

INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.

**“ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE VAPORES DE n-HEXANO
MEDIANTE EL ACOPLAMIENTO DE FOTÓLISIS Y
FOTOCATÁLISIS COMO SISTEMAS DE PRE Y POST
TRATAMIENTO A UN BIOFILTRO”.**

Tesis que presenta:

José Octavio Saucedo Lucero

Para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias Aplicadas

En la opción de:

Ciencias Ambientales

Director de Tesis:

Dra. Sonia Lorena Arriaga García

Comité Tutorial:

Dr. Raúl Muñoz Torre

Dra. María de Lourdes Berenice Celis García

Dr. Vicente Rodríguez González

San Luis Potosí, SLP, México, Marzo 2015



Constancia de aprobación de la tesis

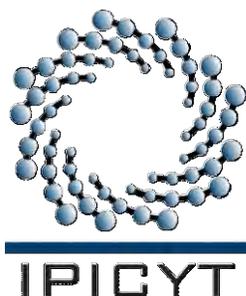
La tesis *“Estudio de la degradación de vapores de n-hexano mediante el acoplamiento de fotólisis y fotocatalisis como sistemas de pre y post tratamiento a un biofiltro”* presentada para obtener el Grado de Doctor en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales fue elaborada por **José Octavio Saucedo Lucero** y aprobada el **veinte de marzo del dos mil quince** 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 de la tesis

Dra. María de Lourdes Berenice Celis García
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Raúl Muñoz Torre
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Vicente Rodríguez González
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis de investigación fue financiada por el proyecto SEP-CONACYT-CB-2009-133930 otorgado a la Dra. Sonia Lorena Arriaga García, quién es profesora investigadora en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C (IPICYT).

Esta Tesis fue elaborada en los laboratorios de la División de Ciencias Ambientales del IPICYT.

Durante la realización de este proyecto de tesis el autor recibió una beca académica del Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) con el número 334771.

Se agradece a la Ingeniero María del Carmen Rocha Medina por facilitar el trabajo realizado en el Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA).

Se agradece a la M.C. Gladis Labrada Delgado y a la M.C. Beatriz Rivera Escoto por facilitar el trabajo realizado en el Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN).

Se agradece a los doctores Raúl Muñoz Torre y Guillermo Quijano por aceptar la realización de una estancia doctoral en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Valladolid en España.



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 028 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 20 días del mes de marzo del año 2015, se reunió a las 12:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Raúl Muñoz Torre	Presidente	UVA
Dra. María de Lourdes Berenice Celis García	Secretaria	IPICYT
Dra. Sonia Lorena Arriaga García	Sinodal	IPICYT
Dr. Vicente Rodríguez González	Sinodal	IPICYT

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

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

sustentó el C.

José Octavio Saucedo Lucero

sobre la Tesis intitulada:

Estudio de la degradación de vapores de n-hexano mediante el acoplamiento de fotólisis y fotocátalisis como sistemas de pre y post tratamiento a un biofiltro

que se desarrolló bajo la dirección de

Dra. Sonia Lorena Arriaga García

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 14:20 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 20 días del mes de marzo de 2015.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



"Las tormentas van y vienen, la sobrecarga de choque de las olas, el pez grande se come al pez pequeño, y yo sigo remando" – **Varys de Lys**

When I heard the learn'd astronomer,
When the proofs, the figures, were ranged in columns before me,
When I was shown the charts and diagrams, to add, divide, and measure them,
When I sitting heard the astronomer where he lectured with much applause in
the lecture-room,
How soon unaccountable I became tired and sick,
Till rising and gliding out I wander'd off by myself,
In the mystical moist night-air, and from time to time,
Look'd up in perfect silence at the stars.

Walt Whitman, 1819 - 1892

Dedicatorias y Agradecimientos

Dedicado a mi familia, mis padres Octavio y Magdalena; mis hermanos Daryela, Néstor, Adrián; mis cuñados Cesar y Sofía; a mis sobrinos Ayelen y Said, A todos los miembros de mi tan extensa familia por siempre apoyarme y ofrecerme su amor incondicional.

A Monserrat quien me mantiene por el buen camino sin cojear, nos encontramos cuando nos teníamos que encontrar, no antes ni después.

Un agradecimiento especial a mis asesores y profesores responsables de mi formación académica y profesional durante mi tiempo en el IPICYT: Dra. Sonia Arriaga, Dr. Raúl Muñoz, Dr. Vladimir Escobar. Dr. Guillermo Quijano, Dra. Berenice Celis, Dr. Vicente Rodríguez. Dr. René Rangel, Dra. Elisabeth Huber, Dr. Felipe Alatríste, Dr. Elías Razo, Dr. Francisco Cervantes, Dr. Felipe Cházaro.

A mis amigos, que siempre apoyaron mis locuras y me aceptaron por ser quien soy: Diego, Fernando, Hugo, Francisco, Erasmo, Edgar, José, Luis, Cristian, Ricardo, Carlos, Laura, Karen, Fátima, Areli, Daniel, Mariana, Teresa, Arizbe, Malu, Omar, Lorena, Emilia, Gil, David, Kevin, Lois, Zenon, Miriam, Esaú, Cintia, Laura,

A nuevos amigos quienes hicieron mi estadía al otro lado del mar más agradable, con quienes aprendí que el mundo es pequeño y las fronteras tan sólo una línea en el mapa: Britta, Juan Carlos, María, Theo, Franco, Marta, Rafa, Raquel, José, Raúl, Guillermo, Franco, Iiro, Pâmela, Ivonne, Silvia, Rodolfo, Lola, Nayer, Thomas, Nuria.

A mis compañeros y técnicos del IPICYT por hacer más agradable mi estancia y brindar apoyo cuando se necesitaba.

Al personal administrativo del IPICYT por realizar una labor excelente y por siempre estar para apoyar y ayudar.

A aquellos que no son mencionados, disculpen mi memoria.

Tabla de contenido

Constancia de aprobación de tesis	II
Créditos institucionales	III
Acta de examen	IV
Dedicatorias	V
Índice general	VIII
Índice figuras	XIII
Índice tablas	XV
Índice de ecuaciones	XVII
Índice de anexos	XVIII
Símbolos, abreviaturas y acrónimos	XIX
Resumen	XXI
Abstract	XXIII

Índice General

	Página	
1	Introducción	1
2	Antecedentes	3
2.1	Contaminación atmosférica	3
2.1.1	Tipos de contaminantes	4
2.1.1.1.	Compuestos orgánicos volátiles	4
2.1.1.2.	Partículas suspendidas y bioaerosoles	5
2.1.2.	Efectos de la emisión de COVs y partículas suspendidas (bioaerosoles)	5
2.1.3.	Normatividad en México respecto a COVs y bioaerosoles	7
2.1.4.	Hexano como compuesto orgánico volátil	8
2.2.	Tecnologías de tratamiento de COVs en aire	9
2.2.1.	Métodos biológicos de tratamiento de COVs	11
2.2.1.1.	Biofiltro	12
2.2.1.2.	Degradación de COVs en biofiltros	16
2.2.1.3.	Tratamiento de COVs hidrofóbicos en biofiltros: Problemática y estrategias	17
2.2.1.3.1.	Biofiltro fúngico	18
2.2.1.3.2.	Emisión de esporas en sistemas de biofiltración	21
2.2.2.	Métodos fisicoquímicos de tratamiento de COVs	22
2.2.2.1.	Procesos de oxidación avanzada fotoiniciados	23
2.2.2.1.1.	Fotólisis	25
2.2.2.1.2.	Fotocatálisis	26
2.2.2.2.	Degradación de COVs por fotólisis y fotocatalisis	30

2.2.2.3.	Desinfección foto-asistida	30
2.2.3.	Procesos híbridos POAF/Biorreactor para el tratamiento de COVs	33
3.	Hipótesis y objetivos	35
3.1.	Hipótesis	35
3.2.	Objetivos	35
3.2.1.	General	35
3.2.2.	Específicos	35
4.	Materiales y métodos	36
4.1.	Reactivos químicos	36
4.2.	Medio mineral	36
4.3.	Consortios microbianos	36
4.3.1.	Consortio bacteriano/fúngico	37
4.3.2.	Consortio fúngico	37
4.4.	Síntesis de ZnO	37
4.4.1.	Método térmico	37
4.4.2.	Método Sol-Gel	38
4.5.	Métodos de caracterización	38
4.5.1.	Análisis gravimétricos ZnO/Perlita	38
4.5.2.	Difracción de rayos X	34
4.5.3.	Fisorción con nitrógeno	40
4.5.4.	Análisis de imágenes SEM	40
4.6.	Descripción de reactores	40
4.6.1.	Fotorreactor	40
4.6.1.1.	Reactor en Lote	41
4.6.1.2.	Reactor en continuo	41

4.6.2.	Biofiltro	42
4.6.2.1.	Biofiltro convencional	42
4.6.2.2.	Biofiltro fúngico	42
4.6.3.	Parámetros operacionales	42
4.6.3.1.	Fotooxidación de hexano en lote	43
4.6.3.2.	Proceso híbrido Fotorreactor/Biofiltro (Pre-tratamiento)	43
4.6.3.3.	Proceso híbrido Biofiltro fúngico/Fotorreactor (Post-tratamiento)	45
4.6.3.3.1.	Metodología de colección y cuantificación de esporas	48
4.6.4.	Análisis de desactivación	48
4.7.	Métodos analíticos	49
4.7.1.	Cromatografía de gases	49
4.7.1.1.	FID	49
4.7.1.2.	TCD	49
4.7.1.3.	Cromatografía Gases-masas	50
4.7.2.	Análisis de carbono orgánico, carbono inorgánico y nitrógeno total	50
4.7.3.	Análisis de sólidos volátiles orgánicos	50
4.7.4.	Análisis infrarrojo de transformadas de Fourier (FT-IR)	51
4.7.5.	Identificación de subproductos de desactivación (CG-MS)	51
5	Resultados y discusiones	52
5.1.	Síntesis y caracterización de ZnO	52
5.1.1.	Análisis gravimétricos	52
5.1.2.	Difracción de rayos X	53
5.1.3.	Fisisorción con nitrógeno	55
5.1.4.	Análisis de imágenes SEM	56
5.2.	Fotooxidación de hexano en lote	58

5.2.1.	Desempeño del fotorreactor	58
5.2.2.	Obtención de velocidades de degradación	59
5.2.3.	Identificación de subproductos	62
5.2.4	Selección de catalizador y soporte	64
5.2.5.	Degradación de hexano en lote: Conclusiones	64
5.3.	Proceso híbrido Fotorreactor/Biofiltro: Pre-tratamiento POAF	66
5.3.1.	Desempeño de sistema híbrido Fotorreactor/Biofiltro (Fase 1)	66
5.3.2.	Desempeño de sistema híbrido Fotorreactor/Biofiltro (Fase 2)	71
5.3.3.	Balance de carbono en fotorreactor	74
5.3.4.	Pre-tratamiento POAF: Conclusiones	76
5.4.	Proceso híbrido Biofiltro fúngico/Fotorreactor: Post-tratamiento POAF	77
5.4.1.	Influencia del riego en el desempeño del biofiltro	77
5.4.2.	Desempeño de sistema híbrido Biofiltro fúngico/Fotorreactor	82
5.4.3.	Monitoreo y control de emisión de esporas	84
5.4.4.	Balance de carbono	87
5.4.5.	Post-tratamiento POAF : Conclusiones	89
5.5.	Análisis de desactivación del ZnO	90
5.5.1.	Desempeño del fotorreactor	90
5.5.2.	Balance de carbono	92
5.5.3	Análisis de carbono orgánico e inorgánico total	93
5.5.4.	Sólidos volátiles orgánicos	93
5.5.5.	FT-IR	94
5.5.6.	CG-MS	96
5.5.7.	Desactivación del ZnO: Conclusiones	99

6	Conclusiones	100
7	Perspectivas	102
8	Logros	104
9	Referencias	105
10	Anexos	114

Índice de Figuras

Figura 1	Rango de aplicación de tratamiento de gases	11
Figura 2	Esquema de un biofiltro	12
Figura 3.	Esquema de formación de la biopelícula en soporte sólido	14
Figura 4	Conceptualización de un biofiltro fúngico	19
Figura 5	Tecnologías fisicoquímicas de tratamiento de aire	22
Figura 6	Procesos de oxidación avanzada foto-iniciados y su aplicación para el control de contaminantes atmosféricos.	23
Figura 7	Representación esquemática de la fotocatalisis heterogénea con una partícula de ZnO	27
Figura 8	Esquema del daño y la muerte de microorganismos debido al daño causado por la actividad fotocatalítica del TiO ₂ .	32
Figura 9	Esquemas de fotorreactores	41
Figura 10	Esquema del proceso híbrido Fotorreactor/Biofiltro	44
Figura 11	Esquema de proceso híbrido biofiltro fúngico/Fotorreactor.	46
Figura 12	Esquema del colector de esporas	48
Figura 13	Difractogramas de refacción de rayos X del TiO ₂ y ZnO	54
Figura 14	Imágenes SEM del ZnO en polvo e impregnado	57
Figura 15	Desempeño del fotorreactor para la degradación de hexano en lote	58
Figura 16	Cinéticas de pseudo-primer orden para la degradación en lote de hexano en función del tiempo.	62
Figura 17	Cromatograma de los principales subproductos de fotodegradación de hexano a 254nm al minuto 15 de la cinética de degradación	63
Figura 18	Mecanismo de formación de los principales subproductos de degradación fotocatalítica de hexano	63

Figura 19	Desempeño del sistema híbrido Fotorreactor/Biofiltro para la degradación de hexano	66
Figura 20	Imágenes SEM de la biomasa adherida	70
Figura 21	Desempeño de los reactores para la degradación de hexano en la Fase 2	71
Figura 22	Balance de carbono del fotorreactor durante la etapa 2	75
Figura 23	Desempeño del biofiltro fúngico en la fase 1	78
Figura 24	Variación de la caída de presión y pH del lixiviado a través del tiempo	78
Figura 25	Variación en los valores de carbono orgánico total y nitrógeno total en el lixiviado del biofiltro fúngico con respecto al tiempo.	80
Figura 26	Desempeño del biofiltro fúngico durante la fase 2	82
Figura 27	Emisión de esporas a lo largo del tiempo a la salida del biofiltro y del fotorreactor para la degradación de hexano	85
Figura 28	Balance de carbono en el sistema híbrido Biofiltro Fúngico/Fotorreactor durante las etapas V-VII para la degradación de hexano	88
Figura 29	Desempeño del ZnO/Perlita en el sistema fotocatalítico para la degradación de hexano	90
Figura 30	Balance de carbono del sistema fotocatalítico	92
Figura 31	Espectro infrarrojo de las muestras de ZnO/Perlita	94
Figura 32	Cromatograma de las especies identificadas en el ZnO desactivado	96
Figura 33	Esquema de la representación de la desactivación del ZnO/Perlita debido a la presencia de agua	98

Índice de Tablas

Tabla 1	Límites permisibles de COVs en la fabricación de pinturas de uso doméstico base disolvente	8
Tabla 2	Límites de COVs en la operación de recubrimientos de carrocerías	8
Tabla 3	Propiedades físicas y químicas del hexano.	9
Tabla 4	Uso de biofiltros para el tratamiento de COVs	17
Tabla 5	Trabajos publicados sobre biofiltración utilizando cepas fúngicas.	20
Tabla 6	Reportes sobre la emisión de esporas en sistemas de biofiltración fúngica	21
Tabla 7	Potenciales de reducción estándar de algunas especies oxidantes en volts (V) comparada contra el electrodo normal de hidrógeno (ENH, $E^0 = 0V$).	24
Tabla 8	Reportes sobre la desactivación de fotocatalizadores en fase gas	29
Tabla 9	Reportes sobre el uso de fotólisis y fotocátalisis para la degradación de contaminantes en fase gas.	30
Tabla 10	Reportes sobre el uso de procesos híbridos fotocátalisis-fotólisis/biofiltro para la degradación de COVs en fase gas.	34
Tabla 11	Parámetros operacionales del proceso híbrido Fotorreactor/Biofiltro	44
Tabla 12	Descripción de las fases y etapas de operación del proceso híbrido Fotorreactor/Biofiltro	45
Tabla 13	Parámetros operacionales del proceso híbrido Biofiltro Fúngico/Fotorreactor	46
Tabla 14	Fases operacionales del biofiltro fúngico	47
Tabla 15	Resultados de análisis gravimétricos	52
Tabla 16	Tamaño de cristal y porcentaje de fase rutilo de los catalizadores utilizados	54

Tabla 17	Área superficial BET (A_{BET}), los tipos de isothermas y los tipos de lazos de histéresis de TiO_2 y ZnO	55
Tabla 18	Parámetros cinéticos de la degradación de pseudo-primer orden para el hexano en un sistema en lote	61
Tabla 19	Máximos valores de EC y CD_p obtenidos en el fotorreactor, biofiltro y proceso híbrido	67
Tabla 20	Cambios de masa en ZnO /Perlita desactivada	93
Tabla 21	Identificación de los principales picos en el espectro infrarrojo	95
Tabla 22	Especies identificadas por CG-MS	96

Índice de Ecuaciones

Ec 1	Ley de Henry.	15
Ec 2	Reacción de abstracción del radical hidroxilo con la materia orgánica	25
Ec 3	Adición electrofílica del radical hidroxilo a compuestos orgánico	25
Ec 4	Fotólisis del agua	25
Ec 5	Fotólisis de la materia orgánica	26
Ec 6	Reacción fotocatalítica del ZnO	28
Ec 7	Reacción del hueco positivo (h^+) con el agua	28
Ec 8	Reacción del electrón excitado (e^*) con el oxígeno	28
Ec 9	Cálculo del volumen ocupado por el soporte para tener 1g de catalizador	39
Ec 10	Formula de Debye-Scherrer	39
Ec 11	Cálculo del porcentaje en peso de la fase Rutilo en el TiO_2 .	39
Ec 12	Cálculo de la carga de entrada de hexano	42
Ec 13	Cálculo de la capacidad de eliminación de hexano	42
Ec 14	Cálculo de la producción de dióxido de carbono	42
Ec 15	Cálculo de la eficiencia de remoción de hexano	42
Ec 16	Cálculo del porcentaje de mineralización de hexano	42
Ec 17	Reacción de oxidación total del hexano	43
Ec 18	Cálculo de la concentración de esporas	48
Ec 19	Cálculo de la constante de degradación para radicales libres	60
Ec 20	Cálculo del porcentaje de oxidación directa por fotólisis	60
Ec 21	Cálculo del porcentaje de oxidación por radicales libres	60
Ec 22	Cálculo del carbono relacionado a la producción de subproductos, crecimiento de biomasa y producción de productos metabólicos	74

Índice de anexos

Anexo 1	Lista de reactivos químicos	114
Anexo 2	Isotermas de adsorción del ZnO	115
Anexo 3	Imágenes SEM de Perlita y Poraver®	116
Anexo 4	Contribución de la adsorción de los soportes bajo condiciones oscuras	117
Anexo 5	Espectros de masas de los subproductos del hexano	118
Anexo 6	Desempeño fotocatalítico del ZnO durante el post-tratamiento del biofiltro fúngico	119

Símbolos, abreviaturas y acrónimos

A _{BET}	Área BET	kOH•	Constante de degradación por radicales libres
ADN	ácido desoxirribonucleico	k _{UV}	Constante de degradación por fotólisis
ARN	ácido ribonucleico	k _{UV/FC}	Constante de degradación por fotodegradación
Ag	Plata	kJ	Kilo Joule
Atm	Atmósfera	kPa	Kilo Pascal
BET	Brunauer-Emmet-Teller	L	Litro
BC	Banda de conducción	m ²	Metro cuadrado
BF	Biofiltro	m ³	Metro cubico
BFc	Biofiltro convencional	M%	Porcentaje de mineralización
BFf	Biofiltro fúngico	min	Minuto
BV	Banda de valencia	µm	Micrómetro
CDp	Producción de CO ₂	MM	Medio Mineral
CG-MS	Cromatografía gases-masas	mm	Milímetro
CFU	<i>Colony Forming Units</i>	MTBE	Metil tert-butil éter
cm	Centímetro	NLM	<i>National Library of Medicine</i>
COV	Compuesto orgánico volátil	nm	Nanómetro
COT	Carbono orgánico total	N.A.	No aplica
CO ₂	Dióxido de carbono	NT	Nitrógeno total
C ₆ H ₁₄	Hexano	O ₂	Oxígeno
°C	Grado centígrado	OH•	Radical hidroxilo
Etc.	Etcétera	pH	Potencial de hidrógeno
EBRT	Tiempo de residencia de lecho vacío	PhD	<i>philosophiae doctor</i>
EC	Capacidad de eliminación	POAF	Proceso de oxidación avanzada foto-iniciado
ER	Eficiencia de remoción	PVC	Policloruro de vinilo
EPA	Environmental Protection Agency	R•	Radical orgánico
<i>F. solani</i>	<i>Fusarium solani</i>	SC	Concentración de esporas
FID	<i>Flame ionization detector</i>	SEM	Microscopia electrónica de barrido

FT-IR	<i>Furier tranformated Infra Red</i>	SPME	<i>Solid phase micro extraction</i>
g	Gramo	<i>Spp.</i>	Especie
h	hora	TCD	<i>Termal conductivity detector</i>
H●	Radical hidrógeno	TiO ₂	Oxido de titanio
HEPA	<i>High Efficiency Particle Arresting</i>	UFC	Unidad formadora de colonia
Hg	Mercurio	USDHHS	<i>United States Department of Health and Human Services</i>
<i>hν</i>	<i>Luminous exposure</i>	UV	Ultravioleta
IL	Carga de entrada	v/v	Volumen/volumen
INSHT	Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo	XRD	<i>X Ray difraction</i>
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	ZnO	Óxido de Zinc
JCPDS	<i>Joint Committe on Powder Diffraction standards</i>	ZnO _{térmico}	ZnO sintetizado por método térmico
k	Constante de degradación	ZnO _{Sol-Gel}	ZnO sintetizado por método Sol-Gel

Resumen

Durante la biofiltración de vapores de hexano se estudió la aplicación de procesos de fotólisis y fotocatalisis como pre y post tratamientos así como su aplicación como sistemas de control de esporas emitidas por este proceso biológico.

En la primera parte del trabajo se utilizó un sistema en lote, en el cual se operó un fotorreactor anular de vidrio de 0.21 L que contenía un tubo de cuarzo donde se colocó la lámpara con irradiación UV de 254nm. Se utilizó el semiconductor ZnO como catalizador y se comparó con el TiO₂. El catalizador ZnO, sintetizado por un método térmico, permitió una eficiencia de remoción del 97%. Las velocidades de degradación de hexano obtenidas con ZnO se normalizaron al área BET ($3.96E-06 \text{ g}_{\text{hexano}} \text{ m}^{-2} \text{ min}^{-1}$), resultaron ser mayores a las del TiO₂ ($1.7E-07 \text{ g}_{\text{hexano}} \text{ m}^{-2} \text{ min}^{-1}$). El análisis de CG-MS bajo los tratamientos foto-asistidos permitió identificar a los alcoholes secundarios y cetonas como los principales subproductos de degradación del hexano.

La segunda parte de esta investigación consistió en la operación de un sistema acoplado fotorreactor/biofiltro para la eliminación de hexano en un sistema en continuo. Para ello se trató una carga de hexano de $40 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ en el fotorreactor a un tiempo de residencia de 1.0 minuto, mientras que en el biofiltro la carga varió según el desempeño del fotorreactor. Los resultados mostraron que el pre-tratamiento fotocatalítico mejoró la remoción de hexano, logrando registrarse en el biofiltro capacidades de eliminación a valores de hasta $43 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ durante la máxima actividad fotocatalítica del ZnO. Sin embargo la máxima actividad fotocatalítica solo duró 14 horas antes de desactivarse completamente. Este estudio determinó que el pre-tratamiento foto-asistido seguido del proceso de biofiltración mejora significativamente la degradación de hexano comparado con el desempeño de cada proceso por separado.

En la tercera parte del proyecto, se aplicaron los procesos foto-asistidos como post-tratamiento de biofiltros fúngicos para eliminación de hexano y el control de esporas emitidas por este biofiltro. El biofiltro y el fotorreactor fueron operados a tiempos de residencia de 1.2 y 0.14 minutos, respectivamente, y a una carga de entrada en el biofiltro de $115 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. El biofiltro alcanzó una EC

en el estado estable de $40 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, la cual incrementó en un 25% al acoplarse posteriormente el proceso fotocatalítico. Sin embargo, se registró una rápida desactivación del catalizador ZnO, por lo que fue necesaria su regeneración cada 48 horas a lo largo de la operación. El proceso fotolítico no presentó mejora alguna al proceso acoplado, lo cual se explicó por el corto tiempo de residencia del gas en el fotorreactor (0.21min). Durante los últimos 90 días de operación del biofiltro se registró una emisión de esporas que varió entre las $2.4 \times 10^3 \text{ UFC m}^{-3}$ y las $9.0 \times 10^4 \text{ UFC m}^{-3}$. Los post-tratamientos fotolíticos y fotocatalíticos funcionaron adecuadamente para la eliminación de esporas y se registraron eficiencias de desactivación de esporas de alrededor del 98%. Este estudio confirmó el potencial de los procesos foto-asistidos como post-tratamiento para mitigar tanto las esporas emitidas por el biofiltro fúngico como para la degradación remanente de vapores de hexano.

En la última parte de esta tesis, se realizó el análisis de la desactivación del ZnO. Este estudio se llevó a cabo en el fotorreactor operado de forma continua con una carga de hexano de $200 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ a un tiempo de residencia de 1 minuto. Se registró una EC máxima de $56 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, en la cual nuevamente se encontró que la desactivación del ZnO ocurría en un periodo de 14 horas. El análisis de FT-IR, carbono orgánico total, CG-MS y sólidos volátiles, indicaron que fue la acumulación de agua en la superficie del catalizador, y no la acumulación de subproductos, la responsable de la desactivación del mismo.

Abstract

In this PhD Thesis work the application of photolysis and photocatalyst processes were studied as pre and post treatment of a biofilter for the elimination of hexane and spores emitted by this biological process.

In the first part of this work, a batch system was used and consisted in a glass annular photoreactor with a volume of 0.21L containing a quartz tube with a lamp irradiating UV light at 254nm. Two different photocatalyst were used, the ZnO and the TiO₂. The use of ZnO, synthesized by a thermal method, allowed a removal efficiency of 97%. The degradation rates obtained for ZnO, and normalized to BET area ($3.96E-06 \text{ g}_{\text{hexane}} \text{ m}^{-2} \text{ min}^{-1}$) were higher than those obtained for TiO₂ ($1.7E-07 \text{ g m}^{-2}\text{min}^{-1}$). The degradation analysis under this photocatalyst treatment allowed to identifying secondary alcohols and ketones as the main degradation byproducts.

The second part of the investigation consisted of the operation of a photoreactor/biofilter combined system for hexane treatment on a continuous mode. An inlet load of $40 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ was treated in the photoreactor at EBRT of 1 minute, meanwhile the in load of the biofilter depends on the performance of the photoreactor. The results showed that the photocatalyst pretreatment allowed the production of soluble and easily biodegradable byproducts which had a positive effect on hexane removal and allowed to obtain a maximum elimination capacity (EC) of $43 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$. However the use of ZnO only supported maximum photocatalytic activities for 14 hours before its complete deactivation. This study determined that the photocatalytic pre-treatment improved the subsequent biofilter performance better than each process separately.

In the third part of the project the application of a photo-assisted post-treatment for hexane removal and spore emission control was studied. For this purpose, a 1.8L perlite-packed biofilter were inoculated with a fungal consortium. The biofilter and photoreactor were operated at gas residence times of 1.2 min and 0.14 min, respectively, and a hexane inlet load of $115 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$. The biofilter reach an EC under steady state of $40 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, which increased 25% when the photocatalytic system was further coupled. However, a fast ZnO deactivation was registered, entailing a continuous ZnO

regeneration every 48 hours. The photolytic process did not improve the performance of the coupled system, which was explained due to the short residence time of the gas in the photoreactor and the low intensity UV light incident on the photoreactor.

The irrigation frequency every three days caused a spore emission at concentrations ranging from 2.4×10^3 CFU m^{-3} to 9.0×10^4 CFU m^{-3} . Likewise, both photo-assisted process registered a spore deactivation around 98%. This study confirmed the potential of the photo-assisted process as post-treatment for spore control and hexane degradation.

Finally, the last part of the thesis deal with a deactivation analysis of the ZnO/Perlite catalyst. The photoreactor was operated in a continuous photoreactor at an inlet load of $56 \text{ g } m^{-3}$ and an EBRT of 1.0min. An EC of $56 \text{ g } m^{-3}h^{-1}$ was recorded along with a ZnO photocatalytic deactivation in a period of less than 14 hours. The FT-IR, TOC, GC-MS and volatile solids analysis indicated that water accumulation, and not by-product accumulation, was the responsible of the ZnO deactivation.

1. Introducción

La contaminación atmosférica debida a la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs) por diversas actividades antropogénicas es un tema de gran interés desde el punto de vista ambiental y de salud pública. Diversas legislaciones gubernamentales alrededor del mundo han propiciado que se desarrollen mejores sistemas de control de emisiones de COVs con el fin de mejorar la calidad del aire. Bajo este precepto el uso de sistemas biológicos para el tratamiento de COVs ha ido reemplazando gradualmente el uso de tratamientos fisicoquímicos convencionales debido a su menor coste de operación. Estas tecnologías se basan en la capacidad de los microorganismos de utilizar los COVs como fuente de carbono y energía; para transformarlos a productos inocuos como CO₂ y agua. La biofiltración (BF) ha sido ampliamente utilizada debido a su sencillez de diseño y a su bajo costo de operación, ya que son sistemas operados bajo condiciones normales de presión y temperatura. Además, son tecnologías aplicadas principalmente para el tratamiento de altos flujos de aire con bajas concentraciones de COVs.

La BF consiste en el paso de un flujo de aire contaminado a través de un lecho empacado donde crecen los microorganismos formando una biopelícula. El COV y el oxígeno se transfieren desde la fase gas a la fase acuosa/biopelícula, aquí los COVs son degradados por los microorganismos hasta producir CO₂, agua, productos metabólicos y biomasa. Un parámetro importante a considerar en la biofiltración de COVs es la solubilidad del contaminante. La BF de compuestos altamente hidrofóbicos, como el hexano, presentan una limitante en la transferencia de masa de la fase gas a la biopelícula, lo que se traduce en una baja velocidad de degradación del contaminante. Diversas estrategias se han utilizado para incrementar las bajas eficiencias obtenidas al tratar contaminantes hidrofóbicos, por ejemplo, el uso de surfactantes o reactores de partición de dos fases, incrementar el tiempo de residencia en el reactor, aumentar el tamaño del biofiltro, el uso de cepas fúngicas, entre otros. Las cepas fúngicas poseen características tales como crecer en forma de hifas aéreas las cuales permiten colonizar espacios vacíos en el biofiltro, así como la alta hidrofobicidad de su pared celular. Estas características han permitido mejorar la transferencia de masa de COVs hidrofóbicos a la

biopelícula y con ello incrementar las velocidades de degradación. Sin embargo, muchas de las especies fúngicas identificadas en los biofiltros son consideradas patógenos humanos. Además, la forma de reproducción de estas es mediante esporas, las cuales pueden emitirse a la salida del biofiltro provocando contaminación por emisión de bioaerosoles. Este tipo de bioaerosoles causan infecciones respiratorias a personas sensibles o inmunodeprimidas, por lo que es importante aplicar un tratamiento posterior a los sistemas de biofiltración que permita establecer un control en la emisión de esporas (bioaerosoles) en reactores biológicos.

Por otro lado, el uso de procesos de oxidación avanzada foto-iniciados (POAF) se ha reportado como alternativa para mejorar la degradación de COVs hidrofóbicos en biofiltros, esto al ser aplicados en sistemas de pre-tratamiento. Estas técnicas se basan en la aplicación de la irradiación de luz ultravioleta (UV) para facilitar la oxidación de la materia orgánica. Existen diversas técnicas de este tipo entre las que podemos destacar la fotólisis y la fotocatalisis heterogénea, las cuáles han sido utilizadas para la degradación de COVs como clorobenceno, tolueno, xileno, etilbenceno, formaldehído, entre otros. Estas técnicas se caracterizan por la formación de subproductos de degradación parcialmente oxidados debido a la acción directa de la luz (fotólisis) o por el ataque de radicales libres formados por la acción catalítica de la luz sobre semiconductores tales como el TiO_2 o el ZnO (Fotocatalisis). Estos subproductos al ser más solubles que su predecesor, son degradados más fácilmente en un proceso biológico posterior lo que permite mejorar considerablemente su eliminación en sistemas de biofiltración acoplados con un sistema de pretratamiento foto-asistido. Las tecnologías foto-asistidas también se han utilizado para la desinfección de agua y de aire, esto debido a que los microorganismos son vulnerables a la radiación ultravioleta y al ataque de radicales libres. Debido a lo anterior el objetivo de este trabajo está enfocado en evaluar el uso de procesos fotolíticos y fotocatalíticos como sistemas de pre y post tratamiento de hexano usado como COV hidrofóbico modelo, para mejorar su degradación en un biofiltro, así como mejorar la calidad del aire tratado y establecer un sistema de control de las esporas emitidas por estos sistemas de biofiltración.

2. Antecedentes

2.1. Contaminación atmosférica

La atmósfera es una capa de gas de cientos de kilómetros que rodea a la tierra. Su composición puede verse alterada localmente por causas naturales y como consecuencia de las actividades humanas. Se entiende por contaminación atmosférica la presencia de sustancias en la atmósfera a una cantidad que implique molestias o riesgo para la salud de las personas y de los demás seres vivos (Ortiz y Revah, 2004). Dichas sustancias provienen de diversas fuentes y diversos son sus efectos, pueden atacar a distintos materiales, reducir la visibilidad o producir olores desagradables. La necesidad de controlar la contaminación del aire se ha convertido en un problema sanitario y ambiental que requiere una urgente solución. En consecuencia, las regulaciones en materia ambiental son cada vez más rigurosas, lo que exige que las tecnologías sean más eficientes.

La contaminación atmosférica se puede deber a causas naturales (producidas por volcanes, océanos, plantas, suspensión de suelos, emisiones por digestión anaerobia y aerobia de sistemas naturales) y a causas inherentes a las actividades humanas. De las fuentes antropogénicas se distinguen dos clases: contaminación por fuentes móviles y contaminación por fuentes fijas. Las fuentes móviles incluyen prácticamente todos los vehículos automotores, automóviles, botes, aviones, etc (Cárdenas et al., 2003). Siendo estas las fuentes más significativas en las ciudades. Por otra parte existen tres tipos de fuentes fijas:

Fuentes puntuales: Derivadas de la generación de energía eléctrica y de actividades antropogénicas. Este tipo de emisiones depende de la calidad de los combustibles utilizados, la eficiencia de los quemadores, el mantenimiento de los equipos y la presencia de algún tipo de equipo de control al final del proceso (filtros, lavadores, etc).

Fuentes de área: Incluyen la generación de aquellas emisiones inherentes a la actividad industrial y de servicios tales como el consumo de solventes, uso de productos de limpieza, así como las emisiones vinculadas al tratamiento de aguas residuales, plantas de composteo y rellenos sanitarios, entre otros.

2.1.1. Tipos de contaminantes

Los contaminantes que se encuentran en la atmósfera son de naturaleza muy diversa. Así mismo se pueden encontrar en concentraciones muy variadas y tener diversos efectos en el ambiente o en la salud. Estos contaminantes son capaces de reaccionar entre sí o con otras sustancias presentes en la atmósfera, como vapor de agua, oxígeno, entre otros, y generar nuevos contaminantes. Dada la naturaleza y características físico-químicas de los contaminantes atmosféricos estos se pueden clasificar en:

- Partículas suspendidas
- Compuestos inorgánicos volátiles
- Compuestos orgánicos volátiles

Debido al enfoque de este trabajo se describirán más profundamente a los compuestos orgánicos volátiles y a las partículas suspendidas (bioaerosoles).

2.1.1.1. Compuestos orgánicos volátiles

Los COVs se definen en la norma oficial mexicana NOM123-ECOL-1997 como cualquier compuesto con carbono e hidrógeno y con presión de vapor mayor a 2 mm Hg (0.27 kPa) a 25 °C (excluyendo el metano), que participan en las reacciones fotoquímicas en la atmósfera y que con los óxidos de nitrógeno en presencia de calor y luz solar forman ozono. Los COVs son compuestos orgánicos cuyas características fisicoquímicas hacen posible que se evaporen en condiciones normales de presión y temperatura (EPA 2010). El origen antropogénico se debe por ejemplo a actividades industriales como servicios que en general comprenden fábricas, talleres de pinturas, tintorerías, imprentas, plantas de reciclado de aceite, lavado de componentes electrónicos, etc. Dentro de la categoría de compuesto orgánico volátil se incluyen diferentes tipos de compuestos químicos, tales como los hidrocarburos alifáticos, los aromáticos, los clorados, aldehídos, cetonas, éteres, ácidos y alcoholes, por ejemplo propano, n-butano, tolueno, i-butano, i-pentano, acetileno, etileno, xileno, 2-metil pentano, n-hexano, MTBE y benceno.

2.1.1.2. *Partículas suspendidas, bioaerosoles y esporas*

Las partículas en suspensión comprenden un amplio espectro de sustancias sólidas o líquidas, de naturaleza biológica, orgánica o inorgánica, las cuales se encuentran dispersas en el aire y proceden de fuentes naturales y antropogénicas. Los elementos presentes en las partículas varían según las fuentes locales pero, en general, los principales componentes son carbono, hidrocarburos, material soluble en agua (como el sulfato de amonio), material insoluble (partículas de hierro, plomo, manganeso y otros elementos), así como material biológico como polen, esporas vegetales, virus y bacterias. Según su tamaño las partículas se dividen en gruesas, que incluyen a partículas con diámetro entre 2.5 y 10 μm , y finas, que tienen tamaños menores a 2.5 μm . Entre las partículas pequeñas (menores a 10 μm y mayores a 3 μm) se puede encontrar material de origen biológico conocidos como bioaerosoles.

Los bioaerosoles son partículas de tamaño microscópico suspendidas en el aire, de origen biológico. Estos están constituidos por virus, bacterias, esporas, polen y en general cualquier resto de microorganismos con un diámetro comprendido entre 0.5 y 100 μm (Grinshpun y Clark, 2005). Su origen de emisión se suele asociar a vertederos de basura o a las plantas de tratamiento de residuos orgánicos, ya sea para agua o para aire. Las esporas fúngicas son la fracción dominante de los aerosoles biológicos tanto en ambientes de interior como de exterior, especialmente en el rango de tamaño de partícula entre 2-10 μm . Entre las fuentes de emisión de los bioaerosoles se encuentran las plantas, suelo, agua, desechos humanos y animales así como actividades antropogénicas y de tratamiento de residuos (Després et al., 2012; Glikson et al., 1995. Liang et al., 2013).

2.1.2. *Efectos de la emisión de COVs y partículas suspendidas (bioaerosoles)*

A pesar de que la contaminación del aire es generalmente un problema más importante en las zonas urbanas, los contaminantes afectan el aire en todos lugares. Los patrones de vientos, las nubes, la lluvia y la temperatura pueden afectar la rapidez con que los contaminantes se alejan o acumulan en una zona. Los patrones climáticos que atrapan la contaminación atmosférica en valles o la desplazan por la tierra pueden dañar ambientes limpios distantes a las fuentes originales (Shareefdeen et al.,

2005). Además, muchas de estas sustancias incluyen varios gases y partículas que pueden ser perjudiciales para la salud humana y el ambiente.

Los efectos en la salud de los COVs principalmente se enfocan en daño cardiovascular y el sistema respiratorio. Sin embargo, la severidad del daño depende tanto del tipo de COV, el grado y la duración de la exposición y la susceptibilidad de las mismas personas expuestas (Boamah et al., 2012). Existe un mayor riesgo para los trabajadores industriales, fumadores y todo aquel que esté en contacto con emisiones de autos y fábricas. Así mismo, las partículas suspendidas pueden tener efectos tóxicos debido a sus características físicas o químicas inherentes, o bien pueden afectar de manera indirecta al hombre tanto por la interferencia de mecanismos del aparato respiratorio como por actuar como vehículo de una sustancia tóxica absorbida o adherida a su superficie. Las partículas gruesas difícilmente penetran hasta los alveolos pulmonares pues, en su mayoría, son retenidas por las mucosas y cilios de la parte superior del aparato respiratorio. En contraste, las partículas finas, como las generadas por la combustión de gasolina y diésel, sí penetran hasta los alveolos pulmonares.

Por otra parte el peligro de los bioaerosoles recae en que pueden permanecer en suspensión, siendo fácilmente transportables por el viento. Dentro del amplio intervalo de tamaños son los bioaerosoles con un tamaño inferior a $5\mu\text{m}$ los que poseen un mayor riesgo sanitario, ya que por su tamaño tan pequeño pueden ser inhalados y alcanzar fácilmente los alvéolos pulmonares, donde pueden depositarse y causar infecciones o reacciones alérgicas (Stetzenbach, 2002).

Los factores ambientales (humedad, temperatura, radiación solar, etc) gobiernan el comportamiento aerodinámico de los bioaerosoles, también determinan su estabilidad y viabilidad (Mohr, 2002). En el caso de las esporas, el pequeño tamaño de éstas y de las partículas que las contienen les permite ser aerotransportadas por la acción del viento hasta distancias de varios kilómetros (Millner et al., 1977) y, en el caso de ser inhaladas, éstas pueden llegar directamente a los alvéolos pulmonares, donde pueden causar infecciones en individuos con un sistema inmunológico débil, o incluso alergias en personas sensibles.

El más notable y potencial riesgo que tiene la emisión de COVs a la atmósfera es que estos gases se consideran de efecto invernadero (Marla et al., 2010). De igual forma la formación de smog fotoquímico es un aspecto importante a considerar. Éste se forma por la reacción de hidrocarburos con óxidos nitrosos en presencia de la luz solar, es una mezcla de gases como el ozono, peroxiacetil nitrato y óxidos de nitrógeno. El smog fotoquímico es conocido por causar diversos desordenes respiratorios y alergias.

2.1.3. Normatividad en México respecto a COVs y bioaerosoles

La emisión a la atmósfera de COVs es regulada en países desarrollados (Ortiz y Revah,2004), sin embargo en México la normatividad sobre el control de emisiones, y más específicamente de COVs, es limitada comparándola con países como Estados Unidos, Japón o los pertenecientes a la Unión Europea. En estos países ya se poseen normas para emisiones de COVs específicos mientras que en México solo se cuenta con tres normas las cuales consideran a los COVs como una mezcla de diferentes contaminantes pero no especifican los tipos de contaminantes ni la naturaleza de los mismos. Estas normas se muestran a continuación:

- “NOM-123-SEMARNAT-1998, que regula el contenido máximo de COVs en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico.
- NOM-121-SEMARNAT-1997, que establece los límites máximos permisibles a la atmósfera de COVs provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías nuevas en plantas de automóviles.
- NOM-075-SEMARNAT-1995, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de COVs provenientes del proceso de separadores de agua-aceite de las refinerías de petróleo.

En la Tabla 1 se muestran los límites permisibles de COVs en la fabricación de pinturas de uso doméstico base disolvente según la normatividad mexicana, “refiriéndose al disolvente como la sustancia que pudiera convertirse en un COV”.

Tabla 1. Límites permisibles de COVs en la fabricación de pinturas de uso doméstico base disolvente

Tipo de pinturas para uso doméstico de secado al aire base disolvente	Contenido máximo permisible de COVs (g L ⁻¹)
Esmalte arquitectónico	450
Esmalte domestico	450
Esmalte alquidalico	450
Pintura de aceite	450

* Gramos de disolvente orgánico por litro de pintura fabricada y envasada

La Tabla 2 muestra los límites de COVs en la operación de recubrimientos de carrocerías.

Tabla 2. Límites de COVs en la operación de recubrimientos de carrocerías

Tipo de vehículo	Límite máximo permisible de COVs (g m ⁻³)
Automóviles	55
Unidades de uso múltiple para pasajeros y utilitarios	60
Unidades de uso múltiple para carga y camiones ligeros	75

Por otra parte, en México en la actualidad no existen límites legales que regulen la exposición a bioaerosoles en lugares de trabajo, tan sólo existen recomendaciones basadas en datos experimentales de las concentraciones comúnmente encontradas en la naturaleza, por ejemplo las hechas por Sigsgaard et al. (1990) que proponen un límite máximo de exposición entre 1000 y 10000 unidades formadoras de colonias (UFC) por m³ de aire, las recomendaciones hechas desde entonces han estado dentro de este intervalo. La dificultad para establecer límites máximos de exposición se debe a diversos motivos tales como la complejidad de los componentes de los bioaerosoles, su viabilidad, la falta de información sobre dosis infectivas de muchos de los agentes biológicos y la distinta respuesta de los individuos a un mismo agente biológico (INSHT, 1996).

2.1.4. Hexano como compuesto orgánico volátil

El hexano es un compuesto alifático saturado con la fórmula química C₆H₁₄. Es un líquido incoloro, volátil, inflamable, con olor parecido a la gasolina. Es insoluble en agua pero soluble en gran parte de los disolventes orgánicos tales como el éter o cloroformo. El líquido contiene normalmente isómeros y otros hidrocarburos similares. El hexano comercial es una mezcla de n-hexano, metilpentano, metil ciclopentano, ciclopentano, metil hexano, etc. El vapor es más denso que el aire,

no visible para el ojo humano y se propaga al ras del suelo, por lo que puede inflamarse a distancia.

En la Tabla 3 se muestran las propiedades físicas y químicas del hexano (Sigma Aldrich 2015).

Tabla 3. Propiedades físicas y químicas del hexano.

Propiedades físicas	
Fórmula	C ₆ H ₁₄
Peso molecular	86.17
Punto de ebullición	68.7°C
Punto de fusión	-95°C
Punto de inflamación	-21°C
Densidad relativa (agua = 1)	0.66
Densidad de vapor (aire = 1)	3
Solubilidad en agua (25°C)	9.5 mg L ⁻¹
Coefficiente de Henry	1.76 atm m ³ mol ⁻¹
Coefficiente de Henry (adimensional)	30.9
Propiedades químicas	
Producto estable, en condiciones normales de empleo puede ser causa de inestabilidad química favoreciendo su descomposición, se desprenden gases tóxicos como el monóxido de carbono, reacciona vivamente con agentes oxidantes fuertes, no ataca a los metales y puede causar fuego y explosiones.	

El hexano es un componente natural del petróleo crudo y del gas natural, así como de sus derivados. También es un componente en pegamentos pinturas y recubrimientos industriales (NLM, 2005). Es utilizado en la industria química como medio de reacción, medio de extracción o reactivo químico en la industria alimentaria, textil, cosmética y/o farmacéutica (Hernández et al 2010). Dado su coeficiente de Henry y su alta presión de vapor, el n-hexano puede volatilizarse rápidamente por lo que puede moverse y esparcirse a lo largo de un área dada.

Los efectos en la salud dada la exposición a n-hexano varían dependiendo si la exposición a este es crónica o aguda, los principales síntomas que ocasiona son irritación en la piel y ojos, así como problemas de tipo neurológico y bronco-respiratorio, además de ser considerado un posible cancerígeno (USDHHS 1999). Debido a su toxicidad a bajas concentraciones y alta volatilidad a temperatura ambiente, contribuye significativamente a la contaminación del aire y al deterioro de la salud humana.

2.2. Tecnologías de tratamiento de COVs en aire

De manera general se puede mencionar que existen dos tipos de técnicas diferentes para tratar emisiones contaminadas con COVs, estas son las técnicas fisicoquímicas y las técnicas biológicas

(Devinny J, 1994, Cárdenas et al., 2003; Kennes and Veiga, 2013). Para poder hacer la elección correcta para establecer un adecuado proceso de control de la corriente contaminada se debe contemplar ciertos criterios (Ortiz y Revah, 2004; Cárdenas et al., 2003) mencionados a continuación:

- Características del contaminante: Toxicidad, corrosividad, volatilidad, biodegradabilidad, solubilidad, etc.
- Características de la corriente contaminada: Flujo, temperatura, humedad, composición, presencia de partículas, concentración de los contaminantes y masa total de los mismos.
- La eficiencia de remoción requerida: dictada por las normas de emisión vigentes o por la meta a alcanzar.
- Posibilidad de recuperar y reutilizar el contaminante así como identificar y cuantificar los subproductos que se puedan generar con el proceso y el costo de su disposición.
- Los requerimientos de potencia, de suministros y de mantenimiento deberán ser calculados al igual que los costos de inversión inicial.

Ponderando estos aspectos se puede realizar una adecuada evaluación técnico-económica de la tecnología propuesta. En la Figura 1, se muestran los rangos de concentración de COVs y de flujos de aire en los cuales sería más rentable aplicar alguna de las tecnologías de control. Generalmente las tecnologías fisicoquímicas de oxidación se utilizan para flujos y concentraciones grandes, a diferencia de las tecnologías biológicas que son más efectivas a flujos altos y concentraciones de contaminante entre medias y bajas.

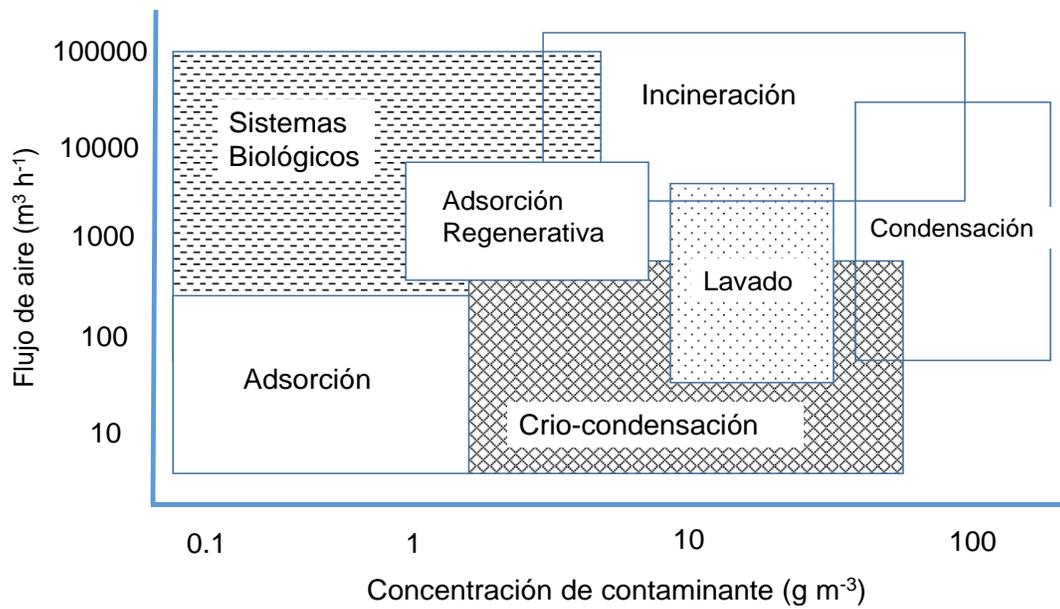


Figura 1. Rango de aplicación de tratamiento de gases (Adaptado de Revah y Morgan, 2005)

2.2.1. Métodos biológicos de tratamientos de COVs

En años recientes las técnicas biológicas de tratamiento de aire han ganado gran popularidad debido a las muchas ventajas que presentan sobre las técnicas fisicoquímicas convencionales. De éstas se destaca el hecho de que los tratamientos biológicos de aire son considerados tecnologías limpias por su menor uso en energía, que no se adicionan sustancias peligrosas, que no requieren condiciones extremas de trabajo en comparación a sus homólogos fisicoquímicos. A pesar del hecho de que requieren un alto coste de inversión inicial, su bajo coste de operación los vuelven económicamente viables a largo plazo (Ortiz y Revah, 2004; Estrada et al., 2012; Yanga et al., 2008; Alfonsín et al., 2015). Estos procesos biológicos son considerados métodos destructivos dado que los contaminantes son transformados a compuestos inocuos para la atmósfera.

Este tipo de tratamientos hacen uso de diferentes tipos de configuraciones dependiendo del tipo y concentración del contaminante. Estas configuraciones se clasifican en biofiltros, biofiltros de lecho escurrido, biolavadores y los biorreactores de membrana (Shareefdeen and Singh, 2005; Kumar et al., 2008a,b; Mudliar et al., 2010). En general todos se basan en el mismo concepto, el uso de microorganismos que usan los COVs como fuente de carbono y energía para transformarlos a compuestos inocuos para la atmósfera como CO_2 , agua y biomasa (Mudliar et al., 2010). A pesar de

que el mecanismo biológico de degradación de contaminante en todos los reactores es el mismo, existe diferencia en ciertos aspectos tales como la disposición de los microorganismos, el empaque del reactor, concentración del contaminante, fuente de nutrientes, etc. Este trabajo se enfocará en los sistemas de biofiltración que a continuación se describen más a fondo.

2.2.1.1. *Biofiltro (BF)*

Esta es la configuración más utilizada de todos los tratamientos biológicos para el control de COVs debido a su simpleza. Este consiste en pasar una corriente de aire contaminado a través de un lecho empacado en donde los microorganismos están inmovilizados (Figura 2). Generalmente el contaminante que fluye a través del lecho es transportado de la fase gas a la biopelícula en donde la oxidación biológica de los COVs ocurre. Para mantener el desempeño del biofiltro se suele pre-humidificar la corriente de aire y regar esporádicamente agua y nutrientes. La actividad de la biomasa está determinada por la densidad de la biopelícula, el pH, la humedad, la temperatura y la disponibilidad de nutrientes.

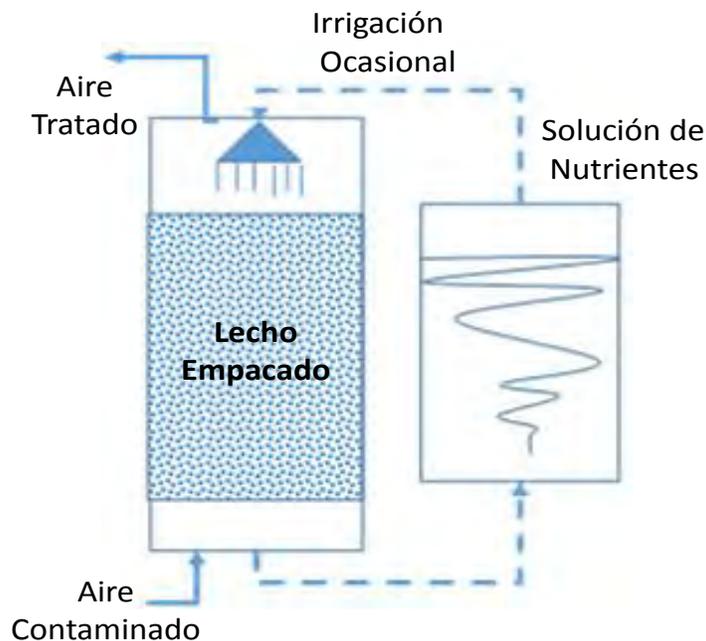


Figura 2. Esquema de un biofiltro (Adaptado de Mudliar et al., 2010)

Las ventajas y desventajas de su aplicación sobre los tratamientos fisicoquímicos ya han sido mencionadas por otros autores (Kennes and Veiga (2013); Shareefdeen and Sigh, 2005; Cárdenas et al. 2003; Revah and Ortiz, 2004; Alfonsín et al., 2015) las cuales se resumen a continuación:

Ventajas

- Bajo coste de operación
- Tratamiento efectivo de grandes volúmenes de aire a bajas concentraciones
- Diseño sencillo de reactores
- Baja demanda energética, materiales y químicos
- Baja producción de contaminantes secundarios
- Vida operativa útil del reactor larga

Desventajas

- Alto coste de inversión inicial
- Dificultad al controlar la humedad y el pH
- Degradación o pérdida estructural del soporte (Dependiendo del tipo de soporte)
- Caída de presión alta cuando se opera a largos periodos de tiempo
- Baja eficiencia al tratar contaminantes hidrofóbicos o altas concentraciones de contaminante.

La operación de los BF involucra una serie de pasos que inicia desde la transferencia del contaminante del aire a la interface gas-líquido y después a la biopelícula donde el contaminante es degradado (Devinny et al., 1999). Los aspectos físicos, químicos y biológicos que influyen en este proceso se describen a continuación.

Microorganismos y biopelícula

Los microorganismos son los catalizadores del proceso de degradación. Mediante las capacidades metabólicas de estos se transforma el contaminante en biomasa y subproductos de reacción. Para la degradación de COVs, los microorganismos heterótrofos (que se alimentan de sustancias orgánicas) son los que han sido mayormente reportados, especialmente bacterias y hongos (Mudliar et al 2010; Kennes y Veiga. 2013). Los consorcios microbianos utilizados para los BF suelen provenir de lodos activados, suelos o de otros biorreactores. La actividad microbiana se puede realizar bajo condiciones aerobias o anaerobias, pero debido a que usualmente el oxígeno molecular es un elemento importante

en la biotransformación, muchas de las reacciones se llevan a cabo bajo condiciones aerobias (Shareefdeen y Singh, 2005). En caso de que no haya suficiente oxígeno, el microorganismo oxida parcialmente el contaminante generando intermediarios que pueden acumularse en la fase líquida, o volatilizarse, lo que le permitirá salir junto a la corriente de aire (Deviny y Hodge 1995; Kirchner et al. 1996; Christen et al. 2002).

La formación de biopelícula es un elemento clave en los BF. Esta película es la masa de microorganismos que crece en la superficie del soporte sólido y es donde se lleva a cabo las reacciones biológicas de degradación (Figura 3). El grosor de esta película se ve influenciado por el tipo de contaminante a tratar, el material de empaque, el diseño y configuración del reactor (Shareefdeen y Singh, 2005). La actividad microbiana se ve incrementada cuando el grosor de esta película es bajo, ya que incrementa la difusión de nutrientes (Deviny et al., 1999). Sin embargo este es un factor en el desempeño de los biofiltros que es muy difícil de controlar y/o predecir ya que la población microbiana en el reactor cambia a través del tiempo y es función de las condiciones de operación del reactor, como la concentración del contaminante, las condiciones ambientales de temperatura, pH, disponibilidad de nutrientes y humedad, así como la introducción de otros microorganismos que vienen en la misma corriente de aire de entrada.

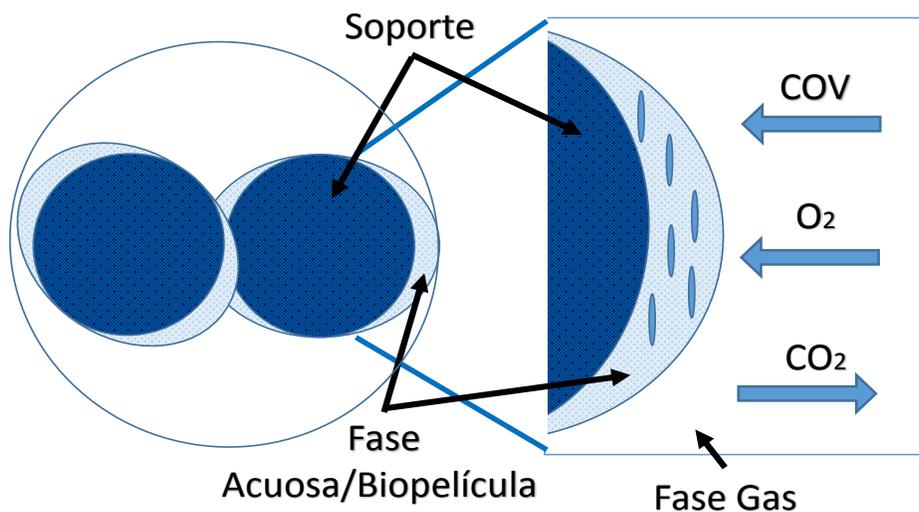


Figura 3. Esquema de formación de la biopelícula en soporte sólido.

Transferencia del contaminante

El primer paso en el proceso de biofiltración es la transferencia del contaminante desde la fase gas a la fase acuosa. Generalmente se supone con frecuencia que el gas y el líquido están en equilibrio. En este equilibrio, la partición del contaminante entre el aire y el agua se describe en general por la ley de Henry, que viene dada por la ecuación:

$$C_{gi} = H_i C_{li} \quad (1)$$

Donde C_{gi} es la concentración del contaminante i en la fase gas, H_i es el coeficiente de Henry y C_{li} es la concentración de i en la fase líquida (Mudliar et al., 2010).

Valores adimensionales del coeficiente de Henry indican que sustancias con coeficientes mayores a 0.01 se les considera volátiles, y entre mayor sea este valor menor será la solubilidad en agua.

Compuestos químicos poco solubles (coeficientes de Henry mayores a 10) no se les considera idóneos para ser tratados por biofiltración convencional dado su bajo intercambio de masa entre la fase gas y la fase acuosa (Kok, 1992). En general, la capacidad de eliminación en el BF decae cuando el coeficiente de Henry es alto, dado que indica un bajo transporte de la fase gas a la fase acuosa/biopelícula (Mudliar et al., 2010).

Tipo de empaque del biofiltro

El papel principal del material de empaque es soportar a la biopelícula, así como ser un reservorio de agua y nutrientes, debido a los mecanismos de sorción que se establecen en la superficie del material y los contaminantes que se difunden a través de los poros del soporte (Gutiérrez-Acosta, 2009).

Las características ideales para el tipo de soporte han sido mencionadas por otros autores (Bohn, 1992); Kennes and Veiga, 2013), y se enlistan a continuación:

- Alta área superficial
- Alta porosidad
- Buena capacidad de retención de agua
- Habilidad intrínseca de proveer nutrientes a los microorganismos
- Presencia de una densa y diversa microflora

La turba, la tierra, la composta y las astillas de madera son los materiales frecuentemente utilizados, ya que satisfacen en gran medida los requerimientos anteriormente mencionados. Sin embargo, muchos autores sugieren el uso de otro tipo de materiales que provean buenas propiedades mecánicas al lecho, sean fáciles de mantener y sean lo suficientemente rígidos como para prevenir la compactación o el taponamiento del biofiltro. Ejemplos de estos materiales son la Perlita, vermiculita, fibra de vidrio, espuma de poliuretano, poliestireno, roca volcánica, entre otros (Mudliar et al., 2010).

Contenido de humedad

El contenido de humedad en el biofiltro es un factor crítico en su desempeño ya que los microorganismos requieren agua para llevar a cabo sus actividades microbianas. Además de la pre-humidificación del aire de entrada, la manera más simple de controlar la humedad en el lecho es mediante la irrigación de agua. También es la forma más simple de distribuir los macronutrientes (N, P, K, y S) y micronutrientes (vitaminas y metales) y permite lavar cualquier producto metabólico inhibitorio producido. Este parámetro determina la actividad metabólica de los microorganismos y por lo tanto, está asociado con la capacidad de eliminación del biofiltro (Vergara-Fernández et al., 2012). La remoción de contaminantes hidrofóbicos suele estar limitada debido a grandes cantidades de agua añadidas al biofiltro, ya que el exceso de ésta en la biopelícula impone una gran resistencia a la difusión del contaminante desde la fase gas a la fase acuosa/biopelícula (Sigsgaard et al., 1990). Por lo tanto la frecuencia en la que se lleva a cabo la irrigación es un factor importante a considerar durante la operación de un biofiltro para el tratamiento de contaminantes hidrofóbicos.

2.2.1.2. Degradación de COVs en biofiltros

Diversos COVs han sido tratados mediante biofiltración, y dependiendo de la naturaleza del contaminante se han obtenido diferentes eficiencias de remoción. A continuación se hace mención de algunos trabajos sobre biofiltración de COVs en fase gas.

Tabla 4. Uso de biofiltros para el tratamiento de COVs

Tratamiento	COV	Concentración (g m ⁻³)	Carga de entrada (g m ⁻³ h ⁻¹)	Eficiencia de remoción	Referencia
Biofiltro	Metanol	1.55	150	95.6%	Mohseni y Allen., 2000
Biofiltro	Etilbenceno	2.2	135	88%	Alvarez-Hornos et al., 2008
Biofiltro termofílico	Tolueno	0.5	100	90%	Wang et al., 2012
Biofiltro	Hexano, tolueno	2.0, 3.8	27.84*	90%	Zamir et al., 2012
Biofiltro	Tolueno	2.6	65	95	Delhoménie et al., 2002
Biofiltro, pulsos de O ₃	Formaldehido	1.2	74	99%	García-Pérez et al., 2013
Biofiltro	Estireno	1.5	45	90%	Dehghanzadeh et al., 2005
Biofiltro	α -pineno	0.15	100	99%	Langolf y Kleinheinz, 2006
Biofiltro	n-Hexano	0.036	30	70%	Valenzuela-Reyes et al., 2014

*g totales de carbono

Como se puede observar el uso de biofiltros permite obtener eficiencias de remoción bastante altas a la hora de tratar diferentes tipos de COVs. Sin embargo, para obtener buenas eficiencias de remoción al tratar COVs altamente hidrofóbicos (hexano, el estireno o el α -pineno), se requiere tratar concentraciones muy bajas de contaminante (<0.1g m⁻³) a altos tiempos de residencia en el biofiltro (horas o días). Por lo que el tratar este tipo de compuestos a concentraciones más altas genera ciertos problemas durante la operación que se discuten a continuación.

2.2.1.3. *Tratamiento de COVs hidrofóbicos en biofiltros: Problemática y estrategias*

Diversos estudios experimentales han establecido que la biofiltración es una tecnología eficiente y fiable para el control de COVs de bajo nivel de toxicidad y a bajas concentraciones. Sin embargo, el tratamiento biológico de COVs hidrofóbicos, como el n-hexano, a concentraciones por encima de 1.0 g m⁻³ es particularmente difícil dada la baja transferencia de masa que existe entre las fases gas y líquida, lo que resulta en bajas tasas de degradación del contaminante (Zhu et al., 2004; Arriaga et al., 2003). Tradicionalmente, para mejorar la transferencia de masa en los reactores diversas estrategias se han implementado, estas van desde un cambio en el diseño del reactor y cambios en la forma de operación. Estos cambios suelen venir con un incremento en el coste o tiempo de residencia del gas, los cuales llegan al punto de ser prohibitivos (Wang et al. 2005). Esto significa que es necesario aplicar otras estrategias para mejorar la transferencia de masa en tratamiento de gases sin llegar a costes prohibitivos. De entre las diferentes estrategias aplicadas se destacan el uso de

pre-tratamientos de oxidación avanzada y el uso de cepas fúngicas las cuales se describen a continuación.

2.2.1.3.1. Biofiltro fúngico

En los biofiltros inoculados con un consorcio microbiano es muy común encontrar diferentes cepas fúngicas tales como *Paecilomyces spp.*, *Exophialia spp.*, *Cladosporium spp.*, *Fusarium solani*, etc. Por lo que no es raro que muchas de estas cepas se hayan aislado y probado en biofiltros para el tratamiento de contaminantes orgánicos (Prenafeta- Boldu et al., 2001; Kennes y Veiga, 2004, Arriaga y Revah^{a,b}, 2005).

Los hongos son microorganismos conocidos por su diversidad genética y enzimática, los cuales están formados de una masa de filamentos, cada simple filamento se le conoce como hifa y todas las hifas juntas se le conocen como micelio (Rittmann y McCarty, 2001). La principal característica de los biofiltros inoculados con cepas fúngicas es la formación de hifas aéreas (Figura 4), estas permiten incrementar el área superficial y de contacto del lecho, lo cual facilita la toma de los contaminantes desde la fase gas (Cox et al, 1995). Además, los hongos filamentosos secretan hidrofobinas las cuales interactúan como una interface entre la fase acuosa y gaseosa, estas hidrofobinas crean una capa anfifílica en el micelio aéreo lo cual reduce la tensión superficial en el líquido permitiendo al micelio romper la interface agua-gas. Este mecanismo permite a los hongos tomar el contaminante desde la fase gas sin la necesidad de que este pase a la fase líquida. (Kraackman et al, 2011, Vergara-Fernández et al. 2008; Arriaga y Revah^{a,b}, 2005).

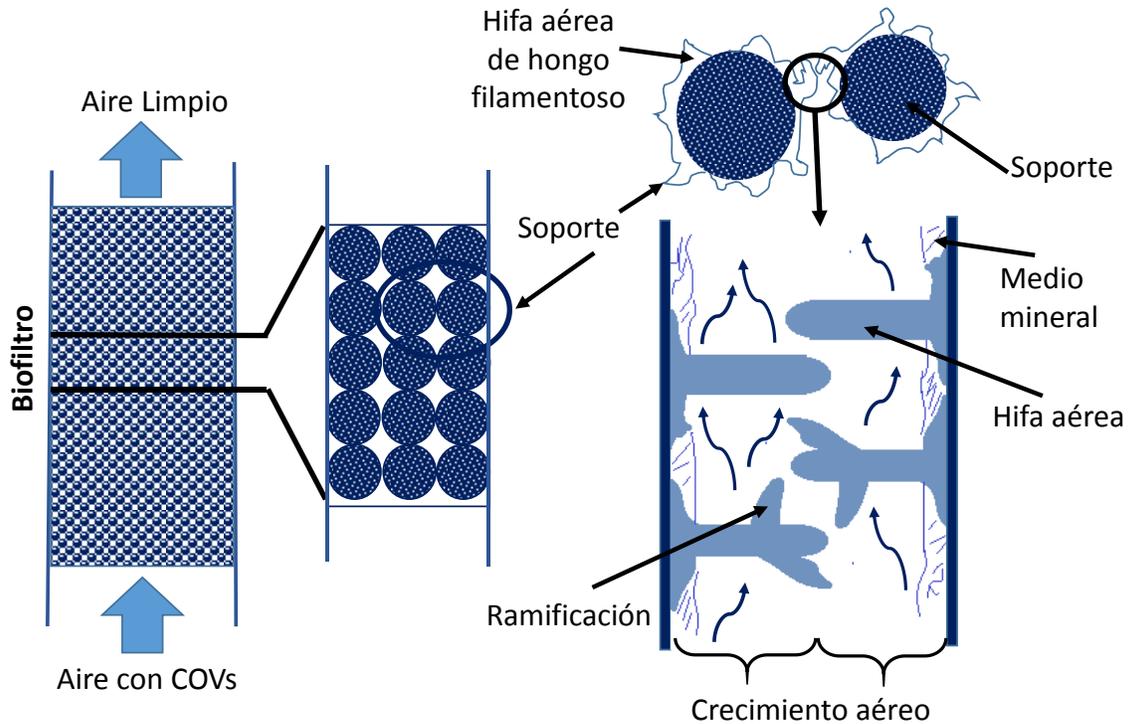


Figura 4. Conceptualización de un biofiltro fúngico. (Adaptado de Vergara-Fernández et al. 2008)

Además de esto, el uso de cepas fúngicas provee otras ventajas sobre el uso de cepas bacterianas, ya que los hongos son capaces de tolerar condiciones de estrés tales como la baja disponibilidad de nutrientes y de agua, así como poder soportar pH ácidos. Otra de las ventajas al operar un biofiltro inoculado con cepas fúngicas es la capacidad de la biopelícula de soportar y adaptarse a cambios en las condiciones operacionales del biofiltro tales como los choques de carga o la presencia de compuestos inhibitorios (metales pesados, sulfatos, amonio, entre otros) los cuales limitan severamente el crecimiento de biopelículas bacterianas (Zamir et al., 2011).

Diversos han sido los reportes sobre el uso de cepas fúngicas para tratar una gran variedad de COVs. En la Tabla 5 se muestran algunos de estos estudios, el tipo de contaminante, la carga que se trató, las eficiencias de remoción obtenidas, así como tipo de cepa fúngica utilizada.

Tabla 5. Trabajos publicados sobre biofiltración utilizando cepas fúngicas.

Compuesto tratado	Microrganismo	Concentración (g m ⁻³)	Carga de entrada (g m ⁻³ h ⁻¹)	Eficiencia de remoción	Referencia
Hexano	<i>F. solani</i>	12.5	177	55%	Hernández-Meléndez et al., 2008
Hexano	<i>F. solani</i>	2.0	120	62%	Arriaga y Revah., 2005
Tolueno	<i>P. chrysosporium</i>	0.17	2.0	92%	Zamir et al., 2011
Pentano	<i>F. solani</i>	3.3	160	40%	Vergara-Fernández et al., 2012a
Tolueno, etilbenceno y p-xileno	Consortio Fúngico/ bacteriano	0.52	20*	98%	Prenafeta-Boldú et al., 2012.
Hexano	<i>F. solani</i>	12.45	325	76%	Vergara-Fernández et al., 2008
Tolueno	<i>S. apiospermum</i>	6.0	300	33%	García-Peña et al., 2001
Hexano, tolueno, etilmetilcetona	Consortio fúngico	1.0, 1.0, 1.0	145*	66%	Gutiérrez-Acosta. 2012
Estireno y acetona	<i>Sporothrix variecibatus</i>	3.0, 2.0	100*	95%	Rene et al., 2010

*g totales de carbono

Los trabajos arriba reportados mencionan que las eficiencias de remoción para diferentes tipos de COVs son mayores a las obtenidas en biofiltros convencionales bajo condiciones similares. Así mismo se reportan eficiencias de remoción entre 55% y 92% para COVs altamente hidrofóbicos como el hexano a concentraciones entre 1 g m⁻³ y 12 g m⁻³. Aparentemente el uso de cepas puras, como *F. solani*, son las idóneas para la degradación de diversos COVs ya que las eficiencias de remoción obtenidas han sido altas. Sin embargo, al estar operando un sistema abierto es difícil mantener este tipo de sistemas por largos periodos de operación sin contaminación de algún microorganismo ajeno al experimento. Así mismo, el uso de consorcios provee buenas eficiencias sin los inconvenientes de usar cepas puras.

Sin embargo, también existen ciertas desventajas en el uso de BF fúngicos que es necesario considerar para aplicar estas tecnologías. Por una parte estos sistemas requieren periodos de aclimatación mucho más largos debido a su baja tasa de crecimiento comparada con los sistemas bacterianos. Además el incremento en la caída de presión es mayor debido a la obstrucción del flujo de aire debido al crecimiento del micelio y a la eventual formación de canales de aire. Finalmente, una otra de las desventajas es que los BF al ser operados en condiciones de estrés, como la deficiencia de nitrógeno,

cambios bruscos en la temperatura, cambio de pH, choques de carga o cambios en la humedad del lecho (Prenafeta-Boldú et al.,2006; Vergara-Fernández et al.,2011), emiten esporas en la corriente de salida del BF.

2.2.1.3.2. *Emisión de esporas en sistemas de biofiltración*

Las esporas son partículas biológicas que permiten a los hongos reproducirse. En el apartado 2.1.2 se mencionó el peligro en la salud humana sobre la exposición de esporas, además, muchas de las especies identificadas en la biofiltración fúngica se les considera patógenos humanos (Prenafeta-Boldú et al.,2006). A pesar de su importancia, existen pocos trabajos que mencionen la producción de esporas en biofiltros fúngicos, uno sobre la emisión de bacterias aéreas y ninguno que hable sobre el control de emisión de esporas.

En la Tabla 6 se mencionan algunos de los trabajos publicados al respecto, el tipo de compuesto tratado, la cepa fúngica utilizada y la concentración de esporas emitida.

Tabla 6. Reportes sobre la emisión de esporas en sistemas de biofiltración

COV	Carga de entrada (g m ⁻³ h ⁻¹)	Concentración de esporas (UFC* m ⁻³)	Referencia
Heptano	350	2.1×10 ⁴	Vergara-Fernández et al. 2012b
Heptano	160	2.5×10 ³	Vergara-Fernández et al. 2012a
Olores	N.A.**	1.2×10 ³	Sánchez-Monedero et al., 2003
Descarga industrial	N.A.**	10 ⁴ -10 ³	Ottengraf y Konings, 1991
Benceno	30	3.5×10 ³	Zilli et al., 2005

*UFC = unidades formadoras de colonias **NA= no aplica

La mayoría de estos trabajos reporta concentraciones de esporas emitida por el biofiltro por debajo de los límites máximos de exposición recomendado por Sigsgaard et al., (1990) mencionados en el apartado 2.1.3. Por lo que la falta de información sobre emisión de esporas por parte de otros procesos similares hace difícil la comparación entre los trabajos, especialmente ya que se tratan contaminantes diferentes a cargas diferentes. Por ejemplo, el trabajo de Zilli et al (2005) sobre la biofiltración de benceno, menciona que tanto la carga de entrada del contaminante como el tipo de material de empaque afecta la concentración de emisión de bioaerosoles. También cabe remarcar los trabajos de Vergara-Fernández quien menciona que diferentes factores como la carga de entrada, humedad, temperatura, tiempo de residencia y pH afectan la emisión de esporas por parte del biofiltro fúngico.

A la fecha ya se aplican diferentes tecnologías de control de microorganismos aéreos, tales como el uso de ozonizadores, filtros HEPA o filtros bioprotectores. Sin embargo la aplicación de estas tecnologías está limitada a su uso en ambientes de interior, ya que su aplicación a gran escala no sería del todo efectiva e implicaría costes prohibitivos. Por ello es necesario desarrollar nuevas tecnologías que permitan un adecuado control de este tipo de emisión.

2.2.2. Métodos fisicoquímicos de tratamiento de COVs

En la Figura 5 se muestran las tecnologías fisicoquímicas de tratamiento de aire más importantes. Estas abarcan procesos para la remoción de compuestos volátiles o la remoción de partículas suspendidas. La remoción de contaminantes en efluentes gaseosos por métodos fisicoquímicos se basa en diferentes tecnologías como los métodos térmicos, adsorción (carbón activado o zeolitas), filtración por membranas, condensación, uso de catalizadores o absorción en agua (Börger et al., 2000).

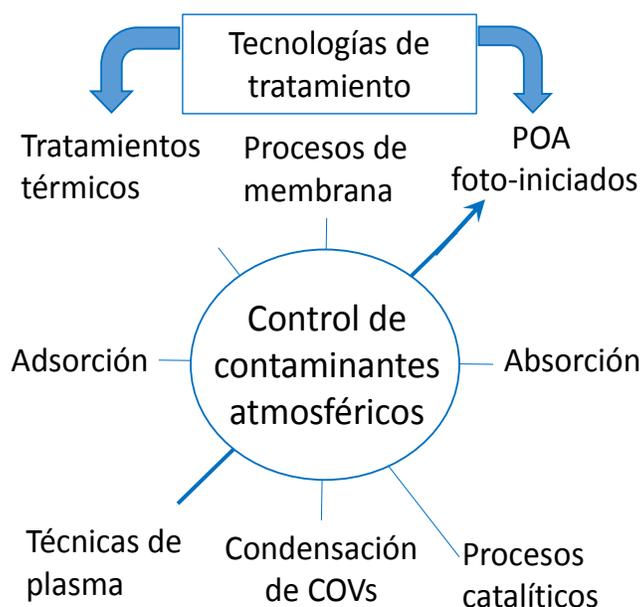


Figura 5. Tecnologías fisicoquímicas de tratamiento de aire.

Estas técnicas son bastante efectivas al tratar grandes concentraciones de contaminantes a flujos moderados y pequeños (Figura 1), sin embargo la operación de estos procesos suele ser más costosa que los procesos biológicos. De entre estas tecnologías se destaca el uso de los procesos de oxidación avanzada foto-iniciados (POAF). Estas son un tipo de tecnologías que en años recientes ha tomado

importancia en el tratamiento de gases y aguas residuales, especialmente al tratar contaminantes orgánicos, olores y bioaerosoles (Oppenländer, 2003; Kennes and Veiga, 2013).

2.2.2.1. *Procesos de oxidación avanzada foto-iniciados (POAF)*

Los efluentes de agua y emisiones de aire contaminadas con COVs pueden, en general, ser procesadas eficientemente por plantas de tratamiento biológico, por adsorción o por tratamientos químicos convencionales. Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley o por el uso ulterior de la emisión o efluente tratado. Uno de los métodos más prometedores que ha empezado a tomar relevancia alrededor del mundo es el uso de la degradación fotoquímica de contaminantes. Estos procesos se denominan de oxidación avanzada foto-iniciados (POAF) y se basan en la acción de la luz UV sobre la materia para producir radicales libres, especialmente el radical hidroxilo (OH●), los cuales facilitan la oxidación de contaminantes. Estos procesos han sido ampliamente utilizados para el tratamiento de agua y para el tratamiento de contaminantes atmosféricos. Se aplican en el monitoreo de la calidad del aire, desinfección, tratamiento de olores, descontaminación y mineralización de contaminantes orgánicos. En la Figura 6 se muestran las principales técnicas que engloban estos procesos, y sus usos para el tratamiento de contaminantes atmosféricos.

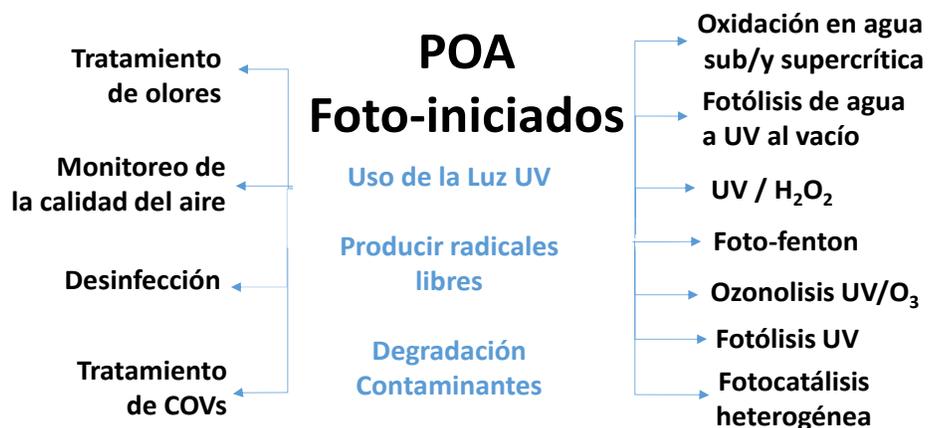


Figura 6. Procesos de oxidación avanzada foto-iniciados y su aplicación para el control de contaminantes atmosféricos.

En los apartados 2.2.2.1.1 y 2.2.2.1.2 se hará una descripción más detallada tanto de la fotólisis como de la fotocatalisis, respectivamente. Como se mencionó con anterioridad, estos procesos se basan en

la producción de radicales libres, en especial el radical hidroxilo. Para entender mejor la importancia de este radical a continuación se hace una descripción sobre sus características y su reacción sobre la materia orgánica.

Radical hidroxilo

La mayoría de los POAF tienen como base la generación del radical hidroxilo (OH●) para llevar a cabo el proceso de oxidación. Esta especie química posee propiedades adecuadas para atacar virtualmente todos los compuestos orgánicos:

- No selectivo
- Altamente reactivo
- Ubicuo en la naturaleza
- Vida corta
- Fácil de producir
- Poderoso oxidante

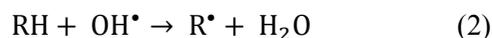
En la Tabla 7 se muestran diversas especies oxidantes y sus potenciales de oxidación.

Tabla7. Potenciales de reducción estándar de algunas especies oxidantes en volts (V) comparada contra el electrodo normal de hidrógeno (ENH, $E^0 = 0V$). (Adaptado de Mota et al., 2008).

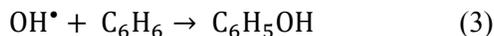
Especie	Potencial E^0 (V, 25°C)
Flúor (F ₂)	3.03
Radical hidroxilo (OH●)	2.80
Hueco positivo en semiconductor excitado, TiO ₂ ⁺ (h ⁺)	2.35
Ozono (O ₃)	2.07
Oxígeno (O ₂)	1.78
Peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂)	1.77

Una vez generado el radical OH●, éste es capaz de atacar agresivamente la materia orgánica resultando en una completa mineralización de estos compuestos a CO₂ y agua, o a compuestos más oxidados y más simples. Dependiendo de la naturaleza de las especies orgánicas, existen dos tipos de reacciones (Mota, 2008):

- La abstracción de una molécula de hidrógeno para formar un radical orgánico y agua (Ec. 2), esta reacción se aplica a compuestos insaturados como alcanos y alcoholes.



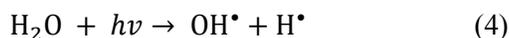
- Adición electrofílica del OH• a compuestos orgánicos insaturados o aromáticos que contengan enlaces doble C=C (Ec. 3)



Estas reacciones dan paso a la formación de intermediarios de reacción y subproductos de oxidación los cuales también son atacados por los radicales libres, lo que con el tiempo resulta en la completa mineralización de estos compuestos hasta CO₂ y agua.

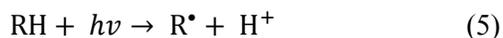
2.2.2.1.1. *Fotólisis*

A pesar de que es posible producir radicales hidroxilo a partir de fotólisis directa del agua (Ec. 4), esto requiere irradiar el agua con luz UV por debajo de los 190 nm, por lo que se necesitan lámparas más poderosas y por lo tanto más costosas tanto económicamente como energéticamente.



Sin embargo, la irradiación UV en la fase gas hace susceptibles a los compuestos orgánicos a la fotólisis y a oxidarse (Bhowmick Ray 2000). Aunque esta oxidación depende tanto del tipo de contaminante, su concentración, la longitud de onda utilizada o la presencia adicional de oxidantes como el ozono, peróxido de hidrógeno o radicales libres. Para que esta oxidación se lleve a cabo el contaminante primero debe absorber luz UV para reaccionar con el oxígeno presente en este estado excitado (Stefan, 2004). Las fuentes de luz UV más comunes son las lámparas de mercurio de baja presión las cuales pueden emitir a diferentes longitudes de onda. La mayoría de los contaminantes orgánicos absorben luz en longitudes de onda dentro de un rango de 300 y 175 nm (Harvey, 2009), aunque esto depende de la estructura del contaminante. Diferentes tipos de COVs se han tratado con fotólisis (alcanos, alquenos, aromáticos y moléculas con heteroátomos) siendo las moléculas alifáticas insaturadas las más susceptibles a oxidarse y las aromáticas las más difíciles de tratar por este método (Bhowmick Ray 2000; Hinojosa-Reyes, 2013). Esto debido a que los enlaces simples C-C y C-H, con energías de enlace de 336 kJ mol⁻¹ y 411.6 kJ mol⁻¹ respectivamente, pueden romperse al ser irradiados con luz UV a longitudes de onda de 254nm la cual tienen energías de 470 kJ mol⁻¹, a

diferencia de los dobles enlaces C=C los cuales tienen energías de enlace de $596.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Hinojosa-Reyes, 2013). Al romperse estos enlaces se forman radicales orgánicos, los cuales pueden reaccionar con el oxígeno presente en el medio lo que permite oxidar la molécula (Ec 5):



A pesar de esto, este proceso aparenta ser mucho menos efectivo que otros POAF, especialmente si se compara con procesos que combinan la irradiación UV con otros compuestos, como O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ o la fotocatalisis heterogénea.

2.2.2.1.2. Fotocatalisis heterogénea

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido, normalmente un semiconductor de banda ancha. Esta tecnología emplea óxidos metálicos como el TiO_2 , ZnO , WO_3 o Al_2O_3 como catalizadores que al ser irradiados con luz UV por debajo de los 380nm producen radicales libres. Las reacciones de destrucción y remoción del contaminante se llevan a cabo en la región interfacial entre la superficie del sólido excitado y la fase acuosa o gaseosa sin que el catalizador sufra cambios químicos. La Figura 7 esquematiza los procesos químicos que ocurren en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. Esta activación se alcanza cuando el semiconductor absorbe suficientes fotones para promover que un electrón (e^-) pase desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC). A la energía necesaria para que este paso se lleve a cabo se le conoce como banda Gap. Este paso crea huecos positivos en la BV (h^+) y hace presente al electrón excitado (e^{-*}) en la BC, a esto se le conoce como par electrón-hueco. Después de la formación de este par una recombinación ocurre en el catalizador, generando calor y adsorbiendo moléculas de agua presente en el medio, la cual actúa como donador de electrones para el h^+ generando radicales OH^{\bullet} , así mismo el electrón excitado es capaz de reaccionar con el oxígeno presente el cual actúa como aceptor de electrones formando un radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). El número de pares electrón-hueco que se forman depende tanto de la intensidad de la luz incidente y las propiedades electrónicas del catalizador que prevengan la recombinación o la liberación de la energía absorbida (Oppenländer et al., 2003).

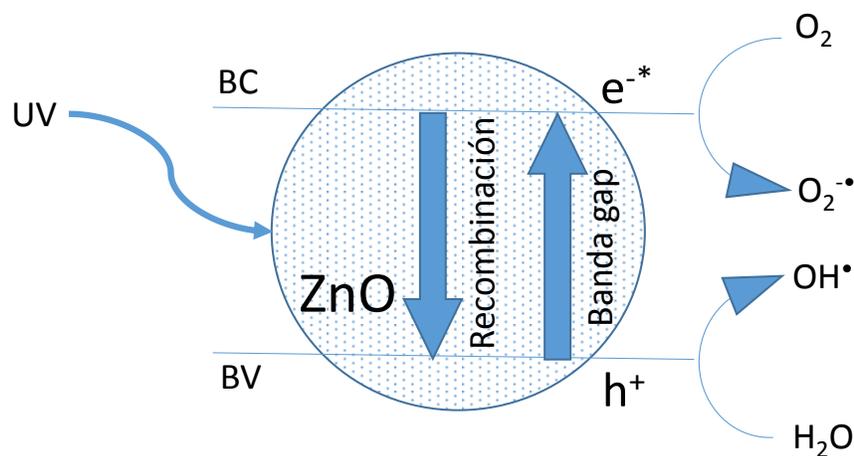
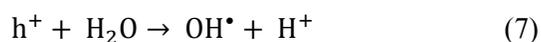
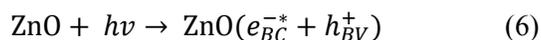


Figura 7. Representación esquemática de la fotocatalisis heterogénea con una partícula de ZnO (Adaptado de Oppenländer et al., 2003).

El óxido de titanio (TiO_2) es el catalizador más ampliamente utilizado para la degradación de compuestos orgánicos bajo irradiación UV entre 380nm y 410nm debido a su buena estabilidad química y bajo costo (Shen y Ku, 2002; Zhang y Liu, 2004; Gummy et al., 2004; Marcí et al, 2001; Chen et al., 2011). Sin embargo su aplicación se ve limitada dado el decaimiento en la actividad fotocatalítica después de un tiempo de uso (Zhang y Liu, 2004) y el hecho de que solo la estructura cristalina tipo anatasa muestra buena actividad fotocatalítica. El ZnO es otro catalizador que ya ha sido probado para la degradación de COVs (Spitiskiy et al., 2010; Xiangying et al., 2009; An et al., 2005; Changsuphan et al., 2012; Liau et al., 2012) en donde se han reportado eficiencias de eliminación similares al usar ZnO y TiO_2 . La limitación en el uso de ZnO como catalizador, radica en el hecho de que es menos estable químicamente al ser usado en una fase acuosa a pHs diferentes al neutro, ya que forma especies solubles de Zn que no son fotoquímicamente activas. Sin embargo, este aspecto no tiene gran relevancia al aplicarse en el tratamiento de gases ya que el agua no es el componente principal en este medio.

La oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos en la fase gas usando catalizadores tiene un gran potencial dado la gran longitud de onda que se puede usar. Diferente tipos de COVs han sido tratados con fotocatalisis heterogénea, estos van desde alcanos, alcoholes, alquenos, aromáticos y compuestos clorados, así también ha sido utilizado para el tratamiento de compuestos del mal olor. La oxidación

de la materia orgánica se lleva a cabo principalmente por el ataque de los radicales OH●, pero también el hueco electrónico positivo formado es un poderoso oxidante (Tabla 7). La reacción por la que se forma el par electrón-hueco utilizando el ZnO y las reacciones subsecuentes de este par se muestra a continuación (Ec 6-8).



Un aspecto importante a considerar en el uso de fotocatalisis heterogénea en fase gas es la volatilización del semiconductor en la fase gas. El catalizador usualmente se presenta en forma de polvo por lo que se puede perder fácilmente al pasar la corriente de aire en este, por lo que para evitar la pérdida de partículas es necesario recurrir al uso de materiales de soporte. Diferentes tipos de materiales han sido probados en los cuales los catalizadores han sido impregnados, estos van desde placas de vidrio, tubos de vidrio, fibra de vidrio, cuarzo, acero inoxidable, aluminio, carbón activado, perlita y silica (Hosseini et al., 2007).

Problemática del uso de fotocatalisis heterogénea, desactivación y subproductos de reacción

Existen ciertas desventajas sobre el uso de fotocatalisis heterogénea siendo las principales la desactivación del catalizador y la formación de subproductos de degradación.

Se entiende por desactivación del catalizador a la disminución en la actividad fotocatalítica del semiconductor después de un tiempo de ser irradiado con luz UV, lo que se traduce a una disminución en la tasa de degradación del contaminante. La desactivación de los catalizadores sigue siendo la principal limitante para poder aplicar estas tecnologías a gran escala, por lo que es necesario conocer las razones por las cuales ocurre para poder establecer estrategias que mejoren el proceso en continuo. En la literatura ya ha sido reportado el decaimiento en la eficiencia de degradación de los fotocatalizadores (Tabla 8). Se ha mencionado que la acumulación de agua, de intermediarios de reacción y de subproductos de reacción en la superficie del semiconductor puede causar la desactivación del catalizador. Lo anterior debido a que su acumulación provoca una disminución en

el número de sitios activos y con ello un decaimiento de la eficiencia del catalizador (Hernández-Alonso et al., 2011; Thevenet et al., 2014; González-García et al., 2004).

Tabla 8. Reportes sobre la desactivación de fotocatalizadores en fase gas.

Contaminante	Catalizador	Especie responsable de la desactivación	Referencia
Heptano, SO ₂	ZnO y TiO ₂	Agua, SO ₃ , carbonatos	Liqiang et al., 2004
Etanol	TiO ₂	Acetaldehído, agua, carbonatos	Piera et al., 2002
Tolueno	TiO ₂ -ZrO ₂	Acido benzoico, complejos de benzoato,	Hernández-Alonso et al., 2011
Acetileno	TiO ₂	Formaldehído, ácido fórmico, glyoxal,	Thevenet et al., 2014
Sulfuro de dimetilo	TiO ₂	Metanol, sulfatos, metano, heteroatomos de azufre	Gonzales-García et al., 2004

Como se puede observar en la Tabla 8, muchas de las especies que desactivan el catalizador son subproductos de reacción del contaminante tratado. Siendo las especies con grupos carboxílicos las que principalmente se forman. De estos trabajos cabe resaltar el de Liqiang et al., (2004) quien trato heptano utilizando ZnO y TiO₂, este trabajo reportó que la adsorción de agua y carbonatos es la responsable de la disminución en la degradación de heptano. Similar a estos resultados, Piera et al (2002) reportaron que la desactivación de TiO₂-ZrO₂ durante la degradación de tolueno, se debió a la acumulación de agua y especies orgánicas con grupos carboxilo.

La reacción entre el radical OH● y los compuestos orgánicos ocurre muy rápidamente; sin embargo esta reacción no implica que se pueda obtener la mineralización del compuesto inmediatamente, en cambio se forman subproductos de reacción que reaccionan también con el radical OH●, lo que eventualmente resulta en la producción de CO₂ y agua. Si la velocidad de reacción de estos subproductos es más lenta que su predecesor, puede ser una limitante para alcanzar la completa mineralización del compuesto tratado lo que resulta en una acumulación de este subproducto. Idealmente todos los reactores para los POAF se diseñan para alcanzar la completa mineralización del contaminante a tratar. Sin embargo esto requiere una mayor inversión en energía, un mayor uso de reactivos químicos o un mayor tiempo de reacción, lo que resulta en costos prohibitivos para su aplicación, por lo que se puede optar en un tratamiento posterior que permita eliminar estos subproductos.

2.2.2.2. Degradación de COVs por fotólisis y fotocatalisis

Diversos han sido los reportes donde se ha utilizado tanto la fotólisis como la fotocatalisis para degradar COVs en fase gas. En la Tabla 9, se enlistan algunos de estos trabajos publicados, el tipo de tratamiento, el tipo de contaminante, y la eficiencia de remoción alcanzada.

Tabla. 9. Reportes sobre el uso de fotólisis y fotocatalisis para la degradación de contaminantes en fase gas.

COV	Tratamiento	Concentración (g m ⁻³)	Carga de entrada (g m ⁻³ h ⁻¹)	Eficiencia de remoción	Referencia
Tolueno	ZnO/SnO ₂ +UV _{365nm}	0.106	3.19	60%	Zeng et al., 2009
Hexano	TiO ₂ +UV _{254nm}	0.026	12.5	25%	Zhang Y Liu, 2004
Tricloroeteno	ZnO/SnO ₂ +UV _{365nm}	0.4	NA*	100%	An et al., 2005
Benceno	Ag/Al ₂ O ₃ +UV _{254nm}	0.117	84	100%	Einaga et al., 2010
Tolueno	UV _{254nm+185}	0.12	NA*	90%	Wang y Ray, 2000
H ₂ S	UV _{254nm+185}	0.03	NA*	90%	Xu et al., 2014

* N.A. = No Aplica

Como se puede observar en la tabla anterior, la mayoría de los trabajos aquí mostrados que reportan el uso de fotólisis y fotocatalisis en reactores en lote, alcanzaron eficiencias de remoción entre 90% y 100% al tratar concentraciones bajas de contaminantes (<0.1g m⁻³). Por otro lado los tratamientos en continuo trataron concentraciones similares, sin embargo se reporta una menor eficiencia de remoción que en otros procesos. Sin embargo, entre estos se encuentra el único reporte sobre tratamiento de hexano por fotocatalisis. Zhang y Liu (2004), utilizaron TiO₂ bajo irradiación UV a 254nm, la concentración que trataron fue muy baja (0.026 gm⁻³), aun así la eficiencia de remoción que se obtuvo fue del 25%. Dado a la escases de reportes sobre degradación de hexano, se vuelve necesario probar tanto nuevos catalizadores como diferentes condiciones de operación con el fin mejorar la degradación de este contaminante.

2.2.2.3. Desinfección foto-asistida

Como se mencionó anteriormente, la emisión de microorganismos a la atmósfera se considera contaminación ambiental dado los problemas en la salud humana que se pueden generar. Así mismo, el uso de biofiltros fúngicos para el tratamiento de contaminantes del aire puede generar y emitir esporas fúngicas hacia la atmósfera. Tradicionalmente los métodos utilizados para eliminar

microorganismos aéreos incluye el uso de filtros de carbón activado, ozonización, ionización y filtros HEPA, estas tecnologías solo han sido aplicadas al tratamiento de aire en ambientes de interior (Goswani et al, 2004, Fami et al., 2003). Sin embargo ninguna de estas técnicas es completamente efectiva y su aplicación a procesos industriales de tratamiento implicaría costes prohibitivos. Para mejorar la inactivación de microorganismos aéreos se pueden utilizar POAF como la fotólisis y la fotocatalisis, donde los principales desinfectantes serían la radiación UV y los radicales libres. Estas tecnologías tienen el potencial de sobrellevar las limitaciones previamente mencionadas y proveer un eficiente sistema de control.

La radiación de luz UV ya ha sido reportada como un método eficiente para la desinfección de microorganismos aéreos (Chuaybamroong et al, 2011; Ke et al., 2009; Vohra et al., 2005). El mecanismo por el cual esto se lleva a cabo se basa en la vulnerabilidad de los microorganismos al ataque de la luz a longitudes de onda por debajo de los 254nm, la cual es capaz de modificar la estructura del ADN, interfiriendo con el proceso de duplicación celular resultando en la muerte o mutación del microorganismo (Li et al., 2003).

Para mejorar la inactivación de microorganismos utilizando luz UV se pueden utilizar la fotocatalisis heterogénea donde, además de la luz UV, se pueden usar los radicales OH^* como desinfectante. Los mecanismos de desinfección de microorganismos por los radicales OH^* se atribuyen al daño a la membrana celular y la posterior liberación de componentes intracelulares que dan como resultado la eventual muerte de la célula (Chuaybamroong et al, 2011). En la Figura 8 se muestra el mecanismo sugerido por Howard y colaboradores (2008) de la muerte celular por fotocatalisis heterogénea, este inicia con el contacto de la célula con el catalizador, lo cual afecta la permeabilidad de la membrana celular, pero es un daño reversible. El mecanismo continúa con el incremento en el daño en la pared celular, esto debido a la acción de los radicales libres. Este daño permite la liberación de iones como el de potasio y de pequeñas moléculas, en esta parte el daño es irreversible y usualmente acompaña la muerte. Al aumentar el daño en la membrana empiezan a aparecer fugas de moléculas más grandes como proteínas y ARN. Esto puede ser seguido por la protrusión de la membrana citoplasmática y,

finalmente, la lisis de la célula. Es en este punto donde puede ocurrir la mineralización de los componentes internos de la célula.

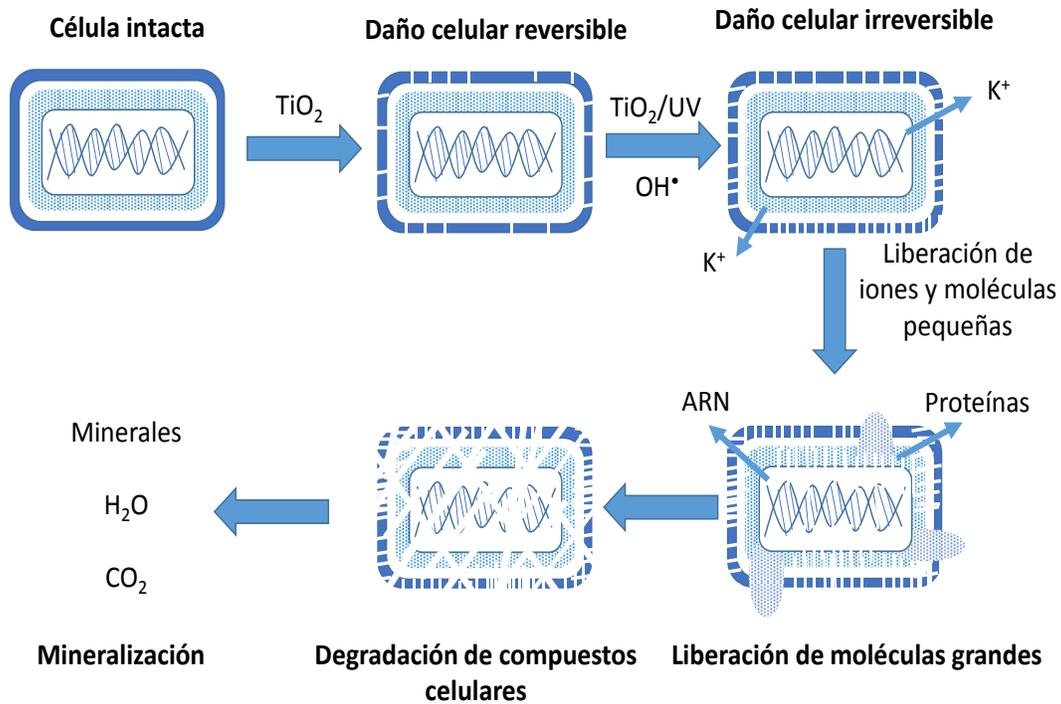


Figura 8. Esquema del daño y la muerte de microorganismos debido al daño causado por la actividad fotocatalítica del TiO_2 (Adaptado de Howard et al., 2008).

Las técnicas fotocatalíticas y fofolíticas de desinfección son capaces de inactivar un amplio espectro de microorganismos, son técnicas seguras, no tóxicas y adaptables a varios propósitos. Aun así, el desempeño de la operación de esta tecnología aún necesita ser optimizada para aplicaciones específicas. Muchos estudios se han realizado sobre desinfección fotocatalítica en tratamiento de aguas para la eliminación de virus, hongos y bacterias (Horie et al, 1996. Wolfrum et al, 2002). Sin embargo, la cantidad de estudios realizados sobre desinfección foto-asistida de bioaerosoles emitidos durante el tratamiento de contaminantes es mucho más reducido.

2.2.3. Procesos híbridos POAF/Biorreactor para el tratamiento de COVs

Como bien se mencionaba tanto la biofiltración como los procesos de oxidación avanzada tienen ciertas limitantes. Por un lado los biofiltros convencionales tienen problemas al tratar contaminantes altamente hidrofóbicos lo que causa una disminución en su eficiencia. También, el uso de biofiltros fúngicos, a pesar de mejorar la transferencia de masa del contaminante, conllevan a la emisión de esporas como contaminantes secundarios. Por otra parte, aunque los POAFs sean capaces de oxidar teóricamente toda la materia orgánica, requieren mucha energía o un mayor tiempo para alcanzar la completa mineralización. Si la mineralización del contaminante no se alcanza entonces se producen otros subproductos orgánicos los cuales pueden ser igual o más tóxicos que sus predecesores. Con esto en mente se puede establecer el uso de procesos híbridos POAF/Biofiltro para el tratamiento de COVs.

Utilizar POAF como un pre-tratamiento de los procesos biológicos permitirá convertir los contaminantes a sustancias más simples y obtener subproductos de degradación más hidrofílicos y biodegradables lo cual permitirá ser removidos en un proceso biológico posterior (Koh et al., 2004; Marci et al., 2003; Blanco et al., 1996; Sauer et al., 1996; Blount et al., 2002). Por otra parte el uso de los POAF como post-tratamiento de la biofiltración fúngica permite disminuir la concentración de COVs emitidos, además puede establecerse un sistema de control de los bioaerosoles emitidos dado a las propiedades desinfectantes tanto de la irradiación UV como del radical OH^\bullet . Por lo que de manera general se puede decir que la integración de POAFs a los tratamientos biológicos aprovecha las ventajas y desventajas que ambos procesos presentan por separado y se implementaría un proceso más eficaz para el tratamiento de COVs. Esto está demostrado por diversos autores que han reportado el tratamiento de diversos contaminantes en sistemas híbridos. En la Tabla 10 se resumen las investigaciones que se han realizado sobre procesos híbridos POAF/Biofiltro para el tratamiento de COVs en fase gas.

Tabla 10. Reportes sobre el uso de procesos híbridos fotocatalisis-fotólisis/biofiltro para la degradación de COVs en fase gas.

COV	Tratamiento	Concentración (g m ⁻³)	Carga (g m ⁻³ h ⁻¹)	Eficiencia de remoción	Referencia
Estireno	TiO ₂ +UV _{254nm} /biofiltro	0.63	19	93.3%	Kim et al., 2011
Cloro benceno	UV _{254nm+185nm} /biofiltro	2.63	100	40%	Wang et al., 2009
Tolueno, o-xileno	UV _{254nm+185nm} /biofiltro	0.25 ,0.37	30	95%	Moussavi y Mohseni, 2007
Tolueno, etanol	TiO ₂ +UV _{254nm} /biofiltro	2.0, 3.93	160, 316	81, 72%	Lim et al., 2005
Tolueno	TiO ₂ +UV _{254nm} /biofiltro	1.2*	100*	80%	Palau et al. 2012
Tolueno	N-TiO ₂ /Zeolita + UV _{254nm} /biofiltro	0.5	15	95	Wei et al., 2010
α-pineno	TiO ₂ +UV _{254nm} /bioescurridor	2.0	120	67%	Cheng et al. 2011
α-pineno	UV _{254nm+185nm} /biofiltro	30	2000	35%	Koh et l., 2004

*g totales de carbono

Estas investigaciones demostraron que la fotodegradación UV puede mejorar las tasas de remoción de contaminantes en los biorreactores. Sin embargo, muy poca investigación se ha llevado a cabo en el uso de procesos híbridos para el tratamiento de compuestos altamente hidrofóbicos. En el caso del hexano, por ejemplo, no se ha publicado nada de su tratamiento en un sistema híbrido. Igualmente, a la fecha no existen reportes de otros autores sobre el uso de fotólisis o fotocatalisis como post-tratamiento de biofiltro fúngico o como tecnología de control de emisión de bioaerosoles.

3. Hipótesis y Objetivos

3.1. Hipótesis

El acoplamiento de un proceso de fotocatalisis heterogénea a un sistema de biofiltración para el tratamiento de una emisión gaseosa contaminada con hexano permitirá obtener porcentajes de eliminación mayores que al utilizar estas técnicas por separado

3.2. Objetivos

3.2.1. General

Utilizar un proceso fotocatalítico como pre y post tratamiento de un sistema de biofiltración de una emisión gaseosa contaminada con hexano

3.2.2. Específicos

- Sintetizar el fotocatalizador ZnO mediante métodos térmico y Sol-Gel
- Evaluar la degradación de hexano mediante fotocatalisis utilizando ZnO en lote y en continuo
- Identificar los subproductos de reacción producidos durante la fotodegradación del hexano
- Acoplar el proceso fotocatalítico como pre-tratamiento de un biofiltro convencional
- Evaluar el desempeño de degradación de hexano en el sistema Fotorreactor-Biofiltro
- Acoplar el proceso fotocatalítico como post-tratamiento de un biofiltro fúngico
- Evaluar el desempeño de degradación de hexano en el sistema biofiltro fúngico-fotorreactor
- Cuantificar la producción de esporas emitidas por el biofiltro fúngico
- Evaluar la fotolisis y fotocatalisis como sistema para el control de emisión de esporas
- Analizar el proceso de desactivación del ZnO durante la fotodegradación de hexano en continuo

4. Materiales y métodos

4.1. Reactivos químicos

La lista de los reactivos químicos que se utilizaron, así como su fórmula química, se muestra en el Anexo1.

4.2. Medio mineral

A lo largo del proyecto se utilizaron 2 medios minerales para proveer los micronutrientes a los dos diferentes biofiltros utilizados. El primero reportado por Arriaga y colaboradores (2006), denominado en adelante como MM1, el cual fue utilizado en el biofiltro convencional, mientras que el segundo reportado por Muñoz y colaboradores (2013), denominado en adelante como MM2, fue utilizado en el biofiltro fúngico. La composición de ambos medios se menciona a continuación.

MM1 (g L⁻¹): NaNO₃, 18; KH₂PO₄, 1.3; MgSO₄•7H₂O, 0.38; CaSO₄•2H₂O, 0.25; CaCl₂, 0.055; FeSO₄•7H₂O, 0.015; MnSO₄•H₂O, 0.012; ZnSO₄•7H₂O, 0.013; CuSO₄•7H₂O, 0.0023; CoCl₂, 0.0015; H₃BO₃, 0.0015.

MM2 (g L⁻¹): (NH₄)₂SO₄, 1; Na₂HPO₄•12H₂O, 6.15; KH₂PO₄, 1.52; MgSO₄•7H₂O, 0.2; CaCl₂, 0.038, además se agregaron 10 mL L⁻¹ de elementos traza que contenía la siguientes concentraciones (g L⁻¹): EDTA, 0.5; FeSO₄•7H₂O, 0.2; ZnSO₄•7H₂O, 0.01; MnCl₂•4H₂O, 0.003; H₃BO₃, 0.03; CoCl₂•6H₂O, 0.02; CuCl₂•2H₂O, 0.001; NiCl₂•6H₂O, 0.002; NaMoO₄•2H₂O, 0.003. La concentración de nitrógeno fue ajustada durante la operación para incrementarse en un factor de 2 y 2.5 (Referidos como MM2^{x2} y MM2^{x2.5}). El pH del medio fue ajustado utilizando HCl 1.0 M.

4.3. Consorcios microbianos

El consorcio de microorganismos fue obtenido de un sitio contaminado por una descarga de la industria papelera PRONAPADE en San Luis Potosí, San Luis Potosí, mezclado con un suelo contaminado obtenido de la descarga de aceite de un taller mecánico. Este mismo consorcio ya ha sido usado en diversos biorreactores para degradar COVs (Galindo Garay, 2008; Gutiérrez-Acosta et al., 2010), así como para tratar hexano (Valenzuela-Reyes et al., 2013).

4.3.1. Consorcio bacteriano/Fúngico

El consorcio bacteriano/Fúngico utilizado en el presente estudio se obtuvo de otro biofiltro que degradó n-hexano por 150 días (Valenzuela-Reyes et al., 2014). Se tomaron 0.33L de soporte (Perlita) con biomasa directamente de este reactor. Por lo tanto, no fue necesario llevar a cabo un proceso de aclimatación de microorganismos, ni de colonización previa del soporte en el biofiltro.

4.3.2. Consorcio fúngico

El crecimiento fúngico del inóculo se favoreció al acidificar el pH del medio y añadir antibióticos para evitar el crecimiento bacteriano. Para ello 300 mL de inóculo se colocaron en un matraz Erlenmeyer provisto de una válvula Mininert™ y el pH del medio se ajustó a valores de 5. Semanalmente se añadió al inóculo 10 mL de n-hexano junto a 20 mg L⁻¹ de cloranfenicol, el inóculo fue aireado cada 5 días. Se realizaron 6 ciclos de aclimatación durante 45 días en los cuales el pH del medio se ajustaba al iniciar cada ciclo.

4.4. Síntesis de ZnO

El ZnO se sintetizó por dos diferentes métodos, el método térmico y el método Sol-Gel. Ambas muestras fueron comparadas con el TiO₂ comercial de la marca Aldrich. Posteriormente ambas muestras fueron impregnadas y caracterizadas fisicoquímicamente.

4.4.1. Método térmico

La síntesis térmica del ZnO se basó en la metodología propuesta por Wang et al., (2007). El ZnO fue sintetizado e impregnado sobre los soportes Perlita y Poraver®. La Perlita es una roca de origen volcánico generalmente formada en su mayoría por estructuras amorfas de SiO₂ y Al₂O₃, el cual es capaz de expandir su volumen al aplicar calor (Hosseini et al., 2007); mientras que el Poraver® son esferas de vidrio reciclado que se caracterizan por ser mecánica y térmicamente estables. Están compuestas principalmente de SiO₂, con pequeñas porciones de Na₂O, K₂O y CaO.

Una solución concentrada de ZnN₂O₆•6H₂O (Aldrich 2287) fue agregada al soporte previamente lavado y secado. El pH de la solución fue ajustado a 6.5 utilizando NaHCO₃. Después las muestras fueron sonicadas durante 1h a temperatura ambiente, y agitadas durante otra hora. Posteriormente la

muestra fue calcinada a 550°C durante una hora para oxidar el nitrato de zinc a ZnO, remover el solvente y fijar las nanopartículas al soporte. Posteriormente las partículas fueron lavadas con agua desionizada y secadas a 80°C. A partir de aquí la muestra de ZnO sintetizada por este método se referirá como ZnO_{Térmico}.

La metodología de impregnación utilizada para fijar ambos catalizadores en Poraver® y en Perlita fue el mismo. Esta impregnación se basó en la metodología propuesta por Hosseini y colaboradores (2007). A una solución de etanol/agua, 8:2 (v/v) a pH de 3.5, fueron añadidos los polvos de TiO₂ o ZnO, a esta nueva solución se le agregó el soporte sólido (Poraver® o Perlita) lavado y seco. Después el soporte en la solución fue secado a 80°C y calcinado a 550°C por una hora. Una vez enfriadas las muestras a temperatura ambiente, estas se lavaron con agua desionizada y se secaron a 100°C para su posterior caracterización.

4.4.2. Método Sol-gel

Primero 17.85 g de ZnN₂O₆•6H₂O fueron añadidos a 300 mL de etanol a 60°C. Al mismo tiempo se preparó una solución de 16.5 g de ácido oxálico en 200 mL de etanol a 50°C. Ambas soluciones se mantuvieron en agitación durante 1 hora para posteriormente ser mezcladas a 80°C en agitación constante durante 2 horas más. Una vez formado el gel, 20 g de Perlita fueron añadidos y mezclados. Después de esto, la Perlita impregnada fue secada a 80°C durante 20 horas y calcinada a 550°C por otras 2 horas. Una vez enfriada, la Perlita impregnada fue lavada con agua destilada y secada para su posterior caracterización. A partir de aquí la muestra de ZnO sintetizada por este método se referirá como ZnO_{Sol-Gel}.

4.5. Métodos de caracterización

4.5.1. Análisis gravimétricos

Los semiconductores impregnados en los soportes fueron caracterizados gravimétricamente para calcular el grado de impregnación ($g_{\text{catalizador}}/g_{\text{soporte}}$) del ZnO y TiO₂ sobre la Perlita y el Poraver®. La masa de catalizador se fijó a 1.0 g de catalizador y se calculó la cantidad de soporte necesaria para mantener constante esta masa del catalizador dentro del fotorreactor para todos los experimentos.

Conjuntamente se determinó el grado de retención de agua del soporte impregnado así como la densidad aparente de los catalizadores impregnados. Con estos dos datos se calculó el volumen ocupado por el soporte impregnado dentro del fotorreactor para mantener 1.0g de catalizador. Para ello se utilizó la ecuación 9.

$$VO = CS/DA \quad (9)$$

Donde VO es el volumen ocupado por el catalizador impregnado (mL), CS es la cantidad de soporte necesaria para tener 1.0 g de catalizador (g), y DA es la densidad aparente del soporte impregnado ($g\ mL^{-1}$).

4.5.2. Difracción de rayos X

Mediante difracción de Rayos X se determinaron las fases cristalinas y los tamaños de cristal de los semiconductores. Se utilizó el difractómetro de rayos X Bruker Advance 8 a una longitud de onda de la radiación incidente ($Cu\ K\alpha$) de 1.5404\AA . El barrido de la muestra se hizo de $10-70\ 2\theta$ con un tamaño de paso de 0.04. El manejo de datos consistió en comparar los planos cristalográficos con la base de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). El tamaño promedio del cristal fue calculado aplicando la fórmula de Debye-Scherrer (Ec.10).

$$L = K\lambda/\beta \cos \theta \quad (10)$$

Donde L es el tamaño de cristal (nm), K es el factor de forma (adimensional), típicamente este valor es 0.89, λ es la longitud de onda de los rayos X (nm), β es la mitad del pico máximo en radianes, y θ es el ángulo de difracción de este pico.

Además el contenido de la fase rutilo en el TiO_2 se calculó usando la Ecuación 11 que se basa en la intensidad de los picos de la fase anatasa y rutilo como lo reporta Hosseini et al., (2007).

$$X_{Rutilo} = \left(\frac{I_{Rutilo}}{I_{Anatasa}}\right) 0.79/1 + \left(\frac{I_{Rutilo}}{I_{Anatasa}}\right) 0.79 \quad (11)$$

Donde X_{Rutilo} es la fracción en peso de la fase rutilo en el catalizador, I_{Rutilo} e $I_{Anatasa}$ son las intensidades integradas en los puntos de reflexión $2\theta = 25.4^\circ$ para anatasa, y $2\theta = 27.5^\circ$ para rutilo.

4.5.3. Fisisorción con nitrógeno

Esta técnica se utilizó para determinar tanto el área superficial específica como la estructura porosa de los catalizadores, además del tipo de isoterma de adsorción-desorción y los lazos de histéresis según la IUPAC (Sing et al., 1985). Los datos fueron obtenidos en el equipo Micrometrics ASAP 2020 donde, mediante el método BET (Brunauer-Emmet-Teller), se calculó el área específica de los materiales sólidos.

4.5.4. Análisis de imágenes SEM

Con el fin de observar la morfología y distribución de los semiconductores en el material de empaque. Las muestras fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido utilizando un equipo FEI QUANTA 200 con un detector de electrones retrodispersados (BSD por sus siglas en inglés, *Backscattered detector*). El análisis de las muestras biológicas impregnadas en Perlita se realizó mediante Microscopía electrónica de barrido en el equipo FEI XL 30 SFEG.

4.6. Descripción de reactores

4.6.1. Fotorreactores

Los experimentos fotocatalíticos y fotolíticos fueron realizados en dos fotorreactores, uno en lote y otro en continuo. A continuación se hacen las descripciones de ambos reactores. En la Figura 9 se muestran los esquemas de los mismos.

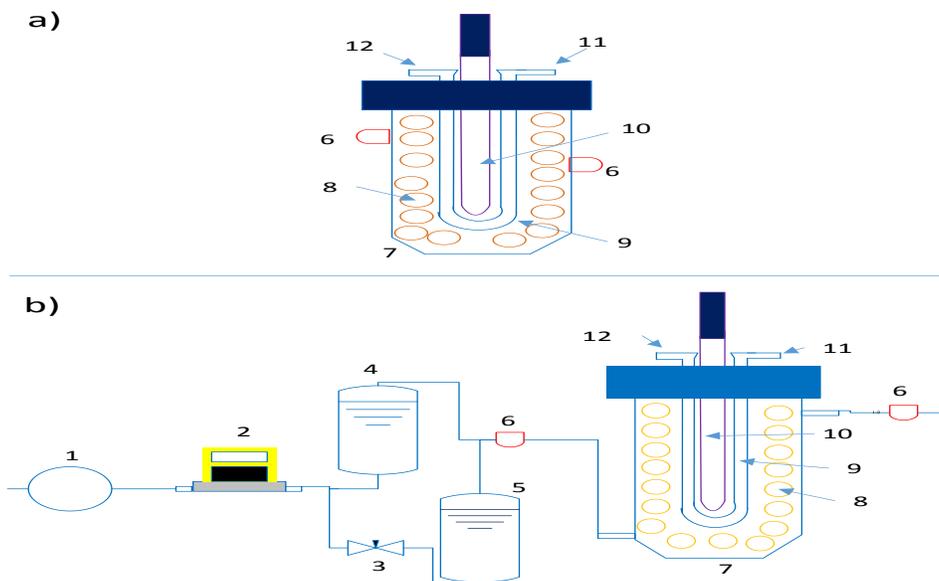


Figura 9. Esquema de fotorreactores, a) en lote, b) en continuo. 1) Bomba de aire, 2) Controlador de flujo másico, 3) válvula de aguja, 4) humidificador, 5) saturador de n-hexano, 6) Puerto de muestreo, 7) fotorreactor, 8) soporte impregnado, 9) tubo de cuarzo, 10) lámpara UV, 11) entrada de agua, 12) salida de agua.

4.6.1.1. *Reactor en lote*

Los experimentos en lote (Fig.9a) fueron realizados en un fotorreactor anular de vidrio Pyrex el cual tenía un volumen efectivo de 210 mL. Dentro del fotorreactor se colocó un tubo de cuarzo con un diámetro interno de 1.5 cm, dentro de este tubo se colocó la lámpara UV de mercurio de baja presión pen-ray (UVP-11SC), la cual emite luz a longitudes de onda de 254 nm a una intensidad de luz de 4.0 mWcm^{-2} . Para evitar la variación de temperatura en el reactor dado al uso de la lámpara UV se incorporó una chaqueta de enfriamiento en el que se recirculaba agua para mantener la temperatura dentro del reactor a 20°C . Así mismo en el tubo de cuarzo se incorporó una chaqueta de enfriamiento para la lámpara UV para evitar el sobrecalentamiento.

4.6.1.2. *Reactor en continuo*

El fotorreactor en continuo (Fig.9b) posee características similares, tanto en volumen, disposición de la lámpara UV y sistema de control de temperatura a las del reactor en lote, con la diferencia que este se opera como un reactor de flujo tapón a flujo ascendente.

4.6.2. Biofiltros

4.6.2.1. Biofiltro convencional

El biofiltro convencional bacteriano/fúngico (Referido desde ahora como BF_C) consistió en un reactor cilíndrico de vidrio con un volumen efectivo de 120mL. El reactor fue empacado con 80 g de Perlita inoculada previamente con biomasa, proveniente de otro biofiltro utilizado para degradar n-hexano (Valenzuela-Reyes et al., 2013).

4.6.2.2. Biofiltro fúngico

El biofiltro fúngico (referido desde ahora como BF_F) consistió en una columna cilíndrica de PVC (0.07 m de diámetro interno y 0.6 m de altura) en el cual se colocaron 1.8 L de Perlita la cual fungió como soporte para el consorcio fúngico.

4.6.3. Parámetros operacionales

En los siguientes apartados se muestran las descripciones de los reactores utilizados en todos los experimentos. Los resultados de estos se muestran en términos de carga inicial de n-hexano (IL), capacidad de eliminación (EC), producción de CO₂ (CDp), eficiencia de remoción (ER%) y porcentaje de mineralización (M%). Estos parámetros se obtuvieron con las ecuaciones descritas a continuación (Ec. 12-16).

$$IL = Q/V_r S_{in} \quad (12)$$

$$EC = Q/V_r (S_{in} - S_{out}) \quad (13)$$

$$CDp = Q/V_r (S'_{out} - S'_{in}) \quad (14)$$

$$ER\% = (S_{in} - S_{out}) / S_{out} \times 100 \quad (15)$$

$$M\% = (CDp \times 0.325) / EC \times 100 \quad (16)$$

Donde Q es el flujo de aire ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$), V_r es el volumen del reactor ($\text{m}^3_{\text{reactor}}$), S_{in} es la concentración inicial de n-hexano (g m^{-3}), S_{out} es la concentración de salida de n-hexano (g m^{-3}), S'_{in} es la concentración de entrada de CO_2 (g m^{-3}), S'_{out} es la concentración de salida de CO_2 (g m^{-3}). IL, EC y CDp se expresan en $\text{g}_{\text{analito}} \text{m}^{-3}_{\text{reactor}} \text{h}^{-1}$, mientras que ER% y M% en porcentaje. Para obtener M% se consideró la producción teórica de CO_2 , para esto se tomó en cuenta que al oxidar completamente un mol de n-hexano se producen 6 moles de CO_2 (Ec.17.).



Para pasar este factor de $1 \text{ mol}_{\text{Hexano}}/6 \text{ mol}_{\text{CO}_2}$ a gramos, se tomó en cuenta los pesos moleculares del hexano y CO_2 (86 g mol^{-1} y 44 g mol^{-1} respectivamente), obteniendo el factor de $0.325 \text{ g}_{\text{Hexano}}/\text{g}_{\text{CO}_2}$.

4.6.3.1. Fotooxidación de n-hexano en lote

En el caso de los experimentos en lote el desempeño del $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ fue comparado con el de TiO_2 comercial (Aldrich 718467) igualmente impregnado sobre Perlita o Poraver® (El $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$ aún no había sido sintetizado). El reactor fue empacado con suficiente soporte impregnado (Perlita o Poraver®) para tener 1.0 g de catalizador (TiO_2 o ZnO). Se fijó esta masa de catalizador para facilitar los cálculos y en base a la literatura revisada (Kibanova et al., 2009; Marci et al., 2001; Chen et al., 2011, Spitiskiy y Parshina 2010; Xiangying 2009).

El reactor fue alimentado con $0.6 \mu\text{L}$ de n-hexano, equivalente a una concentración de $\sim 1.8 \text{ g m}^{-3}$, y 5 mL de agua desionizada. Durante la irradiación de luz UV se midieron los cambios en las concentraciones de n-hexano y CO_2 cada 3 minutos por 40 minutos. Se llevaron a cabo controles fotolíticos con y sin soporte (5.0 g de Perlita o Poraver® sin impregnar con catalizador). Todos los experimentos fotolíticos y fotocatalíticos fueron llevados a cabo por triplicado.

4.6.3.2. Proceso híbrido Fotorreactor/Biofiltro (Pre-tratamiento)

Una vez seleccionado el uso del $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$ sobre el del $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ (Siendo descartado el uso del TiO_2), se procedió a utilizar este mismo catalizador para la operación del fotorreactor en continuo dentro de los procesos híbridos Fotorreactor/Biofiltro. El proceso híbrido de pre-tratamiento Fotorreactor/Biofiltro consistió en conectar la salida del fotorreactor a la entrada del BFC (Figura 10).

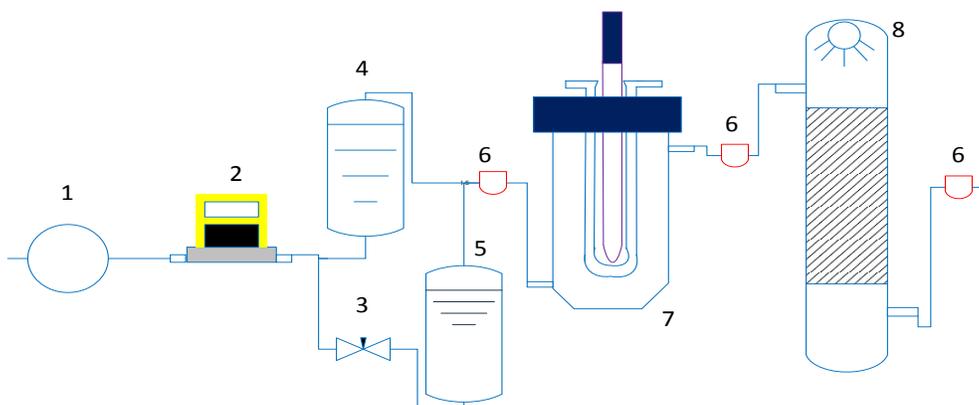


Figura 10. Esquema del proceso híbrido Fotorreactor/Biofiltro, 1) bomba de aire, 2) controlador de flujo másico, 3) válvula de aguja, 4)humificador, 5) saturador de n-hexano, 6) puerto de muestreo, 7) fotorreactor, 8) Biofiltro.

En el sistema acoplado se hizo pasar una corriente de aire pre humidificado desde el fondo del fotorreactor a un flujo de aire de 0.21 L min^{-1} (Controlador de flujo másico-GFC17 modelo; Aalborg, Orangeburg NY) a una concentración inicial de hexano de $\sim 0.65 \text{ g m}^{-3}$ a un tiempo de residencia (EBRT) de 1 min. En el fotorreactor se colocó suficiente Perlita impregnada con $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$ para tener 1g de ZnO. La salida del fotorreactor fue conectada a la entrada del BF_C cuyo EBRT estaba en 0.57 min. La carga de n-hexano en la entrada del biofiltro vario entre los $17 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y $38 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ según el desempeño del fotorreactor. El proceso híbrido fue operado durante un tiempo de 50 días en los cuales el biofiltro fue regado diariamente con 50 mL de MM1. Ambos reactores fueron operados a presión y temperatura ambiente. En la Tabla 11 se resumen los parámetros bajo los cuales se operó cada reactor.

Tabla 11. Parámetros operacionales del proceso híbrido Fotorreactor/Biofiltro

	Biofiltro	Fotorreactor	Proceso híbrido
Volumen efectivo (L)	0.12	0.21	0.33
EBRT (min)	0.57	1.0	1.57
Flujo de aire (L min^{-1})	0.21	0.21	0.21
Carga de entrada promedio ($\text{g m}^{-3}\text{h}^{-1}$)	70-38*	40	26.0

*Varía según el desempeño del fotorreactor

El desempeño del proceso híbrido se dividió en dos fases que incluían diversas etapas, las cuales se describen en la Tabla 12. La Fase 1 correspondió a los días de operación del 1-39 que se caracterizó

por medir diariamente la concentración de n-hexano y CO₂. Esta Fase incluyó las etapas de la I a la VI. La Etapa I involucró el arranque del biofiltro, no se conectó a ningún sistema de pretratamiento y duró 9 días. De los días 9 al 15 se llevó a cabo el pretratamiento de fotólisis (Etapa II). En las etapas de la III a la V se operaron los pretratamientos fotocatalíticos donde se midió el desempeño en ambos reactores, cada etapa concluyó con la desactivación y posterior regeneración del catalizador. La Etapa VI fue una etapa de recuperación del biofiltro por lo que no se operó ningún pretratamiento. La Fase 2 correspondió a los días 39 al 50. Esta se caracterizó por medir las concentraciones de n-hexano y CO₂ cada 2 y 4 horas en periodos de 48 horas. La Fase 2 involucró las etapas de la VII a la X. Similar a la Fase I, se llevó primero un pretratamiento de fotólisis (Etapa VII) y luego los pre-tratamientos fotocatalíticos (Etapas VIII-X).

Tabla 12. Descripción de las Fases y Etapas de operación del proceso híbrido Fotorreactor/Biofiltro

Fase	Etapas	Periodo (Días)	Pre-tratamiento	Muestreo
1	I	0-9	No	Diario
	II	9-15	Fotólisis	Diario
	III	15-21	Fotocatálisis	Diario
	IV	22-27	*Fotocatálisis	Diario
	V	27-30	No	Diario
	VI	30-39	No	Diario
2	VII	39-41	Fotólisis	2 horas
	VIII	41-43	Fotocatálisis	2-4 horas
	IX	44-47	*Fotocatálisis	2-4 horas
	X	47-50	*Fotocatálisis	2-4 horas

*Repetición del pre-tratamiento fotocatalítico

4.6.3.3. *Proceso híbrido Biofiltro Fúngico/Fotorreactor (Post-tratamiento)*

Esta parte del proyecto fue desarrollada en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medioambiente en la Universidad de Valladolid, en España. Para ello se utilizó el ZnO_{Sol-Gel} y el consorcio fúngico. En este caso el fotorreactor se colocó a la salida del BF_F para fungir como post-tratamiento. En la Figura 11 se muestra el esquema del proceso híbrido Biofiltro Fúngico/Fotorreactor.

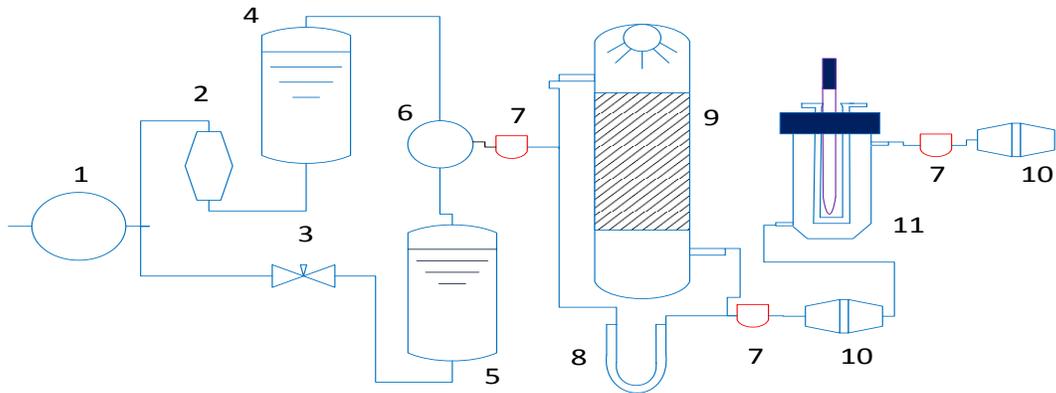


Figura 11. Esquema de proceso híbrido biofiltro fúngico/Fotorreactor. 1) Bomba de aire, 2) rotámetro, 3) válvula de aguja, 4) humidificador, 5) saturador de n-hexano, 6) cámara de mezcla, 7) puerto de muestreo, 8) Tubo en U, 9) biofiltro, 10) Recolector de esporas 11) fotorreactor.

El BF_F trató una corriente de aire pre humidificada y contaminada con n-hexano a una concentración de $2.3 \pm 0.2 \text{ g m}^{-3}$. El BF_F fue operado a una carga de entrada de $115 \pm 5 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y a un tiempo de residencia en el reactor de 1.2 min durante los 234 días de operación. La irrigación del lecho empacado se llevó a cabo periódicamente al agregar por la parte superior del reactor $0.055 \text{ m}^3 \text{ MM}_{\text{bed}}^{-3}$ que contenían 20 mg L^{-1} de cloranfenicol. Ambos reactores se operaron a presión y temperatura ambiente. Los parámetros operacionales de este proceso se resumen en la Tabla 13.

Tabla 13. Parámetros operacionales del proceso híbrido Biofiltro Fúngico/Fotorreactor

	Biofiltro	Fotorreactor	Proceso Híbrido
Volumen efectivo (L)	1.8	0.21	2.01
EBRT (min)	1.21	0.14	1.35
Flujo de aire (L min^{-1})	1.5	1.5	1.5
Carga de entrada ($\text{g m}^{-3}\text{h}^{-1}$)	115	*	102.66

*Depende del desempeño del biofiltro

Se obtuvieron dos fases de operación con siete etapas experimentales a lo largo de toda la operación en las que se varió el pH del MM, la frecuencia de riego, la concentración de nitrógeno, y el tipo de post-tratamiento. En la Tabla 14 se resumen estos parámetros.

Tabla 14. Fases operacionales del biofiltro fúngico

Fase	Etapas	Periodo (Días)	pH MM2	Frecuencia de irrigación (Días)	Concentración de nitrógeno en MM2	Irradiación UV	Uso de fotocatalizador
1	I	0-28	7.0	3	1×	No	No
	II	29-58	4.0	3	1×	No	No
	III	59-101	4.0	1	1×	No	No
	IV	102-144	4.0	3	2×	No	No
2	V	145-175	4.0	3	2×	Sí	No
	VI	176-204	4.0	3	2.5×	No	Sí
	VII	205-235	4.0	3	2.5×	Sí	Sí

La Fase 1 involucró el uso exclusivo del biofiltro fúngico sin el acoplamiento del fotorreactor ni irradiación UV, esta Fase abarcó las Etapas de la I a la IV y duró 144 días. La Etapa I involucró el arranque del biofiltro (por lo que no se operó el fotorreactor). Para ello se inoculó el biofiltro con 300 mL del inóculo fúngico. Se regó el MM2 a pH7 cada tres días. Para el día 29 de operación el biofiltro fue regado con MM2 a pH4 hasta el día 58 (Etapa II). Para los días 59 al 101 el biofiltro fue regado diariamente con el fin de prevenir una deficiencia de nitrógeno (Etapa III). Para el día 102 en adelante la frecuencia de irrigación se mantuvo cada 3 días a pH 4 con MM2^{×2} (Etapas IV y V) y MM2^{×2.5} (Etapas VI y VII).

La Fase 2 inicio al día 145 de operación y duró hasta el final del experimento (día 235). Ésta involucró el acoplamiento del fotorreactor como post-tratamiento y abarcó las Etapas de la V a la VII. De los días 145-175, el fotorreactor se operó solo bajo irradiación UV (Etapa V). Al día 176 el fotorreactor fue empacado con Perlita impregnada que contenía 1 g de ZnO y se mantuvo sin irradiación UV durante 31 días para evaluar la desactivación de las esporas debido a la influencia del semiconductor y material de empaque (Etapa VI). Del día 205 en adelante el fotorreactor empacado fue operado bajo radiación UV (Etapa VII).

La actividad fotocatalítica del ZnO fue regenerada cada 3 días al calentar la muestra impregnada a 80°C durante 8 horas. La concentración de n-hexano, CO₂ y esporas fue medida diariamente por duplicado a la entrada y salida de cada reactor.

4.6.3.3.1. Metodología de colección y cuantificación de esporas

El sistema de colección de esporas fue adaptado de Górný y colaboradores (2002) cuyo esquema se muestra en la Figura 12.

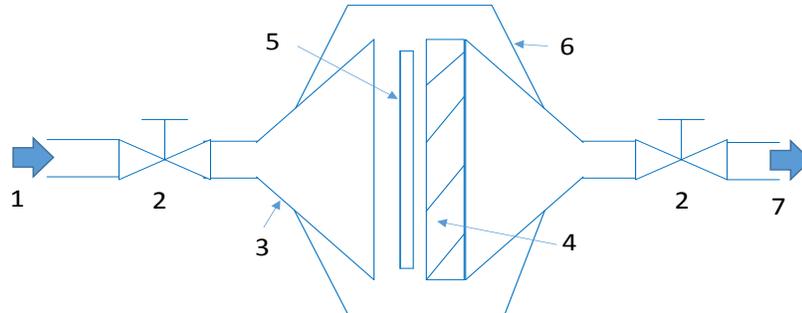


Figura 12. Esquema del colector de esporas. 1) Entrada de aire, 2) válvula, 3) cono de vidrio, 4) vidrio poroso, 5) filtro de fibra de vidrio hidrofílica, 6) sello de teflón, 7) salida de aire.

El gas tratado (ya sea del biofiltro o fotorreactor) fue filtrado durante 5 minutos a través de un sistema que consistió en dos conos de vidrio separados por un vidrio poroso en el que se colocaba un filtro de fibra de vidrio hidrofílica (Merck Millipore, 1.0 μm , 47 mm diámetro). Una vez colectadas las esporas en la fibra, esta se colocó en una caja Petri la cual contenía 39 g L⁻¹ de agar de dextrosa de papa (PDA), a la que le agregaron 20 mg L⁻¹ de cloranfenicol para evitar el crecimiento bacteriano. Las placas fueron incubadas a 30°C durante tres días. La concentración de esporas (SC) emitidas por el biofiltro fúngico fue calculada de acuerdo a la ecuación 18.

$$SC = \frac{UFC}{Q \times t_m} \quad (18)$$

Donde t_m es el tiempo de colección de esporas (minutos), Q es el flujo de gas filtrado ($\text{m}^3 \text{min}^{-1}$) y UFC es el número de unidades formadoras de colonias que crecieron en las placas de PDA.

4.6.4. Análisis de desactivación

El análisis de desactivación se realizó en el fotorreactor en continuo descrito en la Figura 9b. Para ello se monitoreó la actividad fotocatalítica del ZnO_{Sol-Gel} en cuatro etapas, un control de fotólisis y tres ciclos de desactivación del ZnO, en las cuales se hizo pasar una corriente de aire húmeda contaminada con 1.0 gm⁻³ de n-hexano a través del fotorreactor donde se midieron las concentraciones de n-hexano y CO₂ a la entrada y salida del fotorreactor cada 2 horas. Cada Etapa duró 20 horas en

las cuales se irradió constantemente luz UV. Una vez concluido cada uno de los ciclos de desactivación el catalizador fue retirado del fotorreactor para su posterior análisis y regeneración. En cada ciclo de desactivación se llevaron análisis de carbono orgánico total, sólidos orgánicos volátiles para la cuantificación de agua y materia orgánica adherida a la ZnO/Perlita. Así mismo, los análisis de FT-IR y CG-MS se llevaron a cabo para la identificación de las especies adsorbidas en el mismo catalizador soportado. Estos análisis se describen en el apartado siguiente.

4.7. Métodos analíticos

4.7.1. Cromatografía de gases

Las concentraciones, tanto para el n-hexano como para el CO₂, fueron establecidas mediante los parámetros obtenidos de las ecuaciones de la recta proveniente de curvas de calibración.

4.7.1.1. FID

Las concentraciones de n-hexano fueron medidas por Cromatografía de Gases. El equipo Agilent Technologies 6890 con detector de ionización de flama (FID por sus siglas en inglés) y equipado con una columna capilar DB642 fue utilizado para los experimentos realizados en México. Mientras que el equipo Varian 3900 con una columna capilar SupelcoWax, fue utilizado para los experimentos en España. Tanto nitrógeno (Agilent Technologies) como helio (Varian) fueron utilizados como gas acarreador a flujos de 25 mLmin⁻¹ y 2 mLmin⁻¹, respectivamente. Las temperaturas del inyector, horno y detector se mantuvieron a 230°C, 80°C y 230°C, respectivamente, para el Agilent; y 200°C, 200°C y 140°C, respectivamente, para el Varian.

4.7.1.2. TCD

Las concentraciones de CO₂ fueron medidas utilizando Cromatografía de Gases con detector de conductividad térmica (TCD por sus siglas en inglés). El equipo Agilent Technologies 6850 equipado con una columna capilar HP-PLOT-Q fue utilizado para los experimentos en México; mientras que el equipo Bruker 430 equipado con una columna CP-Molsieve 5A 134 y una columna CP-Pora BONDQ fue utilizado para los experimentos en España. Se utilizó helio como gas acarreador a flujos de 10.1 mLmin⁻¹ (Agilent) y 13.7 mLmin⁻¹ (Bruker) respectivamente. Las temperaturas del inyector,

horno y detector se mantuvieron a 250°C, 50°C y 250°C, respectivamente, para el Agilent; y 40°C, 150°C y 175°C, respectivamente, para el Bruker.

4.7.1.3. Cromatografía Gases/masas

Los subproductos de oxidación del n-hexano fueron identificados en un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de masas (Agilent 6890N/EM 5973N) operando a un modo de impacto de electrones a un voltaje de ionización de 70eV. Las temperaturas del inyector, horno y detector se mantuvieron a 240, 80 y 230°C. Una fibra de microextracción (SPME) en fase solida CAR/PDMS (Supelco Bellefonte, PA, USA) de 75 µm fue expuesta dentro del fotorreactor en lote durante 10 minutos. Después, los subproductos adsorbidos en la fibra fueron desorbidos durante 5 min en el inyector. Las muestras fueron tomadas cada 10 minutos durante 40 minutos. Los subproductos fueron identificados al comparar los datos experimentales con la base de datos NIST'02 (*NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library*).

4.7.2. Análisis de carbono orgánico, carbono inorgánico total y nitrógeno total

EL total tanto del carbono orgánico (TOC disuelto) como del nitrógeno presente en el lixiviado del BFF fue determinado periódicamente usando un analizador de TOC (Shimadzu, Tokyo, Japan) con un módulo de detección de quimioluminiscencia para nitrógeno total (TNM-1, Shimadzu, Japan). El análisis de contenido de carbono orgánico e inorgánico en las muestras de ZnO_{Sol-Gel}/Perlita desactivada se realizó en un equipo de TOC para muestras solidas (Shimadzu SSM-5000A).

4.7.3. Análisis de sólidos orgánicos volátiles

Las muestras de ZnO/Perlita desactivadas fueron analizadas para determinar la cantidad de agua y carbono orgánico acumulado. Para ello toda la muestra de ZnO/Perlita fue colocada en el fotorreactor (~7g); posteriormente fue secada, pesada y colocada en una estufa a 100°C durante 48 horas. Posteriormente, la muestra se colocó en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente y nuevamente fue pesada. Enseguida la muestra fue colocada en una mufla a 550°C durante 3 horas. La muestra se pasó a un desecador a temperatura ambiente y se pesó para ser colocada en el

fotorreactor. Los cambios de peso entre la muestra desactivada y la muestra secada a 100°C y 550°C se asociaron a la cantidad de agua y materia orgánica presente en la muestra. Se corrió un control a partir de una muestra colocada en el fotorreactor sin irradiación UV para saturarse únicamente de n-hexano y agua, con el fin de encontrar la máxima cantidad de agua y n-hexano que el ZnO/Perlita es capaz de acumular.

4.7.4. Análisis infrarrojo de transformadas de Fourier (FT-IR)

La información sobre la naturaleza de los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del ZnO desactivado fue analizada por FT-IR. La muestra fue colocada en el equipo espectrómetro FT-IR (Thermo scientific Nicolet6700). Con este tipo de análisis se identificaron los grupos funcionales en la superficie del catalizador de las especies responsables de la desactivación del mismo. La información acerca de los subproductos e intermediarios fue obtenida al compararse con una base de datos.

4.7.5. Identificación de subproductos de desactivación (CG-MS)

Las muestras desactivadas de ZnO/Perlita fueron colocadas en recipientes de vidrio provisto con válvulas Mininert™. Posteriormente, estos recipientes fueron calentados a 80°C, esto para desprender los subproductos adheridos a la superficie del ZnO_{Sol-Gel}/Perlita y pasarlos a la fase gas. En este punto se expuso la fibra de microextracción (SPME) en Fase solida CAR/PDMS (Supelco Bellefonte, PA, USA) de 75µm a la fase gas durante 10 minutos para posteriormente ser inyectada en el puerto de inyección del equipo de GC/MS Agilent 6890N/EM 5973N.

5. Resultados y discusiones

5.1. Síntesis y caracterización de ZnO

El ZnO se sintetizó por el método térmico y de Sol-Gel, a continuación se muestran los resultados de caracterización del ZnO impregnado en Perlita y Poraver®. Las características fisicoquímicas del catalizador sintetizado se compararon con catalizadores comerciales, TiO₂ y ZnO, de la marca Aldrich

5.1.1. Análisis gravimétricos

Los resultados de los análisis gravimétricos para los dos tipos de catalizador ZnO y TiO₂ impregnados tanto en Perlita como en Poraver® se resumen en la Tabla 15. En ella se muestra el grado de impregnación del catalizador en el soporte, la capacidad de retención de agua, la densidad aparente del soporte impregnado. Se calculó la cantidad de soporte necesaria para colocar 1.0 g de catalizador en el reactor, así como el volumen que ocuparía el soporte impregnado con 1 g de catalizador en el reactor.

Tabla 15. Resultados de análisis gravimétricos

Muestra	Soporte	Grado de Impregnación ($g_{\text{catalizador}}/g_{\text{soporte}}$)	Capacidad de retención de agua (mL g^{-1})	Densidad Aparente (g mL^{-1})	Soporte Requerido (g)	Volumen Ocupado (mL)
TiO ₂	Perlita	0.314	2.91	0.118	3.18	26.94
TiO ₂	Poraver®	0.014	1.58	0.161	71.66	445.15
ZnO _{Térmico}	Poraver®	0.203	1.49	0.121	3.90	32.28
ZnO _{Térmico}	Perlita	0.256	2.08	0.168	4.92	29.32
ZnO _{Sol-Gel}	Perlita	0.16	2.85	0.165	6.33	36.42

El TiO₂ y el ZnO impregnado en Perlita tuvieron un grado de impregnación entre los 0.16 y 0.314 $g_{\text{catalizador}}/g_{\text{soporte}}$, el cual es por lo menos 11 veces más grande que el grado de impregnación del TiO₂ sobre Poraver® (0.014 $g_{\text{catalizador}}/g_{\text{soporte}}$). El grado de impregnación es un parámetro importante ya que, junto con la densidad aparente, permite tener un control sobre la cantidad de catalizador que se tiene en el fotorreactor.

Los valores de la densidad aparente de los soportes, junto al grado de impregnación repercuten en la cantidad necesaria de soporte impregnado para colocar 1 g de catalizador en el fotorreactor. De acuerdo a estos resultados, el uso de TiO₂ impregnado en Poraver® fue descartado dado que la

cantidad necesaria para tener 1g de TiO₂ en el fotorreactor sobrepasa el volumen disponible del fotorreactor.

La capacidad de retención de agua es particularmente relevante dado que en los sistemas fotocatalíticos el agua en contacto con la superficie del semiconductor es el principal precursor de los radicales OH•. Entonces, un soporte impregnado con catalizador y con suficiente capacidad de retención de agua permite facilitar el proceso fotocatalítico en la fase gas. Como muestran los resultados, las muestras impregnadas en Perlita muestran una mayor retención de agua siendo la muestra con TiO₂ la que mayor capacidad de retención de agua presentó con 2.91 mLg⁻¹, a diferencia de las muestras impregnadas con ZnO que presentaron valores de 2.08 y 2.85 mLg⁻¹ para las muestras sintetizadas por el método térmico y por Sol-gel, respectivamente.

5.1.2. Difracción de rayos X

Los resultados de los análisis de Difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) para el TiO₂ se muestran en la Figura 13A. Comparando los principales picos de las JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) para rutilo (86-0148) y anatasa (89-4921) con el TiO₂ comercial, es posible indicar que el método de impregnación no afectó las propiedades estructurales del catalizador. El pico a 25-2θ característico de la anatasa fue más intenso en la muestra impregnada en Perlita que en Poraver®, además, el pico característico de la fase rutilo no se detectó en esta muestra. Esto se atribuye al bajo grado de impregnación del TiO₂ sobre Poraver®. Debido a lo anterior, no fue posible calcular el contenido de fase rutilo en la muestra de Poraver®, pero sí el del tamaño de cristal el cual se muestra en la Tabla 16. Tanto las muestras impregnadas como el polvo del TiO₂ comercial tienen un tamaño de cristal de alrededor de 20 nm, por lo que el tratamiento de impregnación no afectó el tamaño de cristal de los catalizadores comerciales.

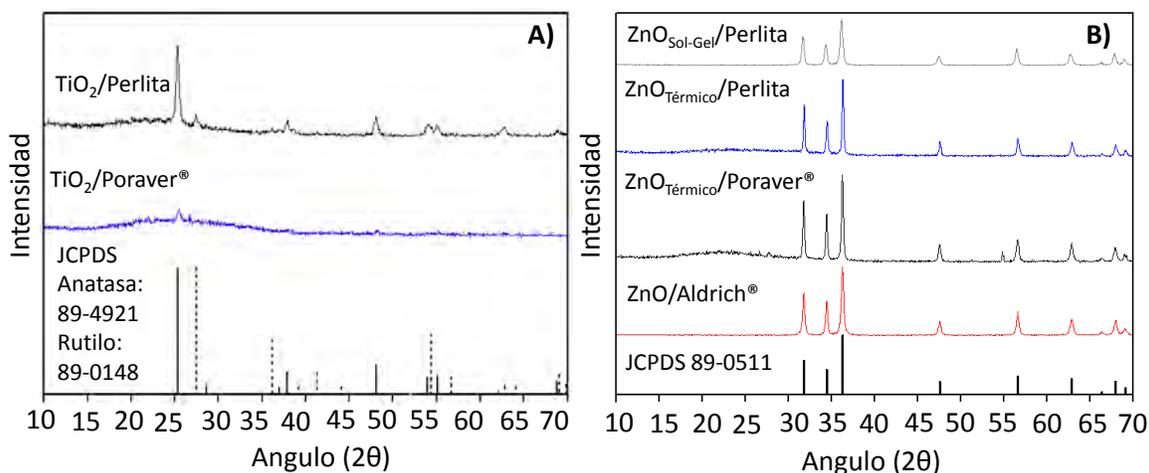


Figura 13. Difractogramas de refracción de rayos X. A) TiO_2 , B) ZnO .

Los resultados de XRD para las muestras impregnadas con ZnO sintetizadas por el método térmico ($\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$) y por el método Sol-gel ($\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$), así como la muestra comercial, se muestran en la Figura 13B. En ésta se comparan los difractogramas obtenidos con los principales picos de la JCPDS 89-0511 (para $36.26-2\theta$, $34.43-2\theta$ y $31.77-2\theta$) que corresponde a la forma cristalina hexagonal del ZnO . Todas las muestras mostraron los mismos picos que la JCPDS, con la diferencia de que las muestras impregnadas presentan ruido entre los ángulos $15-40\ 2\theta$, el cual se atribuyó al tipo de soporte debido a que no están presentes en las muestras de catalizador sin impregnar.

Tabla 16. Tamaño de cristal y porcentaje de fase rutilo de los catalizadores utilizados.

	Tamaño de cristal (nm)	%Fase Rutilo
$\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}/\text{Perlita}$	30.5	N.A.
$\text{ZnO}_{\text{Térmico}}/\text{Perlita}$	43.61	N.A.
$\text{ZnO}_{\text{Térmico}}/\text{Poraver}^{\circledR}$	41.86	N.A.
ZnO Aldrich	55.64	N.A.
$\text{TiO}_2/\text{Perlita}$	21.13	N.A.
$\text{TiO}_2/\text{Poraver}^{\circledR}$	19.04	82.30
TiO_2 polvo	20.01	82.60

*N.A. no aplica

El tamaño de cristal de las muestras de ZnO varió entre los 55 nm y 30 nm siendo la muestra sintetizada por el método Sol-Gel la que presentó un menor tamaño con 30.5 nm, mientras que las muestras sintetizadas por el método térmico presentaron tamaños de alrededor de 40 nm. Adicionalmente, se pudo observar que con ambos métodos de síntesis se obtuvo un tamaño de cristal menor al del ZnO comercial. Tomando en cuenta que el tamaño de cristal afecta directamente

el área específica del catalizador es recomendable utilizar fotocatalizadores con tamaño de cristal menor a 50 nm. El tener un menor tamaño de cristal incrementa la superficie del catalizador y con ello el número de sitios activos disponibles para llevar a cabo la oxidación catalítica (Zhang et al., 2002; Puddu et al., 2010). Por lo que es importante determinar el tamaño de cristal y el área superficial del catalizador.

5.1.3. Fisisorción con nitrógeno

El área superficial BET (A_{BET}), los tipos de isotermas y los tipos de lazos de histéresis tanto de las muestras en polvo como impregnadas, se muestran en la Tabla 17 y en el Anexo 2. Los valores de áreas superficiales obtenidas de los semiconductores muestran que el TiO_2 fue el catalizador que presentó la mayor área, tanto en las muestras en polvo como en las muestras impregnadas, con $57.46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Las A_{BET} del TiO_2 fueron por lo menos 4 veces más grandes que aquellas que se obtuvieron para el $ZnO_{Sol-Gel}$ y 60 veces más grandes que las del $ZnO_{Térmico}$. Sin embargo, la muestra de $TiO_2/$ Poraver® no fue incluida dado que el área obtenida fue menor al límite de detección del equipo ($0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Al comparar las muestras de ZnO , se observó que la muestra de $ZnO_{Sol-Gel}$ presentó la mayor A_{BET} con $15.50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $9.50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para las muestras en polvo e impregnadas, respectivamente. Por otro lado el $ZnO_{Térmico}$ presentó un área menor a $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Por lo tanto, el método de síntesis de Sol-Gel permitió incrementar el área del semiconductor, obteniendo un ZnO con A_{BET} incluso mayor al presentado por la muestra comercial ($10.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Tabla 17. Área superficial BET (A_{BET}), tipos de isotermas y de lazos de histéresis de TiO_2 y ZnO .

Muestra		A_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Tipo de isoterma	Tipo de lazo de histéresis
Polvo	TiO_2	57.46	<i>IV</i>	H_2
Polvo	ZnO Aldrich	10.8	<i>IV</i>	H_2
Polvo	$ZnO_{Térmico}$	0.96	<i>IV</i>	H_3
Polvo	$ZnO_{Sol-Gel}$	15.50	<i>IV</i>	H_2
Impregnado Perlita	$ZnO_{Térmico}$	4.60	<i>IV</i>	H_3
Impregnado Perlita	$ZnO_{Sol-Gel}$	9.50	<i>IV</i>	H_2
Impregnado Perlita	TiO_2	10.00	<i>IV</i>	H_2
Impregnado Poraver®	$ZnO_{Térmico}$	0.318	<i>IV</i>	H_3

Tomando en cuenta que la fotocatalisis heterogénea es un fenómeno de superficie, se puede mencionar que entre mayor sea la superficie de contacto en la que se irradie la luz UV, mayor será el número de sitios activos en donde se lleve a cabo la oxidación del contaminante. Por lo que el análisis del área superficial de los fotocatalizadores es un aspecto importante a considerar. Al analizar las isotermas de adsorción de los catalizadores se observó que todas las muestras presentaron isotermas del tipo *IV*, estas son típicas de sólidos mesoporosos que tienen la característica de mostrar lazos de histéresis. Además, este tipo de isotermas son indicativas de la débil interacción entre el adsorbato y el adsorbente. La diferencia principal se mostró al comparar el tipo de lazo de histéresis, para ambas muestras comerciales, fue del tipo *H₂*, al igual que el presentado por el ZnO_{Sol-Gel} en polvo e impregnado. Este tipo de lazo de histéresis es el tipo más común encontrado en los catalizadores y es característico de sólidos inorgánicos. El ZnO_{Térmico} mostró lazos de histéresis del tipo *H₃*, los cuales son característicos de sólidos aglomerados en forma de platos apilados uno sobre otros. Esta forma de aglomeración explica la diferencia significativa encontrada en el área entre muestras de ZnO. Entre mayor sea el tamaño del aglomerado menor será la superficie de contacto (IUPAC, 1985). La diferencia en las A_{BET} obtenidas para todas las muestras se relaciona al tamaño de cristal de cada semiconductor, así como la forma en la que se adhieren al soporte utilizado.

5.1.4. Análisis de imágenes SEM

El análisis de la superficie del ZnO, tanto de las muestras en polvo como impregnadas, se muestra en la Figura 14. Las imágenes SEM se compararon bajo magnitudes similares (20 y 30 μm) utilizando un detector BSD. Las imágenes SEM de los soportes sin impregnar se muestran en el Anexo 2.

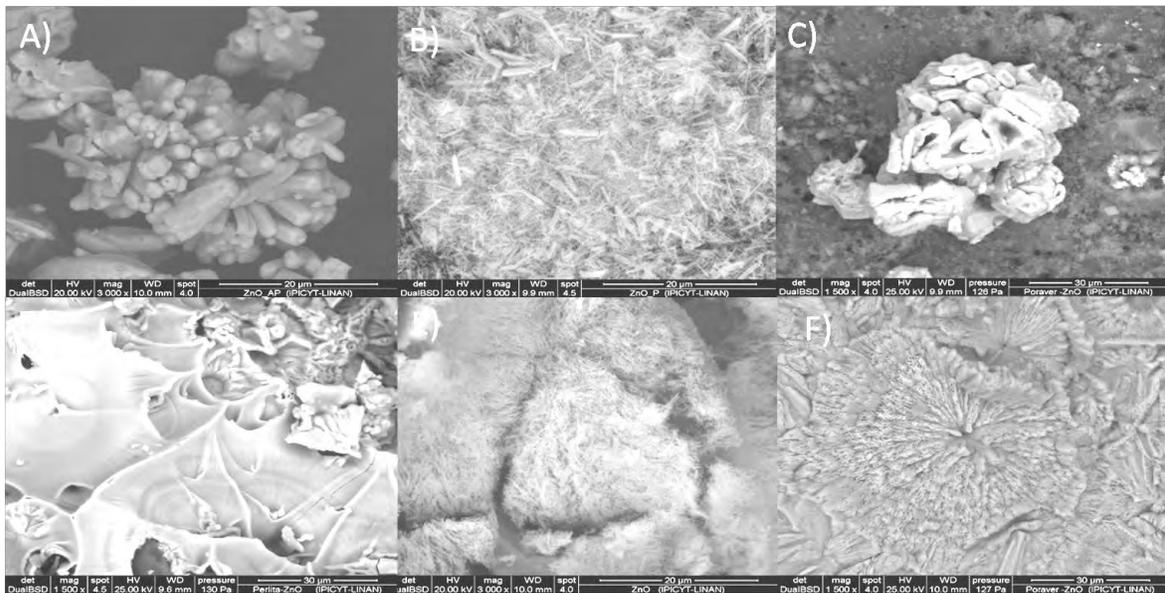


Figura 14. Imágenes SEM del ZnO en polvo e impregnado. A) ZnO Aldrich polvo, B) ZnO_{Sol-Gel} polvo, C) ZnO_{Térmico} polvo, D) ZnO_{Térmico}/Perlita, E) ZnO_{Sol-Gel}/Perlita, F) ZnO_{Térmico}/Poraver®.

Las imágenes SEM muestran que el ZnO obtenido por el método Sol-Gel (Figura 14B) mostró una gran cantidad de agujas aglomeradas mientras que el ZnO obtenido por el método térmico (Figura 14C) así como el ZnO comercial (Figura 14A) muestran placas apiladas unas sobre otras. El incremento en la A_{BET} de las agujas aglomeradas se debe a que presentan mayor superficie que las placas aglomeradas (Tabla 16). Respecto a las imágenes SEM de las muestras impregnadas, se puede notar la diferencia en la forma de impregnación sobre la Perlita y el Poraver® bajo la misma escala (Figura 14, D, E y F). Las muestras sintetizadas por el método térmico e impregnadas en Perlita (Figura 14D) aparentemente ocuparon mayor superficie que la muestra impregnada en Poraver® (Figura 14 F) lo cual fue confirmado en el apartado 5.1.4. Ambas muestras presentan una aglomeración en forma de placas apiladas. Mientras tanto las muestra de ZnO sintetizado por el método Sol-Gel e impregnado en Perlita (Figura 14E) mostró una aglomeración en forma de agujas lo cual incrementa la superficie de contacto de manera significativa en comparación a las Figuras 14D y 14E (ver Tabla 16). No existen reportes anteriores de imágenes SEM de ZnO impregnado en Perlita o Poraver®, por lo que no se pudo comparar con la literatura.

5.2. Fotooxidación de n-hexano en lote

Con el fin de encontrar el semiconductor más adecuado para posteriores experimentos en continuo, se evaluó la actividad fotocatalítica en lote del TiO_2 y el $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ impregnados, así mismo se identificaron los subproductos de degradación. Es importante mencionar que para esta etapa de operación el $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$ aún no había sido sintetizado por lo que no se incluyó en estos experimentos.

5.2.1. Desempeño del fotorreactor

El desempeño de los catalizadores para la degradación de n-hexano fue llevado a cabo en el reactor en lote descrito en la Sección 4.6.1. Se trató una concentración inicial de n-hexano de $1.8 \pm 0.14 \text{ gm}^{-3}$ a una radiación UV de 254 nm durante 40 minutos, así los controles de fotólisis. Los resultados de la EC y la CDP se muestran en la Figura 15.

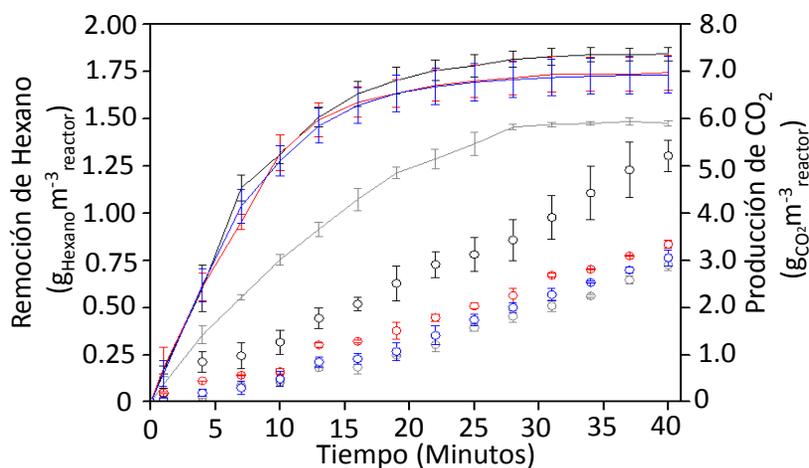


Figura 15. Desempeño del fotorreactor para la degradación de n-hexano en lote. Capacidad de Eliminación: TiO_2 /Perlita (—), $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ /Perlita (—), $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ /Poraver® (—), Fotólisis (—). Producción de CO_2 : TiO_2 /Perlita (○); $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ /Perlita (○); $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ /Poraver® (○); Fotólisis (○).

Como se observa en la Figura 15, ambos catalizadores lograron remover alrededor de 1.75 gm^{-3} de n-hexano (ER de más del 97%), siendo más efectivos que la fotólisis que solo removió 1.5 gm^{-3} de n-hexano (ER de 83%). Durante la remoción fotocatalítica de n-hexano la principal diferencia entre ambos catalizadores se observó en la producción de CO_2 , siendo el TiO_2 el que obtuvo la mayor producción en el punto de máxima actividad fotocatalítica al minuto 23, registrando una concentración de CO_2 de 3.0 g m^{-3} que representa una mineralización (%M) del 53%. Mientras que

el tratamiento con $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ y el control fotolítico produjeron alrededor de 1.5 gm^{-3} de CO_2 al minuto 23, lo que representa un %M del 27%. Los valores de mineralización indicaron que no todo el n-hexano se convirtió a CO_2 , por lo que la baja mineralización aunada a la gran eficiencia de remoción es un indicativo de la producción de subproductos de reacción. Por otra parte, al final del experimento (minuto 40), se observó un incremento en la concentración de CO_2 para todos los tratamientos, los cuales alcanzaron valores de 5.1 gm^{-3} , 3.5 gm^{-3} y 3.0 gm^{-3} para el TiO_2 , $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ y fotólisis, respectivamente. Valores que representan una mineralización del 98%, 62% y 57%, respectivamente. Entonces, después de formarse subproductos de degradación del n-hexano durante los primeros 30 minutos del experimento, estos comenzaron a mineralizarse a CO_2 , lo que explica el incremento gradual de esta concentración hacia el final de la cinética de degradación.

Los diferentes controles de fotólisis mostraron las mismas eficiencias de remoción, por lo que la degradación de n-hexano bajo este tratamiento se consideró en la misma línea en la Figura 15. Los resultados de degradación de n-hexano con $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ en lote no pueden compararse con la literatura ya que no existen estudios reportados sobre el uso de este catalizador en la degradación de n-hexano. Sin embargo existen reportes sobre la remoción de otros COVs utilizando ZnO o TiO_2 , Kibanova et al., (2009), Marci et al., (2001), Chen et al., (2011), Spitiskiy y Parshina (2010) y Xiangying (2009), quienes trataron acetaldehído, formaldehído, etil acetato, etanetiol y benceno a través de un proceso fotocatalítico y reportaron la degradación total de estos contaminantes. Con ello concluyeron que esta tecnología es factible para la eliminación de COVs pero que se requieren más estudios dedicados a la identificación y cuantificación de los subproductos de degradación, la identificación de la duración del tiempo de la máxima actividad fotocatalítica, así como su aplicación en procesos en continuo.

5.2.2. Obtención de velocidades de degradación

La conversión del n-hexano aparentemente siguió una cinética de degradación de primer orden hasta el minuto 23 para todos los tratamientos. Después de este tiempo no hubo un cambio significativo en la tasa de degradación. Al linealizar los datos de los tratamientos fotolíticos y fotocatalíticos se obtuvieron cinéticas de pseudo-primer orden ($-\text{LOG } C/C_0$), las cuales se muestran en la Figura 16.

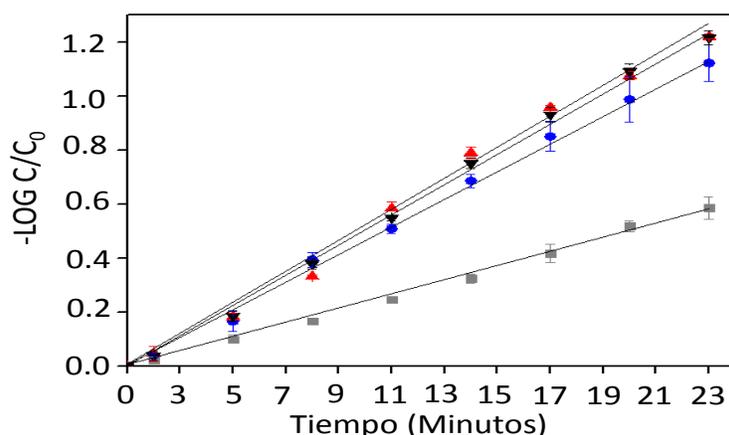


Figura 16. Cinéticas de pseudo-primer orden para la degradación en lote de n-hexano en función del tiempo. ZnO_{Térmico}/Poraver® (▲), TiO₂/Perlita (●), ZnO_{Térmico}/Perlita (▼), Fotólisis (■).

A partir de estas cinéticas se obtuvieron las constantes de degradación de n-hexano (k) para cada proceso, la contribución de la adsorción de n-hexano para cada soporte sin irradiación UV fue eliminada de los datos obtenidos en las cinéticas; con el fin de descartar la contribución de este fenómeno. Los resultados de la contribución de la adsorción bajo condiciones oscuras se muestran en el Anexos 4.

La fotodegradación de n-hexano se debe a dos fenómenos simultáneos, la fotólisis directa y la oxidación por radicales OH•. Para obtener el porcentaje de contribución de cada fenómeno se calculó la constante de degradación para radicales hidroxilo ($k_{OH\bullet}$). Para ello se utilizó la ecuación 19 (Shen y Ku, 2002), siendo $k_{OH\bullet}$ la diferencia entre la constante del tratamiento combinado UV/Fotocatálisis ($k_{UV/FC}$) y la constante de degradación para fotólisis (k_{UV}).

$$k_{OH\bullet} = k_{UV/FC} - k_{UV} \quad (19)$$

Tendiendo los valores de las constantes se pudo calcular el porcentaje de contribución de la oxidación directa por fotólisis (%Fot) y por radicales libres (%ORL). Para ello se utilizaron las ecuaciones 20 y 21 (Shen y Ku, 2002).

$$\%Fot = \frac{k_{OH\bullet}}{k_{UV/FC}} \times 100 \quad (20)$$

$$\%ORL = \frac{k_{UV}}{k_{UV/FC}} \times 100 \quad (21)$$

La $k_{OH\cdot}$ se utilizó para normalizar la degradación de n-hexano a la cantidad de catalizador utilizado y a la A_{BET} del mismo utilizando la información mencionada en las Tablas 14 y 16, respectivamente. Todos los parámetros previamente mencionados se resumen en la Tabla 18, las constantes de degradación, los coeficientes de correlación, los porcentajes de contribución y las velocidades normalizadas de degradación para cada tratamiento.

Tabla 18. Parámetros cinéticos de pseudo-primero orden para la degradación de n-hexano en un sistema en lote.

	TiO ₂ /Perlita	ZnO _{Térmico} /Perlita	ZnO _{Térmico} /Poraver®	Fotólisis
Constante de degradación (min⁻¹)				
$k_{UV/FC}$	0.040	0.044	0.045	N.A.
$k_{OH\cdot}$	0.015	0.019	0.020	N.A.
k_{UV}	N.A.	N.A.	N.A.	0.026
Coefficiente de correlación (R ²)	0.994	0.997	0.992	0.998
Porcentaje de contribución (%)				
%ORL	37.5	43.18	45.17	0.0
%FOT	62.5	56.81	54.82	100
Velocidades de degradación				
Normalizada a g de catalizador (g _{hexano} g ⁻¹ min ⁻¹)	1.7 E-06	1.8 E-06	1.5 E-06	N.A.
Normalizada a A _{BET} catalizador (g _{hexano} m ⁻² min ⁻¹)	1.7 E-07	3.91 E-06	4.71 E-06	N.A.

N.A.= No aplica; S.I. = Soporte impregnado

La constante de degradación del proceso de fotólisis tuvo un valor de 0.026 min⁻¹, la cual fue menor que las constantes para fotocatalisis que presentaron valores de alrededor de 0.04 min⁻¹. Los valores de $k_{UV/FC}$ obtenidos para ZnO_{Térmico} son ligeramente mayores a la obtenida con TiO₂. A pesar de esto, en el proceso global de fotodegradación, la fotólisis fue el principal contribuyente en la degradación del n-hexano con ER de 54, 56 y 62% para el sistema ZnO_{Térmico}/Poraver®, ZnO_{Térmico}/Perlita y TiO₂/Perlita, respectivamente. La contribución por radicales libres ($k_{OH\cdot}$) fue ligeramente mayor en las muestras de ZnO_{Térmico} que en las de TiO₂, y no se presentó ninguna diferencia en el valor de estas constantes entre las muestras de ZnO. Debido a que las $k_{OH\cdot}$ fueron similares entre todas las muestras de catalizador, las velocidades de degradación normalizadas a la masa del soporte impregnado (el cual fue 1.0 g para todos los casos) también fueron muy similares, siendo la menor la muestra de ZnO_{Térmico}/Poraver® con 1.5 E-06 g_{hexano}g⁻¹ min⁻¹, y la mayor la de la muestra de ZnO/Perlita con 1.8 g_{hexano}g⁻¹ min⁻¹. Aparentemente las muestras impregnadas en Perlita presentaron velocidades al menos 12% mayores que las muestras impregnadas en Poraver®. Las principales diferencias en las

velocidades de degradación se observaron al comparar las velocidades normalizadas al A_{BET} en donde las muestras impregnadas con $ZnO_{T\acute{e}rmico}$ fueron por lo menos un orden de magnitud mayor a la muestra de TiO_2 , especialmente la muestra impregnada en Poraver®. Esto es muy interesante debido al hecho que el área BET de este soporte impregnado con $ZnO_{T\acute{e}rmico}$ fue menor que el obtenido con TiO_2 , probablemente si se incrementara el A_{BET} del ZnO , una menor cantidad del mismo se requeriría para degradar la misma cantidad de n-hexano que al usar TiO_2 .

5.2.3. Identificación de subproductos

La producción de subproductos de degradación fue corroborada mediante análisis por CG-MS/SPME (Fig.17). Se identificaron principalmente cetonas y alcoholes secundarios. El análisis semi-cuantitativo reveló que los principales subproductos encontrados fueron la 3-hexanona, 2-hexanona, 3-hexanol, 2-hexanol, junto al n-hexano remanente, los espectros de masas se muestran en el Anexo4.

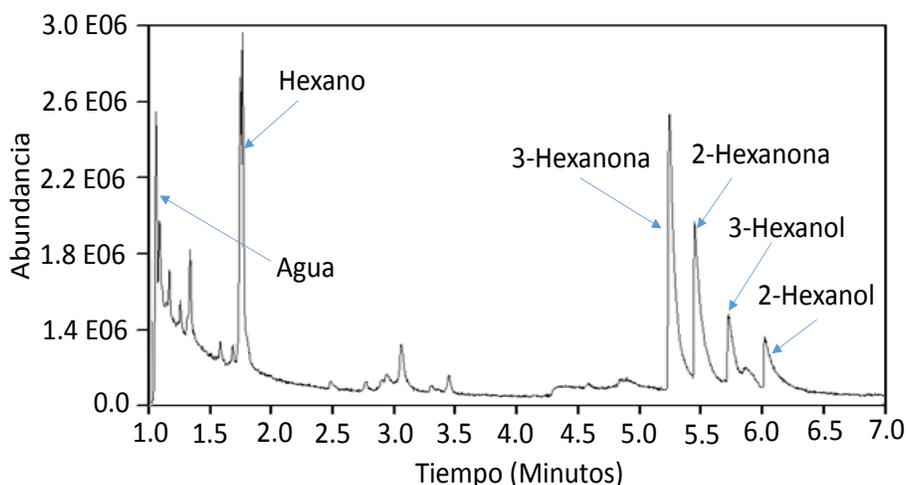


Figura 17. Cromatograma de los principales subproductos de fotodegradación de n-hexano a 254nm al minuto 15 de la cinética de degradación con $ZnO_{T\acute{e}rmico}$.

La máxima abundancia relativa de estos compuestos se obtuvo entre los minutos 15 al 25, después de este tiempo la concentración de estos compuestos empezó a decaer y la concentración de CO_2 (Fig. 15) aumentó debido a la mineralización de los subproductos.

En la Figura 18 se muestran las reacciones de formación de los subproductos de degradación del n-hexano. Como se mencionó en la Sección 2.2.2.1 sobre las diversas reacciones químicas de la

materia orgánica tanto con la luz UV como con los radicales hidroxilo, el principal mecanismo por el cual las moléculas orgánicas alifáticas se oxidan con el $\text{OH}\bullet$ (o mediante huecos positivos y posterior hidrolisis) es mediante la formación de radicales orgánicos. En esencia, los radicales libres abstraen una molécula de hidrógeno de n-hexano, formando un radical orgánico que pueden reaccionar con el oxígeno atmosférico para formar radicales peroxilo. Estos radicales desencadenan una compleja serie de reacciones químicas que fragmentan la molécula y conducen a una oxidación progresiva de estos fragmentos hasta su completa mineralización; sin embargo las rutas por la cual esto se lleva a cabo aún no son del todo claras.

Se ha reportado en la literatura que los principales subproductos generados por esta reacción son compuestos orgánicos con grupos carbonilo (aldehídos y cetonas) reaccionando principalmente los carbonos secundarios sin impedimento estérico. Sin embargo, también ya ha sido reportada la formación de alcoholes mediante la reacción de los radicales orgánicos con el radical hidroxilo. Las reacciones de formación de los principales subproductos de la oxidación foto-asistida del n-hexano se muestran en la Figura 18.

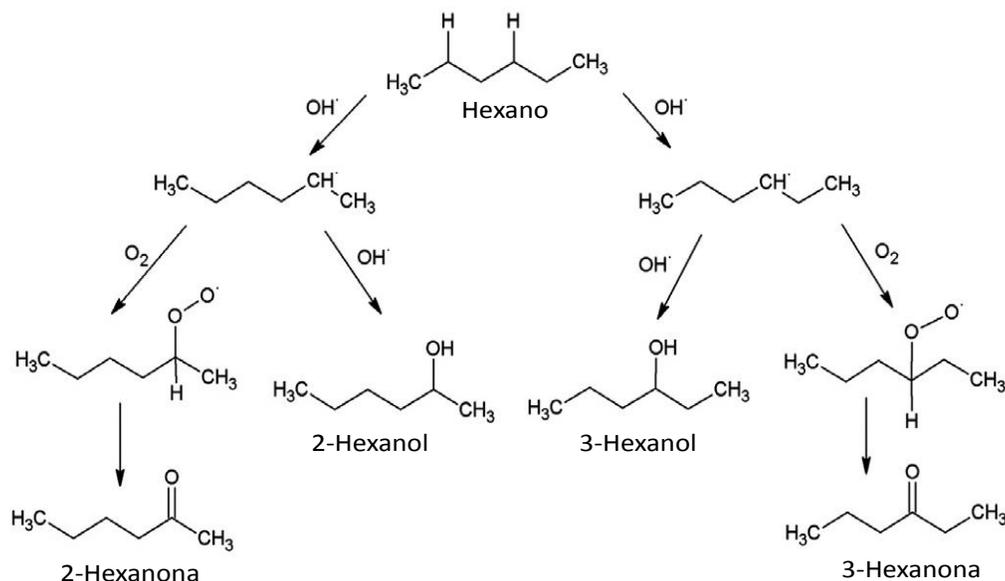


Figura 18. Mecanismo de formación de los principales subproductos de degradación fotocatalítica de n-hexano.

5.2.4. Selección de catalizador y soporte

La selección del catalizador que fue aplicado en los experimentos en continuo se basó de acuerdo a las características obtenidas en el apartado 5.1, y los resultados de degradación de n-hexano mostrados en el apartado 5.2.

A pesar de que tanto el $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ como el TiO_2 comercial mostraron eficiencias de remoción similares, el $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ obtuvo velocidades de degradación normalizadas a A_{BET} por lo menos 20 veces más altas que el TiO_2 , también obtuvo un porcentaje de degradación por radicales hidroxilo 6% mayor a su homólogo. Por lo que el $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ se seleccionó como el fotocatalizador con mayor potencial para aplicarse en la fotodegradación de hexano en continuo. Sin embargo, la baja área superficial del $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ ($<1.0\text{m}^2\text{ g}^{-1}$) puede limitar su uso como fotocatalizador, esto dado a que la superficie activa del mismo es muy poca, por lo que es susceptible a una rápida desactivación. Por lo que se aplicó el método de síntesis (Sol-Gel) para el ZnO, con el cual se logró incrementar el A_{BET} hasta $15\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, lo cual resulta en un mayor número de sitios activos lo cual permitiría incrementar la producción de radicales libres.

Debido a lo mencionado en el apartado 5.1.1 sobre la necesidad del agua para llevar a cabo el proceso fotocatalítico, la perlita fue elegida como soporte para este nuevo semiconductor dado a que retiene más agua que el Poraver® (Tabla 15) y exponer una mayor área al impregnar $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$ sobre ella (Tabla 17). El $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$ no se probó en un tratamiento en lote, por lo que su aplicación fue directa al sistema en continuo.

5.2.5. Degradación de n-hexano en lote: Conclusiones

En esta parte del trabajo de tesis se compararon las eficiencias de remoción (capacidad de eliminación y producción de CO_2) durante la fotodegradación de n-hexano utilizando $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ y TiO_2 comercial como fotocatalizadores. Se priorizó el uso del ZnO sobre el TiO_2 debido a dos factores, el primero que el análisis de las constantes de degradación mostró que el $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ pudo degradar más n-hexano por m^2 que el TiO_2 comercial. Segundo que el uso del $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ presentó un mayor porcentaje de

degradación por radicales $\text{OH}\bullet$ que el obtenido con TiO_2 . A pesar del gran potencial del $\text{ZnO}_{\text{Térmico}}$ para su aplicación en posteriores experimentos, su baja A_{BET} limita su uso en una aplicación en continuo, por lo que se aplicó el método de síntesis Sol-Gel para obtener un ZnO con mayor área superficial. Se seleccionó a la Perlita como soporte para el fotocatalizador debido a que es capaz de acumular más agua que el Poraver®. El proceso fotocatalítico utilizando ZnO permitió producir subproductos de degradación más solubles que el n-hexano.

5.3. Proceso híbrido Fotorreactor/Biofiltro: Pre-tratamiento POAF

En esta parte del trabajo se utilizó $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$ como fotocatalizador dado a la mayor área superficial que se obtuvo mediante el método de síntesis Sol-Gel (ver Tabla 6). Durante el uso del fotorreactor como pre-tratamiento del biofiltro convencional (BF_C) se obtuvieron dos fases experimentales las cuales se dividieron en un total de 10 etapas, esto se describe en el apartado 4.6.3.2.

5.3.1. Desempeño de sistema híbrido Fotorreactor/Biofiltro (Fase I)

El fotorreactor trató una carga inicial de $40 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, mientras que el biofiltro trató una carga de n-hexano que varió entre los $70 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y $38 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, esto se debió a que la cantidad de n-hexano que entra en el biofiltro depende del desempeño del fotorreactor ya que es un sistema conectado en serie. El desempeño del sistema acoplado es la suma de la EC y CDp obtenida en cada reactor. En la Figura 19 se muestra el desempeño del sistema híbrido Fotorreactor/Biofiltro con respecto a la EC y la CDp.

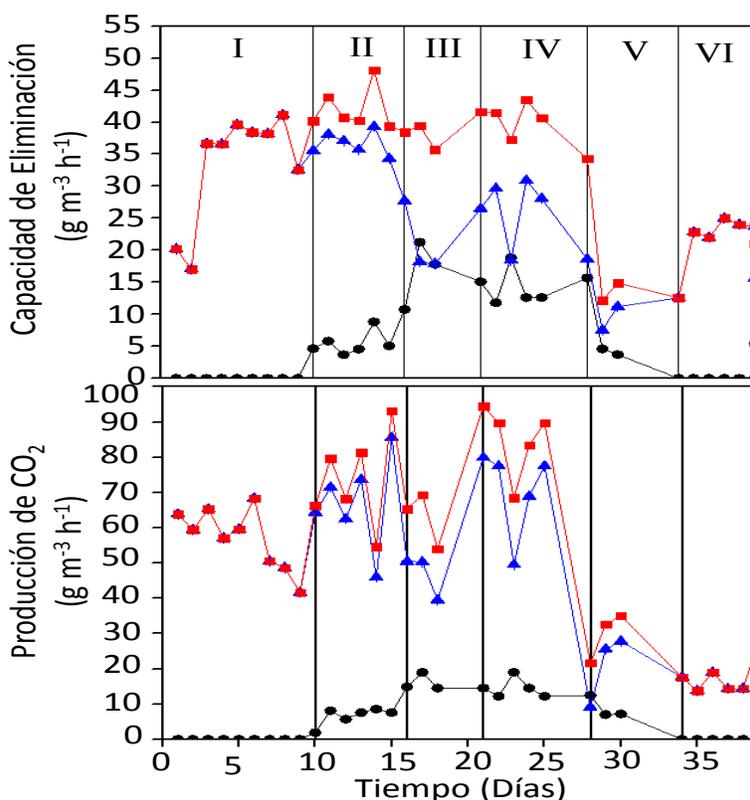


Figura 19. Desempeño de los reactores en Etapa 1 para la degradación de n-hexano. ● Fotorreactor, ▲ Biofiltro, ■ Sistema híbrido.

El objetivo de la Etapa 1 estuvo encaminado a alcanzar el estado estable del BF_C solo, es decir sin usar ningún tipo de pre-tratamiento. Transcurridos dos días de esta etapa se alcanzó el estado estable indicando una buena adaptación de la biomasa a las nuevas condiciones de operación. Lo anterior fue debido a que la biomasa de este reactor provenía de un biofiltro que había sido operado bajo adición de n-hexano recientemente. Aquí el BF_C alcanzó una EC y una CDp de $37 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y $63 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, respectivamente, con lo cual se alcanzó una mineralización del 55%. La carga de entrada fue de $73.5 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y se alcanzó una eficiencia de remoción del 50%. Tanto la EC como la CDp obtenidas en esta fase fueron similares a aquellas reportadas en el biofiltro de dónde provenía la biomasa usada para empacar el reactor (Valenzuela-Reyes et al., 2014), por lo tanto las nuevas condiciones de operación no afectaron la actividad de la biomasa en la degradación de n-hexano. Sin embargo, la EC aquí reportada sigue siendo más baja que las ya reportadas en la biofiltración fúngica de n-hexano ($EC \geq 150 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$) (Arriaga and Revah, 2005b; Vergara-Fernández et al., 2006; Spigno et al., 2003). En la Tabla 19, se muestran los valores máximos de EC y CDp obtenidos para ambas fases, en cada reactor por separado y el valor total (proceso híbrido).

Tabla 19. Máximos valores de EC y CDp obtenidos en el fotorreactor, biofiltro y proceso híbrido.

Fase	Etapa	Fotorreactor		Biofiltro		Proceso Híbrido	
		EC	CDp	EC	CDp	EC	CDp
$\text{g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$							
1	I	-	-	37	63	-	-
	II	5	8	35	73	45	85
	III	21	15	17	50	40	93
	IV	18	19	15	77	40	70
	V	-	-	7	9	-	-
	VI	-	-	24	14	-	-
2	VII	5	8	19	25	24	40
	VIII	14	15	26	56	40	60
	IX	25	12	15	30	32	40
	X	20	10	20	40	35	48

La Etapa II empezó en el día 9 de operación, fue aquí donde se inició la lámpara UV para el experimento control de fotólisis, esta Etapa duró 6 días. En el fotorreactor, el control fotolítico alcanzó una EC de $5.0 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y una CDp de $8 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$. Debido a la disminución en la carga de entrada en el sistema de biofiltración posterior causada por el proceso fotolítico previo, se registró una caída en la EC del BF_C de $35 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ aunado a un incremento en la CDp de $73 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$. Sin embargo, el sistema

acoplado alcanzó una EC y una CDp total de $45 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y $85 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, respectivamente. Reportes previos sobre el uso de sistemas híbridos para el tratamiento de COVs aromáticos (tolueno, α -pineno, estireno y clorobenceno) indican una contribución nula de la fotólisis en el desempeño del sistema biológico posterior (Palau et al., 2012; Mohseni and Zhao, 2006; Wang et al., 2009; Cheng et al., 2011). Sin embargo, como se puede ver en la Figura 19, la EC y CDp mejoraron un 15% y 25%, respectivamente, al usar el proceso fotolítico como pretratamiento.

La Etapa III inició al día 15 de operación y duró 6 días. En esta etapa se utilizó el sistema fotocatalítico como pre-tratamiento. La principal diferencia se observó durante los primeros dos días de operación en los que se registró un incremento en el desempeño del fotorreactor al alcanzar EC y CDp de $21 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y $15 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, respectivamente, los cuales son valores mayores a los registrados en el control fotolítico. Sin embargo, esta EC no pudo ser mantenida durante toda la etapa y decayó a valores de $12 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$. En esta etapa el biofiltro alcanzó EC de $17 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y CDp de $50 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ durante la máxima actividad fotocatalítica. Cuando la eficiencia del fotorreactor empezó a decaer la EC y CDp del BF_C subieron a $30 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y $80 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, lo que indicó que el proceso trabaja en serie, es decir, el desempeño del fotorreactor afecta el desempeño del biofiltro. Como se muestra en la Figura 19, el sistema acoplado alcanzó una EC total de $40 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ la cual se mantuvo durante toda la etapa. Por otra parte la CDp primero registró $93 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ pero decayó gradualmente a $54 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$. Aunque no se registró un gran incremento en la EC, el aumento en la CDp indicó una alta mineralización la cuál fue mayor a la obtenida en el BF_C y en el fotorreactor individualmente. El BF_C alcanzó una mineralización del 40%, mientras la fotólisis alcanzó el 50% y la fotocatalisis 70%, sin embargo, no fue posible mantenerlas durante toda la etapa. Esta deterioración gradual del desempeño de la fotocatalisis se atribuyó a la desactivación del ZnO_{Sol-Gel}. Al finalizar la Etapa III el ZnO_{Sol-Gel}/Perlita fue removido del fotorreactor y se regeneró mediante la metodología descrita en el apartado 4.6.3.3, después fue colocado nuevamente en el fotorreactor para continuar con la Etapa IV. La máxima EC ($18 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$) que presentó el fotorreactor fue alcanzada nuevamente en los primeros dos días con una máxima CDp de $19 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ (Tabla 18). Ambos valores empezaron a decrecer

gradualmente hasta valores comunes encontrados durante el proceso fotolítico. Con el incremento en la EC del fotorreactor se registró un decaimiento en los valores de EC del biofiltro de $15 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ junto a un incremento en la CDp de $77 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$. El incremento en la CDp del BF_C fue relacionado a la oxidación de los subproductos producidos en el reactor previo, y mencionados en el apartado 5.2.3. A pesar de que se utilizó un ZnO obtenido por un método de síntesis diferente, no existe diferencia estructural (En ambos casos es un ZnO con estructura hexagonal). La única diferencia que se presentó es el tamaño de cristal así como en el área superficial obtenida (Figura 13 y Tabla 16). Shang et al., (2002) reportan que la prioridad en la que los radicales OH● atacan a los tipos de átomo de carbono en los alcanos alifáticos es:



Además, mencionan que los átomos de carbono que son preferentemente atacados por el oxígeno son aquellos con menor densidad electrónica y un menor impedimento estérico. Por lo tanto en moléculas alifáticas como el hexano, cualquier átomo de carbono puede ser atacado. Considerando que la producción de subproductos se debe a la oxidación incompleta del n-hexano por los radicales libres y la luz UV, con el cambio en el área superficial del ZnO el grado de mineralización del n-hexano y la cantidad de subproductos que se producen puede variar pero no el tipo de subproductos. Por lo que se asume que los subproductos identificados en la Figura 17 son los mismos que se produjeron en esta parte del trabajo. Estos subproductos, al ser más hidrofílicos que su predecesor, son más fácilmente biodegradables, por lo que la hipótesis fijada al inicio de esta tesis se corroboró, al mostrar resultados donde el uso del fotorreactor como pretratamiento de COVs altamente hidrofóbicos mejora el desempeño del sistema biológico posterior. Por otra parte, la recuperación de la EC en el BF_C durante la Etapa IV (EC $30 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y CDp de $49 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$) fue asociada nuevamente al decaimiento en la actividad fotocatalítica del ZnO.

Con respecto al proceso acoplado, los resultados fueron similares a los obtenidos en la Etapa III. Se obtuvo una EC de alrededor de $40 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y fue mantenida durante toda la Etapa. Nuevamente, la principal diferencia con respecto al desempeño del BF_C fue una mayor mineralización, la cual alcanzó

un máximo del 70% y varió según el desempeño del fotorreactor. La Etapa V se suponía fuera una repetición más del proceso híbrido, sin embargo fue registrado un rápido decaimiento en la temperatura del laboratorio la cual afectó negativamente el desempeño del BFC que registró una caída tanto en la EC ($7 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$) como en la CDp ($9 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$), por lo que el experimento tuvo que ser interrumpido para enfocar los esfuerzos en recuperar la eficiencia del biofiltro. Al día 34 de esta Etapa de recuperación (Etapa VII) se alcanzó una EC y una CDp de $24 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y $14 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, respectivamente. Este mismo comportamiento se mantuvo hasta el día 39 de operación (Tabla 18). Al comparar el estado estable obtenido en la Etapa I (EC de $37 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y CDp de $63 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$) con esta Etapa VII, se observó un decaimiento en la eficiencia de remoción y en la mineralización las cuales registraron valores del 77% y 20%, respectivamente.

Visualmente se observó un cambio en el color de la biomasa, la cual paso de color rosa a negro. Se realizaron análisis mediante imágenes SEM de la biomasa antes y después del evento de enfriamiento (Figura 20) para observar los cambios en la estructura de la biopelícula.

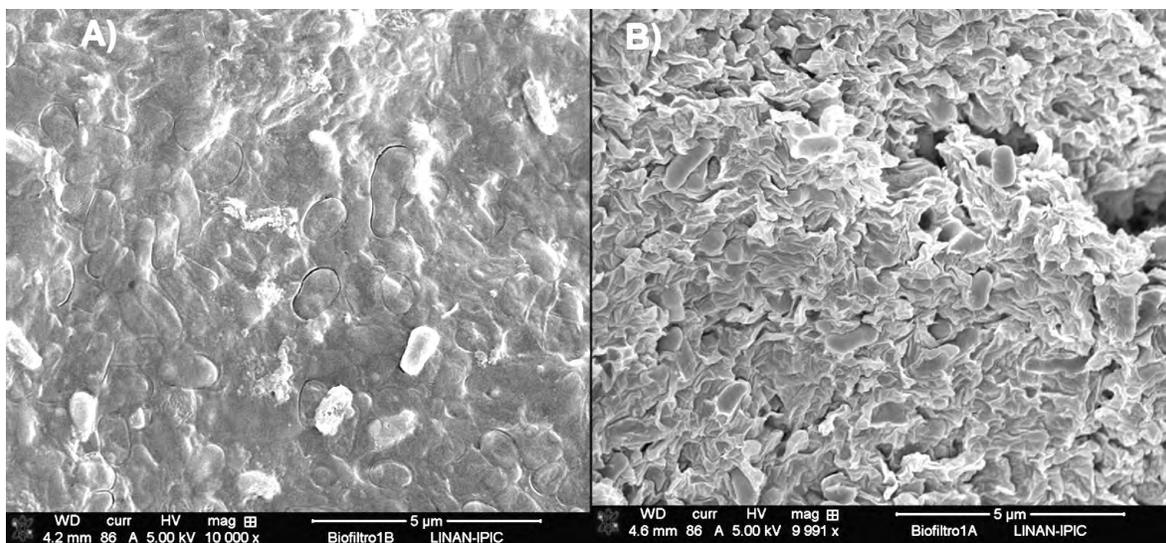


Figura 20. Imágenes SEM de la biomasa adherida. A) Antes del evento de enfriamiento, B) Después del evento de enfriamiento

Antes del enfriamiento se puede observar una biopelícula más compacta y protegida por exopolisacáridos. Después del enfriamiento se observó que los microorganismos presentan menos grado de compactación y menos protección de los exopolisacáridos. Este cambio estructural en la

biopelícula pudo haber sido el causante de la lenta recuperación del biofiltro. Por lo que se alcanzó un nuevo estado estable el cual presentó una EC 40% menor a la obtenida previo al evento de enfriamiento; con ello se reinició la segunda fase del experimento.

5.3.2. Desempeño del sistema híbrido Fotorreactor/Biofiltro (Fase 2)

Como se observó en las Etapas III y IV, la desactivación del ZnO ocurrió en menos de dos días una vez iniciada la irradiación UV. La medición diaria de la EC y la CDp durante las etapas I-VI no permitió identificar la máxima actividad fotocatalítica del ZnO_{Sol-Gel}, así como el tiempo de vida máxima antes de su completa desactivación. Por esta razón se realizó el análisis de concentración cada 2 horas el primer día y cada 4 horas el segundo durante un periodo de 48 horas. En la Figura 21 se muestra el desempeño del sistema híbrido con respecto a la EC y CDp durante la Fase 2 del experimento, el cual incluye los días de operación del 39 al 50.

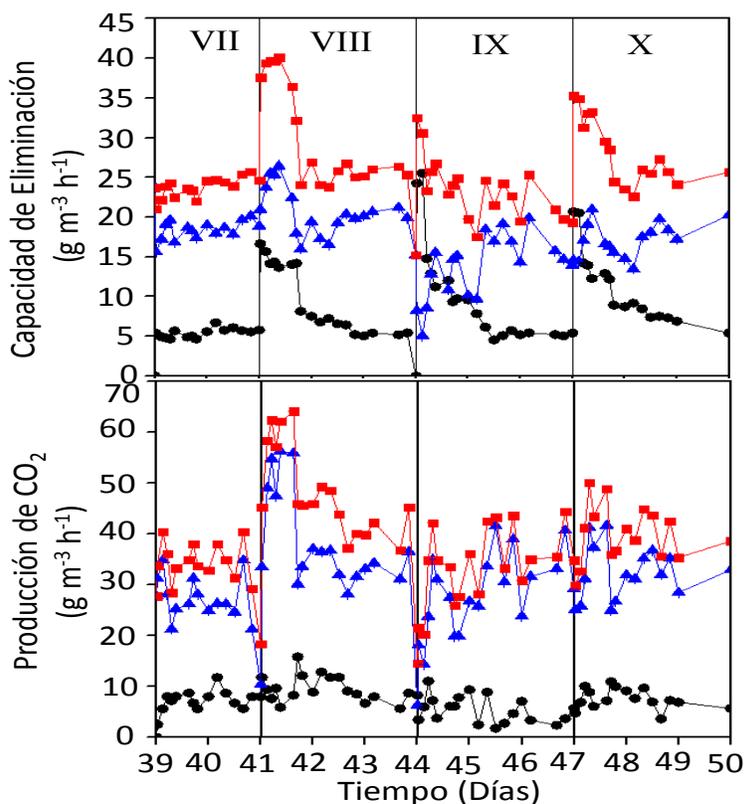


Figura 21. Desempeño de los reactores para la degradación de n-hexano en la Fase 2. ● Fotorreactor, ▲ Biofiltro, ■ Sistema híbrido

Los valores máximos obtenidos en la Fase 2 del experimento, se muestran en la Tabla 18. La Etapa VII correspondió a otro control de fotólisis, inició el día 39 de operación y terminó al día 41. Al igual que el anterior control, la EC y CDp registradas en el fotorreactor fueron de $5 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y $8 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, respectivamente, valores que se mantuvieron durante toda la fase. Mientras tanto, el BF_C registró un decaimiento en la EC hasta valores de $19 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y un incremento en la CDp de $25 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$. El sistema acoplado alcanzó una máxima EC de $24 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y una máxima CDp de $40 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$. La principal diferencia entre el desempeño del BF_C y el sistema acoplado se reflejó más en los valores de CDp más que en los de EC en los cuales el sistema acoplado presentó una mineralización de n-hexano del 24% mayor a la alcanzada al utilizar el sistema de biofiltración únicamente. Esto contrasta con lo reportado por otros autores (Palau et al., 2012; Mohseni and Zhao, 2008; Cheng et al., 2011) que mencionan que la fotólisis incrementa pobremente el desempeño del sistema biológico posterior, con la diferencia de que ellos trataron compuestos orgánicos aromáticos. Sin embargo, en este estudio la fotólisis de n-hexano a 254 nm contribuyó significativamente a su degradación y mineralización (ver Sección 5.2.1). La Etapa VIII consistió en el uso de fotocatalisis como pre-tratamiento. Durante las primeras 14 horas de esta etapa el fotorreactor alcanzó valores de EC y CDp de $14 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y $15 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, respectivamente. Después de este tiempo la degradación decayó hasta valores alcanzados en el proceso fotolítico. Por otra parte el desempeño del BF_C en esta etapa se caracterizó por un incremento en la EC a valores de $26 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y del CDp a valores de $55 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, esto durante la máxima actividad fotocatalítica en el fotorreactor. Estos valores decayeron junto a la actividad fotocatalítica a valores de $20 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ para la EC y $40 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ para la CDp. Por otra parte el proceso acoplado mostró una notable mejora tanto en EC como en CDp con respecto a los procesos por separado. Por una parte se registraron máximas EC y CDp de $40 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y $63 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, respectivamente, durante la máxima actividad fotocatalítica para después decaer gradualmente a valores del control fotolítico en un periodo menor a 14 horas.

La Etapa IX fue una repetición del pretratamiento fotocatalítico, sin embargo, el desempeño del fotorreactor fue diferente al de la Etapa VIII. Por una parte, en la etapa VIII la máxima EC se mantuvo

durante 14 horas hasta que la desactivación total del catalizador fue registrada para luego mostrar los valores obtenidos por tratamiento fotolítico, mientras que en la etapa IX, una vez registrada la máxima EC ($25 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$), ésta empezó a decaer gradualmente hasta los valores obtenidos por fotólisis. La disminución en el lapso de tiempo en el que se registró la actividad máxima pudo deberse a la pérdida de ZnO y desprendimiento del ZnO de la Perlita debido a la continua regeneración. También, al inicio de esta etapa el desempeño del BF_C fue mucho menor al de las etapas anteriores, registrando EC y CDp de $5.0 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ para ambos parámetros. Sin embargo, después de 6 horas el BF_C registró una recuperación gradual a valores de EC entre $15\text{-}20 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, y de CDp entre $30 \text{ y } 40 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, esto se registró a la par de que en el fotorreactor la actividad fotocatalítica decaía gradualmente. Debido a que tanto el desempeño del fotorreactor como el del BF_C disminuyó, el desempeño del sistema híbrido también fue bajo, esto al registrar EC y CDp máximas de tan solo $32 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y $42 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, respectivamente. No fue sino hasta que en el fotorreactor se alcanzaron valores de fotólisis que el sistema comenzó a recuperarse. Entonces, a pesar de que el desempeño del biofiltro decayó, el pre-tratamiento fotocatalítico permitió mantener el desempeño del sistema acoplado.

La Etapa X mostró un desempeño en el fotorreactor similar al de la Etapa IX. Durante la máxima actividad fotocatalítica, el BF_C mostró EC de $20 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y CDp de $40 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ (Tabla 18). Pasadas las 14 horas estos valores decayeron a $15 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y $25 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, respectivamente. A pesar de la recuperación del desempeño del BF_C, la EC del sistema acoplado fue menor al mostrado durante la Etapa VIII (un máximo de $35 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$), así mismo la CDp en esta Etapa ($48 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$) fue notablemente menor a la de la Etapa VII ($65 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$).

Existen otros reportes en la literatura donde se ha demostrado que el uso de un pre-tratamiento fotocatalítico en el tratamiento de COVs es capaz de mejorar un proceso biológico posterior. Por ejemplo Wei et al (2015) utilizaron TiO₂ dopado con nitrógeno e impregnado en zeolita en combinación con un biofiltro para degradar tolueno en fase gas. Estos autores obtuvieron eficiencias de remoción de alrededor de 97% al tratar concentraciones de tolueno entre $210 \text{ y } 500 \text{ mg m}^{-3}$ en el sistema a tiempos de residencia de 4.5 s y 121.3 s para el sistema fotocatalítico y el sistema biológico,

respectivamente. Por otra parte, Hinojosa-Reyes et al (2013) utilizó un proceso híbrido para la degradación en continuo de vapores de etilbenceno utilizando TiO_2 dopado con indio acoplado a un biofiltro. Se operó una carga de entrada de $127 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, durante 15 días. Ellos obtuvieron una EC de $275 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ en el sistema acoplado y alrededor de $60 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ en el biofiltro control. Lim et al (2005) encontraron que el uso de un sistema híbrido que consistía en un biofiltro y un sistema fotocatalítico con TiO_2 para tratar una mezcla de etanol y tolueno fue mucho más eficiente que utilizar ambos sistemas por separado. Ellos encontraron una máxima EC para tolueno y etanol de $130 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y $230 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, respectivamente, las cuales fueron mayores a aquellas obtenidas en el sistema biológico solo, el cual registro una EC de $40 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ para el tolueno y $130 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ para el etanol.

5.3.3. Balance de carbono en el fotorreactor

En el fotorreactor la EC total del n-hexano es asociada a su oxidación directa a CO_2 y agua; e indirectamente asociada a la oxidación parcial del n-hexano a subproductos de degradación. Estos subproductos son los responsables de la mejora en el desempeño del sistema biológico posterior. Sin embargo, resulta difícil cuantificar estas especies debido a su gran variedad, por lo que un balance de carbono ayudaría a cuantificar el carbono relacionado a estas especies. En este balance, el carbono proveniente de la carga de n-hexano se le consideró el carbono de entrada (C_0), mientras que el carbono a la salida es la sumatoria del carbono proveniente del n-hexano remanente (C-Hexano), la producción de CO_2 (C- CO_2) y la producción de subproductos (C-Otros) producidos durante la oxidación fotocatalítica y fotocatalítica de n-hexano. Al no poder medirse directamente la concentración de cada uno de los componentes de C-Otros, este valor fue estimado mediante la ecuación 22:

$$C_{\text{Otros}} = C_0 - C_{\text{Hexano}} - C_{\text{CO}_2} \quad (22)$$

La Figura 22 muestra los valores normalizados del balance de carbono en el fotorreactor durante la Fase 2 que incluye las Etapas VII a X.

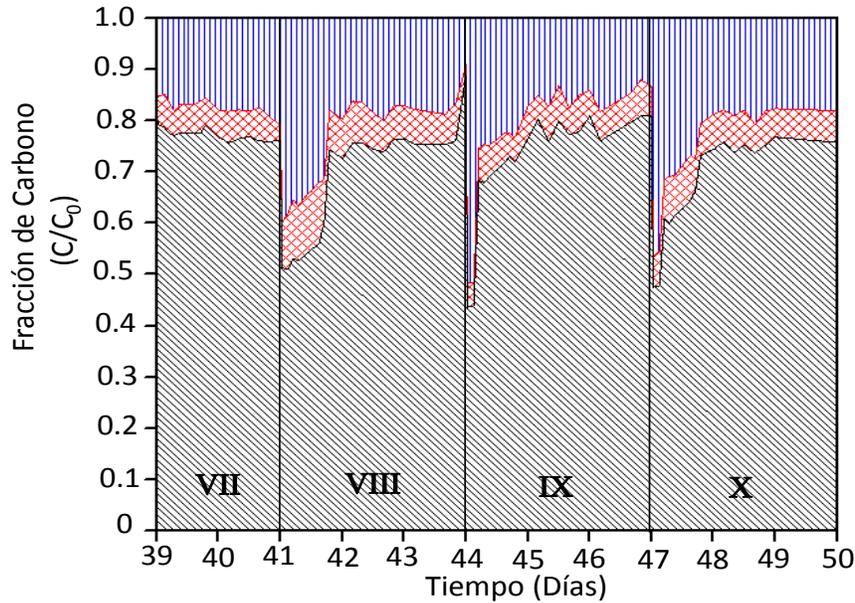


Figura 22. Balance de carbono del fotorreactor durante la Fase 2. C-Hexano (▨), C-CO₂ (▩), C-Otros (▧).

En la Fig. 22, la Fase de fotólisis (VII) muestra que más del 80% del carbono a la salida está relacionado a n-hexano remanente, 5% a C-CO₂ y 15% a C-Otros. Como ya se explicó previamente, la fotólisis del n-hexano se relacionó más a la producción de subproductos que a la mineralización del n-hexano. En las Etapas VII a X, cuando se presentó la máxima actividad fotocatalítica se observó un considerable decaimiento en la concentración de C-Hexano a valores entre el 55% y 45% junto a un incremento en el C-Otros entre el 40% y 50%. Si bien se registró un ligero incremento en el C-CO₂, este solo estuvo entre el 5% y 10%. Estos valores fueron registrados durante las primeras 14 horas de cada Fase, al decaer la actividad del ZnO_{Sol-Gel} todos los valores obtenidos alcanzaron los mismos valores reportados para fotólisis. Con este análisis se observó claramente la máxima producción de subproductos obtenidos durante la máxima actividad fotocatalítica del reactor. Al considerar la carga de salida del fotorreactor como la de entrada del biofiltro, el desempeño del proceso de fotodegradación afectó el desempeño del proceso de biofiltración posterior. Por lo que la disminución en la concentración de hexano a la salida del fotorreactor aunado al incremento de subproductos de degradación se tradujo en una disminución de la capacidad de eliminación de

n-hexano en el biofiltro pero a un incremento en la mineralización debido a la cantidad de subproductos que entraron al biofiltro provenientes del proceso de fotodegradación de n-hexano.

5.3.4. Pre-tratamiento POAF: Conclusiones

El uso de un pretratamiento fotocatalítico ($\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$ /Perlita) bajo irradiación UV a 254nm para la degradación de n-hexano, permitió que en el proceso biológico posterior se registrara un incremento en la capacidad de eliminación de n-hexano así como en su mineralización.

El balance de carbono permitió inferir que durante la máxima actividad fotocatalítica del $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$ se produjera una mayor cantidad de carbono relacionado a subproductos que en el control fotolítico, el incremento en la producción de subproductos en el fotorreactor fue el responsable del incremento en la mineralización del n-hexano en el biofiltro dado que son productos más solubles, y por ende más fácilmente biodegradables que el n-hexano de la cual provienen.

Sin embargo el principal inconveniente en el uso de este sistema es el corto tiempo de vida del fotocatalizador $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$. En este caso, la máxima actividad fotocatalítica se alcanza a 2 horas de iniciar la irradiación UV, para posteriormente desactivarse en un tiempo menor a 14 horas dando lugar a la degradación de n-hexano por fotólisis. Por lo que para llevar a cabo una aplicación factible de procesos fotocatalíticos como sistemas de pretratamiento de COVs es necesario hacer un esfuerzo en incrementar la vida media del catalizador.

5.4. Proceso híbrido Biofiltro fúngico/Fotorreactor: Post-tratamiento POAF

En este apartado se estudió el uso del sistema fotocatalítico como post-tratamiento a un sistema biológico para tratamiento de vapores de n-hexano. Tanto el fotorreactor como el fotocatalizador fue el mismo al utilizado en el apartado 5.3. Mientras que el sistema biológico constó de un biofiltro fúngico (BF_F). Este estudio evaluó la influencia de diferentes estrategias de riego en la biofiltración de n-hexano y en la emisión de esporas. Se probó además un post-tratamiento fotolítico y fotocatalítico en la remoción de n-hexano y en el control de esporas emitidas en sistemas de biofiltración. El proceso híbrido biofiltro fúngico/fotorreactor se dividió en dos fases experimentales de las cuales se obtuvieron siete etapas de operación cuyas condiciones de operación fueron descritas en el apartado 4.6.3.3.

5.4.1. Influencia del riego en el desempeño del biofiltro

La Fase 1 y Etapa I iniciaron con la irrigación del BF_F cada 3 días con Medio Mineral (MM2) a pH 7. Durante esta Etapa se alcanzó una EC máxima de $18 \pm \text{g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ que correspondió a una RE de alrededor de 21% (Figura 23 B). Por otra parte, la CDp en esta Etapa fue de alrededor de $22 \text{ gm}^{-3}\text{h}^{-1}$ la cual se presentó a partir del día 17 de operación, este valor correspondió a una M% de n-hexano de entre $35 \pm 2\%$ y $50 \pm 3\%$.

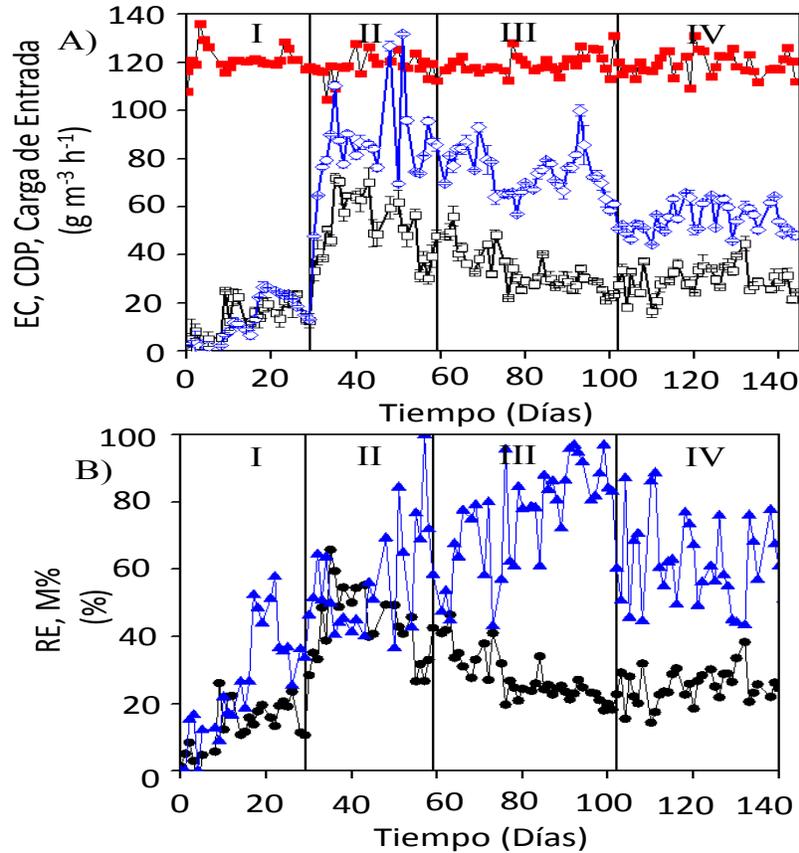


Figura 23. Desempeño del biofiltro fúngico para la degradación de n-hexano en la Fase 1. (A): Carga de entrada de n-hexano (■), capacidad de eliminación-EC (□) y producción de CO₂-CDp (◇). (B): Eficiencia de remoción de n-hexano-ER (●), mineralización de n-hexano M% (▲).

En la Figura 24 se puede observar que la caída de presión a lo largo de esta etapa se mantuvo en un promedio de $1.0 \pm 0.2 \text{ cm}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ m}^{-1} \text{ reactor}$, mientras que el pH del lixiviado permaneció en valores de 6.7 ± 0.3 a lo largo de la Etapa I.

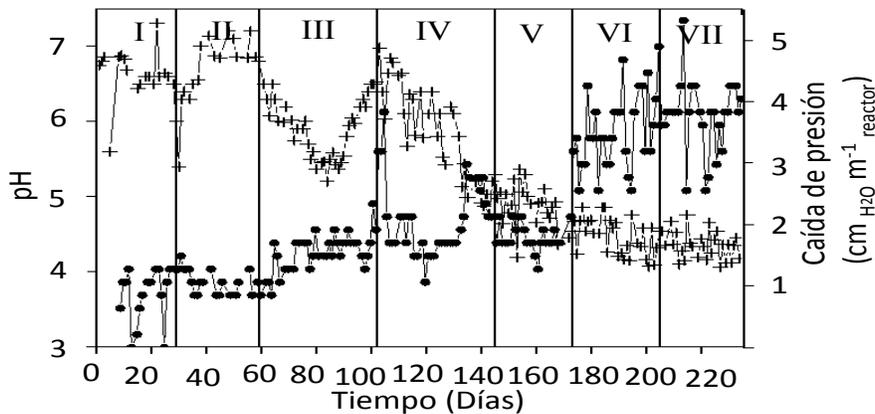


Figura 24. Variación de la caída de presión (●) y pH del lixiviado (+) a través del tiempo.

Las bajas EC y CDp que se registraron en esta etapa pudieron estar asociadas al pH neutro del medio mineral (MM), es importante mencionar que este consorcio fúngico fue previamente aclimatado a pH 5 en presencia de antibióticos (Apartado 4.3.2.). Por lo tanto el pH neutro con el que se arrancó el BF_F no promovió el desarrollo de hongos (Arriaga and Revah, 2006). Por lo que posteriormente se procedió a irrigar el BF_F con MM a pH 4 a partir del día 29 de operación (Etapa II).

Este cambio en la estrategia de riego promovió un rápido incremento en la EC obteniéndose valores de $66 \pm 5 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ del día 35 al 40, que corresponde a una RE de alrededor de 52%. Sin embargo, esta remoción empezó a decaer gradualmente a valores de alrededor de $30 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (RE del 30%) al final de la Etapa II. Sorpresivamente, la CDp permaneció constante durante toda la Etapa registrando valores de $88 \pm 3 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, lo que provocó una variación en la M% entre 40% y 90%. No hubo cambios significativos en la caída de presión y el pH del lixiviado durante esta etapa, estos parámetros permanecieron a valores de $0.8 \pm 0.1 \text{ cm}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ m}^{-1} \text{ reactor}$ y 7.0 ± 0.3 , respectivamente.

Los valores de carbono orgánico total (COT) y nitrógeno total (NT) medidos en el lixiviado del biofiltro, fueron monitoreados a partir del día 33 y hasta el final del experimento (Figura 25). Las concentraciones de COT en la Etapa II permanecieron en valores constantes de $0.1 \pm 0.03 \text{ g L}^{-1}$ durante toda la Etapa, mientras que las concentraciones de NT decayeron gradualmente desde valores de $0.4 \pm 0.02 \text{ g L}^{-1}$ al día 33, a $0.02 \pm 0.01 \text{ g L}^{-1}$ al día 58. Esta disminución en los valores de NT en el lixiviado se atribuyó al crecimiento fúngico en el empaque del reactor (Observación visual). El hecho de que el biofiltro tuviera una limitación en el contenido de nitrógeno pudiera explicar el decaimiento en la EC que se registró al final de la Etapa II.

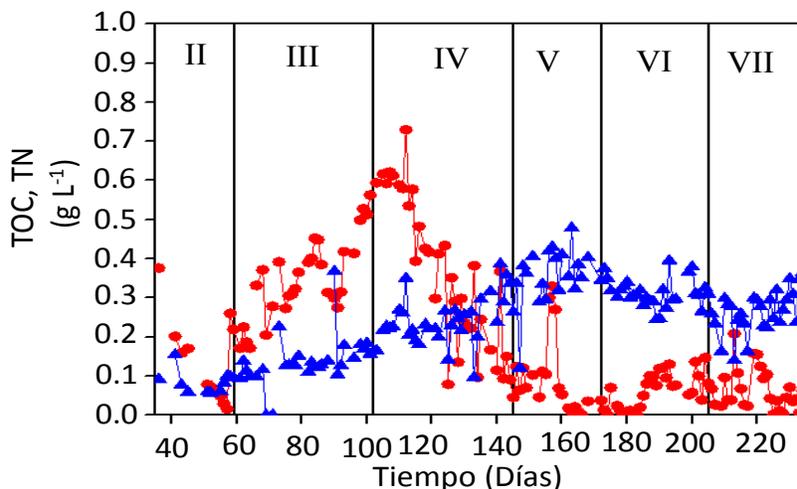


Figura 25. Variación en los valores de carbono orgánico total (▲) y nitrógeno total (●) en el lixiviado del biofiltro fúngico con respecto al tiempo.

La Etapa III inició el día 59 y duró hasta el día 101, esta se caracterizó por que la irrigación del MM2 se realizó diariamente con el objetivo de evitar una limitación por nitrógeno. Si bien, esta forma de riego permitió recobrar la EC a $51 \pm 5 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, este valor decayó gradualmente a valores estables de $28 \pm 3 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ a partir del día 80 en adelante. El incremento en la frecuencia de irrigación también resultó en una CDp promedio de $85 \pm 2 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ al inicio de la etapa, la cual decayó gradualmente a valores de $53 \pm 0.5 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ al final de esta. Por lo tanto, la mineralización de n-hexano fluctuó en valores entre 33% y 90% a lo largo de la Etapa III. Así mismo, la caída de presión incrementó de $1.0 \text{ cm}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ m}^{-1} \text{ reactor}$ a $1.7 \text{ cm}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ m}^{-1} \text{ reactor}$, mientras que el pH del lixiviado decayó gradualmente hasta valores de 5.5 para el día 90, sin embargo el pH del lixiviado volvió a valores neutros al final de la Etapa III.

Las concentraciones de COT y NT incrementaron gradualmente hasta el final de la Etapa III, esto se debió al incremento en la cantidad de nitrógeno que entró al sistema, por lo que al cambiar la estrategia de riego se implementó una forma más eficiente de lavado de los metabolitos que se encontraban en el soporte del BF_F por lo que fueron más fácilmente lixiviados del reactor. Las concentraciones de COT incrementaron de $0.12 \pm 0.03 \text{ gL}^{-1}$ a $0.18 \pm 0.02 \text{ gL}^{-1}$, mientras que el NT incrementó de $0.25 \pm 0.07 \text{ gL}^{-1}$ a $0.55 \pm 0.03 \text{ gL}^{-1}$. Bajo estas condiciones, la concentración de nitrógeno ya no fue limitante, por lo que la disminución en la biodegradación de n-hexano se atribuyó a la

acumulación de agua en el empaque ya que se observó que hubo un incremento del volumen del lixiviado. La acumulación de agua en el empaque puede limitar el desarrollo del micelio fúngico aéreo así como propiciar la disminución en la transferencia de masa entre la fase gas y el micelio fúngico debido a la formación de una interface acuosa (Wöesten et al., 1999). Debido a esto, la irrigación del medio mineral al BF_F se cambió a una periodicidad de cada 3 días, utilizando MM2² desde el día 102 al día 144 para evitar la limitación de nitrógeno sin provocar un exceso de humedad en el empaque, bajo estos criterios inicio la Etapa IV. Sin embargo, no se registró mejora en el desempeño del reactor al alcanzar EC de $31 \pm 3 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (correspondientes a RE de 30%) a lo largo de la Etapa (Figura 23). Por otra parte la CDp permaneció en $55 \pm 6 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ y el M% fluctuó entre los 50% y 90%. Durante esta etapa se registró además un incremento en la caída de presión de $1.7 \text{ cm}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ m}^{-1} \text{ reactor}$ a $2.3 \text{ cm}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ m}^{-1} \text{ reactor}$ y una acidificación del lixiviado, el cual alcanzó pH por debajo de 5 desde el día 133 en adelante. Las concentraciones de COT incrementaron de 0.17 g L^{-1} a 0.4 g L^{-1} durante la Etapa IV, mientras que la NT decayó de 0.73 g L^{-1} a 0.04 g L^{-1} . Este alto consumo de nitrógeno estuvo correlacionado con el incremento en la concentración de biomasa fúngica dentro del reactor. Este crecimiento de biomasa probablemente provocó la disminución en el tiempo de residencia efectivo del gas tratado dentro del BF_F, lo cual pudo explicar el decaimiento progresivo en la EC y CDp observado a lo largo de la Etapa IV.

Las EC obtenidas durante estas cuatro etapas fueron menores a aquellas publicadas previamente por otros autores que trabajaron en la degradación fúngica de hexano. Arriaga and Revah (2005a) reportaron EC de $90 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ en un biofiltro inoculado con *Fusarium solani* y empacado en Perlita, en el cual se trató una carga de hexano de $160 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ a un tiempo de residencia de 1 min (concentración de hexano de 2.6 g m^{-3}). Así mismo otro trabajo de Arriaga y Revah (2005b) reportan EC de $100 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ en un biofiltro inoculado con un consorcio fúngico al tratar una carga de hexano de $165 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ a 1 min de tiempo de residencia. Spigno et al. (2003) registraron EC de $150 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ en un biofiltro inoculado con *Aspergillus niger* al tratar una carga de hexano de $300 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ a tiempos de residencia de 135 min. Hernández-Meléndez (2008) reportaron EC de $40 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ en un biofiltro

que trataba una carga de $64 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ de hexano a tiempos de residencia de 4.4 minutos. Como puede observarse diferentes hongos, ya sean cepas puras o consorcios fúngicos, utilizados para degradar diversas concentraciones de hexano pueden presentar variaciones en las eficiencias de remoción obtenidas para el mismo contaminante. Por lo tanto, la naturaleza del consorcio fúngico utilizado en este proyecto pudiera explicar el bajo desempeño en comparación al de otros reportes.

5.4.2. Desempeño de sistema híbrido Biofiltro fúngico/Fotorreactor

La Fase 2 y Etapa V del experimento inicio el día 145 y se caracterizó por implementar la misma estrategia de irrigación que la Etapa IV en conjunto al acoplamiento del fotorreactor y la evaluación de la fotólisis como post-tratamiento. La EC y CDP registradas durante la Etapa V mostraron valores de $26 \pm 4 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y $41 \pm 5 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$, respetivamente (Figura 26A). La RE 22% y M% vario ente 35% y 70% (Figura 26B). Mientras tanto, la caída de presión, el pH del lixiviado y la concentración de COT permanecieron a valores de $1.7 \pm 0.2 \text{ cm}_{\text{H}_2\text{O}} \text{ m}^{-1} \text{ reactor}$, 5.0 ± 0.3 y $0.35 \pm 0.07 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente.

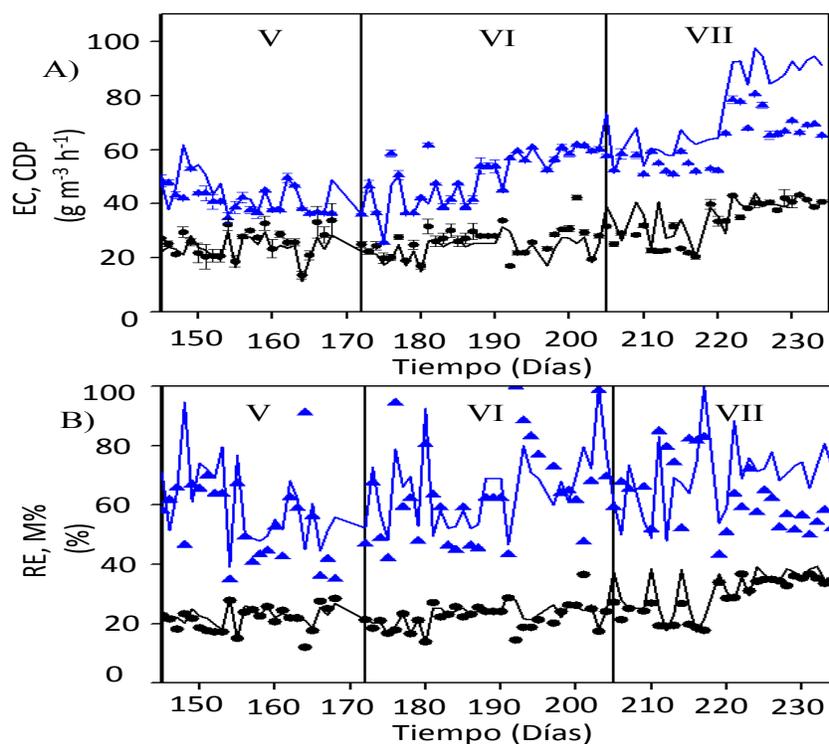


Figura 26. Desempeño del biofiltro fúngico para la degradación de n-hexano durante la Fase 2. (A): EC del biofiltro (●), EC total (Línea negra), CDP del biofiltro (▲) y CDP total (Línea azul). (B): RE biofiltro (●), M% biofiltro (▲), RE total (Línea negra) y M% total (Línea azul).

En la Etapa V el desempeño del fotorreactor operado únicamente bajo irradiación UV (Fotólisis) mostró una nula mejora en la degradación de n-hexano residual que salió del BF_F, así como en su mineralización. Debido a esto, el desempeño del sistema acoplado fue similar al del biofiltro solo. En este contexto, la nula eficiencia de la fotólisis UV en la degradación del n-hexano contrasta con lo reportado en los apartados 5.2 y 5.3, donde la fotólisis mostró una significativa contribución a la degradación total del n-hexano. Esta baja contribución pudo deberse tanto a la baja irradiación UV incidente dentro del reactor, así como al bajo tiempo de residencia del gas tratado en el fotorreactor. La Etapa VI involucró la operación del fotorreactor en ausencia de irradiación UV y empacado con ZnO/Perlita; por otra parte la frecuencia de irrigación en el biofiltro fue la misma, salvo que en esta Etapa, y hasta el final del experimento, se utilizó MM2^{×2.5} para prevenir alguna limitación de nitrógeno. Durante esta etapa, no se registró una mejora significativa en la biodegradación de n-hexano (EC y RE). Pero la CDp presentó un aumento progresivo de 42 g m⁻³ h⁻¹ al día 190 a 56 g m⁻³h⁻¹ al final de la Etapa, seguido de la disminución de la concentración de COT en el lixiviado al final de la Etapa VI. Por otra parte, no se registró un incremento significativo en la EC y CDp del fotorreactor, lo que confirma la contribución insignificante de la adsorción de n-hexano del soporte ZnO/Perlita (Figura 26).

La última Etapa (VII) consistió en el uso de fotocatalisis como post-tratamiento durante los días 205 a 235. Los primeros 16 días de la Etapa VII, que corresponde a los días 205 al 221, el BF_F registró una EC y CDp de 29±g m⁻³h⁻¹ y 55±3g m⁻³h⁻¹, respectivamente. Los cuales correspondieron a RE y M% del 23±4% y 67±12%, respectivamente. El día 222 de operación y hasta el final del experimento, se registró un incremento en la EC de 38±3g m⁻³h⁻¹ (correspondientes a una RE del 34%) junto a un incremento en la CDp a valores de 70±6g m⁻³h⁻¹ junto a una disminución gradual de la M% hasta valores de 59±8%. La Etapa VII se caracterizó por mostrar un notable incremento en la caída de presión en comparación con las etapas anteriores (3.8±0.3 cm_{H₂O} m⁻¹_{reactor}, respectivamente), así mismo, el pH del lixiviado y la concentración de COT permanecieron constantes (4.4 y 0.3gL⁻¹), mientras que la concentración de NT varió entre 0 y 0.2 g L⁻¹.

Iniciando el post-tratamiento fotocatalítico se registró un incremento tanto en la EC y CDp de alrededor del 25% cada uno (Figura 26). El sistema combinado alcanzó una EC de $40\text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y una CDp de $75\text{ g m}^{-3}\text{ h}^{-1}$ para el día 205, que correspondieron a una RE y una M% de 40% y 85%, respectivamente. Sin embargo estos valores decayeron a $33\text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ para EC y $50\text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ para CDp al día 206. En el día 207 ambos valores fueron similares a los registrados cuando el BF_F se operó individualmente (sin post-tratamiento). Esta disminución gradual en la degradación de n-hexano se observó periódicamente a lo largo de la Etapa VII (Anexos 5) la cual se atribuyó a la desactivación del catalizador como se menciona en el apartado 2.2.2.1.2. Debido a que la actividad del ZnO decayó periódicamente cada 48 horas, fue necesario estar regenerando el fotocatalizador mediante calentamiento pasado este tiempo. La máxima actividad fotocatalítica que se registró en el fotorreactor fue registrada en los primeros 16 días de la Etapa VII, alcanzando RE y M% de alrededor del 15% cada uno. Al día 222 se registró un decaimiento significativo en la actividad fotocatalítica lo que resultó en una RE de alrededor del 9%. Se registró un incremento en el desempeño del BF_F al día 222 de operación, en el cual se alcanzaron valores de EC de $43\pm 2\text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ (RE de 42%), así como un notable incremento en la CDp de hasta $91\pm 4\text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ (M% del $73\pm 6\%$). Simultáneamente a este incremento, también se registró una disminución en la degradación de n-hexano en el fotorreactor, la cual se explicó dado a la disminución en la carga de entrada en el fotorreactor debido al incremento en el desempeño del BF_F. Estos cambios en el desempeño de los reactores por separado afectaron el desempeño del sistema acoplado, el cual a partir del día 222 registró un incremento en la EC y CDp de alrededor de 10% y 25%, respectivamente.

5.4.3. Monitoreo y control de emisión de esporas

En la Figura 27 se muestra la medición de la concentración de esporas emitidas por el biofiltro fúngico desde la Etapa III hasta final del experimento.

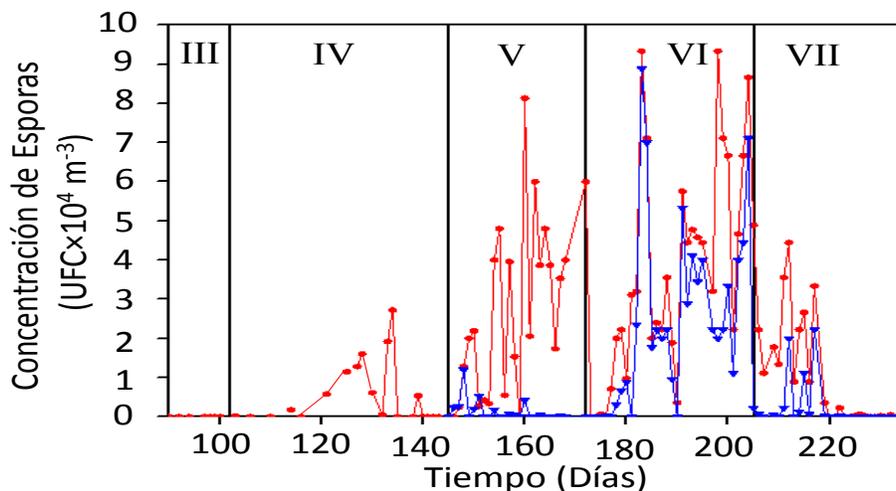


Figura 27. Emisión de esporas en el sistema híbrido Biofiltro fúngico/Fotorreactor para la degradación de n-hexano. Salida del biofiltro (●); Salida del fotorreactor (▼).

La irrigación diaria que se inició en la Etapa III evitó la emisión de esporas fúngicas, esto debido a que no se logró medir UFCs en las cajas Petri. Esto corresponde a lo previamente reportado por Vergara-Fernández et al. (2012a), quienes observaron que un incremento del porcentaje de humedad en el empaque del 30% al 80% provoca una disminución en la cantidad de esporas emitidas por el biofiltro fúngico. El cambio en la frecuencia de irrigación en la Etapa IV aunado a la disminución en la humedad del empaque, promovió la emisión de esporas las cuales registraron una SC (Ecuación 17) que varió entre 1.0×10^4 UFC m^{-3} a 2.7×10^4 UFC m^{-3} (Figura 27). Sin embargo, la SC decayó a 0.5×10^4 UFC m^{-3} durante los últimos días de la Etapa IV. Similar a lo reportado por Vergara-Fernández et al. (2012b) quienes reportaron concentraciones de esporas de alrededor de 9×10^3 UFC m^{-3} al tratar pentano a cargas de $100 \text{ g } m^{-3} h^{-1}$ y tiempos de residencia de 3.7 min, la cual aumento a 2.4×10^4 UFC m^{-3} al tratar cargas de $350 \text{ g } m^{-3} h^{-1}$. También, Sánchez-Monedero et al (2007) reportaron SC de 1.2×10^3 UFC m^{-3} en la emisión de un biofiltro inoculado con *Aspergillus fumigatus* para tratar olores, mientras que Ottengraf y Konings (1991) reportaron SC de 10^3 - 10^4 UFC m^{-3} emitidas por un biofiltro industrial Fúngico/bacteriano para el tratamiento de una mezcla de COVs. La SC en el biofiltro incrementó durante la Etapa V, la cual varió entre 2.4×10^3 UFC m^{-3} y 8.1×10^4 UFC m^{-3} . Al operar el post-tratamiento en la modalidad de fotólisis, se emitieron SC de

5.6×10^3 UFC m^{-3} , lo cual corresponde a un porcentaje de desactivación del $98 \pm 2\%$ respecto a la concentración de SC a la entrada. Estos porcentajes de desactivación son parecidos a los reportados por otros autores (Chang et al., 1985; Nicholson y Galeno, 2003; Taghipour, 2004; Blatchley et al., 2004; Koivunen y Heinonen-Task, 2005; Robertson et al., 2005), quienes reportaron la desinfección de agua mediante irradiación UV y fotólisis.

La SC del BF_F durante la Etapa VI fue la mayor SC registrada durante toda la operación. Los valores de SC variaron entre 1.5×10^4 UFC m^{-3} y 9.0×10^4 UFC m^{-3} . Por otra parte, en el fotorreactor se implementó el uso de $ZnO_{Sol-Gel}$ /Perlita como filtro sin irradiación UV. Sin embargo, esta estrategia de control en la emisión de esporas no fue eficiente ya que a pesar de que la SC emitida por el fotorreactor fue menor a la del BF_F , la concentración emitida por el sistema acoplado fue significativamente mayor a los límites recomendados de exposición para bioaerosoles (10^4 - 10^3 UFC m^{-3}). Estudios previos de otros autores mencionan que partículas de ZnO suspendidas en el agua son efectivas para inhibir el crecimiento microbiano, ya sea por la reacción con radicales libres o por la adhesión de estas partículas a la membrana celular que provoca un daño a la célula (Zhang et al., 2013).

En los primeros 16 días de la Etapa VII se registró una disminución en la SC del BF_F la cual registró valores entre 1.0×10^4 UFC m^{-3} a 5.0×10^4 UFC m^{-3} . El tratamiento fotocatalítico permitió un porcentaje de desactivación de esporas del $97 \pm 3\%$ durante este periodo. A pesar de que la eficiencia en la desactivación de esporas tanto del proceso fotolítico (Etapa V) como del proceso fotocatalítico (Etapa VII) fue aproximadamente del 98%, una comparación entre ambos procesos no es posible. Lo anterior debido a que en este caso las SC tratadas durante ambos procesos no son similares, siendo la máxima SC registrada en la Etapa VII 62% menor que la máxima SC encontrada en la Etapa V.

A partir del día 222 de operación, y hasta el final del experimento, no se registró alguna concentración de esporas emitidas por el BF_F , lo cual coincidió con el incremento en los valores de EC y CDp desde este día hasta el final del experimento. Vergara-Fernández et al (2012b) reportó que durante el

tratamiento de pentano en un biofiltro fúngico, el incremento en la actividad de la biomasa fúngica provoca una disminución en la emisión de esporas, hecho que concuerda con lo aquí observado.

Como se mencionó en el apartado 2.2.3 ya existen reportes previos sobre el uso de diversos tratamientos para mejorar la degradación de COVs en un biorreactor. Sin embargo no existen reportes sobre el uso de fotólisis o fotocátalisis como post-tratamiento de un biofiltro para el tratamiento de COVs o para el control de esporas emitidas por el mismo.

5.4.4. Balance de carbono

Si bien se tiene el registro de la mejora tanto en la EC como en la CDp en el sistema híbrido dado el acoplamiento del sistema fotocatalítico, este efecto no es muy notorio dado que el incremento es bajo, especialmente en la EC. Además, como se observó en el apartado 5.3, los post-tratamientos fotolítico y fotocatalítico no mineralizan completamente al n-hexano, por lo que es posible que el sistema híbrido esté emitiendo subproductos de oxidación del n-hexano. Asimismo no pudo cuantificarse la concentración de biomasa en el reactor ni la producción de metabolitos, dado al diseño del BF_F que hace imposible tomar las muestras del soporte con biomasa sin detener la operación del mismo. Para darse una idea de esto se realizó un balance de carbono en el sistema acoplado en las Etapas V-VII. El balance de carbono se muestra en la Figura 28. Este balance fue realizado de manera similar al mencionado en el apartado 5.3.3 con la diferencia de que en este caso el valor de C-Otros involucra la producción de subproductos de la fotólisis y fotocátalisis del n-hexano, el crecimiento de nueva biomasa y la producción de productos metabólicos.

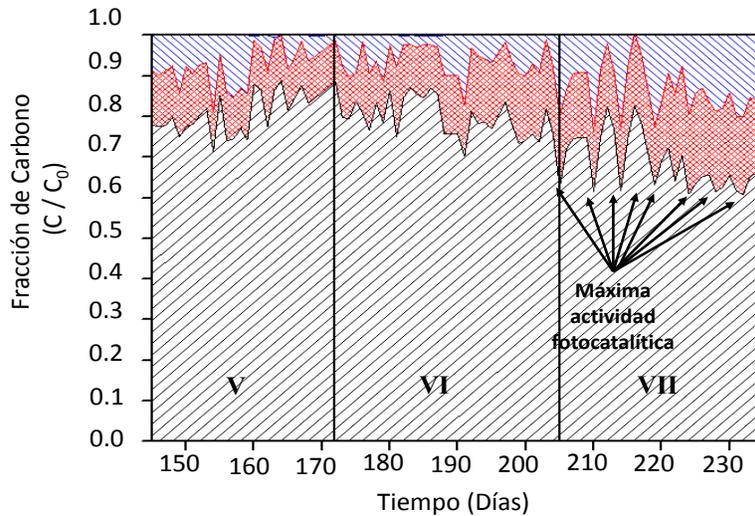


Figura 28. Balance de carbono en el sistema híbrido Biofiltro Fúngico/Fotorreactor durante las Etapas V-VII para la degradación de n-hexano. C-Hexano (diagonal hacia abajo), C-CO₂ (diagonal hacia arriba), C-Otros (puntos rojos). Las flechas indican los días de la máxima actividad fotocatalítica del ZnO.

Como se mencionó en el apartado anterior, el efecto del post-tratamiento en el sistema acoplado para la degradación de hexano durante las Etapas V y VI fue despreciable. Por lo que los valores de C-hexano (Entre 75% y 85%) y C-CO₂ (~10%) obtenidos durante estos periodos de operación son exclusivos de la operación del BF_F, por lo que la C-Otros (Entre 1% y 15%) puede asociarse exclusivamente a la de nueva biomasa y productos metabólicos.

Por otra parte, el análisis del balance de carbono durante los primeros 16 días de la Etapa VII mostró que durante la máxima actividad fotocatalítica del ZnO_{Sol-Gel} (Figura 28 flechas), se detectó una disminución en la C-Hexano a valores del 60%, aunado a un incremento en la C-CO₂ y C-Otros a valores del 20%. Sin embargo, al registrarse la caída en la actividad fotocatalítica los valores de C-Hexano incrementaron a 75% y 80% y C-Otros disminuyó considerablemente a valores entre 0% y 10%, no obstante los valores de C-CO₂ permanecieron en 20%.

Al registrarse el incremento del desempeño del BF_F al día 222, el balance de carbono en el sistema acoplado se vio alterado. Esto debido a que durante la máxima actividad fotocatalítica del ZnO se registraron valores de C-Hexano del 60%, C-CO₂ de entre 25% y 30% y valores de C-Otros de entre el 15% y 22%. Una vez desactivado el ZnO_{Sol-Gel}, los valores de C-Hexano incrementaron levemente a valores del 65%, mientras que los valores de C-CO₂ y C-Otros variaron entre 20-25% y 10-15%,

respectivamente. Este notable incremento en C-CO₂ correspondió a lo observado en la Figura 26, donde se registró un notable incremento en la CDp a partir del día 222. Si bien, el post-tratamiento no contribuyó a la mejora en la degradación de n-hexano, si se observó un notable incremento en la producción de subproductos de alrededor del 8%. Al mejorar la eficiencia de degradación del BF_F una menor cantidad de n-hexano y una mayor de metabolitos entraron al fotorreactor, lo que explicó la disminución en la contribución del fotorreactor en la degradación de n-hexano y el ligero incremento en la producción de CO₂.

5.4.5. Post-tratamiento POAF: Conclusiones

Durante la biofiltración fúngica de n-hexano se obtuvieron capacidades de eliminación de n-hexano entre 30-40 gm⁻³h⁻¹ junto a mineralizaciones de alrededor del 60% y caídas de presión de 4.0 cm_{H₂O}m⁻¹_{reactor}. Tanto la frecuencia de irrigación como la concentración de nitrógeno no mostraron un significativo impacto en el desempeño de la degradación de n-hexano. Por otra parte, el post-tratamiento fotolítico no promovió ninguna mejora a la degradación de n-hexano dado la intensidad de la luz y el tiempo de residencia del gas en el reactor. La implementación del post-tratamiento fotocatalítico basado en el uso de ZnO_{Sol-Gel} /Perlita resultó en un incremento de la EC y CDp de alrededor del 25% en el sistema acoplado. Sin embargo, la rápida desactivación del catalizador requirió la constante regeneración del mismo cada 48 horas, esto fue identificado como la principal limitante en la aplicación de la fotocatalisis como post-tratamiento del biofiltro.

La irrigación diaria del biofiltro previno la emisión de esporas por parte del biofiltro, mientras el riego cada tres días resultó en concentraciones de esporas significativamente mayores a los límites máximos de exposición recomendados. La implementación de un proceso fotolítico y fotocatalítico posterior promovieron eficiencias de desactivación de esporas de alrededor de 98%.

5.5. Análisis de la desactivación del ZnO

Durante todos los experimentos fotocatalíticos aplicados en continuo descritos en esta tesis (Apartados 5.3 y 5.4) fue registrada la desactivación del catalizador $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$, la cual ocurría en un periodo menor a 15 horas. Teniendo en cuenta el conocimiento previo sobre las diversas razones por la que esta desactivación ocurre (Apartado 2.2.2.1.2), se realizaron los siguientes análisis con el objetivo de cuantificar la materia orgánica y el agua adherida al $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$ /Perlita, e identificar las especies orgánicas presentes en la superficie del $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$.

5.5.1. Desempeño del fotorreactor

El fotorreactor trató una carga de n-hexano de $200 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ mediante fotólisis y fotocatalisis. La Figura 29 muestra la capacidad de eliminación de ambos tratamientos así como la carga de entrada durante las cuatro etapas de operación.

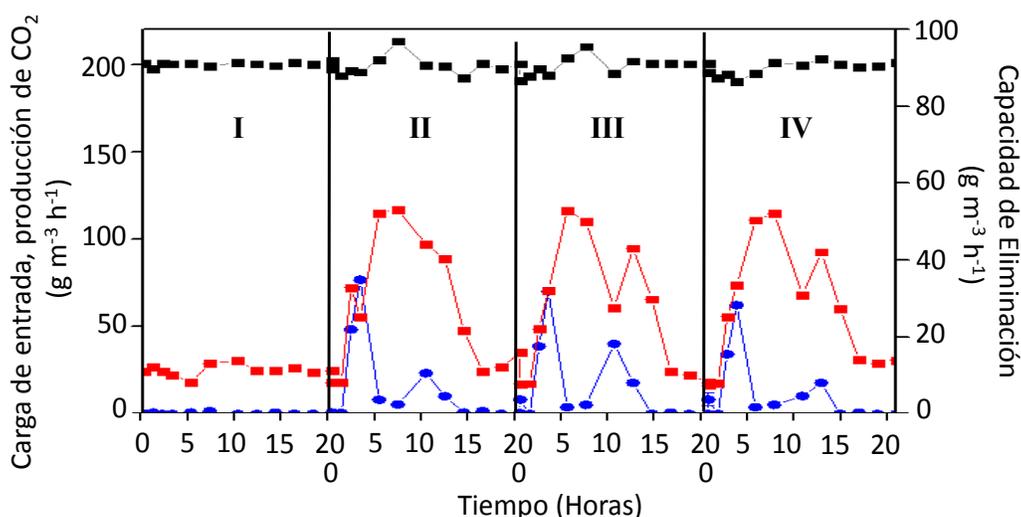


Figura 29. Desempeño del ZnO/Perlita en el sistema fotocatalítico para la degradación de hexano, Carga de entrada (■), Capacidad de eliminación (■), producción de CO_2 (●).

En la primera etapa el control fotolítico alcanzó una EC de $11 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y registró una nula mineralización al registrarse una producción de CO_2 por debajo de los $1.0 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$.

Las etapas II-IV consistieron en el tratamiento fotocatalítico, en ellas se alcanzó una máxima capacidad de eliminación (EC) de alrededor de $56 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ en las primeras 7 horas ya iniciadas la irradiación UV. Sin embargo, pasando las 14 horas la EC decayó hasta valores de $10 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y

permaneció así hasta alcanzar las 20 horas. Pasadas las 14 horas la EC fue atribuida solo a la degradación fotolítica de n-hexano. Mientras tanto la máxima CDp que se alcanzó fue de $75 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ en las primeras 4 horas una vez iniciada la irradiación UV. Después de este tiempo los valores de CDp variaron entre $10 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ y $25 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$. Al registrarse la desactivación del ZnO la CDp cayó totalmente. Este comportamiento de EC y CDp fue consistente en los tres ciclos de desactivación.

La EC registrada aquí fue mayor a la reportada en el apartado 5.3.2 donde se registró una máxima EC en el fotorreactor de $25 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$. Sin embargo la desactivación del catalizador se registró al mismo tiempo (~ 14 horas) y la contribución de la fotólisis fue la misma ($10 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$). Es difícil comparar estos resultados con otros ya reportados en la literatura, primero porque son pocos los trabajos que hablan de la desactivación de fotocatalizadores para el tratamiento de contaminantes en fase gas, y por otro lado son menos aun los que abordan al ZnO como catalizador, esto sin contar que la mayoría enfoca sus estudios en procesos en lote. Trabajos como el de Liquiang et al (2004) que comparó el desempeño, actividad y desactivación del ZnO y el TiO_2 en fase gas en la degradación de heptano en lote. Mediante diversas técnicas analíticas, estos autores mencionaron que la desactivación del ZnO ocurre por cambios en la transferencia de cargas en la superficie del semiconductor debido a la presencia de productos de degradación, agua y CO_2 , los cuales pueden producir carbonatos de zinc o hidrocarbonatos de zinc que formaron una capa sobre la superficie. Caso similar al de Abbas y colaboradores (2011), quienes trataron una mezcla de tolueno, etileno y propileno ($400 \text{ g}_{\text{carbon}}\text{m}^{-3}$) en fase gas usando TiO_2 nano estructurado e identificaron que la desactivación del catalizador sucedía en menos de 20 horas una vez iniciada la irradiación UV. Mediante análisis de FT-IR atribuyeron esta desactivación a la presencia de especies parcialmente oxidadas y polímeros formados a partir de los COVs tratados.

Aunque ya existen reportes sobre la desactivación debido a la acumulación de subproductos en la superficie del catalizador, y su posible identificación, prácticamente no existen reportes donde se hable de cuantificación de estas especies, especialmente debido a la gran variedad de especies que se pueden producir. Con esto en mente, el hacer un balance de carbono pudiera dar información de la

cantidad de especies parcialmente oxidadas que se estarían produciendo con la oxidación fotocatalítica de moléculas orgánicas.

5.5.2. Balance de carbono

El balance de carbono fue realizado de manera similar al mencionado en el apartado 5.3.3. En la Figura 30 se muestran los valores normalizados del balance de carbono en el fotorreactor.

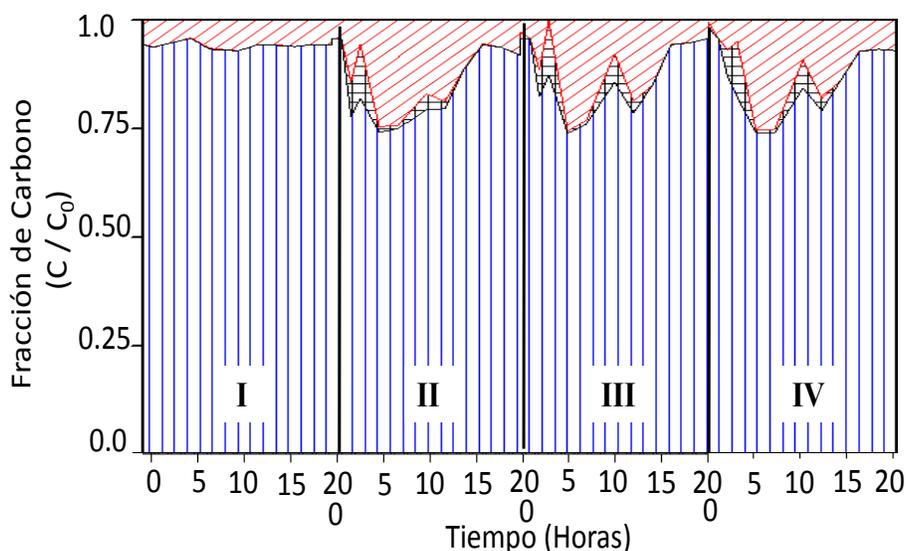


Figura 30. Balance de carbono en el fotorreactor en continuo, C-Hexano (▨), C-CO₂ (▩), C-Otros (▧).

El balance en la etapa I indicó que el contenido de C-Hexano fue de alrededor del 95%, el valor de C-CO₂ fue despreciable, y el C-Otros fue de alrededor del 5%. Posteriormente, durante los ciclos de desactivación se observó nuevamente que la máxima actividad del ZnO_{Sol-Gel} se registró en las primeras 14 horas. Esto debido a la disminución en la cantidad de carbono relacionado a hexano (~75%). Después de este tiempo este valor incrementó a 90% y permaneció constante hasta pasadas 20 horas. Durante las primeras 5 horas, una vez iniciada la irradiación UV, se registró el mayor porcentaje de carbono relacionado a subproductos (~25%). Después de este tiempo, este valor decayó gradualmente hasta un valor de 7 a 10%, punto que corresponde a la desactivación del ZnO_{Sol-Gel} y a la oxidación del n-hexano por fotólisis. Como ya se observó en la Figura 30, la producción de CO₂ fue muy pobre, reflejándose también en el balance de carbono. Durante las primeras 5 horas de

irradiación UV se registró una máxima producción de C-CO₂ entre el 2-5%, después de este tiempo, fue despreciable.

Con este análisis se determinó que existe una gran producción de subproductos emitidos por el fotorreactor, de acuerdo a lo previamente reportado por otros autores, la acumulación de estas especies es la principal causa de la desactivación del catalizador. Debido a esto se realizaron diversos análisis para identificar y cuantificar estas especies adsorbidas en la superficie de ZnO_{Sol-Gel} /Perlita

5.5.3. Análisis de carbono orgánico e inorgánico total

Tanto los análisis de carbono orgánico como inorgánico estuvieron por debajo del límite de detección del equipo, el cual es de 1 ppm. Por lo que se infiere que la cantidad de carbono en la muestra está por debajo de esta concentración.

5.5.4. Sólidos volátiles orgánicos

Durante los tres diferentes ciclos de saturación de n-hexano y posterior desactivación, se observó un incremento en masa del ZnO/Perlita. Este incremento fue asociado a la acumulación de agua y materia orgánica. Estos datos se muestran en la Tabla 20. Los datos presentados en esta tabla fueron normalizados a la cantidad total de ZnO_{Sol-Gel} / Perlita (7.0 g).

Tabla 20. Cambios en masa del ZnO/Perlita desactivada

	Control (g _{incremento} g ⁻¹ ZnO-Perlita)	Muestra desactivada (g _{incremento} g ⁻¹ ZnO-Perlita)
Incremento de masa	1.89±0.1	1.48±0.22
Pérdida de masa a 100°C	1.65±0.2	1.47±0.2
Pérdida de masa a 550°C	0.23±0.16	7.71 E-03±0.0005

Cuando solo se expone la muestra a aire húmedo saturado con n-hexano, esta incrementó su masa en 1.89 g_{incremento} g⁻¹ZnO-Perlita. Una vez iniciada la irradiación UV y al pasar el punto de desactivación, la masa de la muestra desactivada se registró en 1.48 g_{incremento} g⁻¹ZnO-Perlita. Alcanzado este punto la muestra se calentó y secó al mismo tiempo que se registró la pérdida de masa debido a este proceso. La pérdida de masa a los 100°C suele asociarse a la pérdida de agua en la muestra, y en este caso, tanto la muestra control como la desactivada, registraron el mayor decremento en masa. En el caso de la muestra control registró una pérdida de masa de 1.65 g_{incremento} g⁻¹ZnO-Perlita, lo que representa una pérdida del 88%. Mientras que la muestra desactivada perdió 1.47 g_{incremento} g⁻¹ZnO-Perlita que representa

una pérdida del 99%. Por otra parte, la pérdida de masa a 550°C la cuál es comúnmente relacionada a la pérdida de materia orgánica. En este caso los registros de estas pérdidas fueron muy diferentes para ambas muestras debido principalmente al bajo contenido de materia orgánica en la muestra desactivada con respecto a la muestra control. La pérdida de materia orgánica de la muestra desactivada fue de $7.71 \text{ E-}03 \text{ g}_{\text{incremento}} \text{ g}^{-1} \text{ ZnO-Perlita}$, la cual fue alrededor de 30 veces menor al contenido de materia orgánica que el $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}/\text{Perlita}$ es capaz de acumular ($0.23 \text{ g}_{\text{incremento}} \text{ g}^{-1} \text{ ZnO-Perlita}$) esto significa que la desactivación del $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$ puede relacionarse a la acumulación de agua y no a los subproductos de reacción. Esto se corrobora en análisis posteriores.

5.5.5. FT-IR

Los espectros infrarrojos obtenidos de las muestras de $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$ desactivadas, húmedas y saturadas de n-hexano se muestran en la Figura 31.

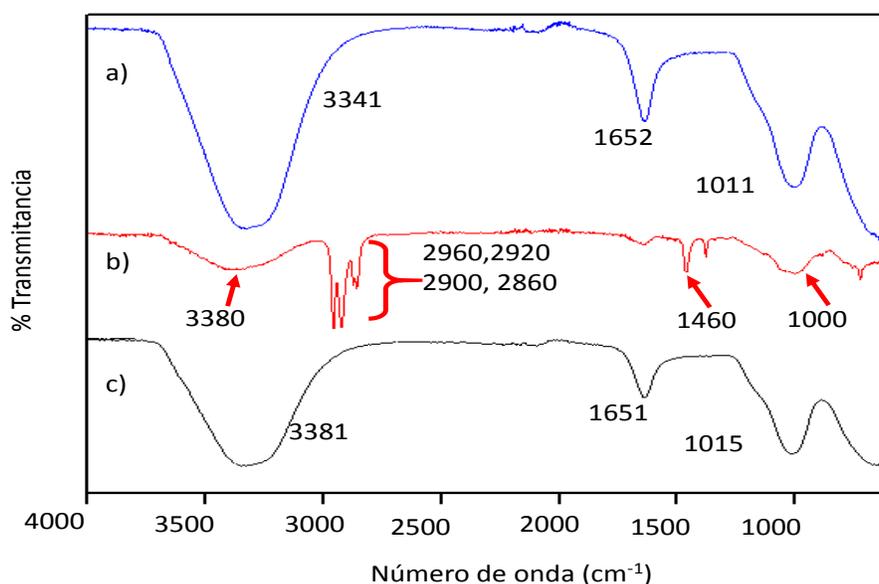


Figura 31. Espectro infrarrojo de las muestras de $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}/\text{Perlita}$. a) Desactivada, b) Saturada, c) húmeda. Lo primero que se observa en el espectro de la muestra de $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}/\text{Perlita}$ desactivada es que es muy similar al control de la muestra húmeda (Figura 31). Esto corresponde a lo dicho en el apartado anterior donde se mencionó que la muestra desactivada tiene una gran cantidad de agua, razón por la que aquí se detectan los picos correspondientes a grupos $-\text{OH}$. Ambas muestras, desactivada y húmeda, contrastan significativamente con el control de muestra saturada con n-hexano, quien,

además de mostrar el grupo característico de agua a 3380cm^{-1} , mostró señales asociadas a materia orgánica alifática que identifican los grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$. La ausencia de estas señales en la muestra desactivada se puede atribuir a que la cantidad de materia orgánica presente es muy poca. Sin embargo, existe una diferencia en la intensidad de la señal a 1652 cm^{-1} con respecto a la muestra húmeda, la cual es menos intensa que la de la muestra desactivada. Si bien las señales a este número de onda se pueden asociar a la vibración por flexión del agua en muestras muy húmedas, es más comúnmente asociado a la presencia de grupos carboxilos. En la Tabla 21 se muestran las principales señales identificadas en cada muestra, así como el grupo que se asocia al mismo número de onda.

Tabla 21. Identificación de los principales picos en el espectro infrarrojo.

Muestra	Señal	Grupo
Desactivada	3341	-OH
	1652	-OH*, -C=O
	1011	(HCO_3) ⁻
Saturada	3380	-OH
	2960	-CH ₃
	2920	-CH ₂ -
	2900	-CH ₂ -
	2860	-CH ₃
	1460	-CH ₃ , -CH ₂ -
	1380	-CH ₃
1000	(HCO_3) ⁻	
Húmeda	3381	-OH
	1651	-OH*
	1015	(HCO_3) ⁻

* Pico de vibración de flexión de agua 1550-1650.

La producción de compuestos orgánicos parcialmente oxidados con grupos carboxilos se menciona en el apartado 5.2.3. El incremento en intensidad de la señal a 1650 cm^{-1} en la muestra desactivada puede atribuirse a la presencia de especies que tienen este grupo carboxilo. A pesar de que las tres muestras presentaron una señal en común a una longitud de onda entre 1000 cm^{-1} y 1015 cm^{-1} . Esta señal se asoció a la presencia de bicarbonatos. Esto nos estaría indicando que la acumulación de agua en el soporte estaría fomentando la formación de esta especie inorgánica, la cual ya ha sido reportada como responsable de la disminución de la actividad fotocatalítica (Liqiang et al., 2004; Piera et al., 2002), sin embargo, según los resultados mostrados en el apartado 5.5.3, la cantidad de carbono inorgánico presente en las muestras es menor a 1 ppm, por lo que su contribución en la desactivación del ZnO se descartó.

5.5.6. CG-MS

En la Figura 32 se muestra el cromatograma de las diversas especies orgánicas identificadas en el equipo de masas.

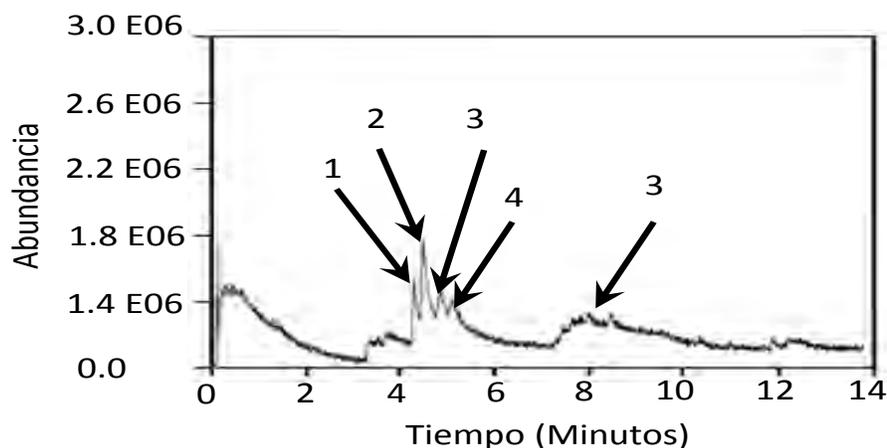


Figura 32. Cromatograma de las especies identificadas en el ZnO_{Sol-Gel} desactivado.

Además, en la Tabla 22 se indica la especie identificada en la Figura 32, así como su estructura.

Tabla 22. Especies identificadas por CG-MS

N°	Nombre	Estructura
1	3-Hexanona	
2	2-Hexanona	
3	3-Metil, butanaldehído	
4	Pentanaldehído	

Se identificaron 2 especies de aldehídos y 2 de cetonas, la 3-hexanona, 2-hexanona, 3-Metil, butanaldehído y el pentanaldehído. La formación de estas especies es consistente con la ruta de oxidación del n-hexano y sus isómeros. Algunos de estos subproductos de degradación ya fueron previamente identificados en el apartado 5.2.3. La presencia de grupos carboxílicos en la superficie

de las muestras desactivadas ya fue sugerida con los análisis FT-IR. Sin embargo la baja cantidad de materia orgánica en dichas muestras dificultó la identificación de estas especies por CG-MS.

La acumulación de subproductos de degradación en la superficie del catalizador es una de las razones por las que se llevó a cabo la desactivación del fotocatalizador como fue mencionado en la parte de introducción de esta Tesis (apartado 2.2.2.1). Sin embargo, los resultados aquí mostrados de los análisis de sólidos orgánicos volátiles, carbono orgánico total y FT-IR mostraron que existe muy poca cantidad de carbono en las muestras desactivadas de $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$ /Perlita. Por lo que los subproductos de degradación de n-hexano identificados en dicha muestra, aunque presentes, pueden no ser la principal razón de la disminución en la actividad fotocatalítica aquí registrada. Diversos autores ya han reportado la acumulación de agua como la responsable de la desactivación de catalizadores para degradar COVs en fase gas (Tabla 8).

Si bien, en los sistemas fotocatalíticos de tratamiento de aire el agua debe estar presente para catalizar la producción de $\text{OH}\bullet$, un exceso de esta en la superficie del catalizador puede formar una capa entre la fase gas (donde se encuentra el contaminante) y la fase sólida (donde se lleva a cabo la reacción). Entonces para que la degradación del contaminante ocurra, el contaminante necesita pasar a través de esta fase acuosa hasta alcanzar la superficie del catalizador, donde reacciona con los radicales libres. El problema al tratar compuestos altamente hidrofóbicos es que esta difusión del contaminante a través de esta fase se ve limitada por la baja transferencia de masa entre las fases acuosa-gaseosa. Entonces, la acumulación de agua en el $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$ /Perlita limitó el contacto entre el n-hexano y los sitios activos de la superficie del catalizador. Este fenómeno de desactivación se esquematiza en la Figura 33.

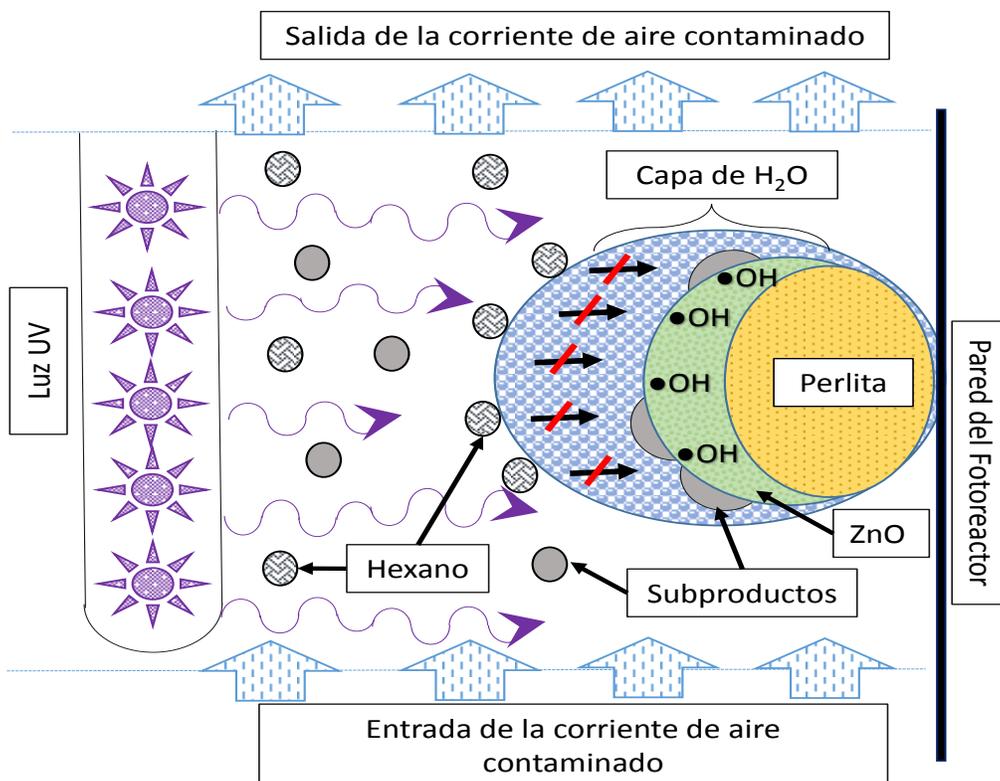


Figura 33. Esquema de la representación de la desactivación del $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}/\text{Perlita}$ debido a la presencia de agua

Al principio de los experimentos en continuo aún no se tenía información sobre la desactivación del catalizador debido a la acumulación de agua. Por lo que se eligió a la Perlita como principal soporte para el $\text{ZnO}_{\text{Sol-Gel}}$ dado que se obtuvo una mayor retención de agua que al usar Poraver®. Después de lo encontrado con los experimentos de desactivación sería bueno considerar el uso de nuevos soportes que permitan la acumulación de suficiente agua para generar los radicales $\text{OH}\bullet$, pero sin que se forme una capa de agua lo suficientemente grande que limitó la transferencia del contaminante hacia la superficie del catalizador.

5.5.7.Desactivación del ZnO: conclusiones

En este estudio se reportó que la desactivación del ZnO_{Sol-Gel}/Perlita durante la degradación fotocatalítica del n-hexano es capaz de regenerarse mediante calentamiento. Según los resultados aquí reportados mediante los análisis de sólidos orgánicos volátiles, carbono orgánico total y FT-IR, la principal razón de la desactivación del ZnO es la acumulación de agua que conlleva a limitaciones en la transferencia de masa del n-hexano entre la fase gas y la fase sólida. Asimismo, aunque la cantidad de carbono orgánico e inorgánico presente en las muestras desactivadas fue baja (menor a 1 ppm), se lograron identificar algunas de las especies orgánicas presentes en la superficie de la muestra de ZnO_{Sol-Gel}/Perlita desactivada, siendo dos especies de aldehídos y dos de cetonas correspondientes a la ruta de oxidación del n-hexano y de sus isómeros.

Con estos resultados se concluye que, aunque diferentes especies orgánicas estén presentes en el catalizador ZnO_{Sol-Gel}/Perlita desactivado, la acumulación de agua es la principal razón en la desactivación del mismo, por lo que se sugiere no utilizar la Perlita como soporte dado su alta capacidad de retención de agua. Sin embargo más estudios son necesarios para poder explicar mejor este fenómeno y con ello entender los mecanismos de forma que se pueda evitar o retrasar esta desactivación.

6. Conclusiones

En el presente estudio se evaluó el efecto de dos procesos foto-asistidos, la fotólisis y fotocatalisis, como pre y post tratamiento a un sistema de biofiltración de vapores de n-hexano para incrementar tanto la capacidad de eliminación así como su mineralización. Además, se logró extender la aplicación de estos procesos para el control de las esporas emitidas por un biofiltro fúngico.

Para el sistema fotocatalítico se eligió al ZnO como fotocatalizador, esto dado a las características estructurales (el A_{BET} , tamaños de cristal y grado de impregnación) que se obtuvieron mediante síntesis térmica y Sol-Gel, así como la capacidad de eliminación de hexano que se obtuvieron al irradiar con luz UV a 254nm, la cual es comparable con las obtenidas para el TiO₂. De igual manera, se eligió a la Perlita como soporte para el catalizador dado a la buena capacidad de retención de agua. Se realizó la fotodegradación de n-hexano en un fotorreactor en lote en el cual se observó una cinética de degradación de pseudo-primer orden. Mediante el análisis de las constantes de degradación se identificó que la fotólisis contribuyó significativamente al proceso fotocatalítico. Al normalizar las velocidades de degradación al A_{BET} se observó que el ZnO_{térmico} degrada más n-hexano por m² que el TiO₂. Se lograron identificar los principales subproductos de degradación mediante CG-MS/SPME, siendo los alcoholes secundarios y las cetonas las principales especies identificadas.

Asimismo se logró implementar exitosamente un sistema de pre-tratamiento Fotorreactor/Biofiltro el cual permitió incrementar tanto la capacidad de eliminación de n-hexano, como la producción de CO₂. Sin embargo, se observó que la principal limitante en el uso de la fotocatalisis es el tiempo de vida del ZnO_{Sol-Gel}, la cual fue alrededor de 14 horas. Además el balance de carbono permitió cuantificar indirectamente la cantidad de subproductos que se producen en el fotorreactor.

Por otra parte, el acoplar el fotorreactor como post-tratamiento a un biofiltro fúngico permitió refinar la calidad del aire tratado en el biofiltro, esto al tratar las emisiones residuales del biofiltro fúngico y con ello incrementar la degradación y mineralización de n-hexano residual. Sin embargo nuevamente el tiempo que duró la máxima actividad fotocatalítica del ZnO_{Sol-Gel} fue una limitante, el cual fue menor a 48 horas.

De igual manera, los post-tratamientos fotolíticos y fotocatalíticos se aplicaron como métodos de control de esporas emitidas por el biofiltro fúngico en el cual se trataron emisiones de esporas a concentraciones de hasta 9.0×10^4 UFC m^{-3} , la aplicación de estos procesos permitió obtener porcentajes de desactivación de hasta el 98%.

El análisis del proceso de desactivación mostró que la acumulación de agua en la superficie del $ZnO_{Sol-Gel}$, y no la de materia orgánica, como la principal responsable de la desactivación del fotocatalizador. Esto se explica por la formación de una capa de agua que limita el contacto del contaminante presente en la fase gas y la superficie del catalizador que es donde se lleva a cabo la degradación del mismo.

Los resultados obtenidos de la aplicación del sistema híbrido Fotorreactor/Biofiltro para el tratamiento de COVs altamente hidrofóbicos, como lo es el n-hexano, permitieron obtener un proceso más eficiente que los procesos usados individualmente, con lo cual se comprobó la hipótesis de esta tesis. Dentro de los dos procesos foto-asistidos aplicados la fotocatálisis fue especialmente eficiente al degradar n-hexano. Sin embargo su aplicación, se ve limitada por el tiempo de vida de los fotocatalizadores, el cual no permitió su aplicación a una escala real. Por lo que más esfuerzos de investigación deben ser dirigidos en prolongar la vida media del catalizador para poder aplicar esta tecnología a una escala real.

7. Perspectivas

De acuerdo con los resultados aquí obtenidos se proponen las siguientes perspectivas para trabajos futuros. Para ello se abordan los aspectos que se trataron durante la elaboración de esta tesis, que incluyen los procesos foto-asistidos, la biofiltración de n-hexano y el proceso híbrido biológico/foto-asistido.

Procesos Foto-asistidos:

Con respecto a los procesos foto-asistidos se tiene especial consideración a la fotocatalisis, siendo el tiempo de vida de catalizador la principal limitante para su aplicación, si bien, en esta tesis se realizó una aproximación sobre las causas por lo que esto ocurre, se necesita hacer más investigación sobre como incrementar el tiempo de vida de los catalizadores o como poder evitar la desactivación del mismo, ya sea probando nuevos catalizadores o nuevos soportes o modificar a los ya conocidos.

Por otro lado el uso de lámparas UV para promover la actividad fotocatalítica es una limitante ya que vuelve prohibitivo su uso a nivel industrial debido al alto costo energético que se requiere, por lo que modificar los semiconductores para que la actividad fotocatalítica se lleve a cabo bajo luz visible o bajo irradiación solar es un aspecto que hay que considerar para futuros proyectos.

El uso de perlita como soporte para impregnar el fotocatalizador no resultó adecuado debido a su alta capacidad de retención de agua, se sugiere estudiar la aplicación de otros materiales de soporte.

Biofiltración de n-hexano:

Con lo que respecta a la biofiltración de n-hexano se tiene especial interés en el uso de biofiltros fúngicos, si bien ya existen muchos reportes sobre el uso de este proceso biológico para la degradación de diversos COVs, son muy pocos los reportes que abordan la emisión de esporas a la salida del mismo, y prácticamente son nulos aquellos donde se hable sobre un sistema de control para este tipo de emisiones. Por lo que es necesario incrementar la investigación sobre la emisión de esporas en reactores fúngicos, así como el efecto que tiene sobre estas emisiones el aplicar diversos parámetros operacionales, por otra parte se requiere estudiar la aplicación de diversos sistemas de

control que permitan reducir significativamente estos bioaerosoles, ya sea por tratamientos foto-asistidos u otros.

Procesos híbrido biológico/foto-asistido:

Con respecto al proceso híbrido biológico/foto-asistido, las perspectivas que se pudieran aplicar dependen en gran medida al desarrollo y mejoramiento de cada proceso por separado. Sin embargo más estudios se requieren para poder optimizar los parámetros de operación, y el uso de estos procesos para el tratamiento de contaminantes secundarios (por ejemplo esporas).

8. Logros

El trabajo aquí presentado presenta el primer reporte sobre el uso de ZnO para la fotooxidación en continuo de n-hexano en fase gas.

Se realizó el primer reporte del uso de un proceso fotocatalítico en base a ZnO como pre-tratamiento de un proceso biológico.

También se realizó el primer reporte del uso de un proceso foto-asistido como post-tratamiento de un biofiltro fúngico no solo para la degradación de COVs, sino también para el control de la emisión de esporas.

Se realizó una estancia doctoral en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medioambiente en la Universidad de Valladolid, en España, durante el año 2013

Gracias al trabajo realizado se escribieron 5 artículos científicos, de los cuales 4 ya han sido publicados y uno está en revisión, a continuación se mencionan cuáles y en que revista se publicaron:

- J.O. Saucedo-Lucero, S. Arriaga, *Photocatalytic degradation of hexane vapors in batch and continuous systems using impregnated ZnO nanoparticles*, Chemical Engineering Journal. 2013
- J.O. Saucedo-Lucero, S. Arriaga, *Photocatalytic oxidation process used as a pretreatment to improve hexane vapors biofiltration*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2014
- J.O. Saucedo-Lucero, G. Quijano, S. Arriaga, R. Muñoz, *Hexane abatement and spore emission control in a fungal biofilter-photoreactor hybrid unit*, Journal of Hazardous Materials. 2014
- J.O. Saucedo-Lucero, R. Marcos, M. Salvador, S. Arriaga, R. Muñoz, G. Quijano, *Treatment of O₂-free toluene emissions by anoxic biotrickling filtration*. Chemosphere. 2014
- J.O. Saucedo-Lucero, S. Arriaga, *ZnO deactivation study during the continuous photocatalytic degradation of hexane vapors*. Chemical Engineering Journal. (En revisión)

Se participó en el congreso *3rd Latin-American Congress of Photocatalysis 2014* en formato de exposición oral con el trabajo *Hexane vapours abatement and spore emission control in a hybrid system based on a fungal biofilter and a photoreactor*. En la ciudad de San Luis Potosí en Octubre 2014.

9. Referencias

- Alberici RM, Canela MC, Eberlin MN, WF Jardim, Catalyst deactivation in the gas phase destruction of nitrogen-containing organic compounds using TiO₂/UV–VIS, *Appl Catal B*. 793 (2000)1-9.
- Alfonsín C, Lebrero R, Estrada JM, Muñoz R, Kraakman NJR, Feijoo G, Moreira MT, Selection of odour removal technologies in wastewater treatment plants: A guideline based on life cycle assessment, *J Environ Man*. 149 (2015) 77-84.
- An T, Zhang M, Wang X, Sheng G, Fu J, Photocatalytic degradation of gaseous trichloroethene using immobilized ZnO/SnO₂ coupled oxide in a flow-through photocatalytic reactor, *J Chem Technol Biotechnol*. 80 (2005) 251–258.
- Arriaga S, Revah S, Improving hexane removal by enhancing fungal development in a microbial consortium biofilter. *Biotechnol Bioeng* 90. (2005a) 107–115.
- Arriaga S, Muñoz R, Hernández S, Guieysse B, Revah S, Gaseous hexane biodegradation by *Fusarium solani* in two liquid phase packed-bed and stirred-tank bioreactors, *Environ Sci Technol*. 40 (2006)2390–2395.
- Arriaga S, Revah S, Removal of n-hexane by *Fusarium solani* with a gas-phase biofilter, *J Ind Microbiol Biotechnol*. 32 (2005b) 548–553.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for n-hexane. 1999.
- Blanco J, Avila P, Bahamonde A, Alvarez E, Sanchez B, Romero M, Photocatalytic destruction of toluene and xylene at gas phase on a titania based monolithic catalyst, *Catal Today*. 29 (1996) 437–444.
- Blatchley III ER, Meeusen A, Aronson AI, Brewster L, Inactivation of Bacillus spores by ultraviolet or gamma radiation, *J Environ Eng*. 9 (2005) 1245–1252.
- Blount M, Falconer JL, Steady-state surface species during toluene photocatalysis, *Appl Catal B*. 39 (2002) 39–50.
- Boamah PO, Onumah J, Takase M, Bonsu PO, Salifu T, Air pollution control *Tech*.1 (2012) 124-131.
- Bohn, H, Considering biofiltration for decontaminating gases, *Chem Eng Prog*. 88 (1992) 34–40.
- Börger GG, Lamp G, Rieder M, Luftreinhaltung, *Chem Ing Tech*. 72 (2000) 1328–1333.
- Cárdenas B, Revah S, Hernández S, Martínez A, Gutiérrez V, Tratamiento biológicos de compuestos orgánicos volátiles de fuentes fijas, INE-Semarnat, México, (2003).
- Chang JC, Ossoff SF, Lobe DC, Dorfman MH, Dumais CM, Qualls RG, Johnson JD, UV inactivation of pathogenic and indicator microorganisms, *Appl Environ Microbiol*. 49 (1985) 1361–1365.
- 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*. 190 (2011) 416–423.
- Cheng ZW, Zhanga LL, Chena JM, Yua JM, Gao ZL, Jiang YF, Treatment of gaseous alpha-pinene by a combined system containing photo oxidation and aerobic biotrickling filtration, *J Hazard Mater*. 192 (2011)1650– 1658.

- Christen, P, Domenech F, Michelena G, Auria R, Revah S, Biofiltration of volatile ethanol using sugar cane bagasse inoculated with *Candida utilis*, *J Hazard Mater.* 89 (2002) 253–265.
- Chuaybamroong P, Chotigawin R, Supothina S, Sribenjalux P, Larpkiattaworn S, Wu CY, Efficacy of photocatalytic HEPA filter on microorganism removal, *Indor air.* 20 (2011) 246-254.
- Yanga C, Suidanb MT, Zhuh X, Kimc BJ, Zeng G, Effect of gas empty bed contact time on performances of various types of rotating drum biofilters for removal of VOCs, *Water Research.* 42 (2008) 3641–3650.
- Cox HHJ, Deshusses MA, Biological waste air treatment in biotrickling filters, *Cur Opin Biotech.* 9 (1998) 256–262.
- Dehghanzadeh R, Torkian A, Bina B, Poormoghaddas H, Kalantary A, Biodegradation of styrene laden waste gas stream using a compost-based biofilter, *Chemosphere* 60: 434–439 (2005)
- Després, VR, Huffman JA, Borrows S, Hoose C, Safatov AS, Buryak G, Fröhlich-Nowoisky J, Elbert W, Andreae MO, Pöschl U, Jaenicke R.. Primary biological aerosol particles in the atmosphere: a review. *Tellus B*, 64, (2012).<http://dx.doi.org/10.3402/tellusb.v64i0.15598>.
- Devinny JS, Deshusses MA, Webster TS, Biofiltration for Air Pollution Control. Lewis Publishers, New York, 1–5 (1999).
- Devinny JS, Hodge DS, Formation of acidic and toxic intermediates in overloaded ethanol biofilters, *JAPCA J Air Waste Ma.* 45 (1995) 125–131.
- Einaga H, Ogata A, Catalytic oxidation of benzene in the gas phase over alumina-supported silver catalysts, *Environ Sci Technol.* 44 (2010) 2612–2617.
- Environmental Protection Agency of United States of America. 2010 An Introduction to Indoor Air Quality (IAQ) Volatile Organic Compounds (VOCs) Technical Overview. www.epa.gov
- Estrada JM, Kraakman NJR, Lebrero R, Muñoz R, A sensitivity analysis of process design parameters, commodity prices and robustness on the economics of odour abatement technologies, *Biotech Adv.* 30 (2012) 1354–1363.
- Fahmi W, M. Nishima, Okada, Improvement of DOC removal by multi-stage AOP biodegradation process, *Chemosphere.* 50 (2003) 1043–1048.
- Galindo Garay JH, Biodegradación de hidrocarburos con distintas solubilidades en sistemas bifásicos. Tesis de Maestría – Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, AC, 2008.
- García-Pérez T, Aizpuru A, Arriaga S, By-passing acidification limitations during the biofiltration of high formaldehyde loads via the application of ozone pulses, *J Hazard Mater.* 262 (2013) 732–740.
- García-Peña EI, Hernández S, Favela-Torres E, Auria R, Revah S, Toluene biofiltration by the fungus *Scenedosporium apiospermum* TB1, *Biotech Bioeng.* 76 (2001) 1.
- Glikson M, Rutherford S, Simpson RW, Mitchell CA, Yago A, Microscopic and submicroncomponents of atmospheric particulate matter during high asthma period sin Brisbane, Queensland, Australia. *Atmos Environ.* 29 549–562.

- Grinshpun S, Clark JM, Measurement and characterization of bioaerosols, *J Aerosol Sci* 36 (2005) 553–555.
- González-García N, Ayllón JA, Doménech X, Peral J, TiO₂ deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of dimethyl sulfide, *Appl Catal B*. 52 (2004) 69–77.
- Górny RL, Reponen T, Willeke K, Schmechel D, Robin EE, Boissier M, Grinshpun SA, Fungal fragments as indoor air biocontaminants, *Appl Environ Microbiol*. 68 (2002) 3522–3531.
- Goswami DY, Vijayaraghavan S. Lu S. Tamm G, New and emerging developments in solar energy, *Sol Energy*. 76 (2004) 33-43.
- Govinf R, Narayan S, “selection of bioreactor media for odor control”, in: Sharrefdeen Z and Singh A (Ed), *biotechnology for odor control and air pollution control*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2005), pp 65-100.
- Gutiérrez Acosta OB, Arriaga S, Escobar-Barrios VA, Casas-Flores S, Almedarez-Camarillo A, Performance of innovative PU-foam and natural fiber-based composites for the biofiltration of mixture of volatile organic compounds by fungal biofilm, *J Hazard Mater*. 201-201 (2012) 202-208.
- Gutiérrez-Acosta OB, Escobar-Barrios VA, Arriaga S, Batch biodegradation of hydrocarbon vapors using a modified polymeric support, *J Chem Technol Biotechnol*. 85 (2010) 410.
- Gumy D, Giraldo SA, Rengifo J, Pugarin C, Effect of suspended TiO₂ physicochemical characteristics on benzene derivatives photocatalytic degradation, *Appl Catal B*. 78 (2008) 19-29.
- Harvey M, The impacts of UV direct photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes on the formation of nitrosamines and organic chloramines from subsequent chlor(am)ination, thesis submitted for the degree of Master of Applied Science, Department of Civil Engineering University of Toronto, (2009).
- Hernández-Alonso MD, Tejedor-Tejedor I, Coronado JM, Anderson MA, Operando FTIR study of the photocatalytic oxidation of methylcyclohexane and toluene in air over TiO₂–ZrO₂ thin films: Influence of the aromaticity of the target molecule on deactivation, *Appl Catal B*. 101 (2011) 283–293.
- Hernández M, Muñoz R, Daugulis AJ, Biodegradation of VOC mixture of different hydrophobicities in two-phase partitioning bioreactors containing tailored polymer mixtures, *J Chem Technol Biotechnol*. 86 (2011) 138-144.
- Hernández-Meléndez O, Bárzana E, Arriaga S, Hernández-Luna M, Revah S, Fungal removal of gaseous hexane in biofilter packed with poly(ethylene carbonate) pine sawdust or peat composites, *Biotech Bioeng*. 100 (2008) 5.
- Hernández M, Quijano G, Thalasso F, Daugulis AJ, Villaverde S, Muñoz R, A comparative study of solid and liquid non-aqueous phases for biodegradation of hexane in two-phase partitioning bioreactors. *Biotechnology and bioengineering*. 106 (2010) 731-740.
- Hinojosa-Reyes M, Arriaga S, Diaz-Torres LA, Rodríguez-González V, Gas-phase photocatalytic decomposition of ethylbenzene over perlite granules coated with indium doped TiO₂, *Chem Eng J*. 224 (2013) 106–113.

- Horie Y, Taya M, Tone S, Photocatalytic sterilization of microbial cells with titania thin film prepared by sol-gel method, *Kagaku Kogaku Ronbun*. 22 (1996) 1244-1245.
- Hosseini SN, Borghei SM, Vossoughi M, Taghavinia N, Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol, *Appl Catal B*. 74 (2007) 53–62.
- Howard AF, Ditta IB, Varghese S, Steele A, Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity, *Appl Microbial Biotechnol*. 90 (2011) 1847-1868.
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), , Contaminantes biológicos: criterios de valoración. Nota Técnica de Prevención NTP-409/1996, Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales. España. (1996).
- Ke QS, Craik SA, El-Din MG, Bolton JR, Development of protocol for the determination of the ultraviolet sensitivity of microorganisms suspended in air, *Aerosol Sci Tech*. 43 (2009) 284-289.
- Kennes C, Rene ER, Veiga M.C, Bioprocesses for air pollution control, *J Chem Technol Biotechnol* 84 (2009)1419–1436.
- Kennes C, Veiga M, Air pollution prevention and control, Kennes C, Veiga M (Ed), John Wiley & Sons, (2013).
- Kibanova D, Cervini-Silva J, Destailats H, Efficiency of clay-TiO(2) nanocomposites on the photocatalytic elimination of a model hydrophobic air pollutant, *Environ Sci Technol*. 43 (2009) 1500–1506.
- Kim MS, Liu G, Cho HK, Kim BW, Application of a hybrid system comprising carbon-doped TiO₂ film and a ceramic media-packed biofilter for enhanced removal of gaseous styrene, *J Hazard Mater*. 190 (2011) 537–543.
- Koh LH, Kuhn D, Mohseni M, Allen DG, Utilizing ultraviolet photooxidation as a pre-treatment of volatile organic compounds upstream of a biological gas cleaning operation, *J Chem Technol Biotechnol*. 79 (2004) 619–625.
- Koivunen J, Heinonen-Tanski H, Inactivation of enteric microorganisms with chemical disinfectants, UV irradiation and combined chemical/UV treatments *Water Res*. 39 (2005) 1519–1526.
- Kok HJG, Bioscrubbing of air contaminated with high concentrations of hydrocarbons. In: Dragt AJ & Ham J van (Eds), *Biotechniques for Air Pollution Abatement and Odour Control Policies, Proceedings of an International Symposium, Maastricht, Elsevier, Amsterdam, (1992)*. Pp. 77-82.
- Kraakman NJR, Rocha-Rios J, Van Loosdrecht MCM, Review of mass transfer aspects for biological gas treatment, *Appl Microbiol Biotechnol*. 91 (2011) 873–886.
- Kumar A, Dewulf J, Langenhove HV, Membrane-based biological waste gas treatment, *Chem Eng J*. 136 (2008a) 82–91.
- Kumar A, Luvsanjamba JDM, Langenhove HV, Continuous operation of membrane bioreactor treating toluene vapors by *Burkholderia vietnamiensis* G4, *Chem Eng J*. 140 (2008b) 193–200.

- Kwang-Hee, Sang-Won P, Eun Ju L, Soo-Hyeun H, Treatment of Mixed Solvent Vapors with Hybrid System Composed of Biofilter and Photo-catalytic Reactor, *Korean J Chem Eng.* 22(1) (2005) 70-79.
- Langolf BM, Kleinheinz GT, A lava rock-based for the treatment of alpha-pinene, *Bioresource Tech* 97 (2006) 1951–1958.
- Legrini O, Oliveros E, Braun AM, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem Rev* 93 (1993) 671- 698.
- Li D, Haneda H, Hishita S, Ohashi N, Visible-light-driven nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts: effect of nitrogen precursors on their photocatalysis for decomposition of gas-phase organic pollutants. *Mater Sci Eng B Solid-State Mater Adv Technol.* 117 (2005a) 67–75.
- Li D, Haneda H, Hishita S, Ohashi N, Visible-light-driven N-F-codoped TiO₂ photocatalysts. 2. Optical characterization, photocatalysis, and potential application to air purification, *Chem Mater.* 17 (2005b) 2596–2602.
- Li CD, Tseng CC, Lai HH, Chang CW, Ultraviolet germicidal irradiation and titanium dioxide photocatalyst for controlling *Legionella pneumophila*, *Aerosol Sci Tech.* 37 (2003) 961–966.
- Lim KH, Park SW, Lee EJ and Hong SH, Treatment of mixed solvent vapors with hybrid system composed of biofilter and photocatalytic reactor, *Korean J Chem Eng* 22 (2005)70–79.
- Liang L, Engling G, Yuan C, Duan F, Du Z, He K, Rapid detection and quantification of fungal spores in the urban atmosphere by flow cytometry, *Journal of Aerosol Science*, 66 (2013) 179–186.
- Lewis WK, Whitman WG, Principles of gas absorption, *Ind Eng Chem.* 16 (1924) 1215–1220.
- Marci G, Addamo M, Augugliaro V, Coluccia S, Gracia-Lopez E, Loddo V, Martra G, L. Palmisano, M. Schiavello, Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO₂: comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant, *J Photochem Photobiol A: Chem.* 160 (2003) 105–111.
- Marci G, Augugliaro V, López-Muñoz MJ, Martín C, Palmisano L, Rives V, Schiavello M, Tilley RJD, Venezia IAM, Preparation Characterization and Photocatalytic Activity of Polycrystalline ZnO/TiO₂ Systems. 1. Surface and Bulk Characterization, *J Phys Chem B.* 105 (2001) 1026-1032.
- Millner PD, Marsh PB, Snowden RB, Parr JF, Occurrence of *Aspergillus fumigatus* during composting of sewage sludge, *Appl Environ Microbio.* 34(6) (1977)765-772.
- Mohr AJ, Fate and transport of microorganisms in air, in: Hurst CJ (Ed), *Manual of Environmental Microbiology*, 2nd Edition, ASM Press, Washington, (2002) pp. 827-838.
- Mohseni MM, Allen DG, Biofiltration of mixtures of hydrophilic and hydrophobic volatile organic compounds, *Chem Eng Sci.* 55 (2000) 1545-1558.
- Mota ALN, Albuquerque LF, Beltrame LTC, Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review, *Brazilian J Petrol Gas.* 2 (2008) 122-142.
- Moussavi G, Mohseni M, Using UV pretreatment to enhance biofiltration of mixtures of aromatic VOCs, *J Hazard Mater.* 144 (2007)59-66.

- Mudliar S, Giri B, Padoley K, Satpute D, Dixit R, Bhatt P, Pandey R, Juwarkar A, Vaidya A, Bioreactors for treatment of VOCs and odours – A review, *J Environ Manag.* 91 (2010) 1039–1054.
- Muñoz R, Gan EIHH, Hernández M, Quijano G, Hexane biodegradation in two-liquid phase bioreactors: High-performance operation based on the use of hydrophobic biomass, *Biochem Eng J.* 70 (2013) 9-16.
- Nicholson WL, Galeano B, UV resistance of *Bacillus anthracis* spores revisited: validation of *Bacillus subtilis* spores as UV surrogates for spores of *B. anthracis* Sterne, *Appl Environ Microbiol.* 69 (2003) 1327–1330.
- NLM (National Library of Medicine) 2005. Hazardous Substances DataBank (HSDB): N-Hexane. Online: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+91>, last revised: 17-6-2014
- NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-123-ECOL-1998 Que establece el contenido máximo permisible de compuestos orgánicos volátiles (COVs), en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico y los procedimientos para la determinación del contenido de los mismos en pinturas y recubrimientos.
- NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-123-SEMARNAT-1998, que regula el contenido máximo de COVs en la fabricación de pinturas de secado al aire base disolvente para uso doméstico.
- NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-121-SEMARNAT-1997, que establece los límites máximos permisibles a la atmósfera de COVs provenientes de las operaciones de recubrimiento de carrocerías nuevas en plantas de automóviles.
- NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-075-SEMARNAT-1995, que establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de COVs provenientes del proceso de separadores de agua-aceite de las refinerías de petróleo.”
- Oppenländer T, Photooxidation and photomineralization of organic matter in water and air; In: Beerfelden (Ed), photochemical purification of water and air, WILEY-VCH, Weinheim, (2003) pp 223-224
- Ottengraf SPP, Konings JHG, Emission of microorganisms from biofilters, *Bioprocess Eng* 7 (1991) 89–96.
- Palau J, Peña-Roja JM, Gabaldón C, Álvarez-Hornos FJ, Martínez-Soria V, Effect of pre-treatments based on UV photocatalysis and photo-oxidation on toluene biofiltration performance , *J Chem Technol Biotechnol.* 87 (2012) 65–72.
- Prenafeta-Boldú FX, Summerbell R, Sybren de Hoog G, Fungi growing on aromatic hydrocarbons: biotechnology’s unexpected encounter with biohazard, *FEMS microbial reviews.* 30 (2006) 109-121.
- Puddu V, Choi H, Dionysiou DD, Puma GL, TiO₂ photocatalyst for indoor air remediation: Influence of crystallinity, crystal phase, and UV radiation intensity on trichloroethylene degradation, *Appl Catal B Environ.* 94 (2010) 211–218
- Revah S, Ortiz I, El desarrollo de bioprocesos para el tratamiento de aire contaminado emitido por fuentes fijas, In: Bolívar Zapata FG (Ed), *Fundamentos y casos exitosos de la Biotecnología Moderna.* El Colegio Nacional. México D. F. (2004).

- Ray MB, Photodegradation of the volatile organic compounds in the gas phase: a review, *Dev Chem Eng Mineral Process.* 8(5/6) (2000) 405-439.
- Revah S, Morgan-Sagastume J, Methods of odor and VOC control, in: Sharrefdeen Z and Singh A (Eds), *Biotechnology for odor and air pollution control*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2005), pp16-63.
- Rene ER, Špačková R, Veiga MC, Kennes C, Biofiltration of mixtures of gas-phase styrene and acetone with the fungus *Sporothrix variecibatus*, *J Hazard Mater.* 184 (2010) 204–214.
- Rittmann BE, McCarty PL, *Environmental biotechnology: principles and applications*, Rittmann BE, McCarty PL (Ed) McGraw-Hill Book Co, New York, New York, (2001).
- K van't R., Tramper J, *Basic Bioreactor Design*. ISBN 0-8247-8446--4, Marcel dekker Inc., New York, Basel, Hong Kong. (1991).
- Robertson JMC, Robertson PKJ, Lawton LA, A comparison of the effective-ness of TiO₂ photocatalysis and UVA photolysis for the destruction of threepathogenic micro-organisms, *J Photochem Photobiol A.* 175 (2005) 51–56.
- Salazar Peña M, Biodegradación de metil ter-butyl éter por cometabolismo con hexano en biofiltros con alta densidad celular de *pseudomonas aeruginosa*, tesis para obtener el grado de maestro en ciencias en ingeniería química, universidad autónoma metropolitana unidad Iztapalapa, división de ciencias básicas e ingeniería. (2005).
- Sánchez-Monedero M, Aguilar MI, Fenoll R, Roig A, Generación de bioaerosoles en estaciones depuradoras de aguas residuales, *Ingeniería.* 11-1 (2007) 37-42
- Sauer ML, Ollis DF, Catalyst deactivation in gas–solid photocatalysis, *J Catal.* 163 (1996) 215–217.
- Shang J, Du Y, Xu Z, Photocatalytic oxidation of heptane in the gas-phase over TiO₂, *Chemosphere.* 46 (2002) 93-99.
- Shareefdeen Z. Singh A. *Biofilter Technology*, Datta I. Grant Allen d. *Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*, Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. (2005).
- Shen YS, Ku Y, Decomposition of gas-phase trichloroethene by the UV/TiO₂ process in the presence of ozone, *Chemosphere.* 46 (2002) 101–107.
- Sigma Aldrich, Hexane safety card, <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/hexane-center.html>. Last revised (9-Feb-2015)
- Sigsgaard T, Bach B, Malmros P, Respiratory impairment among workers in a garbage-handling plant, *Amer J Ind Med.* 17 (1990) 92-93.
- Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J, Siemieniowska T, International union of pure and applied chemistry physical chemistry, physical chemistry division, commission on colloid and surface chemistry including catalysis. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), *Pure Appl Chem.* 57 (1985) 603–619.
- Spigno G, Pagella C, Fumi MD, Molteni R, de Faveri DM, VOCs removal from waste gases: gas-phase bioreactor for the abatement of hexane by *Aspergillus niger*, *Chem Eng Sci.* 58 (2003) 739-746.

- Spitiskiy SV, Parshina AD, Zinc oxide-based photocatalyst on woven fiberglass support for destruction of volatile organic compounds in air, *Russ J Gen Chem.* 80 (2010) 205–210.
- Stefan MI., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA, London, (2004).
- Stetzenbach, LD, Introduction to aerobiology, in: Hurst CJ (Eds), *Manual of Environmental Microbiology*, 2nd Edition, ASM Press, Washington, 2002, pp.801-813.
- Taghipour F, Ultraviolet and ionizing radiation for microorganism inactivation, *Water Res.* 38 (2004) 3940–3948.
- Thevenet F, Guillard C, Rousseau A, Acetylene photocatalytic oxidation using continuous flow reactor: Gas phase and adsorbed phase investigation, assessment of the photocatalyst deactivation, *Chem Eng J.* 244 (2014) 50–58.
- U.S. Department of Health and Human Services, Toxicological profile for n-Hexane. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (1999).
- Valenzuela-Reyes EI, Arriaga S, Saucedo-Lucero JO, Microbial population analysis under fluctuating conditions in a bacterial biofilter degrading n-hexane, in 5th IWA Specialized Conference on Odors and Air Emissions Jointly Held With 10th Conference on Biofiltration for Air Pollution Control, San Francisco, CA, USA (2013).
- Valenzuela-Reyes E, Casas-Flores S, Isorida-Jasso I, Arriaga S, Performance and bacterial population composition of an n-Hexane degrading biofilter working under fluctuating Conditions, *Appl Biochem Biotechnol.* 74 (2014) 832–844.
- Vergara-Fernández A, Salgado-Ísmodes V, Pino M, Hernández S, Revah S, Temperature and moisture effect on spore emission in the fungal biofiltration of hydrophobic VOCs, *J Environ Sci Health. A Tox Hazard Subst Environ Eng.* 47 (2012a) 605–613.
- Vergara-Fernández A, Hernández S, Revah S, Phenomenological model of fungal biofilters for abatement of hydrophobic VOCs, *Biotech Bioeng.* 101 (2008) 1182-1192.
- 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.* 87 (2012b) 778–784
- Vohra A, Goswani DY, Deshpande DA, Block SS, Enhanced photocatalytic inactivation of bacterial spores on surfaces in air, *J Ind Microbiol Biotechnol.* 32 (2005) 364-370.
- Wang JH, Ray MB, Application of ultraviolet photooxidation to remove organic pollutants in the gas phase, *Sep Puri Technol.* 19 (2000) 11–20.
- Wang C, Jin-Ying X, Hong-Ying H, Yuan Y, Effects of UV pretreatment on microbial community structure and metabolic characteristics in a subsequent biofilter treating gaseous chlorobenzene, *Environ Sci Technol.* xxx (2005) 000–000.
- Wang C, Kong X, Zhang XY, Mesophilic and thermophilic biofiltration of gaseous toluene in a long-term operation: Performance evaluation, biomass accumulation, mass balance analysis and isolation identification, *J Hazard Mater.* 229– 230 (2012) 94– 99.

- Wang Z, Zhang B, Li F, A simple method for preparation of coupled ZrO₂/ZnO with high photocatalytic activities, *Front Environ Sci Eng.* 1 (2007) 454–458.
- Wei Z, Sun J, Xie Z, Liang M, Chen S, Removal of gaseous toluene by the combination of photocatalytic oxidation under complex light irradiation of UV and visible light and biological process, *J Hazard Mater.* 177 (2010) 814–821.
- WHO (World Health Organization), Hexane. Environmental Health Criteria 122. United Nations Environment Program, International Labor Organization, the World Health Organization. (1991).
- Woertz JR, Kinney KA, Szaniszlo PJ, A fungal vapor-phase bioreactor for the removal of nitrous oxide from waste gas streams, *J Air Waste Manag Assoc.* 51 (2001) 895–902.
- Wösten HAB, Wetter MA, Lugones LG, van der Mei HC, Busscher HJ, Wessels JGH, How a fungus escapes the water to grow into the air, *Curr Biol.* 9 (1999) 85–88.
- Wolfrum EJ, Huang J, Blake DM, Photocatalytic oxidation of bacteria, bacterial and fungal spores, and model biofilm components to carbon dioxide on titanium dioxide coated surfaces, *Env Sci Tech.* 36 (2002): 3412-3419.
- Xiangying X, Wu J, Zhang D, Li G, Zhang S, Zhao H, An T, Wang X, Fu J, Sheng G, Degradation of toluene gas at the surface of ZnO/SnO₂ photocatalyst in a bed reactor, *Res Chem Intermed Research.* 35 (2009) 827–838.
- Xua J, Li C, Liua P, He D, Wang J, Zhang Q, Photolysis of low concentration H₂S under UV/VUV irradiation emitted from high frequency discharge electrodeless lamps, *Chemosphere.* 109 (2014) 202–207.
- Yung-Shuen S, Ku Y, Treatment of Gas-Phase Trichloroethene in Air by the uv/o₃ Process, *J Hazard Mater.* 54 (1997) 189-200.
- Zamir M, Halladj R, Sadraei M, Nasernejad B, Biofiltration of gas-phase hexane and toluene mixture under intermittent loading conditions, *Process Saf and Environ.* 9 (2012) 326–332.
- Zeng X, Wu J, Zhang D, Li G, Zhang S, Zhao H, An T, Wang X, Fu J, Sheng G, Degradation of toluene gas at the surface of ZnO/SnO₂ photocatalysts in a baffled bed reactor, *Res Chem Intermed.* 35 (2009) 827–838.
- Zhang M, An T, Fu J, Sheng G, Wang X, Hu X, Ding X, Photocatalytic degradation of mixed gaseous carbonyl compounds at low level on adsorptive TiO₂/SiO₂ photocatalyst using a fluidized bed reactor, *Chemosphere.* 64 (2006) 423–431.
- Zhang P, Liu J, Photocatalytic degradation of trace hexane in gas phase with and without ozone addition: kinetic study, *J Photochem Photobio A.* 167 (2004) 87-94.
- Zhang Z, Wang C, Zakaria R, Ying J, Role of particle size in the nanocrystalline TiO₂-Based photocatalyst, *J Phys Chem.* 102 (1998) 10871-10878.
- Zilli M, Camogli G, Nicoletta C, Detachment and emission of airborne bacteria in gas-phase biofilm reactors, *Biotech and Bioeng.* 91-6 (2005) 707-714.
- Zhu X, Suidan MT, Pruden A, Yang C, Alonso C, Kim BJ, Effect of substrate Henry's constant on biofilters performance, *J Air Waste Manag Assoc.* 59 (2004) 409-418.

10. Anexos

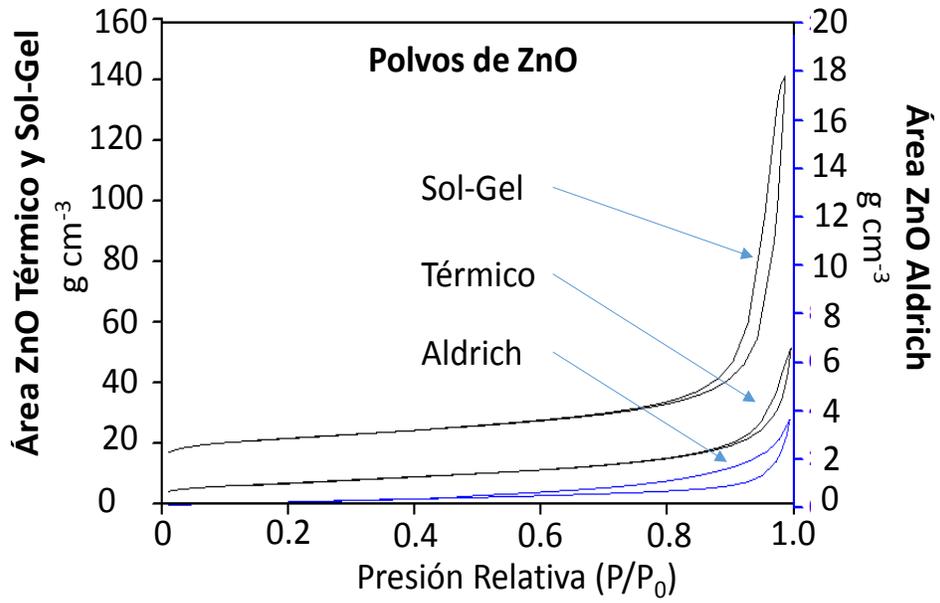
Anexo I

Lista de reactivos químicos:

- Agar de dextrosa de papa
- Oxido de titanio en polvo, TiO_2 (Aldrich 718467)
- Fosfato diácido de potasio, KH_2PO_4
- Sulfato de calcio dihidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Etanol, EtOH
- Fosfato ácido de sodio hidratado, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- Sulfato de hierro heptahidratado, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- Cloruro de manganeso de tetrahidratado, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Cloruro de Niquel, CuCl_2
- Nitrato de sodio, NaNO_3
- Nitrato de zinc, $\text{ZnN}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Sulfato de cobre heptahidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- Sulfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- Ácido oxálico
- Ácido clorhídrico, HCl
- Cloranfenicol
- Sulfato de manganeso hidratado, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Cloruro de cobre, CuCl_2
- Sulfato de zinc heptahidratado, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- Sulfato de magnesio heptahidratado, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- Cloruro de cobalto, CoCl_2
- Ácido bórico, H_3BO_3
- Cloruro de calcio, CaCl_2
- Ácido etilendiaminotetraacético, EDTA
- Molibdato de sodio dihidratado, $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Hexano, C_6H_{14}

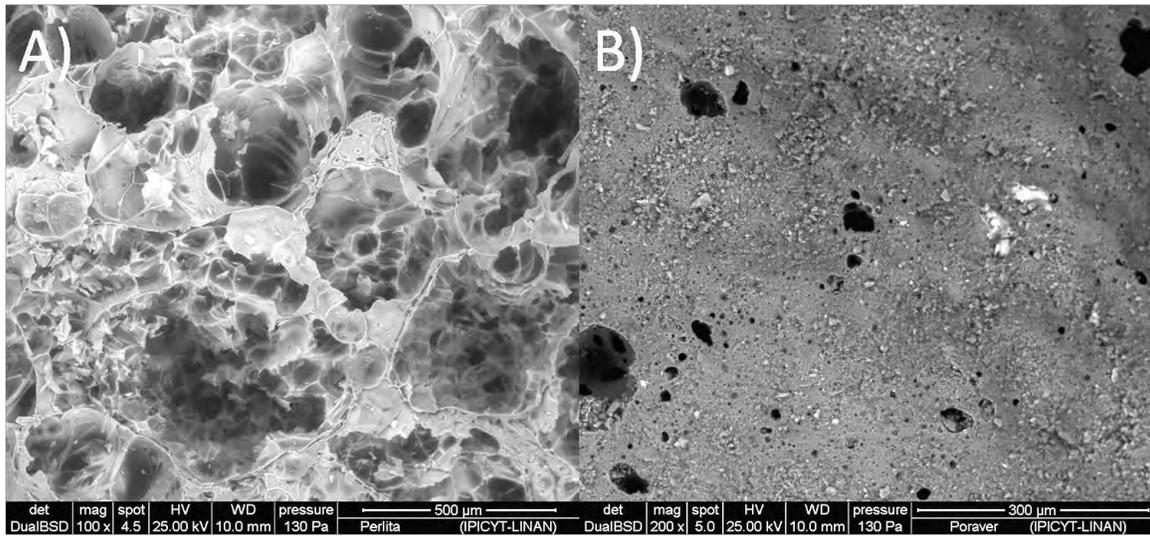
Anexo 2

Isotermas de adsorción de los polvos de ZnO.



Anexo 3

Imágenes SEM de Perlita (A) y Poraver® (B).

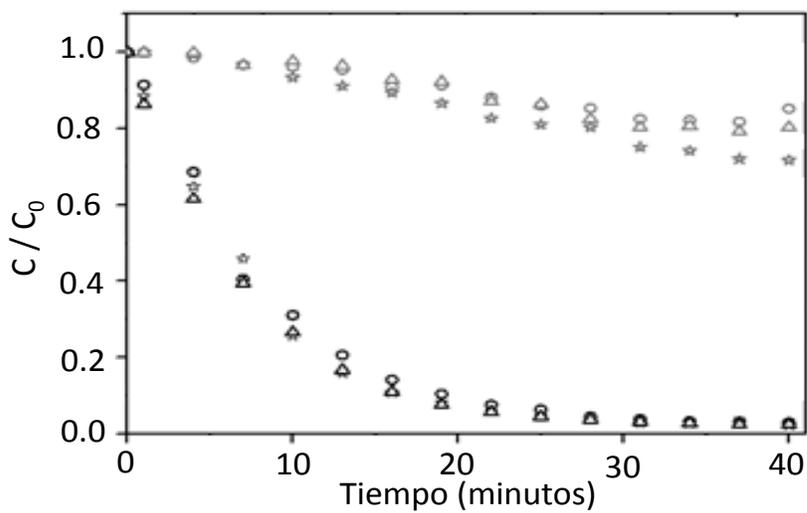


Anexo 4

Contribución de la adsorción de los soportes bajo condiciones oscuras. Condiciones oscuras:

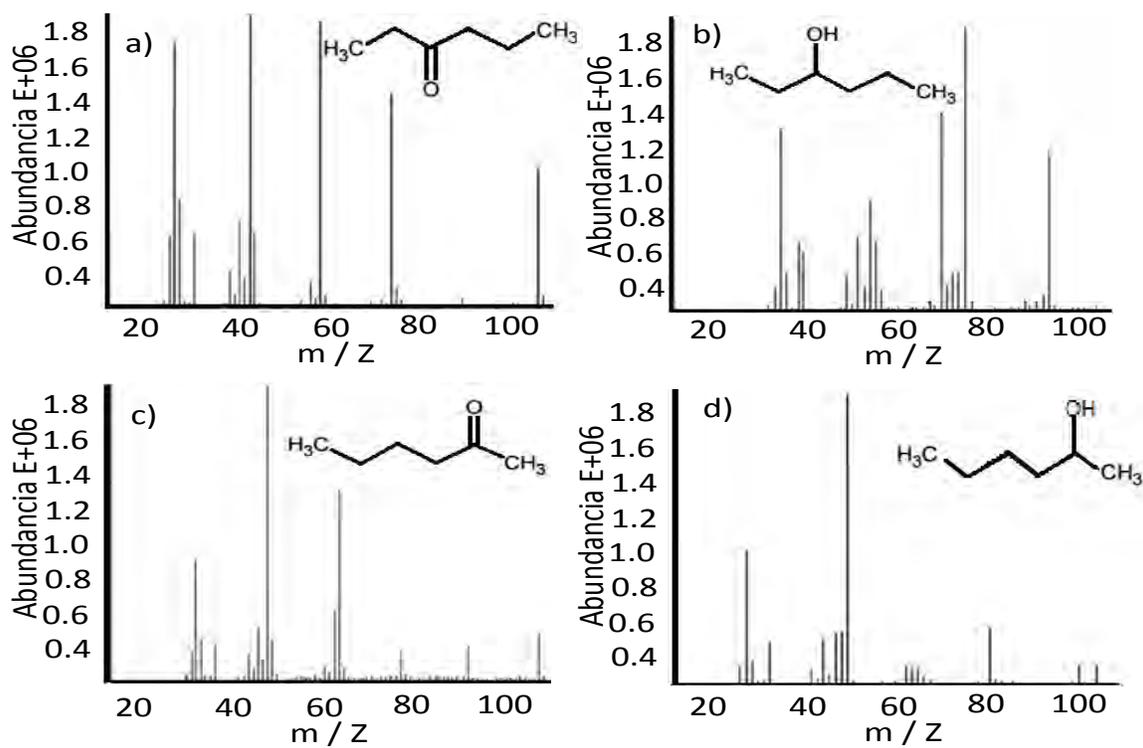
ZnO/Poraver® (\triangle), TiO₂/Perlita (\circ), ZnO/Perlita (\star); Degradación fotocatalítica:

ZnO/Poraver® (\triangle), TiO₂/Perlita (\circ), ZnO/Perlita (\star)



Anexo 5

Espectros de masa de los subproductos del hexano. a) 3-Hexanona, b) 3-Hexanol, c) 2-Hexanona, d) 2-Hexanol



Anexo 6

Desempeño del ZnO durante el post-tratamiento del biofiltro fúngico. RE (■), M% (■).

