10 REFERENCIAS

- Abee**, T.; Kovács, A. T.; Kuipers O. P.; Van deer Veen S. Biofilm formation and dispersal in Gram-positive bacteria. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2011**, *22*, 172–179.
- Alves**, M. M.; Pereira, M. A.; Novais, M.; Polanco, F. F.; Mota, M. A new device to select microcarriers for biomass immobilization: application to an anaerobic consortium. *Water Environ. Res.* **1999**, *71*, 209–217.
- Andrade**, E. G. Activación y caracterización de materiales nanoestructurados (CNx y CST): remoción de cadmio. IPICYT, *Tesis de maestría.* **2007**, 73 pp, pág. 37.
- Awadalla**, B. A.; Mohd, Z. M. F.; Kadhum, A. A.; Abdalla, Z. Photocatalytic Oxidation Performance to Removal of Volatile Organic Compounds in Indoor Environment. *Environ. Res. Eng. And Manage.* **2011**, *58*, 27-33.
- Barn**, P. Residential Air Cleaner Use to Improve Indoor Air Quality and Health: A Review of the Evidence. : National Collaborating Centre for Environmental Health. **2010**, 1-7.
- Barro**, R.; Regueiro, J.; Llompарт, M.; Garcia, J. C. Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *J. Chromatogr.* **2009**, *1216*, 540–566.
- Berenjian**, A.; Khodiev, A. How Ozone Can Affect Volatile Organic Compounds. *Aust. J. Basic and Appl. Sci.* **2009**, *2*, 385-388.
- Boncz**, M. A. Selective oxidation of organic compounds in waste water by ozone-based oxidation process. Wageningen universiteit, PhD Thesis. **2002**, 168 p.
- Byung**, K. J.; Severin, B. F.; Neilson, L. M. Biofiltration of Solvent Vapors from Munitions Manufacturing Operations. Construction Engineering Research Laboratory. US Army Corps of Engineers. **1999**, 119 pp, Pag. 21.
- Cárdenas**, G. B.; Revah, M. S.; Hernández, J. S.; Martínez, S. A.; Gutiérrez, A. V. Tratamiento biológico de compuestos orgánicos volátiles de fuentes fijas. México, D.F.: *Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT).* **2003**, p65.

- Chen, J.;** Li, G.; He, Z.; An, T. Adsorption and degradation of model volatile organic compounds by a combined titania–montmorillonite–silica photocatalyst. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *190*, 416–423.
- Chen, W.;** Zhang, J.; Zhang, Z. Performance of air cleaners for removing multiple volatile organic compounds in indoor air. *ASHRAE Transactions.* **2005**, *111*, 1101-1114.
- Cheung, H. N. B.** Bacterial growth inhibition during composting of food waste: effects of organic acids. University of Regina, Master of thesis. **2008**, 186 pp, 13-16, 70.
- Cogna Li.** Design and operating strategies for bioreactors treating dynamically varying concentrations of gas-phase volatile organic compounds (VOCs). Louisiana State University, *Thesguibaudis (Ph. D.)*. 2004, Pag. 180.
- Comte, S.;** Guibaud, G.; Baudu, M. relations between protocols for activated sludge extracellular polymeric substances (EPS) and EPS complexation properties. Part I. Comparison of the efficiency of eight EPS extraction methods. *Enzyme Microb. Technol.* **2006**, *38*, 237-245.
- Cox, H. H. J.;** Deshusses, M. A. Biomass control in waste air biotrickling filters by protozoan predation. *Biotechnol. Bioeng.* **1999**, *62*, 216–24.
- Cox, H. H. J.;** Deshusses, M. A. Co-treatment of H₂S and toluene in a biotrickling filter. *Chem. Eng. J.* **2002**, *87*, 101–110.
- D'abzac, P.;** Bordas F.; Hullebush, E. V.; Lens, P. N. L. extraction of extracellular polymeric substances (EPS) from anaerobic granular sludges: comparison of chemical and physical extraction protocols. *Appl Microbiol. Biotechnol.* **2010**, *85*, 1589-1599.
- De Beer, D. y Stoodley, P.** Microbial Biofilms. *The Prokariotes, a handbook of the biology of bacteria: Symbiotic associations, Biotechnology applied Microbiology*. Third edition. **2006**, *1*, 904-937.
- Detchanamurthy, S. y Gostomski, P.A.** Biofiltration for treating VOCs: an overview. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2012**, *11*, 231-241.

- Dupasquier, D.;** Revah, S. Auria, R. Biofiltration of Methyl tert-Butyl Ether Vapors by Cometabolism with Pentane: Modeling and Experimental Approach. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 247-253.
- EPA:** United States Environmental Protection Agency (EPA-452/F-03-022). Air Pollution Control Technology Fact Sheet EPA-CICA Fact Sheet Thermal Incinerator. **2009**. Disponible en: <http://www.epa.gov/ttnchie1/mkb/documents/ftthermal.pdf>
- EPA:** United states Environmental Protection Agency (2011, Marzo 22). <http://www.epa.gov/>. Retrieved julio 01, **2011**, de: <http://www.epa.gov/iaq/voc.html>. <http://www.epa.gov/iaq/pubs/careforyourair.html>.
- EPA:** United States Environmental Protection Agency **2012**. Disponible en: http://ofmpub.epa.gov/sor_internet/registry/termreg/searchandretrieve/termsandacronyms/search.d
- EPA:** United States Environmental Protection Agency. Care for Your Air: A Guide to Indoor Air Quality. EPA 402/F-08/008. **2008**. Disponible en www.epa.gov/iaq.
- EPA:** United States Environmental Protection Agency. Using bioreactors to control air pollution. EPA-456/R-03-003.**2003**. Disponible en: <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/fbiorect.pdf>
- EPA:** United states Environmental Protection Agency: Toxicological review of formaldehyde - inhalation assessment. EPA/635/R-10/002A. **2010**, 1, 2-2: www.epa.gov/iris
- Fazio, S. A.;** Uhlinger, D.J.; Parker, J. H.; White, D. C. Estimations of Uronic Acids as Quantitative Measures of Extracellular and Cell Wall Polysaccharide Polymers from Environmental Samples. *Appl. Environ. Microbiol.* **1982**, 43, 1151-1159.
- Feng, W. Y.;** Komatsu, S.; Furukawa, T.; Koshiha, T.; Kohno, Y. Proteome analysis of proteins responsive to ambient and elevated ozone in rice seedlings. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2008**, 125, 255–265

- Fleming**, H. C. Why Microorganisms Live in Biofilms and the Problem of Biofouling. In *Marine and Industrial Biofouling*. Edited by Fleming, H.-C., R. Venkatesan, and K.E. Cooksey, Springer. **2009**, 3-12.
- Flemming**, H.C.; Wingender, J. Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs)--Part I: Structural and ecological aspects. *Water Sci. Technol.* **2001**, *43*, 1-8.
- Galindo**, G. J. H. Degradación de hidrocarburos con distintas solubilidades en sistemas bifásicos. *Tesis de maestría*. **2008**, 133 pp, Pag. 22.
- Gallastegui**, G.; Ávalos, R. A.; Elías A.; Jones, J. P. Performance and macrokinetic analysis of biofiltration of toluene and p-xylene mixtures in a conventional biofilter packed with inert material. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 7657—7665
- Gobbée**, T. M. C. Eliminación de vapores de gasolina por biofiltración. Universidad Autónoma Metropolitana, *Tesis de maestría*. **2000**, 90 pp.
- Godwin**, A. A. Volatile Organic Compounds in Indoor Environments. *The Handbook of Environmental Chemistry*. Part F (2004), 4, 1–35.
- Goyer**, N.; Bégin, D.; Beaudry, C.; Bouchard, M.; Carrier, G.; Lavoué, J.; Noisel, N.; Gérin, M. Prevention guide formaldehyde in the workplace. **2006**, 51 pp. Disponible en: www.irsst.qc.ca
- Guardino**, S. X., Stellman, M. J.; McCann, M. Calidad del aire interior: OIT. Madrid: Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*. **1998**, 44.2-44.28.
- Guieysse**, B.; Hort, C.; Platel, V.; Muñoz, R.; Ondarts, M.; Revah, S. Biological treatment of indoor air for VOC removal: Potential and challenges. *Biotechnol. Adv.* **2008**, *26*, 398-410.
- Hinojosa**, R. M.; Rodríguez G. V.; Arriaga, S. Enhancing ethylbenzene vapors degradation in a hybrid system based on photocatalytic oxidation UV/TiO₂-In and a biofiltration process. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *209-210*, 365– 371.
- IOM**: Institute of Medicine of the National Academies. Committee on the Effect of Climate Change on Indoor Air Quality and Public Health. Air Quality. *the Indoor Environment, and Health*. **2011**, 79-132.

- Iuga**, C.; Esquivel, O. R.; Vivier, B. A. Mechanism and Kinetics of the OH• Radical Reaction with Formaldehyde Bound to an Si(OH)₄ Monomer. *J. Mex. Chem. Soc.* **2008**, *51*, 36-46.
- Jiao**, Y.; Cody, George, D. G.; Harding, K. A. Wilmes, P.; Scherenk, M.; Korin, E.; Wheeler E. K.; Banfield, F. J.; Thelen, P. M. Characterization of Extracellular Polymeric Substances from Acidophilic Microbial Biofilms. *Appl. Environ. Microbiol.* **2010**, 2916–2922.
- Kapellos**, G. E.; Alexous, T.S.; Payatakes, A. C. Theoretical modeling of fluid flow in cellular biological media: An overview. *Math. Biosci.* **2010**, *225*, 83–93.
- Kennes**, C.; Veiga, M. C. Inert filter media for the biofiltration of waste gases-characteristics and biomass control. *Environ. Sci. Bio/Technol.* **2002**, *1*, 201-214.
- Khan**, F.; Ghoshal, A. Kr. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. *J. Loss Prev. Process Ind.* **2000**, *13*, 527–545.
- Kim**, K. J.; Kil, M. J.; Song, J. S.; Yoo, E. H. Efficiency of Volatile Formaldehyde Removal by Indoor Plants: Contribution of Aerial Plant Parts versus the Root Zone. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* **2008**, *133*, 521–526.
- Kim**, k. j.; Jeong, M. Il; Lee, D. W.; Song, J. S. Kim, H. D. Variation in Formaldehyde Removal Efficiency among Indoor Plant Species. *Hort Sci.* **2010**, *45*, 1489-1495.
- Kraakman**, N. J. R.; Rocha, R. J.; C. M. M., Loosdrecht v. Review of mass transfer aspects for biological gas treatment. *Appl Microbiol Biotechnol.* **2011**, *91*, 873-886.
- Kumar**, T. P.; Rahul; Anil, K. M.; Chandrajit, B. Biofiltration of Volatile Organic Compounds (VOCs) – An Overview. *Res J. Chem. Sci.* **2011**, *1*, 83-92.
- Li**, J.; Ye, G.; Sun, D.; An, T.; Sun, G.; Liang, S. performance of a biotrickling filter in the removal of waste gases containing low concentration of mixed VOCs from a paint and coating plant. *Biodegradation.* **2012**, *23*, 177-187.
- Liu**, H.; Fang, H. H. P. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges. *J Biotechnol.* **2002**, *95*, 249–256.

- Manahan**, S. E. Introduccion a la Química Ambiental. Editorial Reverte. México D. F. **2007**, 667pp, 402-403.
- Mendoza E. L. y Stephenson T.** A review of biological aerated filters (BAFs) for wastewater treatment. *Environ. Eng. Sci.* **1999**, *16*, 201-216.
- Mendoza**, D. A.; León, R. M. A.; Caballero, M. P. Volatile Organic Compound Emissions from Light-Duty Vehicles during Cold-Starts. *Ingeniería Investigación y Tecnología.* **2010**, *3*, 333-347.
- Miller**, F.A.; Ramos, B.; Gil, M. M.; Brandão, T.R.; Teixeira, P.; Silva, C.L. Influence of pH, type of acid and recovery media on the thermal inactivation of *Listeria innocua*. *Int J Food Microbiol.* **2009**, *133*, 121-128.
- Morgan-Sagastume**, F.; Sleep, B. E.; Allen D. G. Effects of Biomass Growth on Gas Pressure Drop in Biofilters. *J. Environ. Eng.* **2001**, *127*, 388-396.
- Mohseni, M.;** Zhao, J. L. Coupling ultraviolet photolysis and biofiltration for enhanced degradation of aromatic air pollutants. *J. Chem Technol Biotechnol.* **2006**, *81*, 146-151.
- Moussavi**, G. y Mohseni, M. Using UV pretreatment to enhance biofiltration of mixtures of aromatics VOCs. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *144*, 59-66.
- Mudd**, J. B. Biochemical reactions of ozone in plants. USDA For. Serv. Gen. Tech. Rep. 1998, 166, 3-10.
- Nicolai**, R. E.; Janni, K. A. Biofilter media ratio wood chips and compost treating swine odors. *Water sci. Technol.* **2001**, *44*, 261-267.
- NTP**: National Toxicology Program Department of Health and Human Services: Final Report on Carcinogens Background Document for Formaldehyde. Research Triangle Park. **2010**, 512 pp.
- NTP**: National Toxicology Program Department of Health and Human Services: Report on Carcinogens, Twelfth Edition. Research Triangle Park. **2011**, 499 pp. Disponible en: <http://ntp.niehs.nih.gov/go/roc12>.
- Oh, Y. S.;** **Choi, S. C.** Selection of Suitable Packing Material for Biofiltration of Toluene, *m*- and *p*-Xylene Vapors. *The J. Microbiol.* **2000**, *38*, 31-35.

- Oh, YS. y Bartha, R.** Design and Performance of a Trickle Air Biofilter for Chlorobenzene and o-Dichlorobenzene Vapors. *Appl. Environ. Microbiol.* 1994, 60, 2717-2722.
- Ondarts, M.; Hort, C.; Platel, V.; Sochard, S.** Indoor Air Purification by Compost Packed Biofilter. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* **2010**, 8, , Article A54.
- Ortiz, I.; Revah, S.; Auria, R.** Effects of packing material on the biofiltration of benzene, toluene and xylene vapours. *Environ. Technol.* **2003**, 24, 265-275.
- Pereira, M.A.; Alves, M. M.; Azeredo, J.; Mota, M. Oliveira, R.** Influence of physico-chemical properties of porous microcarriers on the adhesion of an anaerobic consortium. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* **2000**, 24, 181-186.
- Prado O. j.** Tratamiento en birreactores de efluentes gaseosos de industrias productoras de formaldehído y resinas sintéticas. *Memoria de Tesis doctoral.* **2005**, pág.: 138-141. ISBN: 978-84-692-8858-0. Disponible en: <http://hdl.handle.net/2183/1151>.
- Prado, O. J.; Veiga, M.C.; Kennes, C.** Removal of formaldehyde, methanol, dimethylether, and carbon monoxide from waste gases of synthetic resin-producing industries. *Chemosphere.* **2008**, 70, 1357-1365.
- Prado, O.J.; Veiga, M. C.; Kennes, C.** Biofiltration of waste gases containing a mixture of formaldehyde. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2004**, 65, 235-242.
- Prado, O.J.; Veiga, M.C.; Kennes, C.** Effect of key parameters on the removal of formaldehyde and methanol in gas-phase biotrickling filters. *J Hazard Mater.* **2006**, 138, 543-548.
- Rakness, K.; G.G.** Guideline for Measurement of Ozone Concentration in the Gas from an Ozone Generator. International ozone association. *Ozone Sci. Eng.* **1996**, 18, 209-229. Disponible en <http://www.ioa-ea3g.org/ozone-themes/key-publications.html>
- Ralph L. Orwell, R. L.; Wood, R. L.; Jane Tarran, J.; Torpy, F.; Burchett M. D.** Removal of benzene by indoor plant/substrate microcosm and implications for air quality. *Water, Air, and Soil Pollution.* **2004**, 157, 193-207.

- Rene**, E. R; Veiga, M. C; Kennes, C. Biodegradation of gas-phase styrene using the fungus *Sporothrix variecibatus*: Impact of pollutant load and transient operation. *Chemosphere*. **2010**, 79, 221–227.
- Revah**, S.; Ortíz, I. Sección II: El desarrollo de bioprocesos para el tratamiento de aire contaminado emitido por fuentes fijas. pp. 625-655. En Bolívar, F.G. Fundamentos y casos exitosos de la biotecnología moderna. El Colegio Nacional, México, D.F., **2004**.
- Rojas**, G. R. A. Consejo colombiano de seguridad. Formaldehído. *Guías para el manejo seguro y gestión ambiental de 25 sustancias químicas*. **2003**, 44, 237-254.
- Rusu**, A. O.; Dumitriu, D. Destruction of volatile organic compounds by catalytic oxidation. *Environ. Eng. Manage*. **2003**, 4, 273-302.
- Ryu**, H.; Kim, S.; Cho, K. Comparative Studies on Toluene Removal and Pressure Drop in Biofilters Using Different Packing Materials. *J. Environ. Biol*. **2010**, 31, 315–318
- Sakuma**, T.; Hattori T. Comparison of Different Packing Materials for the Biofiltration of Air Toxics. *Air & Waste Manage. Assoc*. **2006**, 56, 1567–1575
- Salthammer**, T.; Mentese, S.; Marutzky R. Formaldehyde in the Indoor Environment. *Chem. Rev*. **2010**, 110, 2536–2572.
- Shareefdeen**, Z. y Singh, A. *Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*. Springer Berlin Heidelberg New York. **2005**, 409 p, Pag. 18, 19.
- Sigawi**, S.; Smutok, O.; Demkiv, O.; Zakalska, O.; Gayda, G.; Nitzan, Y.; Nisnevitch, M.; Gonchar, M. immobilized formaldehyde-metabolizing enzymes from *Hansenula polymorpha* for removal and control of airborne formaldehyde. *J. Biotechnol*. **2011**, 153, 138144.
- Sutherland**, I. W. Biofilm exopolysaccharides: a strong and sticky framework. *Microbiology*. **2001**, 147, 3–9.
- Tsai**, YC.; Lee, CM.; Hwang, SC. J .; Shih, MY. Addition of *Rhodococcus fascians* AC6 to prevent inhibition of the toluene degradation from ethyl acetate in biofiltration of VOCs-contaminated air stream. *International Conference on*

- Environment Science and Engineering*, IPCBEE. IACSIT Press, Singapore. **2011**, 8, 276-280.
- van Agteren**, M.H.; Keuning, S.; Janssen, D. B. Handbook on Biodegradation and Biological Treatment of Hazardous Organic Compounds. Kluwer Academic Publisher. **1998**. Pp, 53 y 54.
- Van Groenestijn**, J.W.; van Heiningen, W.N.M.; Kraakman, N.J.R. Biofilter based on the action of fungi. *Water Sci Technol*. **2001**, 44, 227-232.
- Vera**, B. L. Photocatalytic oxidation of volatile organic compounds for indoor air applications. Thesis Master of Science. Kansas state University, Manhattan, Kansas. **2009**, p77, 3.
- Vergara-Fernández**, A.; Hernández S.; Muñoz, R.; Revah, S. Influence of the inlet load, EBRT and mineral medium addition on spore emission by *Fusarium solani* in the fungal biofiltration of hydrophobic VOCs. *J Chem Technol Biotechnol*. **2012**, 87, 778–784.
- Vu**, B.; Chen, M.; J. C. R.; P. I. E. Bacterial Extracellular Polysaccharides Involved in Biofilm Formation. *Molecules*. **2009**, 14, 2535-2554.
- Wang**, C.; Ying, J.; Hu, H. A novel integrated UV-biofilter system to treat high concentration of gaseous chlorobenzene. *Chin. Sci. Bull*. **2008**, 53, 2712-2716.
- Wang**, C.; Ying, X. J.; Ying, H.H.; Yao, Y. Effects of Ozone on a Biofilter Treating Gaseous Chlorobenzene. *Environ. Sci. Technol*. **2009**, 43, 9407–9412.
- Wang**, L. K.; Pereira, N. C.; Hung, Y. Indoor Air Pollution Control. Advanced Air and Noise Pollution Control. *Humana Press, scientific and medical publishers*. **2005**, 2, 526 pp, 237,238.
- Wang**, S.; Ang, H. M.; Tade, M. O. Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: state of the art. **2007**, 33, 694-705.
- Wang**, Z.; Pei, J.; Zhang, J. S. Modeling and simulation of an activated carbon-based botanical air filtration system for improving indoor air quality. *Build. Environ*. **2012**, 54, 109–115.
- WHO**: World Health Organization Regional Office for Europe Copenhagen: Air Quality Guidelines for Europe: Second edition. **2001**, 91:87.

- WHO:** World Health Organization: Concise International Chemical Assessment Document 40, Formaldehyde. Geneva. **2002**, 74 PP.
- Wolverton**, B. C.; McDonald, C. R.; Watkins A. E. Foliage plants for removing indoor air pollutants from energy-efficient homes. *Econ. Bot.* **1984**, 38, 224-228.
- Xu**, Z.; Hou, H. Formaldehyde removal from air by a biodegradation system. *Bull Environ Contam Toxicol.* **2010**, 85, 28-31
- Xu**, Z.; Qin, N.; Wang, J.; Tong, H. Formaldehyde biofiltration as affected by spider plant. *Bioresour Technol.* **2010**, 101, 6930-6934.
- Yang**, C.; Chen, H.; Zeng, G.; Yu, G.; Luo, S. Biomass accumulation and control strategies in gas biofiltration. *Biotechnol. Adv.* **2010**, 28, 531–540
- Yapsaki**, K.; Can, S. Z. Interaction of Ozone with Formic Acid: A System which Suppresses the Scavenging Effect of $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. *Water Qual. Res. J. Canada.* **2004**, 39, 140–148
- Zhang**, L.; Tang, X.; Rothman, N.; Vermeulen, R.; Ji, Z. Occupational exposure to formaldehyde, hematotoxicity and leukemia-specific chromosome changes in cultured myeloid progenitor cells. *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev.* **2010**, 19, 80-88
- Zhang**, T.; P. F. H. H. Quantification of extracellular polymeric substances in biofilms by confocal laser scanning microscopy. *Biotechnol. Lett.* **2001**, 23, 405-409.
- Zhang**, Y.; Liss, S. N.; Grant, A. D. Effect of Methanol on pH and Stability of Inorganic Biofilters Treating Dimethyl Sulfide. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 3752-3757.

11 ANEXOS

11.1 Anexo 1: Curvas de calibración.

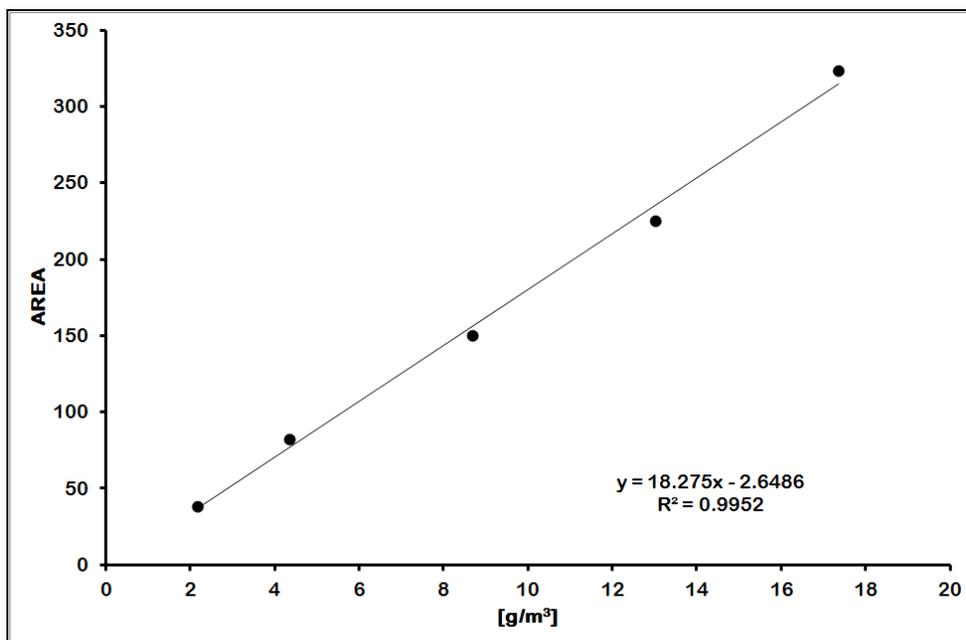


GRAFICO A 1: Curva patrón para formaldehído en fase gas.

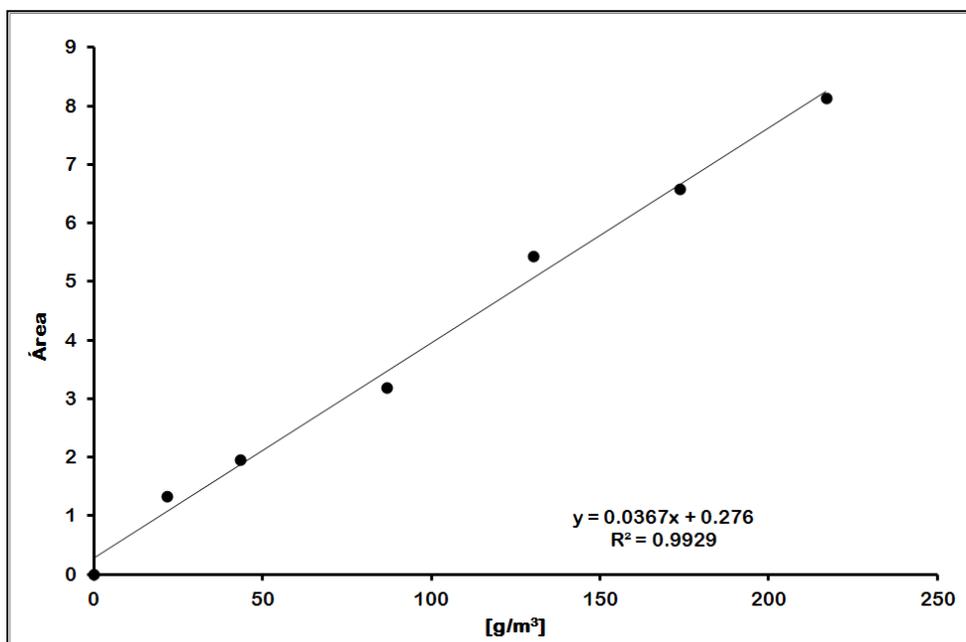


GRAFICO A 2: Curva patrón formaldehído en fase líquida.

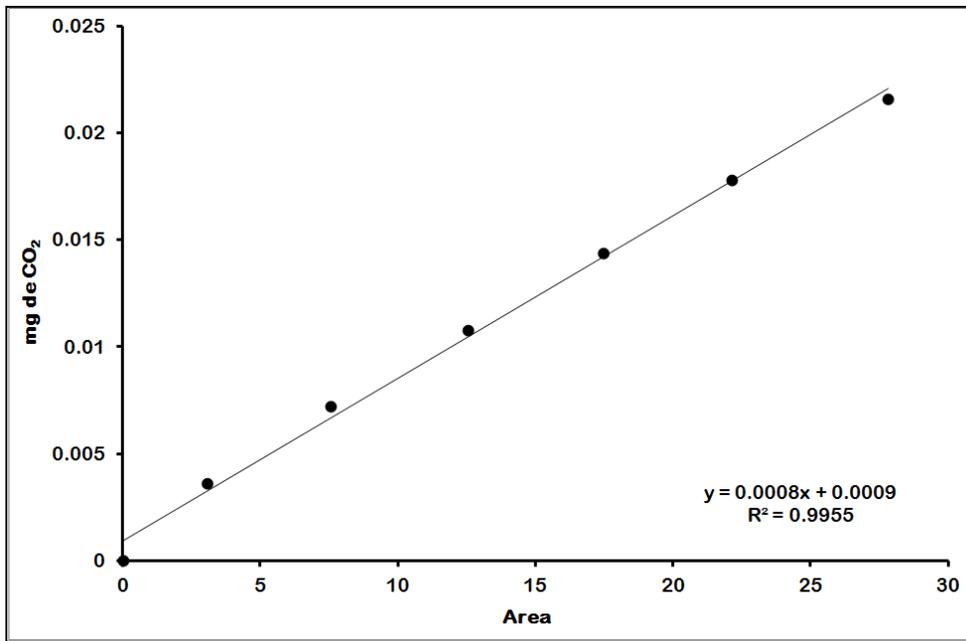


GRAFICO A 3: Curva patrón para dióxido de carbono (CO₂).

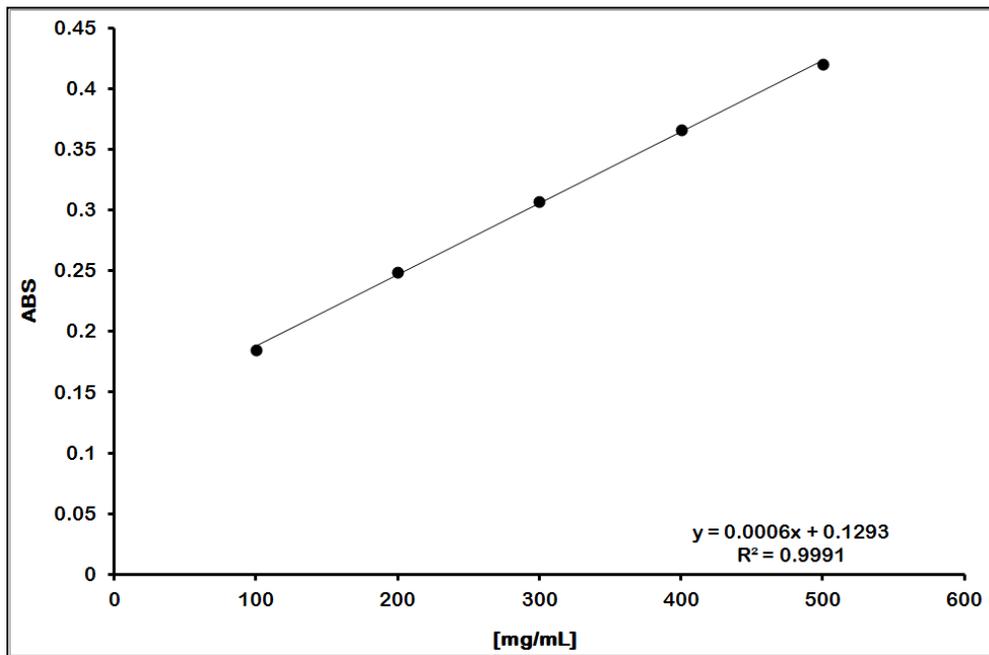


GRAFICO A 4: Curva patrón para proteínas, 100 a 500 mg/L.

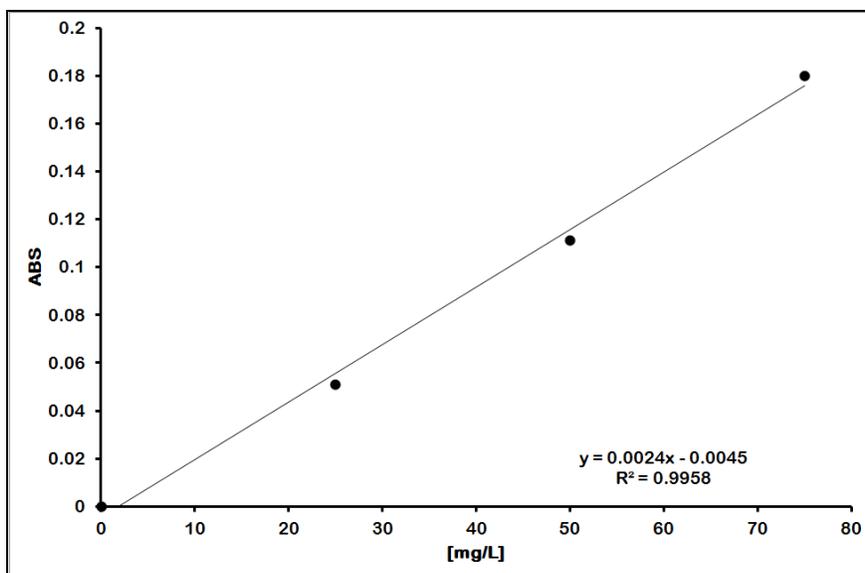


GRAFICO A 5: Curva patrón para proteínas de 0 a 75 mg/L.

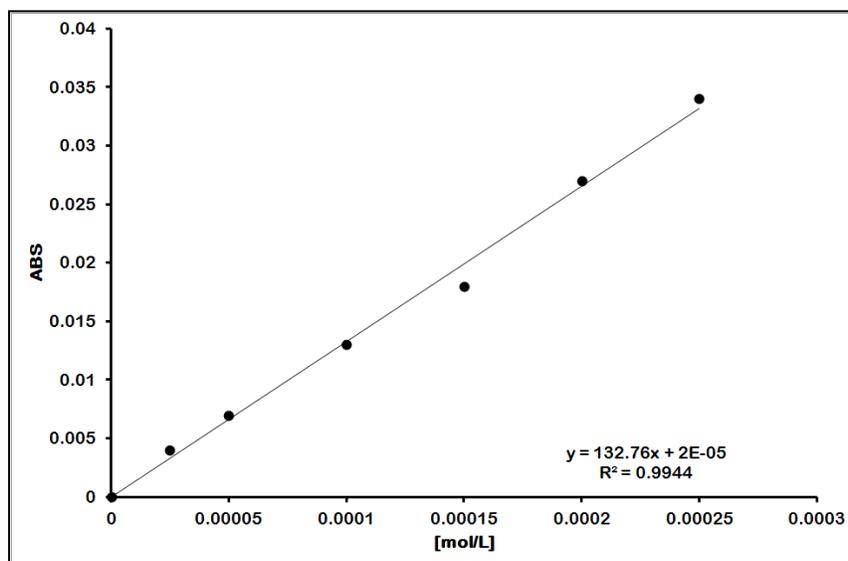


GRAFICO A 6: Curva patrón para ácido glucurónico.

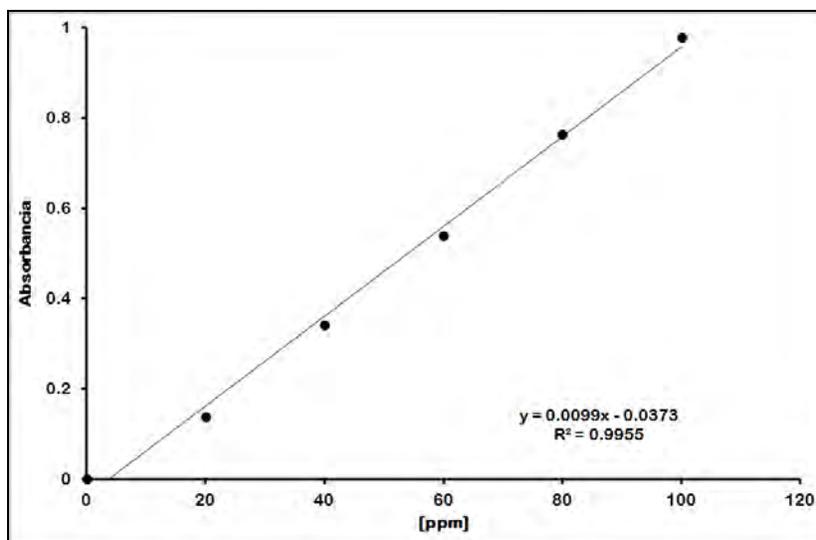


GRAFICO A 7: Curva patrón para carbohidratos.

11.2 Anexo 2. Ecuaciones.

Parámetro	Ecuación	Observaciones
Tiempo de retención del lecho vacío o EBRT = Empty Bed Retention Time (s)	$EBRT = \frac{V_f}{Q}$	Donde: V _f = volumen del lecho filtrante (m ³). Q= Velocidad de flujo del aire (m ³ /h).
Carga (g/m ³ *h) o MLR (por sus siglas en inglés):	$MLR = \frac{Q(C_{ge})}{V_f}$	Donde: C _{ge} = Concentración del gas contaminante a la entrada (g/m ³). C _{gs} = Concentración del gas contaminante a la salida del biofiltro (g/m ³).
% Eficiencia de remoción (ER).	$ER = \frac{(C_{ge} - C_{gs})}{C_{ge}} \times 100 (\%)$	-
Capacidad de eliminación (g/m ³ *h).	$CE = \frac{(C_{ge} - C_{gs}) \times Q}{V}$	Donde V= volumen del lecho filtrante (m ³).

Mediciones al soporte.

Densidad aparente del empaque (ρ).

Se pesó un volumen de 100 ml de perlita para obtener la densidad aparente de este soporte, mediante la siguiente ecuación.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Donde:

m= masa del soporte (g).

V= volumen ocupado por el soporte (L)

Las mediciones se realizaron por triplicado obteniendo una densidad aparente para la perlita de 115. 5 g/L y para el Poraver[®] de 168 g/L.

Ecuación química de la biomasa.

