



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BIOLOGICAS Y DE LA SALUD

**Estudio del Efecto de algunos Factores de
Operación en la Oxidación Biológica de CS₂ en
un Biolavador de Lecho Ecurrido (BLE)**

TESIS

que para obtener el título de Maestro en Biotecnología presenta:

Pedro Dionicio Torres Martínez

Matrícula(95357301)

Director

Dr. Sergio Revah Moiseev

Asesor

Dr. Oscar Monroy Hermosillo

H. Jurado

Dr. Sergio Huerta Ochoa

Dra. Margarita Salazar González

Dr. Sergio Revah Moiseev

Dra. Beatriz Cárdenas González

México D.F a 24 de Julio de 1998

RESUMEN

En este trabajo se presentan estudios hechos en un Biolavador de Lecho Escurrido (BLE). En dichos estudios se observó el efecto de diferentes variables en el proceso como son utilizar fuentes alternas de azufre, medios de cultivo alternativos, uso de antiespumantes y funcionamiento del sistema al manejar el recirculado del medio de cultivo por pulsos. Además se hizo un estudio de la capacidad de eliminación axial del sistema.

Se hicieron estudios previos antes de experimentar en el BLE utilizando las técnicas de microcosmos y respirometría.

Los resultados mostraron que en el BLE la actividad sulfooxidante es llevada a cabo principalmente en los módulos inferiores. Al utilizar medio de cultivo con extracto de levadura se observó un crecimiento de la población pero no la sulfooxidante, pues no hay incremento en la degradación del bisulfuro de carbono (CS_2). Si embargo el medio fertilizante utilizado como fuente alterna de nutrientes mostró no tener efecto negativo sobre la degradación de CS_2 . Al utilizar antiespumante se observó un efecto negativo en la actividad sulfooxidante por un posible lavado de la película biológica, además de no observarse producción de azufre elemental como se esperaba. Al operar el sistema por pulsos se observó que en pulsos de 1 hora de apagado y 1 hora de encendido el sistema tiene una actividad biológica constante sin mostrar variaciones.

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa por los conocimientos y formación adquiridos en ella.

A CONACyT por el apoyo brindado en la obtención del grado.

Al Grupo CyDSA por el apoyo a este proyecto.

Al Dr Sergio Revah por su dirección y apoyo en este trabajo.

A la Dra. Margarita Salazar, Dr. Oscar Monroy, Dra. Beatriz Cárdenas y el Dr. Sergio Huerta por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo, así como por sus valiosas aportaciones.

Al ex-T166 y PPU4 ahora W-107 Isabel Estrada, Marisol Vásquez, Cecilia Gómez, Sergio Alcántara, Irmene Ortiz, Marcia Morales, Cecilia Gobeé, Sergio Hernández, Juan Carlos Meza, Leonora Sánchez, Rufino Trinidad, Joel Pineda, María Elena Acuña y Dr. Richard Auria....Gracias

IT-892/00

Dedicatorias

A mis padres Pedro (†) y Concha y mis hermanas Lety y Concha que a pesar de estar tan lejos siempre los he sentido tan cerca. A ellos por ser el viento que ha empuja las alas que han estado cansadas. A ellos y a Dios, testigo y partícipe de la diaria historia de nuestra familia.

Al Q. Javier López por ser un amigo y apoyo constante en el logro de mis metas.

A mis amigos Roberto, Isabel, Aracely, Marisol ,Sergio A., Semiramis, Cecilia, Hilario y Paco.

A mi tía Julia por su apoyo , cariño y ejemplo.

A mi tío Florencio y su familia por su apoyo y cariño.

A la familia Casas Velásquez por su constante apoyo en mi estancia en México D.F.

A mis amigos del ex-laboratorio de Biotecnología de la UABC Caty, Norma, Lupita, Nadya, Jeanette, Angélica y Adelina.

Indices

Indice

Introducción	1
1 Contaminación	3
1.1. Contaminantes azufrados	3
1.1.1. Acido Sulfhídrico (H ₂ S)	5
1.1.2. Disulfuro de Carbono (CS ₂).	6
1.1.2.a. Fuentes Generadoras de CS ₂ .	6
1.1.2.b. Proceso de Fabricación de Fibra de Rayón .	6
1.2 Sistema de Purificación de Gases Residuales	8
1.2.1. Sistemas Físico Químicos	8
1.2.1.1. Absorción	8
1.2.1.2. Adsorción	8
1.2.1.3. Combustión	9
1.2.2. Sistemas Emergentes	10
1.2.2.1. Membranas de Separación	10
1.2.2.2. Oxidación Ultravioleta	11
1.2.3. Sistemas Biológicos de Purificación de Gases.	12
1.2.3.a Oxidación Microbiana de Sustrato	13
1.2.3.b. Microcinética y Macrocínética de Oxidación	14
1.2.3.c. Formación de Películas Biológicas	14
1.2.3.1. Tipos de Sistemas Biológicos de Purificación de Gases Residuales.	15
1.2.3.1.a. Biofiltro	16
1.2.3.1.b Biolavador	17
1.2.3.1.c. Biolavador de Lecho Ecurrido (BLE)	18
1.2.3.1.c.1. Estudios Llevados a cabo en BLE's	20
1.2.4. Microbiología de la Oxidación de Compuestos Azufrados	
1.2.4.1. Ciclo Biológico del Azufre	23
1.2.4.2 Microbiología y Fisiología Sulfooxidante del tiobacilo	24
1.3 Antecedentes	
1.3.1. Oxidación de CS ₂ y H ₂ S	27
1.3.2. Estudios de Oxidación de CS ₂ en Biofiltros y BLE	28
1.4 Justificación	30
2. Objetivos	31
Materiales y Métodos	
3.Descripción de Experimentos y metodologías usadas	32
3.1 Microorganismos	33
3.1.1. Condiciones de Crecimiento en el BLE y medios de Cultivo	34
3.1.1.a Operación del BLE con Na ₂ S ₂ O ₃ como fuente de Azufre	35
3.2. Unidades Experimentales	35
3.2.1. Sistema Piloto	
3.2.1.1.a. Condiciones de operación para trabajar con diferentes medios de cultivo en el BLE	38
3.2.2. Microcosmos	39
3.2.3 Respirometría	40

3.2.4. Evaluación del Crecimiento Axial de poblaciones sulfooxidantes	42
3.2.4.1 Ajuste al modelo Gompertz	43
3.2.5. Efecto de Antiespumante (H-10) sobre la Capacidad Sulfooxidante	43
3.3. Técnicas de Análisis	
3.3.1. CS ₂ en gas	44
3.3.2. Sulfatos en líquido	46
3.3.3. Determinación Colorimétrica de Azufre elemental	48
3.3.4. Determinación de Proteína en el medio de cultivo	49
4 Resultados y Discusiones	
4. Efecto de los experimentos llevados a cabo en el BLE sobre su Capacidad de Eliminación	51
4.1 Efecto del Medio de Cultivo sobre la actividad sulfooxidante	52
4.1.1. Experimentos llevados a cabo en microcosmos	
a Efecto de extracto de levadura M2 y M3	54
b. Efecto de M4 sobre la actividad Sulfooxidante	54
4.1.2 Experimentos llevados a cabo en el BLE	
.a. Efecto de Medio con Extracto de Levadura sobre la CE	55
b. Efecto de medio F (M4) sobre la CE del BLE.	57
4.2. Evaluación de Capacidad de Eliminación Axial	58
4.3. Efecto del uso de antiespumante (H-10) sobre la Actividad sulfooxidante	63
4.3.1 Estudios en Respirimetría	63
4.3.2. Estudios hechos en Microcosmos	64
4.3.3. Efecto del uso de H-10 sobre la CE del BLE	65
4.3.4 Efecto del tiosulfato como fuente alterna de azufre sobre la actividad sulfooxidante del BLE	68
4.4 Efecto de Operar el BLE en pulsos sobre la CE y el poder de Acidificación y recuperación de la Biopelícula del BLE	70
Conclusiones	74
Recomendaciones	75
Bibliografía	

Indice de Figuras

1.1. Esquema de Diferentes tipos de Incineradores.	10
1.2 Diagrama de un proceso de Separación por Membranas.	11
1.3 Sistema Ultra Violeta-Oxígeno Activado	12
1.4 Diagrama de Catabolismo y Anabolismo	13
1.5 Descripción General de un Biofiltro	17
1.6 Descripción General de un Biolavador	18
1.7 Descripción General de un Biolavador de Lecho Escurrido (BLE)	19
1.8 Modelo Biofísico de una Biopelícula	20
1.9 Arreglo de enzimas presentes en la Oxidación de Compuestos Azufrados.	26
1.10 Ecuaciones Principales de oxidación de CS ₂	27
3.1 Microorganismos presentes en el BLE	33
3.2 Fotografía del soporte del BLE con y sin película	36
3.3 BLE utilizado en esta investigación	36
3.4 Fotografía del BLE instalado en la UAM-I	37
3.5 Curva patrón para bisulfuro de carbono	46
3.6 Curva patrón para sulfatos	48
3.7 Curva patrón para proteínas	50
4.1 Comportamiento global del BLE a lo largo de la experimentación	51
4.2 Gráfica de producción de CO ₂ e la Oxidación de CS ₂ con medios de cultivo diferentes	53
4.3 Gráfica de efecto de M2 sobre CE del BLE	56
4.4. Gráfica de efecto de M4 sobre CE del BLE comparada con M1	57
4.5. Efecto de la concentración de CS ₂ sobre CE del BLE	58
4.6 Efecto de la concentración de CS ₂ sobre CE % de Remoción Axial del BLE	59
4.7 Efecto de extracto de levadura sobre el perfil de crecimiento axial del BLE	61
4.8 Fotografía de colonización de los módulos del soporte del BLE	62
4.9 Efecto de H-10 sobre la Velocidad de Consumo de CS ₂ en microcosmos	64
4.10 Efecto de H-10 sobre la CE del BLE	65
4.11 Producción de sulfatos con medios de cultivo y H-10.	67
4.12 Efecto del medio de cultivo y H-10 sobre la CE del BLE	67
4.13 Efecto de fuente de azufre sobre la capacidad sulfooxidante y el crecimiento en el BLE	69
4.14 a,b y c Efecto de pulsos sobre el pH y CE del BLE	71-73

Indice de Tablas

1.1. Composición de la atmósfera	4
1.2 Emisiones de Dióxido de azufre a la atmósfera	5
1.3 Fuentes de Emisiones de CS ₂	6
1.4 Compuestos Removidos por Membranas de Separación	11
1.5 Biodegradabilidad Relativa de Contaminantes Peligrosos.	15
1.6. Descripción General de Sistemas de Filtración Biológica	21
3.1 Composición de Medios de Cultivo	34
3.2 Composición de metales pesados y solución de elementos traza	34
3.3 Composición del medio F	35
3.4 Condiciones de operación de experimentos en el BLE	39
3.5 Condiciones de operación del BLE por pulsos	39
3.6 Condiciones de trabajo para microcosmos	40
3.7 Condiciones para cinéticas de crecimiento	42
3.8 Experimentos para evaluar H-10 en microcosmos	44
3.9 Condiciones de operación del Cromatógrafo de gases	44
3.10 Datos para curva patrón de CS ₂	45
3.11 Datos para curva patrón de sulfatos	47
3.12 Datos para curva patrón de proteína	50
4.1 Resultados de Microcosmos	53
4.2 Efecto de Medio de Cultivo sobre velocidad de crecimiento Axial	60
4.3 Comparación del efecto de H-10 sobre microcosmos, respirometría y BLE	66

Generalidades

Introducción

El desarrollo tecnológico, utiliza de forma desmedida una gran cantidad de recursos no renovables como petróleo, carbón, gas natural y minerales introduciendo una gran variedad de productos sintéticos (muchos de ellos tóxicos) en el agua, el aire y el suelo que la naturaleza es incapaz de degradar. Como consecuencia de lo anterior se generan fenómenos críticos de contaminación atmosférica, tales como los que se observan en las zonas metropolitanas de ciudades como México, donde se concentran alrededor del 25% de la industria instalada en el país y el 19% de la población nacional, (SEDESOL, 1993-94).

El avance mal planeado de una región genera un círculo vicioso en el que la sobrepoblación y la pobreza conducen a la degradación del medio ambiente, que a su vez produce más pobreza. Una de las características de este círculo vicioso es la contaminación de agua, suelo y aire. En el caso específico del aire en las grandes ciudades, la degradación de la calidad del mismo, es consecuencia de la acumulación de gases provenientes de automóviles e industrias, de la materia putrefacta de la basura y de vapores generados por las altas concentraciones urbanas. La acumulación de las emisiones anteriores a la atmósfera ha provocado un gran número de problemas, no sólo de tipo local sino global, ya que hay evidencias de que la composición de la atmósfera de la tierra está siendo modificada a medida de que los contaminantes aumentan.

A menudo solamente se resaltan los efectos ya sean letales, crónicos o subcrónicos de un contaminante considerado como tóxico sobre la salud humana. Pero a nivel global dichos contaminantes provocan efectos de invernadero, lluvia ácida y la desaparición de la capa de ozono.

En el caso de los compuestos inorgánicos azufrados y organoazufrados, estos son oxidados en la atmósfera a óxido de azufre, ácido sulfúrico y ácido metanosulfónico. Estos compuestos al reaccionar en la atmósfera o por sí solos generan lluvia ácida, dicha lluvia ácida daña metales, piedras y severamente vegetales. (Mugica y Figueroa, 1997)

La contaminación es un mal relacionado directamente con la sobrepoblación y la mala administración de recursos. Si se estabiliza el crecimiento poblacional y el desarrollo tecnológico se realiza con medida en el uso de los recursos naturales,

entonces la explotación de recursos naturales puede aliviarse. Como consecuencia de lo anterior se abate la contaminación, teniendo un desarrollo sustentable. Esto es, que satisfaga las necesidades de la generación presente sin comprometer la capacidad para satisfacer las necesidades de generaciones futuras (SEMARNAP, 1997).

En paralelo, los objetivos de desarrollo de nuestro país implican necesariamente un sólido dinamismo del sector industrial que permita generar empleos y fuentes de trabajo modernos y absorber la mano de obra redundante del sector rural, para contribuir a combatir la pobreza y la desigualdad. Siendo un ejemplo de las grandes metrópolis el de la ciudad de México, si bien se observan avances en el abatimiento y control de los contaminantes está muy lejos de ser resuelto en su totalidad. La contaminación representa todavía un reto para la sociedad en su conjunto. Por esto es necesario continuar con los esfuerzos para plantear nuevas líneas de acción en la planeación de distribución de recursos, legislación ambiental y tecnología, basadas en fundamentos científicos. En el caso de los contaminantes azufrados se ha avanzado en su abatimiento con tecnologías biológicas que tienen ventajas sobre las físico químicas. Tal es el caso de los Biolavadores de Lecho Escurrido (BLE) que han mostrado ser sistemas eficientes para la remoción de contaminantes azufrados en corrientes gaseosas contaminadas a nivel industrial y piloto. Como una manera de conocer mejor el proceso para mejorarlo, este trabajo presenta resultados de experiencias llevadas a cabo a nivel laboratorio y piloto.

1 Contaminación

El término contaminante se ha definido por la Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al ambiente.(LGEEPA, 1997) como "toda materia o energía, en cualquiera de sus estados físicos y formas, que al incorporarse o actuar en la atmósfera, agua, suelo, flora, fauna, o cualquiera elemento natural altere o modifique su composición y condición natural". Según Mugica y Figueroa (1997) contaminación es "La presencia de materia o energía cuya naturaleza, ubicación o cantidad produce efectos ambientales indeseables". En otros términos, es la alteración hecha o inducida por el hombre a la integridad física, biológica, química y radiológica del medio ambiente.

Cualquier compuesto natural o artificial susceptible de ser transportada por el aire, ya sea en forma sólida, líquida, gaseosa o combinación de ellos, es contaminante del aire. Los contaminantes pueden ser según LGEEPA (1997):

A) Emitidos por fuentes identificables :

a) Fijas

Toda instalación establecida en un solo lugar, que tenga como finalidad desarrollar operaciones y procesos industriales, comerciales de servicio o actividades que puedan generar contaminantes a la atmósfera,

b) Móviles

Aviones, helicópteros, ferrocarriles, tranvías, tractores, autobuses, coches, equipo y maquinaria no fijos con motores de combustión y similares, que con motivo de su operación generen y puedan generar emisiones contaminantes a la atmósfera.

B) Producidos en el aire por la interacción de dos o más elementos contaminantes entre sí o con elementos naturales, como el ozono.(LGEEPA., 1996)

1.1 Contaminantes Azufrados

Los principales contaminantes presentes en la atmósfera son sólidos. componentes sulfurosos, químicos orgánicos volátiles, compuestos nitrogenados. compuestos oxigenados, compuestos halógenos, compuestos radioactivos y olores. (SEMARNAP, 1997). En la Tabla 1 se observan los componentes de la atmósfera en las concentraciones de los mismos.

Los gases orgánicos azufrados más importantes en términos de cantidades producidas son por su abundancia en la atmósfera, sulfuro de dimetilo (DMS), bisulfuro de dimetilo (DMDS), metanotiol o mercaptano (CH₃SH,MT), sulfuro de carbonilo(COS), y bisulfuro de carbono (CS₂). Estos gases representan la mitad de los gases azufrados biogénicos y antropogénicos que entran en la atmósfera anualmente y el DMS representa el 80% de los gases azufrados presentes en la atmósfera. (Kelly y Smith,1990)

El destino final de estos gases organoazufrados (y de H₂S) es la oxidación a óxido de azufre (SO₂), ácido sulfúrico, sulfato y ácido metanosulfónico. Estas oxidaciones se llevan a cabo principalmente en la atmósfera, pero una parte de ellas es llevada a cabo por microorganismos presentes en el suelo o en el agua y consumida finalmente por las plantas (Mugica y Figueroa, 1997).

Componentes	% en Volúmen	Partes por millón (ppm)	Peso Total (Millones de ton)
Nitrógeno(N ₂)	78.9	780900	4220000000
Oxígeno (O ₂)	20.95	209500	1290000000
Argón (Ar)	0.93	9300	72000000
Dióxido de carbono (CO ₂)	0.032	320	270000
Neón (Ne)	0.0018	18	70000
Helio (He)	0.00052	5.2	4000
Metano (CH ₄)	0.00015	1.5	4600
Criptón (Kr)	0.00010	1	16200
Hidrógeno (H ₂)	0.00005	0.5	190
Oxido Nítrico(N ₂ O)	0.00002	0.2	1700
Monóxido de Carbono (CO)	0.00001	0.1	540
Xenón (Xe)	0.00008	0,08	2000
Ozono (O ₃)	0.00002	0.02	190
Amoniaco (NH ₃)	0.000006	0.006	21
Dióxido de Nitrógeno (NO ₂)	0.000001	0.001	9
Oxido Nítrico (NO)	0.0000006	0.0006	3
Dióxido de azufre (SO ₂)	0.0000002	0.0002	2
Acido sulfhídrico (H ₂ S)	0.0000002	0.0002	1

Tabla 1.1 Composición de la atmósfera (Stocker,1968)

El SO₂ puede reaccionar en forma catalítica o fotoquímica para formas trióxido de azufre (SO₃). En el aire, por la presencia de algunos metales como hierro o manganeso que actúan como catalizadores se puede llevar a cabo la siguiente reacción:



El trióxido de azufre se disuelve en las gotas de agua presentes en la atmósfera formando el ácido sulfuroso, para después pasar a ácido sulfúrico. La presencia de este ácido provoca la "lluvia ácida", ya que al estar presente el ácido en la lluvia el pH baja. Dicha lluvia ácida ocasiona tipos de daños como la corrosión de los metales, deterioro de estructuras de piedra y severos daños a la vegetación. De aquí la gravedad de un exceso de estos en la atmósfera (Mugica y Figueroa, 1997).

El 75% de SO₂ es emitido por la industria y servicios y el 97% de CO por el sector de transporte, de tal manera que se puede usar el CO para caracterizar en cuanto a contaminación a las fuentes móviles y el SO₂ a las fuentes fijas. Las fuentes fijas son las principales generadoras y aportadores en cuanto a compuestos azufrados se refiere (SEMARNAP, 1997). En la tabla 1.2 aparecen emisiones de dióxido de azufre en la ciudad de México, inventariadas 1994.

Fuente emisora	Toneladas por año	Por ciento en peso
Industria	26,051	53.7
Servicios	7,217	15.9
Transporte	12,200	26.8
Vegetal	0	0
Total	45,468	96.4

Tabla 1.2. Emisiones de dióxido de azufre en 1994 (SEMARNAP, 1997).

Los tiempos de vida químicos de los diferentes gases organoazufrados en la atmósfera varían de acuerdo a la latitud y horarios, y también a su propia reactividad. De esta manera el DMS tiene un tiempo de vida de 1 a 2 días, el CS₂ de 7 a 12 días y el COS de 1 a 2 años (Kelly y Smith 1990).

1.1.1 Ácido Sulfhídrico (H₂S)

El ácido sulfhídrico es un gas de olor desagradable, similar al de huevo podrido. En forma natural, aparece en la descomposición de la materia vegetal. Se emite en los procesos de extracción y refinación del petróleo y en las plantas de tratamiento de aguas negras. Industrialmente se quema emitiéndose en forma de SO₂. Es un gas irritante que afecta el sistema respiratorio y el sistema nervioso central (Plunket, 1979).

1.1.2. Disulfuro de Carbono (CS₂)

Este compuesto ha sido caracterizado por la Environmental Pollution Agency (EPA) como sustancia y residuo peligroso. Es venenoso, altamente reactivo y flamable a 46 °C. Se puede detectar por olor a una concentración mínima de 1ppm. La concentración máxima permisible en el aire es 20 ppm. Es Tóxico por inhalación percutánea. Algunos de los efectos en la salud por exposición prolongada son artereoesclerosis general y degeneración grasa del hígado (Plunket , 1979).

1.1.2.a Fuentes generadoras de CS₂

El CS₂ puede generarse por fuentes naturales (biogénicas) y antropogénicas; las primeras comprenden océanos, pantanos y volcanes. El bisulfuro de carbono también puede producirse por algunas plantas como algunos tipos de roble y de árboles tropicales. Los pantanos salinos y los sedimentos marinos son fuentes de CS₂, producido probablemente por la acción de bacterias anaerobias (Taylor, 1933). En la tabla 1.3 se presentan las cantidades aproximadas de producción anual de CS₂ por estas fuentes.

Fuentes	Producción anual de CS ₂ Toneladas de azufre *10 ⁻⁶
Océanos	0.3 - 0.6
Zonas Costeras	0.06
Suelos y plantas	0.6 - 0.8
Combustión de biomasa	-
Volcanes	< 0.1

Tabla 1.3 Fuentes de Emisión de CS₂ (Kelly et al, 1994).

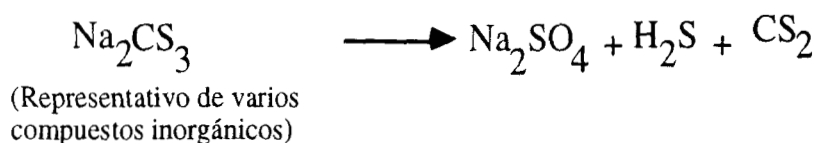
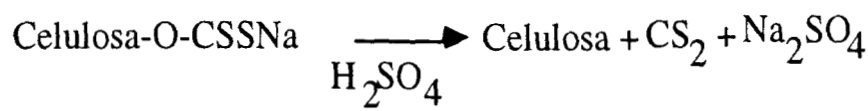
Las fuentes antropogénicas pueden ser automóviles, procesos de recuperación de azufre y las industrias químicas. Dentro de este tipo de industrias cabe resaltar las de producción de rayón y celofán a partir de la celulosa.

1.1.2.b. Proceso de fabricación de fibra de Rayón

Ullman (1980) describe el proceso de producción de fibra de rayón. El material principal para la producción de filamento y fibras de viscosa, generalmente es la pulpa de madera. Ya que las fibras de pulpa en su estado natural son muy cortas para ser hiladas, éstas se disuelven y se regeneran en forma de filamento. Estos

filamentos se cortan en fibras textiles de la longitud requerida. La solución hilable se prepara disolviendo la pulpa en hidróxido de sodio para obtener celulosa alcalina. Dicha celulosa se somete al proceso de maduración hasta que alcanza cierto grado de polimerización, después se agrega el CS₂. El xantato resultante se disuelve en hidróxido de sodio diluido, para luego someterse a otro período de maduración que sirve para ajustar las propiedades de la viscosa a los requerimientos de regeneración de la celulosa. Durante este proceso la viscosa se filtra, se airea y finalmente se extruye a través de los orificios de los hiladores en el baño de regeneración, donde se forman los filamentos y salen a alta velocidad.

El paso de la formación de hilo de regeneración (baño de ácido sulfúrico), involucra varias reacciones químicas. La más importante es la descomposición del xantato en celulosa y CS₂. Además los tiocarbonatos formados en reacciones laterales durante la sulfidación y maduración, se desintegran. Estas dos reacciones básica pueden describirse como sigue:



En algunos casos, el CS₂ liberado puede recuperarse hasta el 70%, adsorbiéndose sobre carbón activado y destilándose para reusarse. Por otro lado el CS₂ restante, es arrastrado junto con H₂S por una corriente gaseosa que es desechada en grandes cantidades con concentraciones muy bajas de H₂S y CS₂, de tal manera que la recuperación de CS₂ en esta corriente no es posible. Sin embargo debido a que los dos compuestos antes mencionados son tóxicos y corrosivos, además de malolientes, deben de ser tratados antes de salir a la atmósfera, utilizando alguna tecnología de purificación de gases.

1.2 Sistemas de Purificación de Gases Residuales

1.2.1 Sistemas Físico químicos

El control de contaminantes del aire de origen industrial se ha convertido en los últimos años, en un proceso de importancia y de avance en los procesos industriales. Un estimado llevado a cabo por Clean Air Act en los Estados Unidos dice que el control de Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) le costará al sector industrial 1.2 billones de dólares anuales a partir de 1996. (Smith, Harrys and Co., 1992). Los principales métodos para tratamiento de gases residuales pueden ser físico químicos o biológicos. Los principales métodos físico químicos son:

1.2.1.1 Absorción

Los contaminantes presentes en el gas contaminado son absorbidos en un líquido al ponerse en contacto. Este fenómeno puede ser solamente físico o bien químico al disolver el material en el líquido para que reaccione con uno o más constituyentes de la solución. Para los casos en que los compuestos son de baja solubilidad en la fase líquida este sistema va acompañado de una reacción química que se lleva a cabo en el seno del líquido .

El proceso de absorción como tal es aplicable en casos donde los compuestos contaminantes tienen una alta solubilidad con la fase líquida. Los equipos de este tratamiento pueden ser columnas empacadas o sistemas de aspersion. El efluente de este sistema requiere de un postratamiento en donde se pueden recuperar materiales de alto valor económico (Perry y Chilton, 1984).

1.2.1.2 Adsorción

Este proceso es descrito por Peavy *et al* (1985). En este proceso el gas residual es puesto en contacto con un sólido adsorbente, en cuya superficie son adsorbidos los compuestos contaminantes por adsorción física o quimioadsorción.

Los adsorbentes son materiales ya sea naturales o sintéticos que cuentan con superficie internas porosas en la cual se lleva a cabo la combinación selectiva del soluto.

Los equipos donde se lleva a cabo este proceso pueden diseñarse como lechos fijos móviles o fluidizados. El adsorbente puede colocarse en una o varias capas a través de la longitud del sistema en un sistema fijo. En un sistema móvil se usa un cilindro o tambor rotatorio que contiene el adsorbente. En un adsorbedor fluidizado se tiene el lecho flotante de adsorbente, el cual se mantiene con el mismo aire contaminado

El adsorbente utilizado más comúnmente es el carbón activado, y se usa principalmente en la industria de los alimentos. Entre otros adsorbentes se encuentra gel de sílice, alúmina activada, tierra de fuller y otras arcillas. La principal desventaja de este tratamiento es la saturación del adsorbente y por consiguiente la necesidad de regenerar el mismo

1.2.1.3. Combustión .

Este tratamiento involucra la producción de CO_2 y H_2O a partir de la combustión de los contaminantes por efecto de altas temperaturas. Los costos de energía de este tratamiento son altos por la concentración baja de los contaminantes en gas. La combinación de cuatro elementos básicos es necesaria para que se lleve a cabo una buena combustión, estos son oxígeno, temperatura, turbulencia y tiempo. De acuerdo con Shaheen (1992) la combustión puede ser térmica o catalítica dependiendo del contaminante, aunque ambas se utilizan para contaminantes en alta concentración.

Los incineradores catalíticos y térmicos han sido utilizados, por décadas para controlar las emisiones de COV's. Esta tecnología ofrece la destrucción de la molécula orgánica a más de 98%. Los incineradores trabajan a altas temperaturas, tiempos de residencia largos y requieren de una turbulencia efectiva, tal que permitan la interacción del oxígeno y la corriente gaseosa . Los incinerados regenerativos, con su capacidad de calor de 85.95%, minimizan la necesidad de un combustible contaminante, especialmente en corrientes gaseosas de baja concentración de COV. Estos sistemas tienen ciertas desventajas como la generación de óxido de nitrógeno (NOX) durante la combustión a alta temperatura y baja capacidad para controlar

materiales clorados. En la figura 1.1 se observan los esquemas de estos dos tipos de incineradores.

1.2.2 Sistemas emergentes

Existen algunos sistemas considerados como emergentes, como las membranas de separación y los sistemas que tienen oxidación ultravioleta.

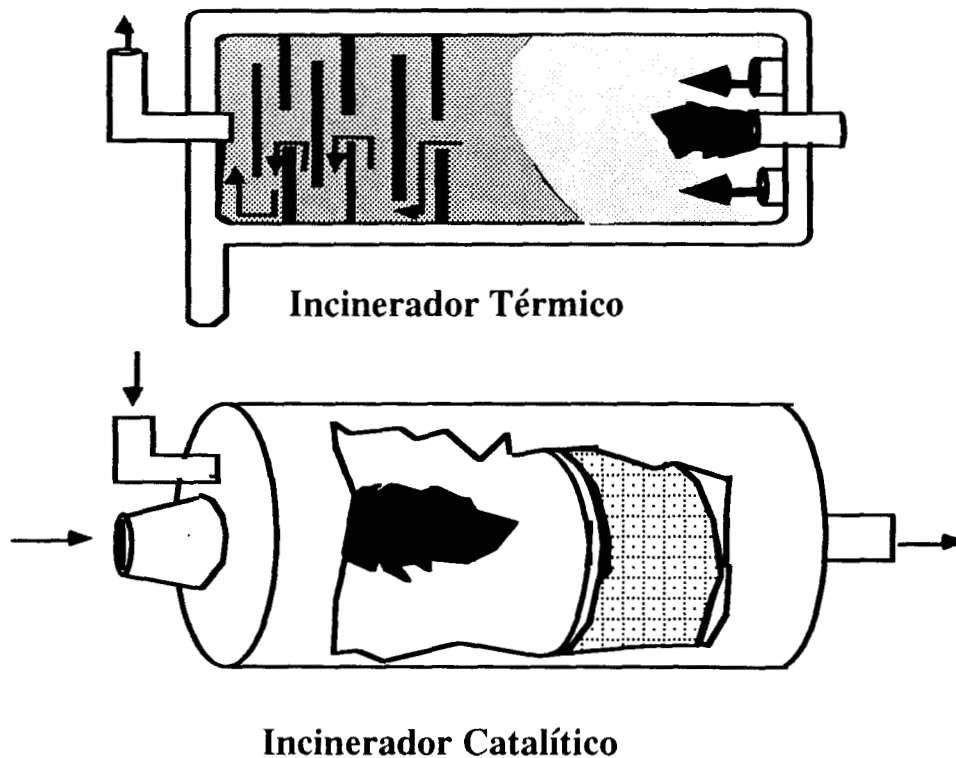


Figura 1.1. Esquema de principales tipos de incineradores (Mugica y Figueroa 1997)

1.2.2.1 Membrana de separación

Esta es una técnica de control de emisiones gaseosas cuando la corriente de gas tiene una concentración de contaminante tan alta como de 100,000 ppm en vapor. En la tabla 1.4 se encuentran algunos contaminantes que pueden ser removidos por este tipo de sistema. El sistema consiste, como se observa en la figura

1.2 en un paso de compresión/descondensación seguido de un paso de separación por membrana. El vapor contaminado con COV's es comprimido a 200 psig. Después la mezcla, comprimida es mandada a un condensador, donde el vapor orgánico se condensa y se recupera. El condensado tiene 1% aproximado de COV y así pasa por la membrana.

Compuestos que se pueden remover por membranas de separación	
Benceno Metanol Bromuro de metilo Cloruro de metilo Metil etil cetona	Percloroetileno Tolueno 1,1,1-tricloroetano Tricloroetileno Cloruro de vinilo Xileno

Tabla 1.4. Compuestos removidos por membranas de separación.(Baker, 1993)

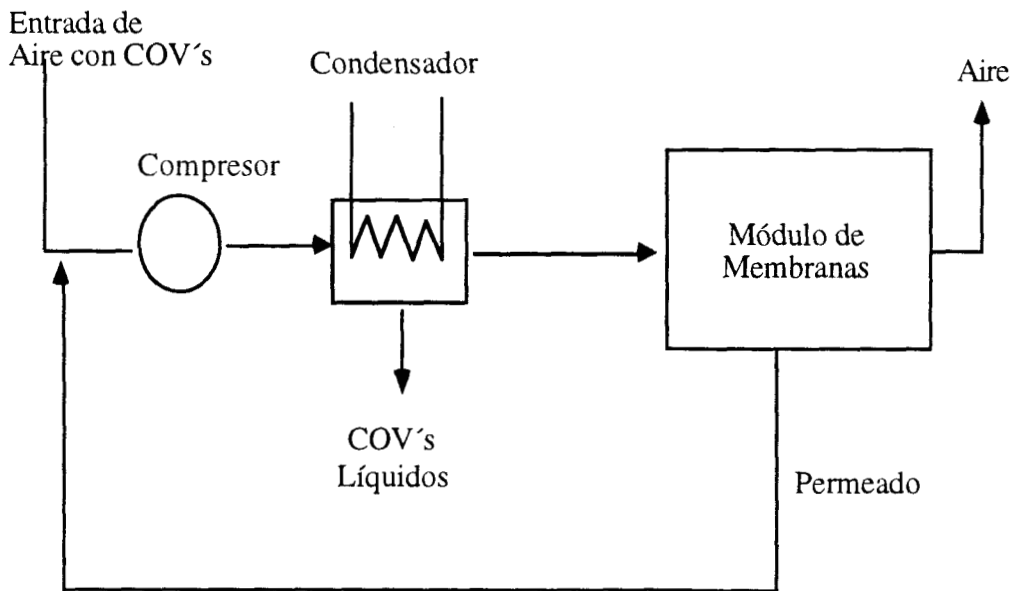


Figura 1.2 Diagrama de un sistema de proceso de separación de COV's por membranas de separación (Baker, 1993)

1.2.2.2 Oxidación Ultravioleta

Esta tecnología para la depuración de corrientes gaseosas contaminadas ha sido estudiada a nivel laboratorio por varios años . Shugarman (1991) describe este

proceso como la utilización de radiación ultravioleta (UV) y oxígeno activado (OA) para destruir los COV's presentes en la fase vapor. En la figura 1.3 se describe a manera general este proceso. Los COV's se combinan en un reactor fotolítico donde la luz UV (fuente de 200-280 nm) y el compuesto oxidante destruye el COV. De ahí el gas fluye hacia un lavador incrementándose así la destrucción del COV. El producto final de este proceso es CO_2 y H_2O , y al no haber incineración del COV no hay intermediarios de combustión como CO y NOX.

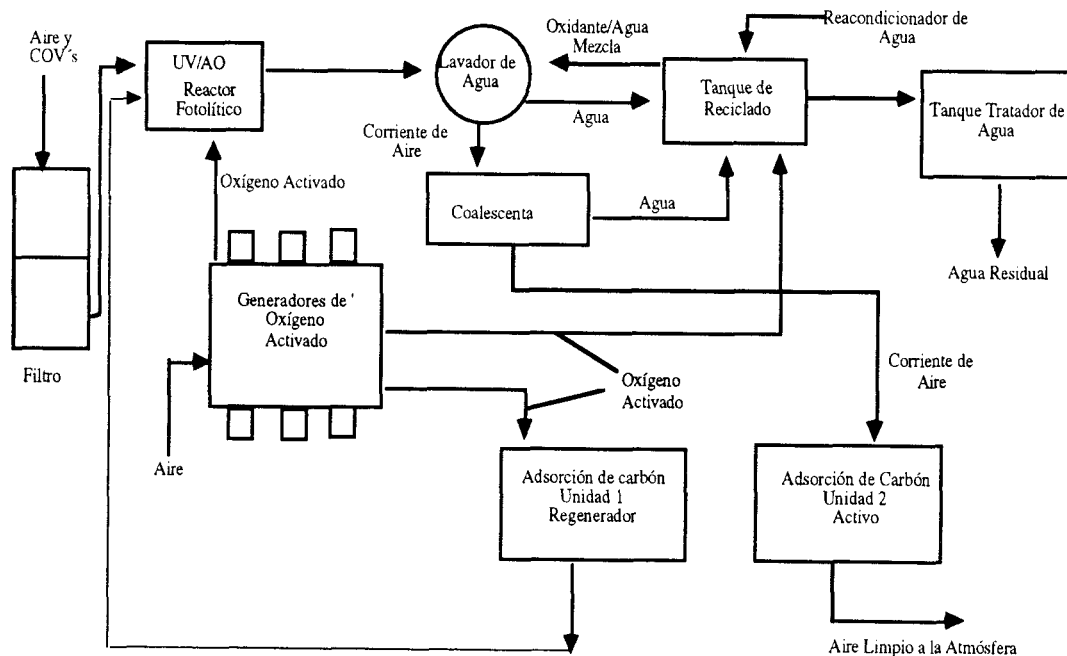


Figura 1.3. Sistema Ultravioleta/Oxígeno Activado típico para destrucción de COV's. (Shugarman, 1991)

1.2.3. Sistemas Biológicos de Purificación de Gases

Un sistema biológico para gases es aquel que utiliza microorganismos para remover los contaminantes. Los contaminantes son utilizados como fuente de energía y/o carbono por los microorganismos, teniendo como producto final CO_2 , agua, biomasa y productos de oxidación.

Los primeros intentos de utilizar sistemas biológicos para la remoción de contaminantes en una corriente gaseosa se dieron en Europa a principio de los años 20, específicamente Bach en 1923. En los 70's y 80's la biofiltración tomó impulso en Alemania del este por inversiones hechas por el estado (Lesson y Winer, 1991).

van Groenestijn y Hesselink (1993) compararon la biofiltración con métodos físicoquímicos convencionales para remoción de COV's, observando aunado a su buen funcionamiento un bajo costo de operación . El buen funcionamiento de un bioreactor es el resultado final de la interacción entre los fenómenos microbiológicos y los físicos, denominado el primero como la microcinética del proceso y el segundo como macrocinética. El fenómeno físico incluye la transferencia de masa entre el gas y el líquido , la transferencia de masa entre los microorganismos y el tiempo de residencia entre las fases móviles

1.2.3.a Oxidación Microbiana de sustrato.

Ottengraf y Diks (1991) propusieron una clasificación de contaminantes de acuerdo a su degradabilidad o capacidad de ser oxidado. En donde dijeron que la degradabilidad es debida al origen del mismo. Así los compuestos biogénicos son los más fáciles de oxidar los antropogénicos o producidos por el hombre algunas veces no poseen sus estructuras naturales (xenobióticos), o se dificulta su degradación biológica (recalcitrantes) o puede ser imposible (persistentes). La eliminación de compuestos orgánicos por microorganismos es resultado de que los microorganismos usen ya esa como fuente única de energía (catabolismo) y fuente de carbono (anabolismo). Esto se puede observar en la figura 1.4

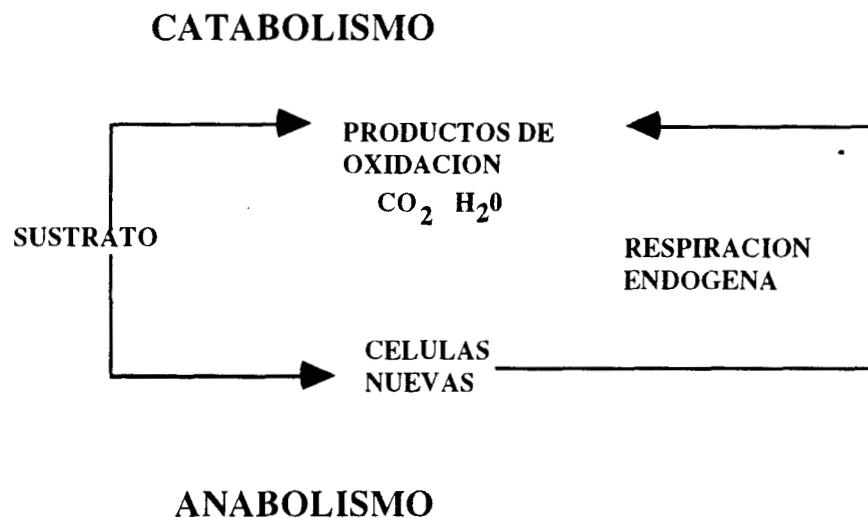


Figura 1.4 Diagrama de catabolismo y anabolismo (Ottengraf y Diks, 1991)

1.2.3.b Microcinética y Macrocinética de Oxidación

Ottengraf y Diks (1991) describe dos fenómenos cinéticos importantes para el entendimiento de un filtro biológico. Estos son los fenómenos de microcinética y macrocinética. Algunos de los fenómenos microbiológicos denominados microcinética del proceso comprenden la velocidad de reacción de degradación del sustrato que se está utilizando, o por fenómenos diáuxicos. Generalmente las microcinéticas de degradación son llevadas a acabo en cultivos puros. La ventaja de utilizar estudios en microcinética radica en la mejor manipulación de factores que tienen efecto sobre la reacción. Dichos factores son difíciles de observar y controlar separadamente en nivel reactor o macrocinética.

La macrocinética de consumo de un filtro biológico puede describirse como un proceso de absorción en una película biológica, rodeado de partículas constituyentes empacadas de una degradación biológica simultánea. Debido a que la degradación de componentes tiene un predominante orden cero de reacción, el grado de remoción es muy cercano a 100% a un tiempo de residencia finito de la fase gaseosa del lecho del filtro.

1.2.3.c Formación de películas biológicas

La inmovilización de microorganismos tiene la ventaja de la inmovilización de la biomasa en un soporte donde se forma una colonia de diferentes especies de microorganismos. Estos microorganismos están unidos por polímeros extracelulares en una matriz llamada película biológica. En dicha película los microorganismos se alimentan de los sustratos distribuidos en la misma. El punto más importante en la biopelícula son los gradientes de concentración de productos y sustratos resultado de el transporte interno de masa por difusión y caída de sustrato por reacción. De tal manera la velocidad de reacción puede variar a lo largo de la biopelícula y pueden ocurrir limitaciones por difusión (Rittmann, 1989).

Al dar suficiente tiempo de residencia en el lecho de un reactor, los contaminantes del aire se difundirán en la película biológicamente activa, que cubre las partículas del biofiltro. De esta manera la oxidación aeróbica de los contaminantes ocurre en la película. Los productos finales de la biofiltración son biomasa, dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O).

La difusión del oxígeno en una película aeróbica tiene un efecto pronunciado sobre la actividad biológica. Puede haber también limitaciones por nutrientes inorgánicos. Los requerimientos mínimos de nutrientes están ligados con la estequiometría de descomposición de elementos de la biomasa que forma la película biológica.

En un bioreactor generalmente se desarrolla una población heterogénea de microorganismos en el sistema. Esta población se desarrolla por dos razones, de acuerdo con Ottengraf y Diks(1991) :

I En el área de purificación de gases el medio de cultivo utilizado generalmente comprende una mezcla de diferentes sustratos en la fuente de carbono. Se requieren de diferentes microorganismos para tener una remoción eficiente de los contaminantes.

II Como segundo punto se tiene que la población heterogénea se puede desarrollar como material biogénico disponible en el sistema como producto de la lisis celular en las partes más profundas de la biopelícula. Se conoce también la presencia de protozoarios y metazoarios.

1.2.3.1 Tipos de Sistemas Biológicos de purificación de gases residuales

Los filtros biológicos de fase gaseosa se han caracterizado principalmente por su bajo costo arranque y operación; mínimos requerimiento de energía y mantenimiento. En condiciones óptimas estos sistemas tienen una tasa de remoción alta. La filtración biológica utiliza microorganismos que degraden biológicamente contaminantes de aire ya sean orgánicos e inorgánicos en un reactor de fase sólida (Leson y Winer, 1991). Los filtros biológicos pueden ser utilizados para una variedad de contaminantes peligrosos como lo muestra la tabla 1.5.

Biodegradabilidad relativa de contaminantes peligrosos		
Alta	Mediana	Baja
Acetaldehido Butadieno Cresoles Etilbenceno Formaldehido Metanol Estireno	Acetonitrilo Benceno Disulfuro de Carbono Hexano Cloruro de Metilo Metil etil cetona Fenoles Tolueno Xileno	Dioxano 1,1,1- tricloroetano Tricloroetileno Percloroetileno

Tabla 1.5. Biodegradabilidad relativa de contaminantes peligrosos. (Leson y Winer 1991)

Ottengraf y Diks (1991) caracterizaron a los filtros biológicos conforme al estado de la fase líquida que está en continuo movimiento o en estado estacionario y por los microorganismos que están dispersos en la fase acuosa o inmovilizados en el material de empaque.

Flora Microbiana	Fase Acuosa	
	Móvil	Estacionaria
Dispersa	Biolavador	
Inmovilizada	Biolavador de Lecho Escurrido (BLE)	Biofiltro

1.2.3.1.a Biofiltro

Consiste de un compartimiento empacado con algún material como composta, turba, etc. a través del cual se hace subir la corriente gaseosa; el material de empaque sirve como portador de los microorganismos, además de contiene ciertos nutrientes para los mismos.

Actualmente se usan empaques mixtos (Cárdenas *et al.*, 1998), composta (Morales *et al.* 1998) turba etc. mezcladas con partículas de madera (Ortiz *et al.* 1998), algún plástico, o algún otro material para alcanzar áreas de contacto mayores y caídas de presión más bajas. Se ha encontrado que el material de empaque debe de contener al menos entre 40 y 60% de humedad (Ottengraf y Diks, 1991), por lo que en estos sistemas es conveniente humidificar el gas de entrada o rociar el empaque por la parte superior, o realizar ambas operaciones al mismo tiempo; debido a que las condiciones climáticas pueden afectar severamente el empaque.

Los costos de un biofiltro son los aspectos que los hacen más atractivos, pues los costos de energía para alimentación del aire y recirculación del medio filtrante son los únicos costos considerables. Una característica de los biofiltros es el bajo consumo de energía eléctrica, la nula producción de contaminantes secundarios y no hay generación de medio recirculado contaminado. En algunos casos la desventaja de acidificación del soporte cuando se generan metabolitos ácidos. Esta acidificación hace necesaria una neutralización lo cual compactaría el medio. Las principales características de este sistema se aprecian en la tabla 1.6..

2.2.3.1.b Biolavador

Los biolavadores son descritos por van Groenestijn y Hesselink (1993) como unidades de compartimentos: un lavador donde se realiza la transferencia de masa de contaminante y oxígeno de la fase gas a la fase líquida, y un regenerador en donde se encuentra la biomasa cuya función es degradar vía oxidación biológica al contaminante y así regenerar al líquido, en esta sección puede ser necesario suministrar oxígeno para llevar a cabo una buena oxidación de sustrato.

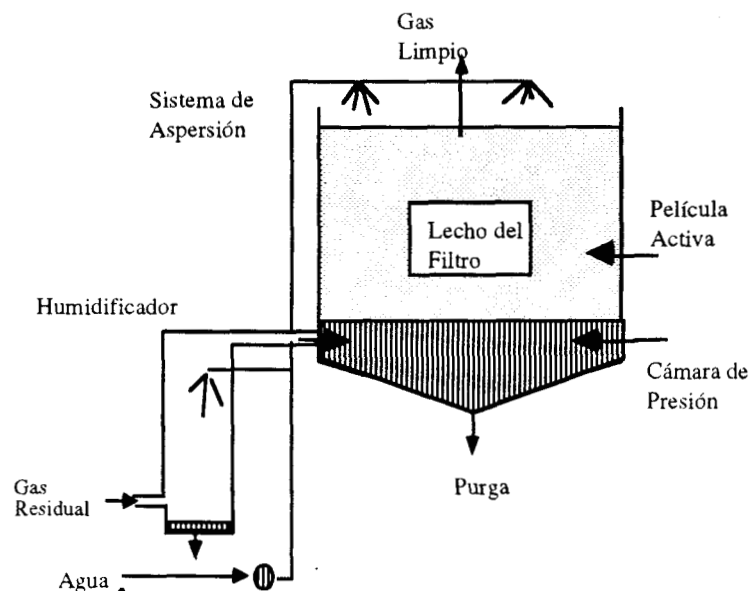


Figura 1.5. Diagrama de un Biofiltro (van Groenestijn y Hesselink, 1993)

En estos sistemas también se hace necesario ajustar las condiciones físicas y químicas tales como la temperatura, pH, la relación carbono /nitrógeno, etc., para obtener mayor eficiencia de remoción de contaminantes. Una descripción más detallada de un biolavador se aprecia en las tabla 1.6 y figura 1.6.. Estos sistemas a

diferencia de los biofiltros generan lodos que son recirculado como inóculo al sistema.

2.2.3.1.c Biolavador de Lecho Escurrido

En un BLE la fase líquida es continuamente recirculada sobre el empaque del material acarreador, en donde la película está inmobilizada. Van Groenestijn y Hesselink (1993) describen el funcionamiento del sistema de la siguiente manera. Los contaminantes de la corriente gaseosa son absorbidos en la fase líquida y transferidos a la biopelícula. Simultáneamente los ácidos producidos son removidos del lecho del filtro, mientras que el pH del líquido es controlado por la adición de una sustancia alcalina. La concentración de los compuestos amortiguadores como fosfatos, carbonatos y amonio afectan el comportamiento del BLE por la dependencia que tiene la reacción biológica del pH. Ver Figura 1.7.

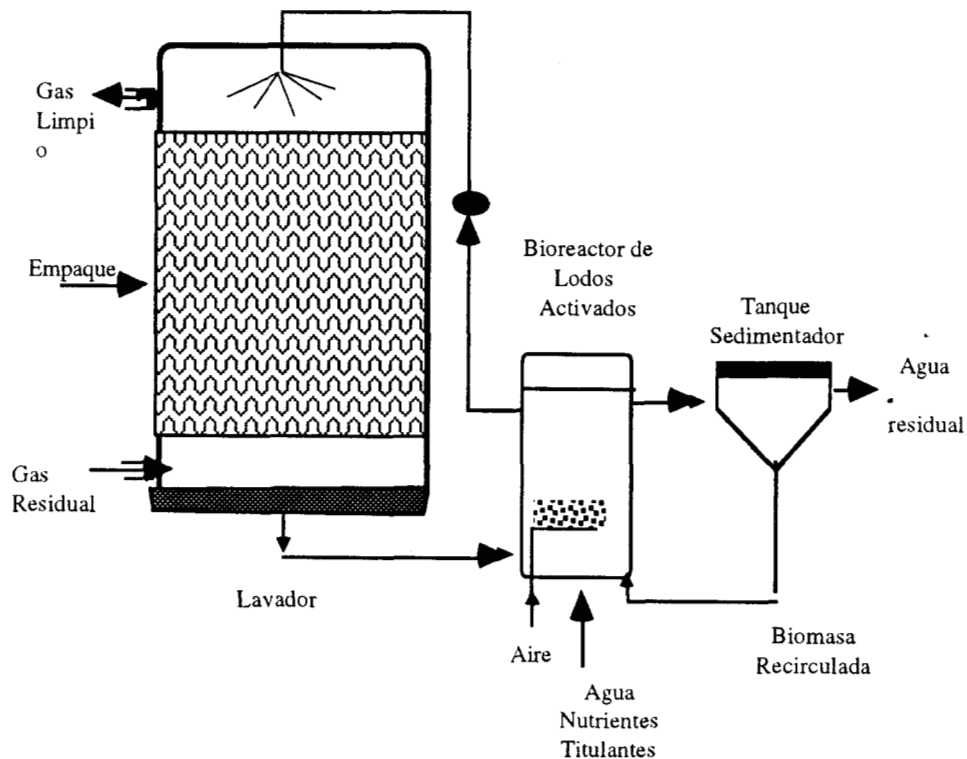


Figura 1.6 Diagrama de un Biolavador (van Groenestijn y Hesselink, 1993)

Si un sistema de filtración no tiene un soporte con la capacidad amortiguadora para los metabolitos ácidos generados, se requiere de un líquido en continua recirculación para neutralizar dichos metabolitos. Otras de las principales características de un BLE se observan en la tabla 1.6.

El patrón general de capacidad de eliminación en un BLE es función del sustrato, de tal manera que si el contaminante tiene poca solubilidad en el agua la eliminación está limitada por difusión y si no por reacción. De aquí la importancia de que los contaminantes sean solubles en el medio de cultivo para que así los microorganismos los tengan disponibles. En la figura 1.8 se observa el modelo biofísico propuesto por Ottengraf y Diks (1991).

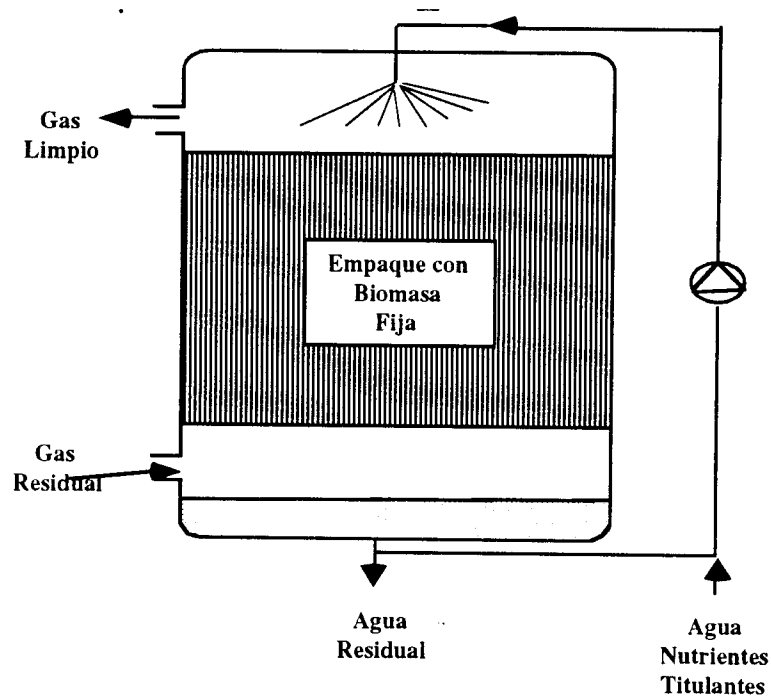


Figura 1.7. Diagrama de un Biolavador de Lecho Escurrido (BLE). (van Groenestijn y Hesselink, 1993)

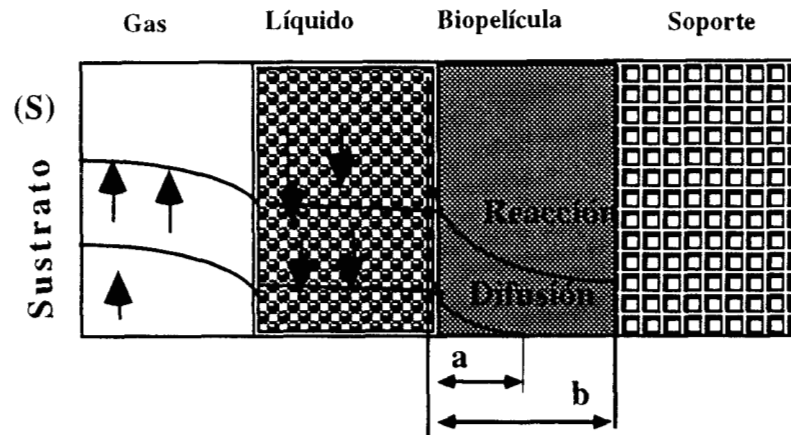


Figura 1.8 Diagrama Biofísico de la difusión del sustrato en la película biológica de un BLE. El patrón general de capacidad de eliminación en un BLE es función del sustrato, de tal manera que si el contaminante tiene poca solubilidad en el agua la eliminación está limitada por difusión (Zona a) y si no por reacción (Zona b). (Ottengraf y Diks, 1991)

1.2.3.1.c.1 Estudios Llevados a cabo con BLE's

Usualmente se piensa que los BLE sólo tienen una aplicación restringida a compuestos de buena solubilidad en el agua, ya que de lo contrario el sustrato difícilmente llegaría a la biopelícula que es donde se lleva a cabo la mayor parte de la degradación de los contaminantes. Sin embargo dichos sistemas han sido aplicados a compuestos de baja solubilidad como el diclorometano, (Ottengraf y Diks, 1991), el CS_2 (González en 1995, Morales *et al* en 1992, Revah *et al* en 1995, Trinidad en 1996,) y estireno (Deshusses 1997).

Ottengraf y Diks (1991) realizaron estudios teóricos de remoción de diclorometano en BLE. Sus resultados muestran un tiempo de arranque muy corto y una operación en estado estable a las concentraciones trabajadas (0- 1000 ppm). Además de que a estas condiciones se observó que la transferencia de masa gas-líquido es despreciable.

Webster y Deshusses (1997) en un BLE llevan a cabo estudios el consumo de estireno. La eficiencia de remoción en diferentes condiciones de trabajo estudiadas, fluctuó entre 70 y 95% con capacidades de eliminación de 20-40 $g/m^3/hr$.

Biofiltro	
<p>Características Masa inmovilizada Fase líquida inmóvil Un reactor Área de aplicación Concentración de Compuestos < 1g/m³ Coeficiente de Henry < 10</p>	<p>Ventajas Área gas/líquido alta Fácil arranque Bajo costo de operación</p> <p>Desventajas Poco control de condiciones de reacción Lento proceso de adaptación al fluctuar la concentración de gas Área grande requerida</p>
Biolavador	
<p>Características Mayoría de la biomasa suspendida Fase líquida móvil Dos reactores</p> <p>Área de aplicación concentración de Compuestos < 5 g/m³ Coeficiente de Henry < .01</p>	<p>Ventajas Mejor Control de reacción Posible evitar acumulación de productos Equipo Compacto Bajas caídas de presión</p> <p>Desventajas Baja área superficial para transferencia de masa Lavado de microorganismos retarda su crecimiento Generación de lodos Sistema de arranque complejo Requerimientos extra de aire para concentraciones mayores de contaminante Alto costo de mantenimiento</p>
Biolavador de Lecho Escurrido	
<p>Características Biomasa inmóvil Fase líquida móvil Dos reactores Área de aplicación concentración de Compuestos <0.5 g/m³ Coeficiente de Henry <1</p>	<p>Ventajas Comparables a Biolavador Mejor retención de microorganismos Un reactor</p> <p>Desventajas Área superficial baja para transferencia de masa Generación de Lodos Complicado sistema de Arranque Costos de operación más altos</p>

Tabla 1.6. Descripción general de sistemas de filtración biológica.

Cox y Deshusses (1997) llevaron a cabo estudios sobre el consumo de tolueno en un BLE observando el efecto de la adición de protozoarios al consorcio como una medida de control de poblaciones para evitar el taponamiento del soporte y evitar caídas de presión. Aunado a lo anterior observaron una mayor mineralización de la fuente de carbono.

Morton y Caballero (1997) llevaron a cabo estudios de oxidación biológica de H_2S con un 99% de remoción, trabajando concentraciones de entrada de 120 ppm , teniendo una capacidad de eliminación de 45 $gH_2S/m^3 .h$.

1.2.4. Microbiología de la Oxidación de Compuestos Azufrados

1.2.4.1 Ciclo Biológico del Azufre

El azufre no solo es importante para los seres vivos, sino para la química y la tecnología. A excepción de los animales y humanos, la mayoría de las plantas, hongos y bacterias son capaces de llevar a cabo una reducción de sulfato a sulfuro la cual es necesaria para llevar a cabo la biosíntesis de los elementos de la célula que contienen azufre. El metabolismo productor de energía está restringido a algunos tipos de bacterias que son las sulfooxidantes y sulfatoreductoras (Fischer, 1988). Baas-Becking en 1925 llamó *sulfuretum* a la comunidad ecológica que incluye a las bacterias sulfato reductoras y sulfooxidantes involucradas en el ciclo del azufre.

a) Sulfato reductoras

Estas bacterias oxidan compuestos orgánicos y transfieren los electrones liberados al sulfato que es el aceptor final. En este procedimiento también se reduce el sulfato por algunos pasos enzimáticos hasta ácido sulfhídrico, que es excretado por la célula (Fischer, 1988).

b) Sulfooxidantes

Estos microorganismos oxidan compuestos reducidos del azufre hasta sulfato. Los electrones obtenidos son acarreados al oxígeno o al nitrato o pasan a la cadena transportadora de electrones de la fotosíntesis. De acuerdo con Truper (1984) existen cinco diferentes tipos de organismos clasificados dependiendo de la manera que utilizan el azufre inorgánico. (Truper 1984).

1) Sulfato reductoras anaeróbica

Estas bacterias utilizan al sulfato, tiosulfato o sulfito como aceptor final de electrones, los compuestos orgánicos o H_2 como donadores de electrones y producen H_2S . La fuente de carbono es CO_2 o diferentes compuestos orgánicos. Ejemplos de estas son: *Desulfovibrio*, *Desulfotomaculum*, *Desulfobulbus*, *Desulfococcus* o *Desulfosarcina*.

2) Sulforeductoras anaeróbicas

El azufre elemental sirve como el aceptor de electrones y es reducido a H_2S . Los donadores de electrones y la fuente de carbono son las mismas del ejemplo anterior. Ejemplos son: cepas de *Desulfovibrio* y *Campylobacter*, *Beggiatoa* y *Desulfuromonas*, y bacterias metanogénicas y acidofílicas.

3) Sulfooxidantes anaeróbicas fototróficas .

Estos organismos necesitan compuestos reducidos de azufre como (S^0 , S^{2-} y $S_2O_3^{2-}$) que son los donadores de electrones para su fotosíntesis anaerobia y la fijación del CO_2 . Generalmente los compuestos de azufre son oxidados hasta sulfato y utilizan CO_2 y compuestos orgánicos como fuente de carbono. Ejemplos de estas son: cianobacterias y algunas bacterias fototróficas anóxicas.

4) Sulfooxidantes quimiótrofas aeróbicas

Estas bacterias oxidan compuestos reducidos de azufre hasta sulfato bajo condiciones aeróbicas y transfieren los electrones liberados al oxígeno como último aceptor. Las fuentes de carbono son CO_2 y compuestos orgánicos. Ejemplos de estas son: *Thiobacillus*, *Sulfolobus*, *Thermothrix*, *Paracoccus*, *Pseudomonas*, *Beggiatoa*, *Thiotrix*, *Thiospira*. Muchos heterótrofos pertenecen a este grupo metabólico.

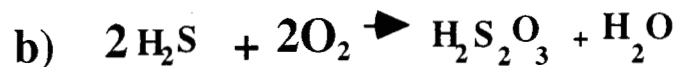
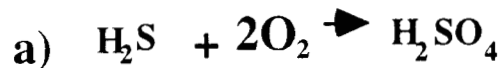
5) Sulfooxidantes quimiótrofas anaeróbicas

Dicho tipo de microorganismos oxida los compuestos azufrados reducidos hasta sulfato en ausencia de oxígeno. El CO_2 es la única fuente de carbono y el nitrato es el aceptor final de electrones y es reducido a nitrógeno. *Thiobacillus denitrificans* y *Thiomicrospira denitrificans* son ejemplo de este grupo.

1.2.4.2 Microbiología y Fisiología Sulfooxidante del tiobacilo.

Los tiobacilos son microorganismos pequeños, redondos, Gram negativos, y quimiótrofos no formadores de esporas. La mayoría de las especies son móviles con un flagelo polar. Están distribuidas ampliamente en el suelo, agua corriente, ecosistemas marinos y sedimento. La oxidación de los compuestos azufrados reducidos a sulfato por tiobacilos está ligada con un proceso de conservación de energía por transferir los electrones liberados a través de un enlace de la membrana

por una cadena transportadora de electrones hasta el aceptor final que es el oxígeno o en condiciones anaeróbicas el nitrato. Esto permite la formación del ATP, mientras el NAD(P)H es sintetizado para un flujo inverso de electrones consumidores de energía (Kelly, 1982). Tanto el ATP y el NAD(P)H son necesarios para el ciclo de Calvin. A continuación se muestran las principales ecuaciones de oxidación de compuestos azufrados como H₂S o tiosulfato.



En las ecuaciones anteriores se observa la oxidación de H₂S a sulfato y tiosulfato que es uno de los intermediarios de la oxidación de H₂S. La ecuación a representa la oxidación llevada a cabo por extractos libres de células de *T. thioparus* (Peck, 1962). La ecuación b representa el paso a tiosulfato que es uno de los intermediarios de la oxidación de H₂S (Peck 1962).

Algunas especies son quimioautótrofos obligados, en tanto que otras pueden crecer más o menos fácilmente con sustratos orgánicos. Las tres especies principales de quimioautótrofos obligados son *Thiobacillus thiooxidans* y *T. thioparus* se distingue por su extrema tolerancia a la acidez. Tanto la oxidación de azufre como la de tiosulfato a sulfato van acompañadas de una considerable formación de iones hidrógeno. Con cualquiera de estos sustratos *T. thiooxidans* sigue creciendo hasta que el pH desciende a aproximadamente 1.0.

Para algunos de estos microorganismos hay pruebas directas de que los electrones suministrado por el sustrato inorgánico entran en la cadena de transporte a nivel del citocromo c. Como ya se ha dicho existe un sitio para la fosforilación oxidativa entre el citocromo c y el oxígeno, en consecuencia estas oxidaciones pueden suministrar ATP directamente.

Los politionatos tienen un papel principal como intermediarios libres de la oxidación de azufre inorgánico en el tiobacilo. Su producción y su metabolismo debe usar los mismos mecanismos irreversibles, y su degradación parece requerir un corte hidrolítico para moléculas más simples como tiosulfato y sulfito. En el ambiente natural es posible que la acumulación extracelular de politionatos a partir de sustratos como sulfito o tiosulfato, pueda ser de ventaja para *Thiobacillus*. Esto por hacer al azufre menos disponible para competir con heterótrofos o para autooxidación química o bien descomposición. Esto se observa en la figura 1.9.

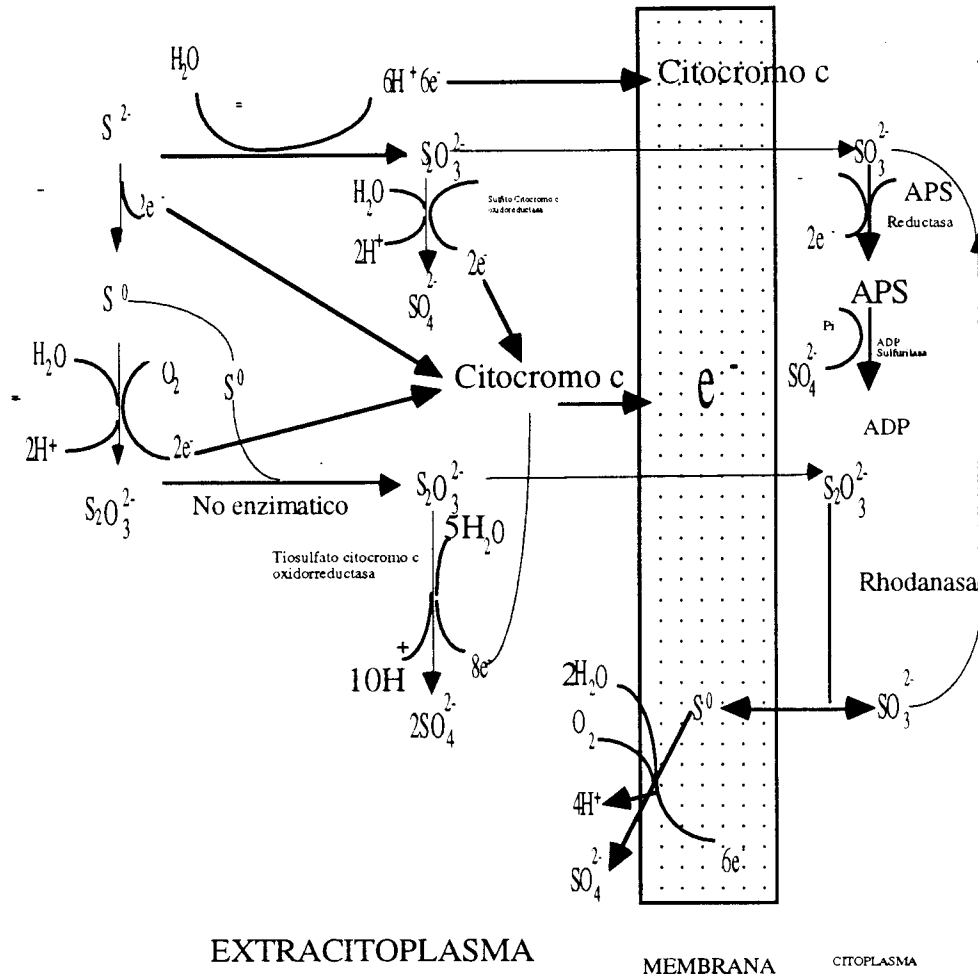


Figura 1.9 Posible arreglo de enzimas presentes en la oxidación de compuestos azufrados reducidos. El esquema es una composición de las diferentes reacciones utilizadas por diferentes especies de tiobacilos. (Hooper y Despirito, 1989)

1.3 Antecedentes

1.3.1 Oxidación de CS₂ y H₂S

Sublette (1987) realizó estudios sobre la remoción biológica de H₂S empleando un cultivo bacteriano de *Thiobacillus denitrificans* en reactores batch, en condiciones aeróbicas y anaeróbicas, reportando rendimiento de biomasa en condiciones aeróbicas menor que en condiciones anaeróbicas. Determinan también que estos microorganismos son sensibles a CH₃SH pero toleran CS₂, COS y CH₃SCH₃. Demostraron y también que otros tiobacilos también crecen con H₂S como fuente de energía, pero ninguno ofrece ventajas sobre *T. denitrificans*. (Cadenhead y Sublette, 1990).

Smith y Kelly (1988) probaron nuevas especies de tiobacilos para su crecimiento sobre CS₂ obteniendo resultados únicamente positivos con *T. thioparus* cepa TK-m. la cual es capaz de crecer también sobre tetracionato y sulfuro de dimetilo. La estequiometría de oxidación se observa e la figura 1.10.

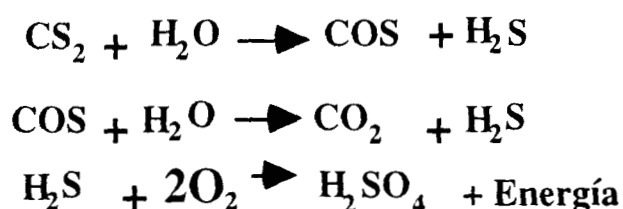


Figura 1.10. Ecuaciones principales de oxidación de CS₂. (Smith y Kelly,1988)

Estudios hechos por Kanagawa y Mikami (1989) mostraron como la cepa TK-m de *T. thioparus* remueve metanoetil, sulfuro de dimetilo y sulfuro de hidrógeno.

Plas *et al* (1993) aislaron un un tiobacilo no definido completamente, ya que la composición de la pared celular corresponde a *T. thiooxidans* pero los parámetros fisiológicos corresponden a *T. thioparus*, sin embargo es capaz de usar CS₂ como única fuente de energía. Las muestras de cultivo para el enriquecimiento se

obtuvieron de un BLE construido para el tratamiento biológico de gases conteniendo CS_2 y H_2S .

En la parte cinética se observó que a concentraciones mayores de 150 mg CS_2 /l la actividad microbiana se detiene.

Jordan *et al* (1995) reportaron resultados de experimentos hechos con bacterias aisladas de suelos y hojas de árbol de roble. Dichas cepas son heterótrofos facultativos. Por otro lado los parámetros cinéticos son comparables con literatura y sugieren una trayectoria metabólica de degradación de CS_2 semejante a la reportada para *T. thioparus* y TKm.

Jordan *et al* (1997) Identificó las cepas KL1 y KS2 por SDS-PAGE, identificando en dichas cepas enzimas claves en la oxidación de CS_2 .

1.3.2 Estudios de oxidación de CS_2 en Biofiltros y BLE

Berzaczy *et al* (1988) reportaron el comportamiento de dos BLE a nivel piloto construidos para el tratamiento de efluentes gaseosos contaminados con H_2S y CS_2 , desecho de una planta de fabricación de rayón. Los BLE operaron por más de un año. Sólo se obtuvieron remociones de alrededor de 30% para CS_2 debido a su baja solubilidad en el agua. En estos BLE, las tasa de degradación fue de 70 g(H_2S o CS_2)/ m^3h .

Sotoudeh y Windsperger (1994) hicieron estudios en BLE con concentraciones bajas de gas a la entrada. Observaron que la degradación de CS_2 estaba limitada por la transferencia de masa. Observaron además que una forma de mejorar la capacidad de eliminación del sistema es optimizar la mecánica de fluidos del sistema para mejorar la transferencia de masa.

Yang y Alibeckoff(1995) desarrollaron un sistema de biofiltración para tratar vapores de CS_2 y H_2S . El empaque es de naturaleza orgánica. Observaron que el sistema requiere de un período mayor de tiempo para degradar el CS_2 comparado con el utilizado para la remoción de H_2S . El proceso se escaló a nivel industrial donde se tenía un biolavador seguido de un biofiltro donde se alcanzaron remociones mayores a 99%, el pH del trabajo de 1-2 hace dudar de la operación del sistema a largo plazo, debido a la naturaleza del empaque y del material (concreto) con que fueron construidos los módulos del sistema.

Fucich *et al* (1997) llevaron a cabo estudios sobre la oxidación biológica de H_2S y CS_2 en un biofiltro. Obteniendo altos porcentajes de eliminación al alimentarlos por separado pero al trabajarlos en mezcla las remociones son de 98 y 85% respectivamente.

González (1995) realizó estudios sobre la remoción biológica de CS_2 y H_2S en un BLE de $7m^3$, usando soporte de PVC. Dicho reactor contó con alimentación continua de gas y con recirculación del líquido se determinaron condiciones idóneas para la operación de este sistema, las remociones de H_2S y CS_2 fueron de 351 y 195 g/m^3_{rh} . respectivamente.

Trinidad (1996) trabajó en un BLE obteniendo una estabilidad del sistema a largo plazo, alcanzando tasas de remoción de $300 gCS_2/m^3 \cdot h$ con una remoción de 93%. Observó la inhibición de remoción de disulfuro de carbono por acumulación de sulfito en el medio y la influencia de los iones férricos en la producción de azufre elemental. Observó la posible operación del sistema por pulsos del líquido debido a su capacidad de regeneración de película biológica.

1.4 Justificación

El BLE en el que se trabajó este proyecto ha estado en operación por 5 años aproximadamente. Dicho sistema ha sido caracterizado por González (1993) y Trinidad (1997). Aunque se tienen las condiciones idóneas de operación para tener remociones y capacidades de eliminación altas y, además se conocen algunos aspectos del metabolismo de CS₂ llevado a acabo por el consorcio del BLE, el sistema es todavía perfectible.

Por lo anterior se planea estudiar las poblaciones en el BLE, así como el efecto de algunas variables de proceso como operación del sistema por pulsos, además del uso de antiespumantes, fuentes alternativas de azufre y medios de cultivo alternativos. La finalidad de dichos estudios es optimizar el sistema en cuanto a funcionamiento y mantenimiento sin alterar la eficiencia del mismo.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar el efecto de algunas variables de proceso como diferentes medios de cultivo fuentes ,alternas de azufre y operación por pulsos sobre la capacidad de eliminación del sistema para entender y mejorar el proceso de oxidación de CS₂ en el BLE.

Objetivos Particulares

Evaluar el efecto de utilizar medios de cultivos alternativos al usado convencionalmente sobre la capacidad de eliminación del sistema.

Evaluar la capacidad de eliminación y el % de remoción axial del BLE para comprender la dinámica de poblaciones presentes en la biopelícula.

Evaluar el efecto de utilizar antiespumante sobre la producción de azufre elemental, así como su efecto sobre la disponibilidad del oxígeno para que se lleve a cabo la oxidación biológica del CS₂.

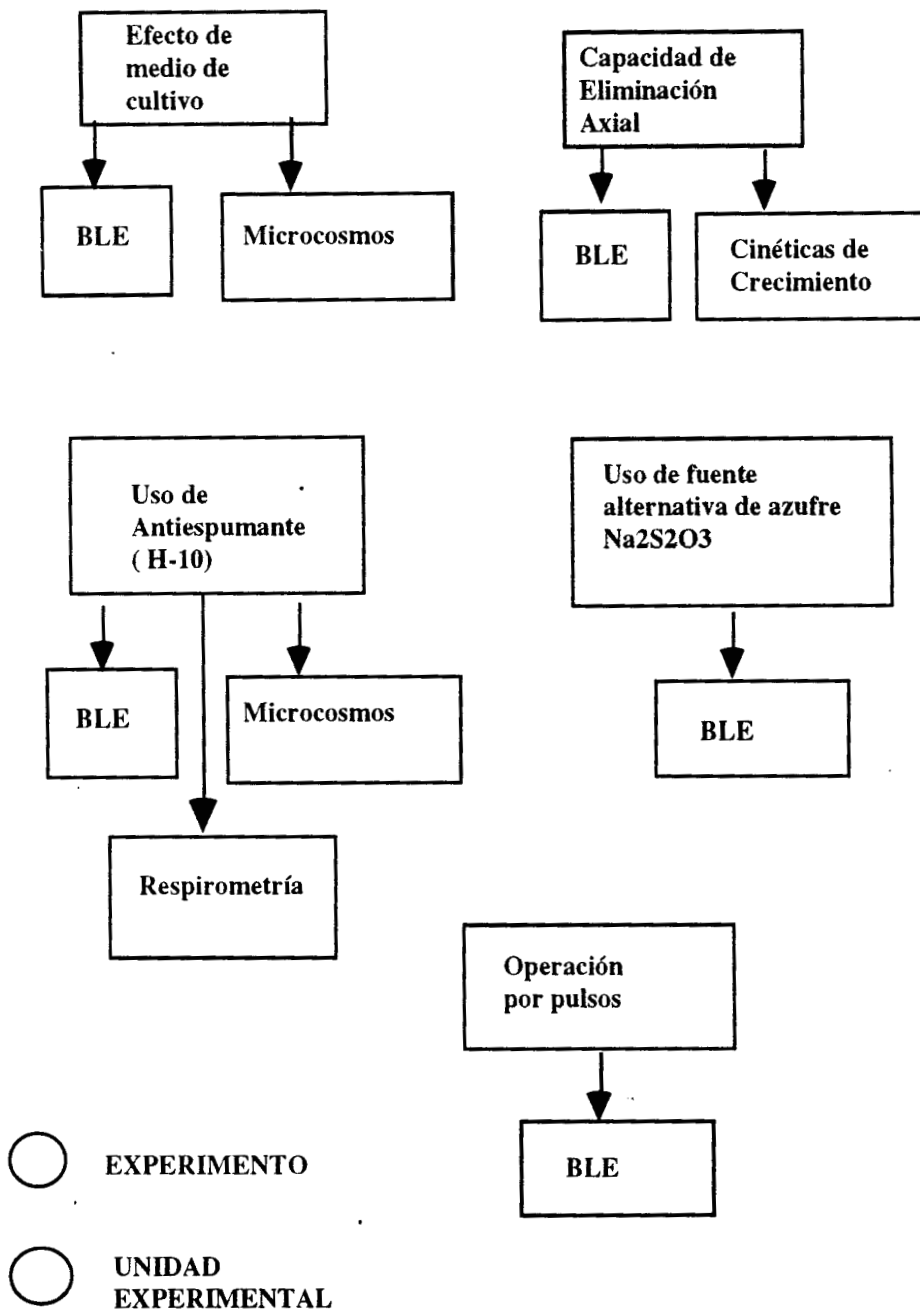
Analizar la operación del sistema por períodos de interrupción de humedecimiento de la película (pulsos) y su efecto sobre la actividad sulfooxidante llevada a cabo en la película del BLE.

225561

Material y Métodos

3. Descripción de experimentos y metodologías usadas

Se llevaron a cabo 4 diferentes experimentos en diferentes unidades experimentales y con diferentes metodologías, a continuación se describen de manera general los experimentos.



3.1 Microorganismos

El BLE fue inoculado en 1992 con biolicores provenientes de un reactor industrial (Biocyd, Cydsa S.A. de C.V.). Los estudios realizados por Estrada y Vázquez (1994) mostraron que los principales microorganismos presentes son bacterias del género *Thiobacillus*, dentro de las que se presume se encuentran los tipos *denitrificans*, *ferrooxidans*, *neapolitanus*, *thiooxidans* y *thioparus*. En estudios hechos por Estrada *et al* en 1997 se mostró que existen hongos que pueden tomar parte o auxiliar la oxidación biológica del CS₂. De este BLE se tomaron los inóculos para hacer experimentos en microcosmos. En la figura 3.1 se observan algunos bacilos presentes en el consorcio.

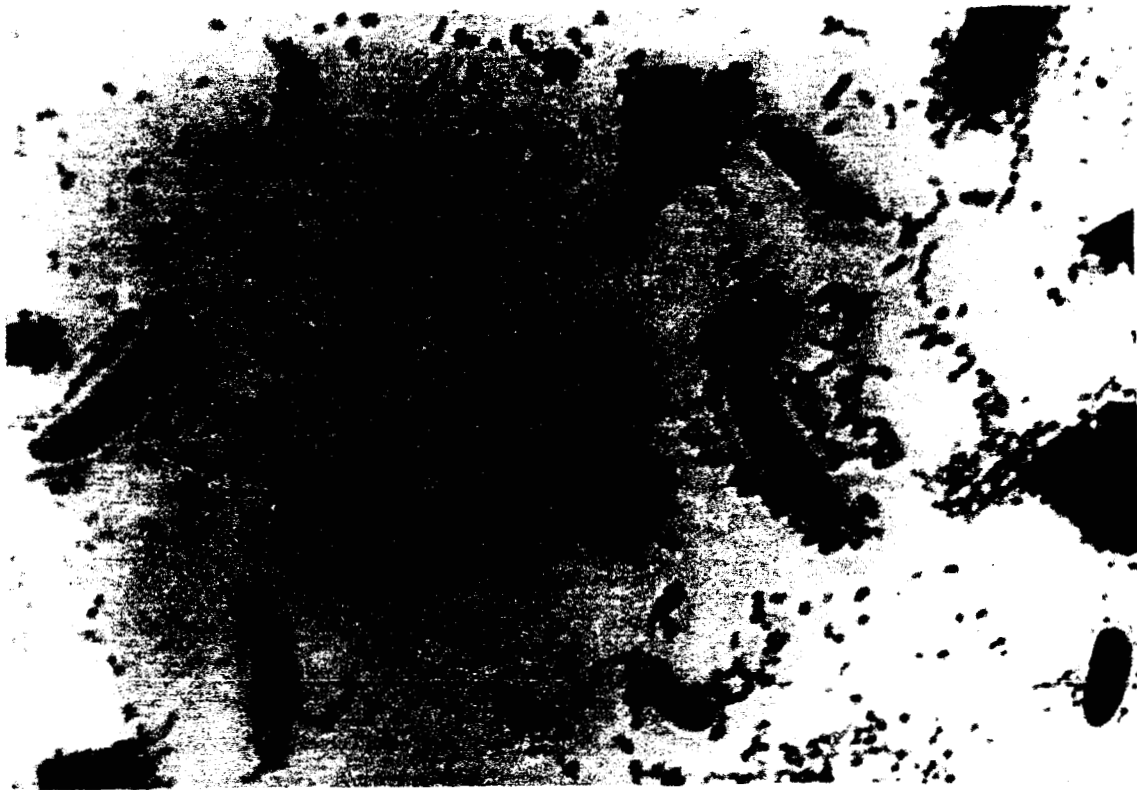


Figura 3.1 Microorganismos presentes en el consorcio del BLE. Muestra tomada del Medio recirculado.

3.1.1 Condiciones de Crecimiento en el BLE y Medios de Cultivo

El crecimiento de los microorganismos sobre el empaque se llevó a cabo empleando flujos bajos tanto de líquido como de gas, con pH de 7 y a temperatura ambiente.

Para el crecimiento de los tiobacilos, presente en la biopelícula que se encuentra en el biolavador se utilizaron 3 medios de cultivo alternativos diferentes al que se utiliza convencionalmente, propuesto por Sublette (1987). Los 4 medios de cultivo se utilizaron en microcosmos (Ver Sección 3.2.2.) previamente a su uso en el BLE. La composición de los medios de cultivo se muestra en la tabla 3.1.

Compuesto	Cantidades por litro			
	M1*	M2	M3	M4(Medio F)
Na ₂ HPO ₃	1.2 g	M1+ 0.5 g EL	M1+ 1.0 g EL	
KH ₂ PO ₄	1.8 g			2.19
KH ₄ Cl	0.5 g			
CaCl ₂	0.03 g			
FeCl ₃	0.02 g			
NaHCO ₃	1.0 g			
Extracto de levadura (EL)				
Medio F			1 g	
Solución de Metales Pesados	15 ml			

Tabla 3.1. Medios de cultivo usados en los diferentes experimentos
* Medio de cultivo propuesto por Sublette (1987)

En la tabla 3.2 aparece la composición de la solución de metales pesados y de elementos traza.

Solución de Metales Pesados		Composición de Solución de Elementos Trazo	
Compuesto	cantidad	Compuesto	Cantidad (g/L)
EDTA ZnSO ₄ *7H ₂ O Solución de Elementos Trazo	1.5 g/L 0.1 g/L 6.0 ml/L	AlCl ₃ *6H ₂ O	0.51
		KI	0.14
		KBr	0.14
		LiCl	0.14
		H ₃ BO ₃	3.06
		ZnCl ₂	0.28
		CuCl ₂ *2H ₂ O	0.33
		NiCl ₂ *6H ₂ O	0.51
		CoCl ₂ *6H ₂ O	0.51
		SnCl ₂ *2H ₂ O	0.14
BaCl ₂ *2H ₂ O	0.16		

Tabla 3.2 Composición de solución de metales pesados y Solución de elementos traza. (Sublette, 1987)

En la tabla 3.3 aparece la composición del medio F, cuyo nombre comercial es Fertilizante Triple 17-17-17+ EM.de la Compañía Nutrimientos Minerales de Hidalgo S.A. de C.V.

Compuesto	Concentración (% peso)	Compuesto	Concentración (% peso)
N	17	Fe	0.35
P ₂ O ₅	17	Zn	0.20
K ₂ O	17	Mn	0.45
S	0.06	Cu	0.38
Ca	2.9	B	0.06
Mg	0.14	Mo	31 ppm

Tabla 3.3 Composición de Medio F.

3.1.1.a Operación del BLE con Na₂S₂O₃ como fuente de azufre

Para este experimento se trabajó el BLE en las mismas condiciones que los experimentos anteriores pero con Na₂S₂O₃ en una concentración de 10 g/l. En este experimento se estudió el efecto de una fuente alterna de azufre sobre la actividad sulfooxidante del consorcio del BLE. Se evaluaron por espectrofotometría crecimiento en biomasa y producción de sulfatos.

3.2. Unidades Experimentales

3.2.1 Sistema Piloto

El sistema piloto está instalado en la UAM-I en la planta piloto 2. Consta de una columna de 29.7 cm de diámetro interno y 2.4 m de altura, fabricada de acrílico y empacada con 0.07 m³ de PLASDEK 12060 (empaque estructurado 68 pie²/pie³). En este soporte se encuentra la película de microorganismos como se ve en la figura 3.2. El sistema cuenta con cuatro puntos de toma de muestra a lo largo de ella: entrada, salida y dos puntos intermedios como se ve en la figura 3.3. En el fondo del empaque se localiza la entrada de corriente gaseosa, la cual está formada por aire de la línea y el contaminante CS₂ inyectado en un punto conveniente para la operación. Esta corriente al entrar a la columna pasa por un dispositivo de acrílico que ayuda a su mejor distribución en la columna. En ésta zona se encontrará también la salida de solución bacteriana, la cual llega a un recipiente receptor de 40 L, de donde, por medio de una bomba eléctrica (Marathon Electric, TE-5.5K-MD) es recirculada a la parte superior de la torre, donde se encuentra la entrada de la misma, la solución pasa por un medidor de flujo King (5 GPM) y más adelante por un aspersor para su mejor distribución en el empaque. En el domo se encuentran también una salida de corriente gaseosa a la atmósfera y una toma de muestra.

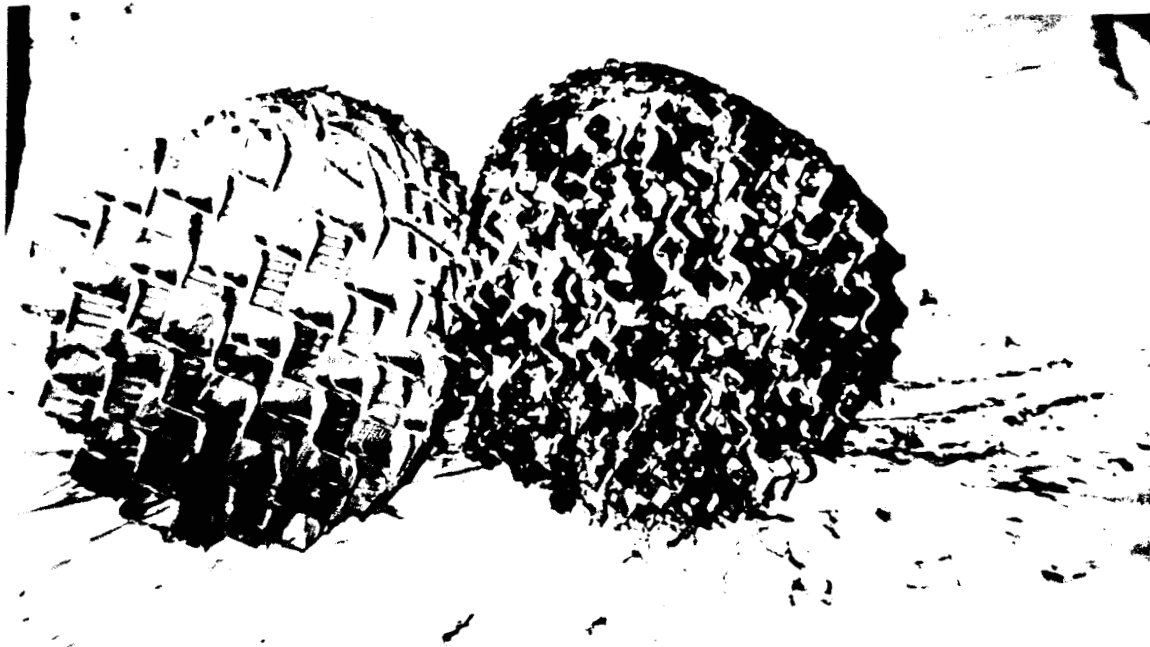


Figura 3.2. Soporte de un módulo del BLE hecho de PLASDEK 12060. El reactor cuenta con cuatro de estas estructuras en las que varía la biopelícula a lo largo del reactor.

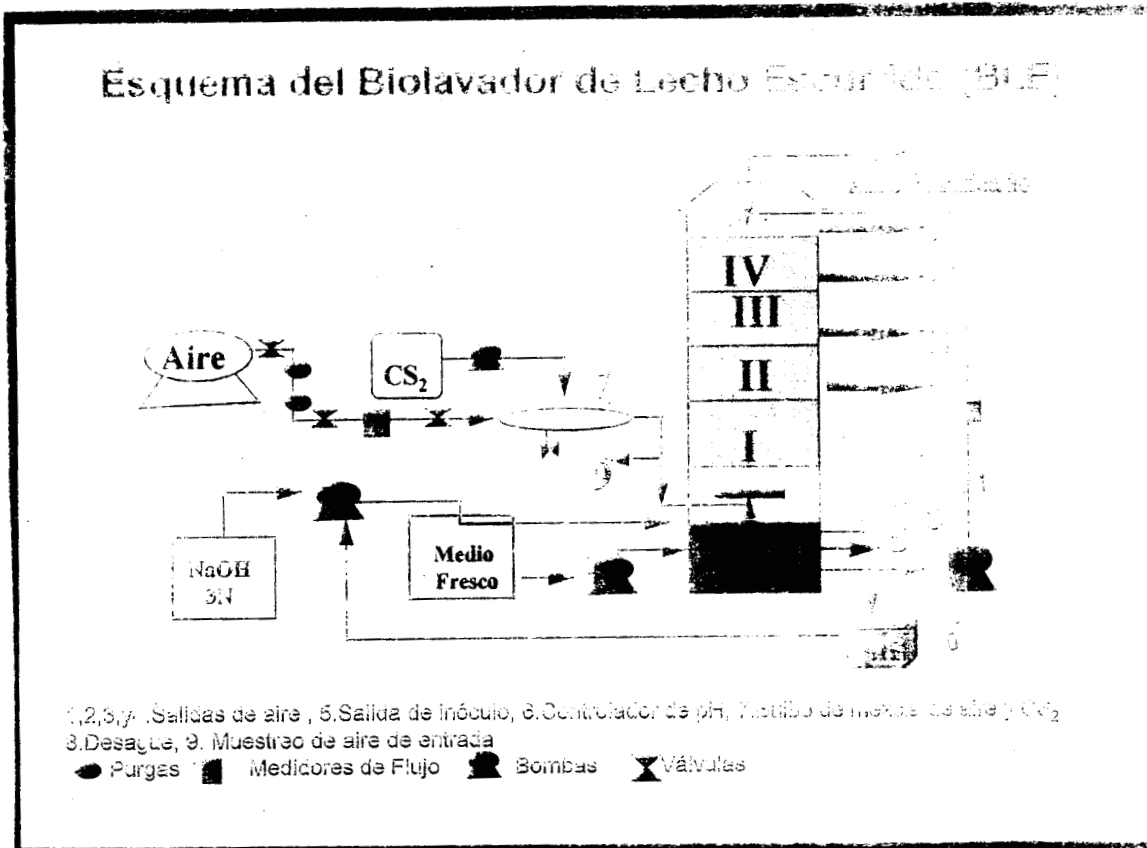


Figura 3.3. Biolavador de Lecho Escurrido Piloto (BLE) instalado en la UAM-I. Los puntos I, II, III y IV corresponden a los módulos y las flechas a la derecha son las tomas de muestra.

El aire a utilizarse proviene de un compresor y es controlado por una válvula de aguja y medido en un rotámetro (King 20 SFCM, USA) .La parte de la línea instalada para éste sistema es tubo de PVC de 1/2 pulgada de diámetro interno, la cual cuenta con un filtro que ayuda a eliminar cualquier traza de aceite o agua que pudiera arrastrar el aire, así como un regulador de presión para mantener constante el flujo (Ver figura 3.3).

El CS₂ líquido se mantiene en un frasco de vidrio de 1 litro cerrado herméticamente, ya que es altamente tóxico, de éste frasco es bombeado con una bomba peristáltica Masterflex (7523-30) al punto de inyección en la línea de gas, el cual se encuentra próximo a la entrada de la torre, para su manejo se emplea una manguera de Tygon de 1 mm de diámetro interno. En la figura 3.4 se presentan fotografías del BLE con un acercamiento para observar la película adherida al soporte.

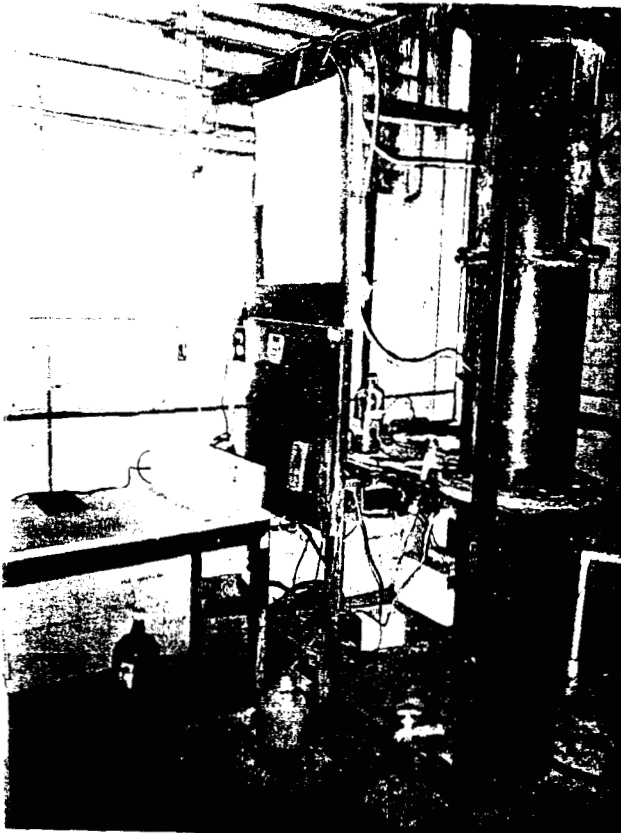


Figura 3.4 Fotografía del BLE instalado en la UAM-I en el que se llevó a cabo la experimentación. a) Sistema Completo b) Acercamiento a los módulos donde se observa la biopelícula sobre el soporte.

El sistema cuenta con instrumentos de control de pH. Para el caso del pH que tiende siempre a ácido, se controla con inyección automática de NaOH 3N, por medio de una bomba peristáltica Masterflex 07543-30, manteniéndose en un rango de 6.95 - 7.20. Para controlar el pH del medio recirculado se utilizó un sistema de control HANNA H18710E.

3.2.1.1a Condiciones de Operación para trabajar con Diferentes Medios de Cultivo en el BLE

A) Para trabajar con diferentes medios de cultivo (M1, M2, M3 y M4) en el BLE se operó el sistema en similar manera variando sólo el medio de cultivo presente en el colector. En la tabla 3.4 se observan las condiciones de operación. Al principio se aumentó el flujo de alimentación al doble (de 10 a 20 ml/min) mientras se hace un recambio total del líquido en el recolector. Después se regresó al flujo normal de alimentación de 10 ml/min. Se monitoreó la concentración de CS₂ en gas de entrada y salida evaluándose la capacidad de eliminación y el por ciento de remoción. En líquido se monitoreó la concentración de sulfato en el medio. Se evaluó además la capacidad de eliminación del sistema así como el porcentaje de remoción.

Ecuación para calcular Capacidad de Eliminación ó CE

$$CE = \frac{(C_{entrada} - C_{salida})F}{V} \quad \text{donde:}$$

V

C= Concentración ppm

F= Flujo

V= Volúmen del reactor

$$CE = \frac{(\text{ppm CS}_2 \text{ Ent} - \text{ppm CS}_2 \text{ sal})(\text{ml} / \text{m}^3 \text{ aire})(Q \text{ en } \text{m}^3/\text{min}) * (0.77 \text{ atm}) * (76 \text{ g/mol}) * (60 \text{ min/hr})}{(303 \text{ }^\circ\text{K}) * (0.082 \text{ L atm/mol }^\circ\text{K}) * (1000 \text{ ml} / 1\text{L}) * (0.07 \text{ m}^3 \text{ Reactor})}$$

Donde Q=0.15, 0.18 y 0.200 m³/min

$$\text{Porcentaje de eliminación} = \frac{(\text{ppm CS}_2 \text{ Ent} - \text{ppm CS}_2 \text{ sal})}{\text{ppm CS}_2 \text{ Ent}} * 100$$

B) La operación del biolavador con antiespumante se llevó a cabo bajo las mismas condiciones del punto A mencionado anteriormente. Se cuantificó en el líquido recirculado al azufre elemental por volumetría. Ver tabla 3.4

C) El trabajar la operación del BLE por pulsos se llevó a cabo bajo las mismas condiciones que los experimentos anteriores, (Tabla 3.4) variando sólo el tiempo de humedecido de la película. El humedecido fue llevado a cabo por tiempos de apagado y encendido de la bomba de recirculación del medio líquido. En este sistema se cuantificó como en los otros experimentos la concentración de sulfatos, la capacidad de eliminación el porcentaje de remoción. La evaluación se llevó a cabo midiendo la CE, sulfatos y pH durante los períodos de operación. La mediciones fueron llevadas a cabo al final de cada encendido y apagado. Ver tabla 3.4 y 3.5

	A	B	C
Flujo del aire	170 -200 l/min	170 -200 l/min	170 -200 l/min
Flujo del líquido	10 l/min	10 l/min	10 l/min
Concentración de entrada	500 ppm CS ₂	500 ppm CS ₂	500 ppm CS ₂
Temperatura	25 °C	25 °C	25 °C
pH	6.5-7	6.5-7	6.5-7
Medio de Cultivo	M1 ,M2 y M4	M1 + H-10 (100 ppm)	M1

Tabla 3.4 Condiciones de trabajo para los diferentes experimentos en el BLE

Pulso	Encendido (minutos)	Apagado (minutos)
1	5	15
2	10	10
3	15	5
4	30	30
5	40	20
6	20	40
7	60	60
8	60	120

Tabla 3.5 Condiciones de operación del BLE por de pulsos

3.2.2. Microcosmos

Para evaluar el efecto del medio de cultivo sobre la acción sulfoxidante del consorcio se utilizó la técnica de microcosmos, que se describe a continuación.

El microcosmos es la muestra de un ecosistema alterada mínimamente , llevada al laboratorio para ser estudiada, que se comporta de similar manera al ecosistema original. Las variables de un microcosmos pueden ser controladas de una manera más efectiva que en el ecosistema de donde se tomó la muestra. (Krimsy *et al.* 1995).

Metodología

En botellas serológicas de 110 ml con tapones de teflón, previos a sellarse se inoculó al 10% del biolico recirculado del BLE de un volúmen de trabajo de 25 ml. Se puso el sistema en agitación a 180 rpm y a una temperatura de 30°C. Se midió la concentración de CS₂ en gas desde el tiempo inicial hasta que se consumió evaluándose su velocidad.

Nota ppm CS₂ /min= ml CS₂/ m³ aire

$$\text{g CS}_2 / \text{m}^3 \text{ reactor} \cdot \text{h} = \frac{(\text{X ml CS}_2 / \text{m}^3 \text{ aire}) \cdot (0.2 \text{ m}^3 \text{ aire} / \text{min}) \cdot (0.77 \text{ atm}) \cdot (76 \text{ g CS}_2 / \text{mol}) \cdot (60 \text{ min} / \text{hr})}{(303 \text{ }^\circ\text{K}) \cdot (0.082 \text{ L atm} / \text{mol }^\circ\text{K}) \cdot (1000 \text{ ml} / 1 \text{ L}) \cdot (0.0000125 \text{ m}^3 \text{ react})}$$

En gas también se midió la producción de CO₂ con un cromatógrafo de gases Gow Mac series 550 con Detector de Conductividad Térmica (TCD).. Además se cuantificó el pH final de la oxidación así como la producción de biomasa y sulfatos. Se evaluó la producción de gCO₂/ m³ reactor*h.

En la tabla 3.6 se observa las condiciones de trabajo para dichos experimentos en microcosmos.

Medio de Cultivo (M1,M2,M3 y M4)	22.5 ml
Inóculo	2.5 ml
Fuente de Energía	0.5 μl CS ₂
Temperatura	30 °C
pH	7
Agitación	180 rpm

Tabla 3.6 Condiciones de trabajo para microcosmos

3.2.3. Respirimetría

El consumo de oxígeno como medida indirecta de la oxidación de CS₂ se midió por un oxímetro YS1 modelo 50B (Yellow Spring Instrument Co.Inc,USA).

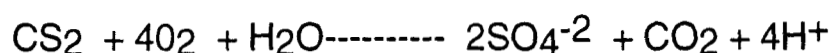
Determinación de consumo de O₂

Para evaluar el consumo de oxígeno se utilizaron botelas de DBO. En dichas botellas se colocaron 225 ml de medio de cultivo aireado durante el tiempo necesario

para saturar el medio de oxígeno (aproximadamente 30 minutos). Después se colocaron 25 ml de inóculo recirculado del BLE y 25 µl de CS₂ como fuente de energía. Se midió la concentración inicial del oxígeno y tomar el tiempo en cada medida hasta que se haya consumido casi en su totalidad.

Se calculó la tasa de consumo de oxígeno (mg O₂/min) por medio de la pendiente obtenida al tratar los datos que generalmente se ajustan al modelo de línea recta.

Se calculó el consumo de CS₂ (mg CS₂/gP*min) de acuerdo a la estequiometría de la reacción global de oxidación de CS₂, propuesta por Smith y Kely(1988) considerando la biomasa presente y la respiración endógena:



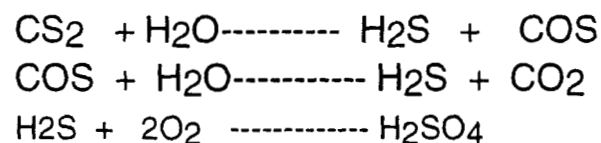
Endógena

Para llevar a cabo esta respiromería se airearon 225 ml de medio mineral 30 minutos para eliminar el bisulfuro presente en el medio. Y se hizo lo mismo que en el experimento anterior para la determinación de consumo de oxígeno. Pero sin adición de CS₂.

Se dejan la botellas a 30°C y en agitación y se cuantifica el O₂ a lo largo del tiempo.

Se ajustaron los datos de mg O₂ a través del tiempo a un modelo lineal y obtener la pendiente en mg O₂/ min *L. Se dividió por la cantidad de proteína obtenida al final de la operación y se multiplicó por el volúmen de reacción de 200 ml. Las unidades fueron mg O₂/gP*min

En la siguiente ecuación se aprecia la relación molar de la oxidación biológica de 4 moles de O₂ por 1 mol de CS₂.



$$\text{g CS}_2/\text{gP}^*\text{min} = \frac{(\text{mgO}_2/\text{gP}^*\text{min})(1\text{g})(\text{mol CS}_2)(\text{mol O}_2)(76\text{gCS}_2)(60\text{min})}{(1000\text{mg})(4\text{mol O}_2)(32\text{g O}_2)(\text{mol CS}_2)(1\text{hr})}$$

225561

La velocidad de oxidación de CS₂ es el resultado de la siguiente operación:

Tasa de oxidación de CS₂ (g CS₂/ gP*min) = TO - TO' donde:

TO= Tasa de oxidación de muestra

TO'= Tasa de oxidación de respiración endógena de la muestra

3.2.4 Evaluación del Crecimiento Axial de Poblaciones Sulfooxidantes

Elaboración de Inóculo

Se raspó la película del BLE de cada uno de los 4 módulos, en diferentes puntos de la superficie y de los lados..

El raspado se puso en solución salina (0.85% NaOH) y se homogenizó.

Se homogenizaron las 4 soluciones a 490 nm. Esto es , cuando los inóculos tuvieran la misma densidad óptica a 490 nm para tener aproximadamente la misma densidad de población.

Se tomaron 30 ml de cada una de las soluciones y fueron 4 inóculos.(R1,R2, R3 y R4)
R= Inóculo obtenido de cada módulo.

Cinéticas de Crecimiento

En este experimento se inocularon los matraces con 90 ml de medio de cultivo y 10 ml de inóculo (R1, R2, R3 y R4). y cada día se agregó la fuente de energía 2.5 µl de CS₂. Diariamente se monitoreó el pH y la proteína presente en el medio. Al fin de cada experimento (7 días) se ajustaron los resultados a un modelo de crecimiento con la finalidad de observar los perfiles de crecimiento y compararlos. En la tabla 3.7 se describe este experimento esquemáticamente.

Medio de Cultivo (M1 y M2)	90 ml
Inóculo (R1,R2,R3 yR4)	10 ml
Fuente de Energía	2.5 µl CS ₂
Temperatura	30 °C
pH	7
Agitación	180 rpm

Tabla 3.7 Condiciones de cultivo para cinéticas de crecimiento

3.2.4.1. Ajuste de resultados al modelo Gompertz

El modelo integrado de Gompertz es una ecuación de tipo logístico de la forma::

$$y = \alpha \exp(-\beta e^{-\gamma x}) \quad (1)$$

Esta ecuación se obtiene de la ecuación diferencial:

$$dy/dx = -\gamma y \log(y/\alpha) \quad (2)$$

Obteniéndose la segunda derivada, se encuentra la velocidad de cambio en le eje de las y (concentración de proteína en este caso).

$$d^2y/dx^2 = -\gamma(\log y/\alpha + 1) dy/dx \quad (3)$$

$y = \alpha/e$ en el punto de inflexión $d^2y/dx^2 = 0$, que corresponde a un valor máximo de dy/dx o valor máximo de producción (V_{max}) de proteína en este caso.

V_{max} puede obtenerse al sustituir y por α/e en la ecuación 2.

$$V_{max} = dy/dx_{max} = -\gamma(\alpha/e) \log((\alpha/e)/\alpha) = \gamma\alpha/e = 0.368 \gamma\alpha \quad (4)$$

(Draper y Smith, 1981)

Al ajustar los datos de producción de proteína de cada uno de los módulos del reactor al modelo Gompertz. se obtienen los parámetros α , β y γ .

Al sustituir los valores de los parámetros obtenidos en la ecuación 4 se obtiene la velocidad máxima de producción de propteína o de crecimiento.

3.2.5 Efecto de Antiespumante (H-10) sobre la capacidad Sulfooxidante

En este experimento se observó el efecto de un antiespumante no iónico H-10 (Dow Corning .USA) sobre la acción sulfooxidante del consorcio presente en el

consorcio del BLE. Este experimento se llevó a cabo en microcosmos, sobre volúmenes de reacción de 25 ml con 0.5 μl de CS_2 como fuente de energía.

Se cuantificó la cantidad de CS_2 a través del tiempo por cromatografía de gases así como la producción de azufre elemental por espectrofotometría.

Efecto del antiespumante sobre el Medio de Cultivo (Blanco Químico)

Para este caso se llevó a cabo un estudio previo de la oxidación de CS_2 por acción de H-10 bajo las mismas condiciones del experimento anterior, con la finalidad de tener un blanco químico. Las condiciones de trabajo de este experimento se observan en la tabla 3.8

Condiciones de trabajo	Blanco químico	Oxidación Biológica
Medio de Cultivo (M1)	25 ml	22.5 ml
Inóculo	-----	2.5 ml
Fuente de Energía	0.5 μl CS_2	0.5 μl CS_2
Temperatura	30 °C	30 °C
pH	7	7
H-10	50, 100, 150, 200 ppm	50, 100, 150 y 200 ppm
Agitación	180 rpm	180 rpm

Tabla 3.8 Experimentos para evaluar el efecto del antiespumante en microcosmos

3.3 Técnicas de Análisis

3.3.1 CS_2 en gas

Para la determinación de CS_2 en gas se empleó un cromatógrafo de gases HP5890 SII (Hewlett Packard, USA) que cuenta con detector fotométrico de flama (FID) y una columna de teflón de 1m de longitud y 3mm de diámetro, empacada con super Q. Las condiciones de operación en el cromatógrafo aparecen en la tabla 3.9

Volumen de la muestra	250 μl
Temperatura de inyección	150 °C
Temperatura de columna	130 °C
Temperatura de detector	220 °C
Flujo de gas acarreador (He)	20 ml/min
Flujo de hidrógeno	75 ml/min
Flujo de aire	100 ml/min

Tabla 3.9 Condiciones de operación del Cromatógrafo de gases

Las muestras se tomaron tanto en la entrada en la salida del sistema. Para esto se contó con bombillas de muestreo de gas de 500 ml con válvulas de teflón (Alltech,

USA) los cuales eran conectados a los puntos de muestreo auxiliados con bombas de extracción. Una vez tomada la muestra en el bulbo se da un pequeño plazo de tiempo de 1 min, de ahí se toma la muestra con una jeringa Dynatech Precision Sampling Syringe (Hamilton,USA) de 2 ml y se inyecta al cromatógrafo.

Curva patrón

Par realizar la curva patrón se saturó de aire limpio un la bombilla de muestrade 500 ml .

Se inyectó un volumen conocido de CS₂ de tal manera que se tenga una concentración conocida.

Se tomó una muestra de 200 ml de aire e inyectarla en el cromatógrafo de tall manera de obtener un area en el cromatograma .

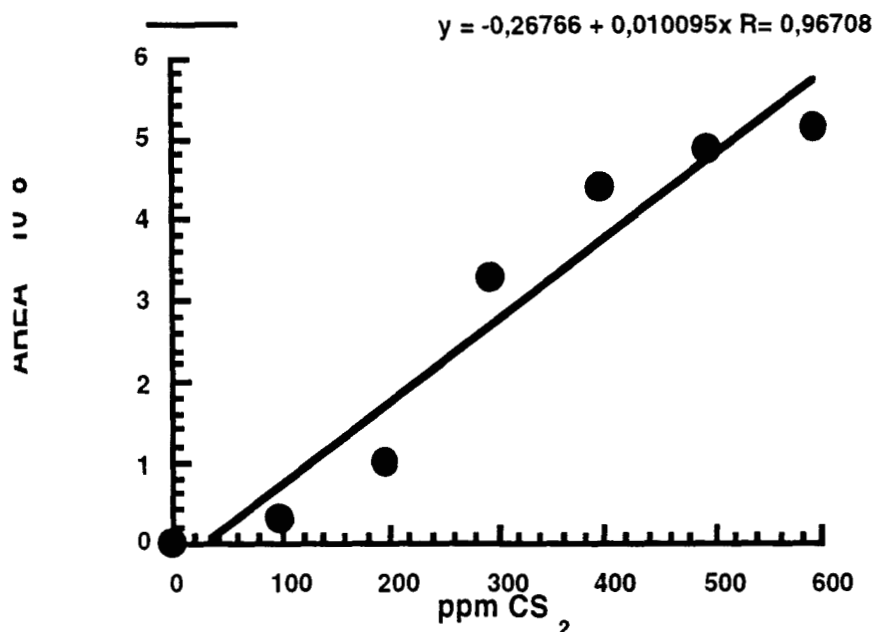
Se generó la curva patrón de ppm de CS₂ vs área del cromatograma.

La curva se hizo por cuadruplicado. Para cada experimento se inyactaron réplicas de puntos intermedios de la curva patrón con la finalidad de tener reproducibilidad.

NOTA: En la tabla 3.10 y la figura 3.5 se muestran los datos generadores de la curva patrón de CS₂ así como la curva generada. Las muestras del BLE se inyectaron de la misma manera y se obtuvo la concentración con la ecuación utilizando de la curva generada en el paso anterior.

µl CS ₂ en 500 ml de aire	Concentración de CS ₂ ppm	Area de Cromatograma X10 ⁸
0	0	0
0.1	98	0.32357
0.2	197	1.000030
0.3	295	3.2823
0.4	394	4.40513
0.5	493	4.8697
0.6	591	5.121257

Tabla 3.10 Areas bajo la curva obtenidas de inyectar concentraciones crecientes de CS₂. Resultados promedio de inyecciones hechas por cuadruplicado .

Figura 3.5 Curva patrón de CS₂

Ecuación de curva patrón:

$$\text{ppm CS}_2 = (\text{AREA} \cdot 10^8 + 0,24766) / 0,01009$$

3.3.2. Sulfatos en líquido

Las concentraciones de sulfato se midieron usando la técnica de Thomas y Cotton (1954) por espectrofotometría, para lo cual se empleó un espectrofotómetro Lambda 11 (Perkin Elmer UV/VIS, USA). Las técnicas se basan en las reacciones rápidas y cuantitativas de los compuestos de interés con reactivos y sus concentraciones se obtienen por medio de una curva de calibración preparada con anterioridad.

Sulfatos

Los sulfatos se determinaron por espectrofotometría. El ion sulfato precipita en un medio con ácido clorhídrico y cloruro de bario, formando cristales uniformes como sulfato de bario. La absorbancia de una solución es medida por nefelometría o espectrofotometría y la concentración del ión sulfato es determinada por comparación

de la lectura con una curva estándar. Hay otros iones en el agua que pueden formar compuestos insolubles con bario, bajo condiciones fuertemente ácidas. La determinación puede ser hecha a temperatura ambiente, la cual puede variar en un intervalo de 10°C sin causar error apreciable. La sensibilidad es de 1 mg de sulfato /L.

Reactivos.

Mezcla de reacción

30 ml de HCl concentrada, 300 ml de agua destilada, 100 ml de alcohol isopropílico o etílico al 95% y 75 gr de cloruro de sodio. Mezclarlos con 50 ml de glicerol.

Cloruro de bario , cristales de tamaño de malla de 20 o 30.

Solución estándar de sulfato : Disuelve 147.9 mg de Na₂SO₄ anhidro en 1000 ml de agua destilada. Se hizo una curva con incrementos en concentración de 5 mg/L e un intervalo de 0-40 mg/l. Alrededor de 40 mg/l la exactitud del método decrece y la suspensión de sulfato de bario pierde estabilidad. Se compara la curva de calibración con un estándar .

Procedimiento:

Se colocaron 99.9 ml de agua destilada en un matraz erlenmeyer de 250 ml

Se agregó 0.1 ml de muestra

Se agitó un minuto

Se adicionó una pizca (0.3 gr) de cloruro de bario

Se agitó un minuto a velocidad constante

Se midió absorbancia a 420 nm

Los resultados aparecen en la figura 3.6 y en la tabla 3.11.

Datos para hacer Curva patrón			
ml Agua	ml Na ₂ SO ₄	g SO ₄ ⁻² /l	Densidad óptica
95	5	7.35	0.014
90	10	14.7	0.043
80	20	25.4	0.118
75	25	36.65	0.178
70	30	44.1	0.226

Tabla 3.11 Densidades ópticas obtenidas de evaluar concentraciones crecientes de sulfato. Resultados promedio de inyecciones hechas por cuadruplicado .

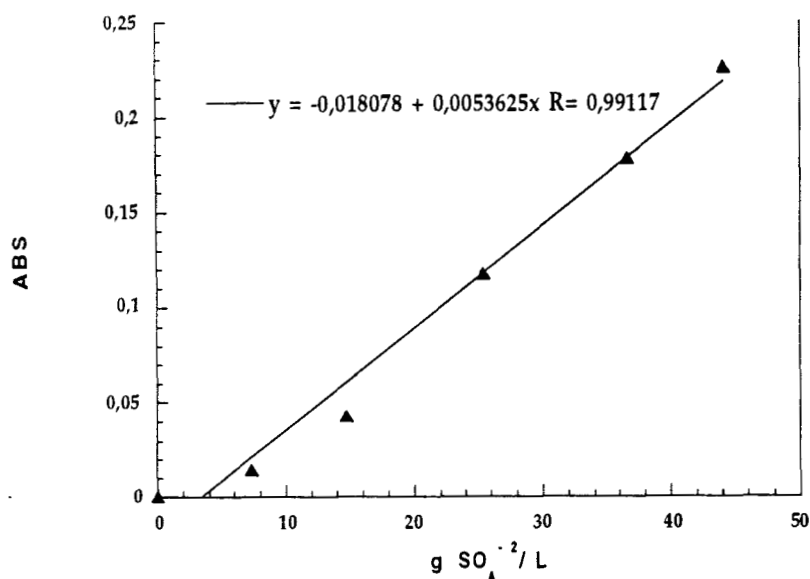


Figura 3.6 Curva patrón para sulfatos

Ecuación:

$$\text{g SO}_4^{2-}/\text{L} = (\text{ABS} + 0.018078) / .0053625$$

3.3.3. Determinación Colorimétrica de azufre elemental

El azufre elemental se evaluó por la técnica de Bartlett y Skoog (1954) . Este método permite una rápida y precisa determinación de pequeñas cantidades de azufre elemental en hidrocarburos. En una solución de acetona, el azufre elemental reacciona rápida y cuantitativamente con cianuro para dar el complejo tiocianato; el tiocianato puede ser determinado colorimétricamente por la adición de acetona con cloruro férrico. El método es sensible para concentraciones de 2ppm de azufre elemental. Los peróxidos , sulfuros bisulfuros y mercaptanos no interfieren cuando están presentes en grandes cantidades. El método alcanza una precisión de 98-99%.

Reactivos

1. Solvente de acetona Diluir 50 ml de agua destilada en 1 L de acetona grado reactivo.

2. Solución de cianuro de Sodio. Disolver 0.1 g de cianuro de sodio en 100 ml de solvente de acetona. Cuando la solución se prepara aparece muy turbia pero quedará clara después de unas cuantas horas.
3. Solución de cloruro férrico. Disolver 0.4 g de cloruro férrico hexahidratado en 100 ml del solvente de acetona. La precipitación hidrolítica del hierro ocurre brevemente después de la preparación, se deja reposar por 24 horas y posteriormente se decante, la solución resultante es estable por unas cuantas semanas.
4. Solución estándar de azufre. Disuelve 50 mg de azufre en polvo en 1 l de éter de petróleo.

3.3.4. Determinación de Proteína en el medio de cultivo

La proteína en líquido fue evaluada por el método de Lowry *et al* (1951) que se describe enseguida:

Reactivos

- Solución A : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua al 1%
- Solución B: Tartrato de sodio y Potasio en agua a 2%
- Solución C: Na_2CO_3 en NaOH 0.1N al 2%
- Solución D: 1A+1B
- Solución E: 1D = 50 C

Procedimiento

- 1: Se tomaron muestras de .5 ml
- 2: Se agregaron 0.5 ml de NaOH 1 N y agitaron en Vortex
- 3: Se calentó a baño maría 15 minutos
- 4: Se enfrió en baño de hielo por 15 minutos.
- 5: Se preparó solución E que es la mezcla de reacción
- 6: Se agregaron 5 ml de mezcla de reacción
- 7: Se agitó en vórtex y reposar 10 minutos
- 8: Se adicionó 1 ml de solución de Fenol Folin-Ciocalteu y Agua 50%
- 9: Se agitó en Vortex y se guardaron en la oscuridad 30 minutos
- 10: Se midió absorbancia a 590 nm

Curva patrón

1. Preparación de solución estándar de albúmina
2. Se completó con agua 1 ml de volúmen
3. Se adicionaron 5 ml de sol E
4. Reposar 10 minutos
5. Se adicionaron 0.5 ml de solución de Folin
6. Reposar 30 minutos
7. Se lee absorbancia a 590 nm

ml de Agua	ml de albúmina	Absorbancia	mg proteína/L
1.0	0.0	0.0	0
0.9	0.1	0.105	30
0.8	0.2	0.210	60
0.7	0.3	0.253	90
0.6	0.4	0.268	120
0.5	0.5	0.339	150
0.4	0.6	0.461	180
0.3	0.7	0.520	210

Tabla 3.12 Datos para generar la curva de calibración para evaluación de proteína. Resultados promedio de inyecciones hechas por cuadruplicado

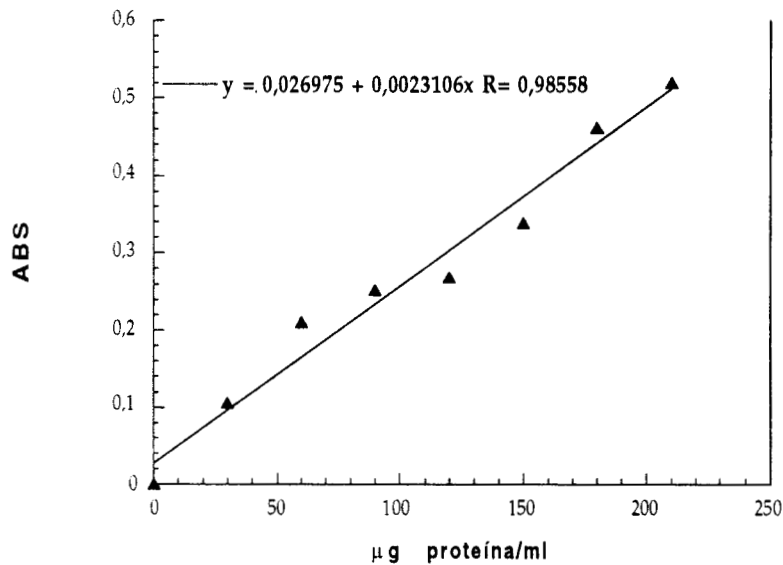


Figura 3.7 Curva patrón para cuantificar biomasa como proteína

La ecuación es:

$$\mu\text{g proteína /L} = (\text{ABS} - 0.026973)/0.00231$$

Resultados y Discusiones

225561

4. Efecto de los experimentos llevados a cabo en el BLE sobre su Capacidad de Eliminación

En la mayoría de los estudios reportados en literatura se ha trabajado con remoción simultánea de CS_2 y H_2S . Asimismo se ha trabajado con concentraciones máximas de entrada de 400 ppm de CS_2 , alcanzándose tasas máximas de remoción de 160-180 $\text{gCS}_2/\text{m}^3\text{reactor.hora}$ (Sotoudeh y Windsperger, 1994 y Morales *et al.* 1992) o incluso menores como Berzaczy *et al.* (1988) que reportó capacidades de eliminación de 70 $\text{gCS}_2/\text{m}^3\text{reactor.hora}$. Trinidad en 1996 reporta remociones de 112-300 $\text{gCS}_2/\text{m}^3\text{reactor}$ para concentraciones de entrada de 400 y 1000 ppm de CS_2 respectivamente. En este se operó el BLE utilizado por Trinidad se conserva la capacidad de eliminación para las concentraciones de entrada de 400, 800 y 1000 ppm de CS_2 . En general el sistema no se vio afectado en la capacidad de eliminación, pues en la mayoría de los experimentos se trabajó con una concentración de entrada de 400 y 500 ppm y se observó que la Capacidad de Eliminación (CE) fluctuó entre 110 y 150 $\text{gCS}_2/\text{m}^3\text{reactor}$.

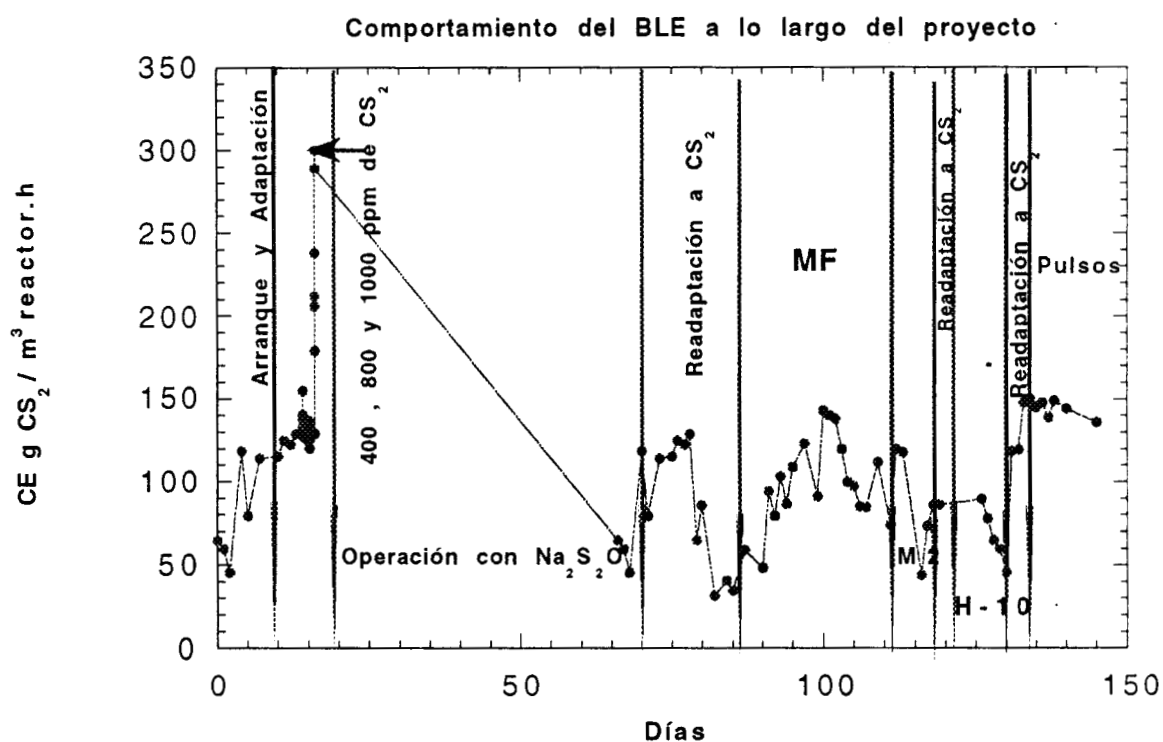


Figura 4.1 . Comportamiento general del BLE a lo largo de la experimentación.

El sistema ha estado en operación por alrededor de 5 años observándose una capacidad de adaptación del sistema a diferentes variaciones de operación, como alimentación de fuentes alternas de azufre, medios de cultivo alternativos, uso de algunos antiespumantes y operación del sistema por pulsos. En la figura 4.1 se agrupan los experimentos llevados a cabo en el BLE. Los altibajos en la figura indican la estabilidad del sistema y la capacidad del mismo para recuperarse de condiciones adversas .

4.1 Efecto de medio de Cultivo sobre la actividad sulfooxidante

4.1.1 Experimentos llevados a cabo en Microcosmos.

Para evaluar el efecto de los medios de cultivo sobre la actividad sulfooxidante del consorcio presente en el BLE se utilizó la técnica de microcosmos. En este se evaluó el CS₂ y CO₂ en gas por cromatografía de gases. En líquido se cuantificó al final de la oxidación el pH, proteína y la concentración de sulfatos. Los diferentes medios de cultivo utilizados con M1 que es el medio propuesto por Sublette (1987), M2 y M3 que son M1+ 0.5 y 1.0 g/L de extracto de levadura respectivamente y M4 que es un medio fertilizante de composición conocida (Ver Materiales y Métodos) enriquecido con 2.19 g/L de KH₂PO₄.

El efecto de M2 y M3 sobre la capacidad sulfooxidante se mostró un incremento en la concentración final de biomasa medida como proteína, pero la generación de sulfatos fue menor al compararla con M1 y M4. Esto se observa en la tabla 4.1. Estudios hechos por Estrada *et al* (1997) muestran una diversidad de poblaciones en el BLE. Dicha diversidad agrupa a autótrofos y heterótrofos. Específicamente se reporta la existencia de hongos y levaduras con actividad sulfooxidante.

En la tabla 4.1 se observa que el crecimiento de la población es semejante con M2, M3 y M4. La actividad sulfooxidante del consorcio, medida como sulfatos no es la misma, pues la presencia de los metabolitos ácidos presentes en el medio al final de la cinética así lo indica.

Medio de Cultivo	mgProteína/L	g SO ₄ ⁻² /l al final	pH final	Consumo g CS ₂ /m ³ *h
M1	49	6.4	2.68	7.88
M2	64	2.1	6.63	3.26
M3	74	1.7	6.67	2.23
M4	78	5.8	3	4.49

Tabla 4.1 Resultados de experimentos llevados a cabo en microcosmos con diferentes medios de cultivo.

El crecimiento evaluado como proteína en líquido es semejante al utilizar M2, M3 y M4. Lo anterior no significa que el crecimiento sea específicamente de la población sulfooxidante, pues la producción de CO₂ es menor con M1 y M4. En la figura 4.2 se observa que en M1 y M4 la acumulación de CO₂ es menor que en M3 y M2, esto por el crecimiento de heterótrofos. En M2 y M3 es donde hubo menor actividad autotrófica, la acumulación de CO₂ fue mayor.

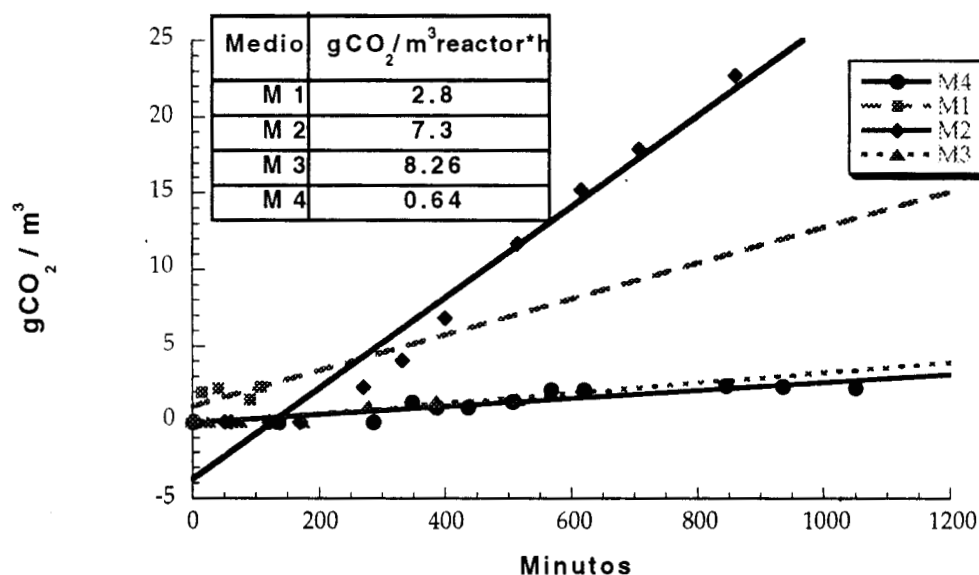


Figura 4.2 Gráfica de la acumulación de CO₂ durante la oxidación de CS₂ con diferentes medios de cultivo.

Los heterótrofos usan extracto de levadura y producen CO₂, entonces una razón por la mayor producción de CO₂ en M3 es que los microorganismos sulfooxidantes presentes están siendo dominados por poblaciones heterótrofas existentes, pues el rendimiento en mg proteína/L lo indica, además de que el cambio

del pH final el casi nulo pues bajó de 7 a 6.67. Lo anterior se observa en la tabla 4.1.

a) Efecto del extracto de levadura (M2 y M3)

Al utilizar el extracto de levadura se esperaba que este medio al tener un fuente rica de vitaminas y nitrógeno proteínico favoreciera el crecimiento de las poblaciones sulfooxidantes presentes en el consorcio. Una ventaja de utilizar el extracto de levadura en el medio de cultivo es aumentar el crecimiento de las poblaciones como se ve en la tabla 4.1. Se ha observado que algunas especies de tiobacilos al metabolizar fuentes orgánicas de carbono siguen utilizando la fuente de azufre. Pronk *et al* (1991) observaron el crecimiento de *Thiobacillus thiooxidans* en medios de cultivo con fuentes orgánicas de carbono (formato) teniendo ventajas a nivel laboratorio por el alto rendimiento de biomasa, comparado con el obtenido con el medio de cultivo convencional.

Estudios hechos por Estrada *et al* en 1997, muestran que las poblaciones presentes en el consorcio del BLE incluyen bacterias hongos y levaduras. De aquí se presume la existencia de poblaciones de hongos y levaduras en presencia del extracto pero que no contribuyen significativamente a la oxidación del CS₂. Se ha visto que hay poblaciones sulfooxidantes facultativas que crecen en fuentes inorgánicas de carbono que recuperan dicha capacidad después de crecer en una fuente orgánica (Pronk *et al*, 1991). Es por eso que la presencia de estos microorganismos no afecta al BLE. El uso de M2 puede ser favorable en el BLE para inicializar la formación de película en el soporte.

b) Efecto del M4 sobre la actividad sulfooxidante

Al utilizar M4 se observó que por la técnica de microcosmos que el consumo de bisulfuro son los más altos pero M1 es aproximadamente el doble de M4. La producción final de sulfatos es semejante por M4 y M1, además de que el crecimiento de la población es inversamente proporcional al consumo de CS₂. De tal manera que este medio de cultivo puede utilizarse a nivel piloto en el BLE. Lo anterior se observa en la tabla 4.1 y figura 4.2.

4.1.2 Experimentos llevados a cabo en BLE

a) Efecto del Medio con Extracto de Levadura sobre la CE

La posibilidad de aumentar la población de bacterias autotróficas por medio de adición de fuentes de carbono es muy atractiva para incrementar las tasas volumétricas del proceso (Pronk *et al*, 1991). La adición de nutrientes inorgánicos (N y P) y factores orgánicos de crecimiento aminoácidos, carbohidratos y ácidos grasos, pueden acortar el período de adaptación de una población en una película biológica al estimular el metabolismo microbiano (Lewis *et al* 1986), favoreciendo de esta manera la capacidad de eliminación de CS₂ en el BLE.

Para trabajar con medio con extracto de levadura el BLE se operó de manera similar, sólo con la variante de aumentar el flujo de alimentación de medio fresco de 10 a 20 ml/min. La operación anterior se mantuvo por 2 días hasta hacer un recambio total del medio recirculado, luego se redujo la alimentación al flujo normal de 10 ml/min. Se estuvo monitoreando durante el período de operación la concentración de CS₂ en gas y la concentración de sulfatos en el medio recirculado. En la gráfica 4.3 se muestra parte de los resultados.

Los resultados mostraron en la figura 4.3 como decae la capacidad de eliminación. Se observó un incremento en la turbidez del medio recirculado. La demanda de NaOH bajó, como consecuencia de la caída en la producción de sulfatos.

Como se ha observado en estudios llevados a cabo en microcosmos en la Tabla 4.1 el crecimiento es mayor pero no la producción de sulfatos por lo que el crecimiento puede darse el fenómeno competencia por oxígeno, espacio y nutrientes con las poblaciones que utilizan el extracto de levadura. En las cinéticas llevadas a cabo en microcosmos se observó una baja producción de sulfato.

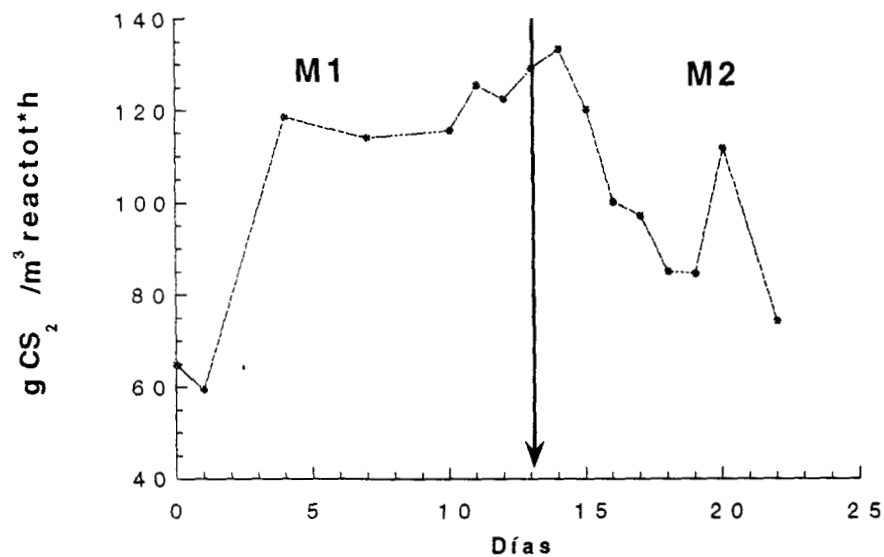


Figura 4.3. Gráfica de efecto de M2 sobre la capacidad de Eliminación del BLE

Al haber disponibilidad de nutrientes en la superficie de la película y no poder pasar al interior de la misma se ve favorecido el crecimiento de las poblaciones en la interfase de líquido y la película. Estas especies consumen el sustrato más asimilable creciendo y dominando sobre las demás poblaciones. Lo anterior produce una sucesión ecológica de microorganismos que se acumulan en la película en función de la disponibilidad de sustratos en la dirección del flujo. (Characklis y Wilderer, 1989). De esto resultan cambios en las poblaciones presentes en la película. Al crecer estas poblaciones hacen necesario que se maneje una condición de operación para evitar la caída de presión y acumulación de biomasa en el soporte. En este experimento se observó el crecimiento de hongos. Al crecer los heterótrofos presentes en la población no sulfurooxidante de consorcio se acumula la biomasa en el soporte del BLE, dándose una caída de presión en el sistema diferente a la que se encuentra cuando la población es estable. El crecimiento de poblaciones de hongos satura la película en el soporte y puede causar taponamiento en los ductos de contraflujo de aire y medio de cultivo. Así puede haber caídas de presión por taponamiento y afectar la CE del sistema. Una mayor caída de presión se tiene cuando hay una mayor cantidad de población en la película (Revah y Viveros, 1991).

b) Efecto del Medio F (M4) sobre la CE del BLE

Para trabajar con medio F (M4) el BLE se operó de manera similar, sólo se aumentó el flujo de alimentación de medio fresco de 10 a 20 ml/min. La operación anterior se mantuvo por 2 días hasta hacer un recambio total del medio recirculado, luego se redujo la alimentación al flujo normal de 10 ml/min. Se estuvo monitoreando durante el período de operación la concentración de CS₂ en gas y la concentración de sulfatos en el medio recirculado. La figura 4.4 muestra parte de los resultados.

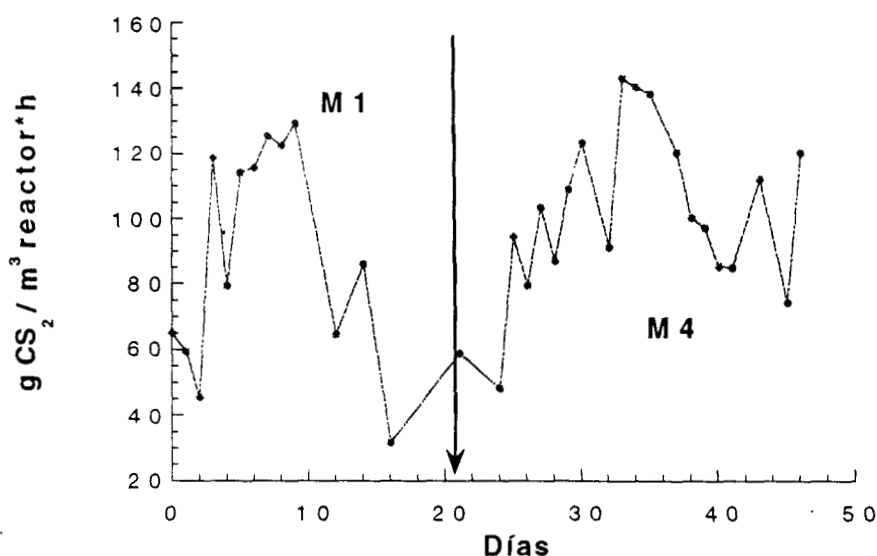


Figura 4.4 Gráfica del efecto de M4 sobre la capacidad de eliminación del BLE al compararlo con M1

Al utilizar medio F se observó poco efecto sobre la actividad sulfooxidante del BLE. Al principio hay una corta etapa de adaptación al medio pues la composición es semejante a M1. Observando los valores de % de remoción de el BLE se observó una adaptación de 4 días y se mantuvo en observación por 15 días manteniéndose el porcentaje de remoción en casi 100, bajando en los siguientes días a 80%. Una fuente importante de nutrientes para el crecimiento de una población microbiana son los elementos traza y los metales.

La adhesión de bacterias está determinada por la naturaleza de los polielectrolitos de sus polímeros extracelulares, lo cual estará influenciado

grandemente por la fuerza iónica (Characklis y Wilderer, 1989). De esta manera M4 al estar reducido en algunos metales puede causar un efecto de este tipo y provocar un desprendimiento de la película.

4.2 Evaluación de la capacidad de Eliminación (CE) Axial

Para evaluar el crecimiento axial de el BLE se partió de la CE global del mismo. Primero se avaluó la CE operando el sistema con concentraciones crecientes de CS₂ (400,800 y1000 ppm) en la corriente de alimentación gaseosa. De aquí se evaluó la CE axial (por módulos) y el porcentaje de remoción axial del sistema. Después se tomaron muestras de la película de cada uno de los módulos y se hizo a partir de esta un inóculo por cada módulo. Con cada uno de estos inóculo se llevaron cabo cinéticas de crecimiento en las que se evaluó la proteína a través del tiempo. Los resultados de la primera fase que se llevó a cabo en el BLE se observan en la figura 4.5

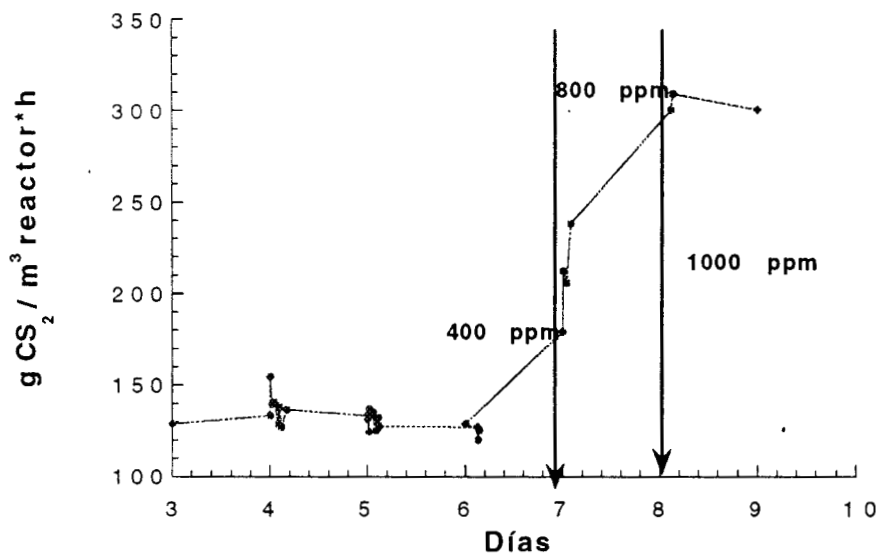


Figura 4.5 Efecto de la concentración del CS₂ sobre la CE del BLE.

Una de las razones para utilizar otros nutrientes en el BLE es que la población sulfooxidante sea la dominante en la película biológica adherida al soporte. Se ha

observado que al aumentar las concentraciones de CS₂ se modifica un la actividad biológica pues la CE cambia de 150 a 250 gCS₂/m³reactor*h por una posible mejor difusión del CS₂ en la biopelícula. Esto se observa en la figura 4.5.

En la segunda fase de este experimento se generó el gráfico 4.6, en este experimento se avaluó la eliminación axial del sistema.

Un aumento en la concentración de bisulfuro de carbono en el influente gaseoso modifica la capacidad de eliminación de cada uno de los módulos. Al

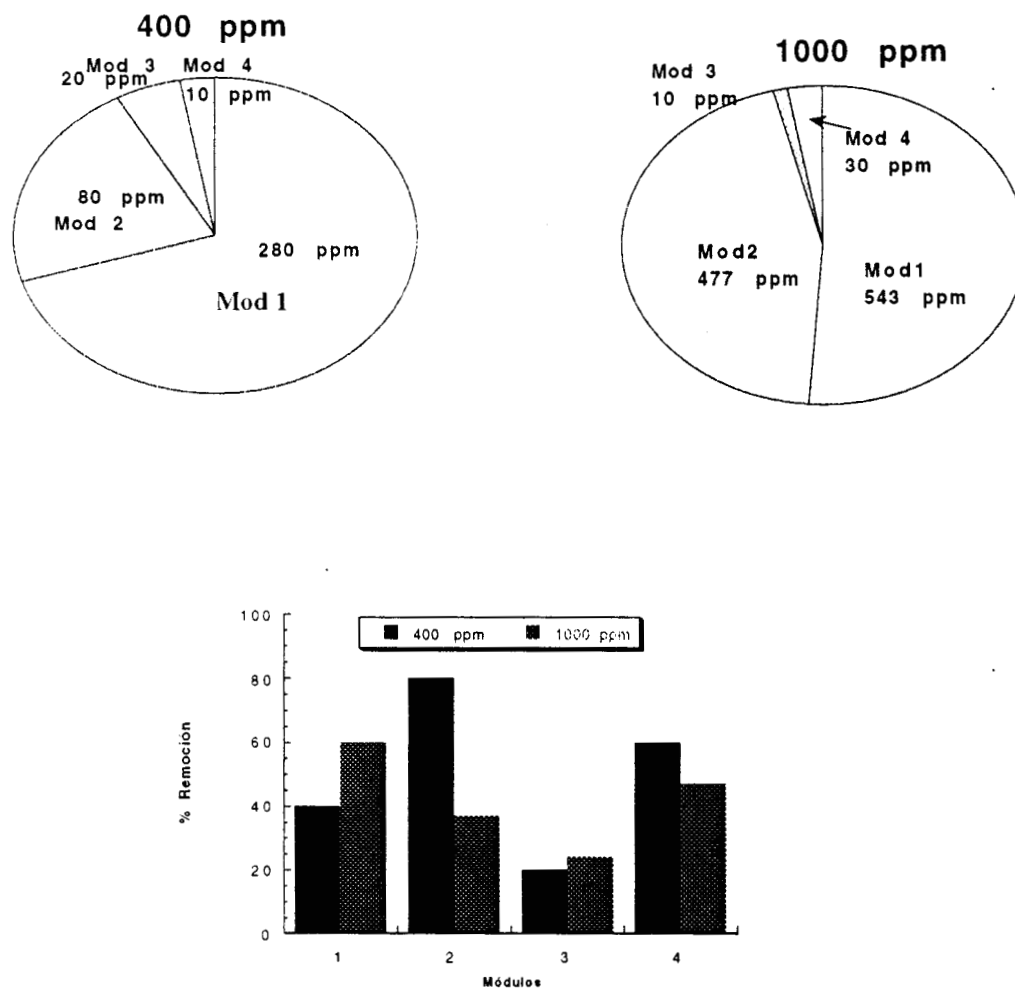


Figura 4.6. Efecto de la concentración de CS₂ sobre la CE y el % de remoción axial del BLE.

aumentar la CE no indica que la población del consorcio sea sulfooxidante en su mayoría pues el porcentaje de remoción es muy semejante como se observa en los

diagramas de pastel de la figura 4.6. Para una alimentación de 1000 ppm de CS₂ se observa que la mayoría del contaminante es removido en los módulos inferiores I y II, eliminando 543 y 477 ppm de CS₂ respectivamente. Los módulos superiores llevan a cabo una eliminación mínima de CS₂. Lo que indica que las diferentes concentraciones de CS₂ utilizadas (400,800 y 1000 ppm) no tienen efecto inhibitorio sobre la población sulfooxidante.

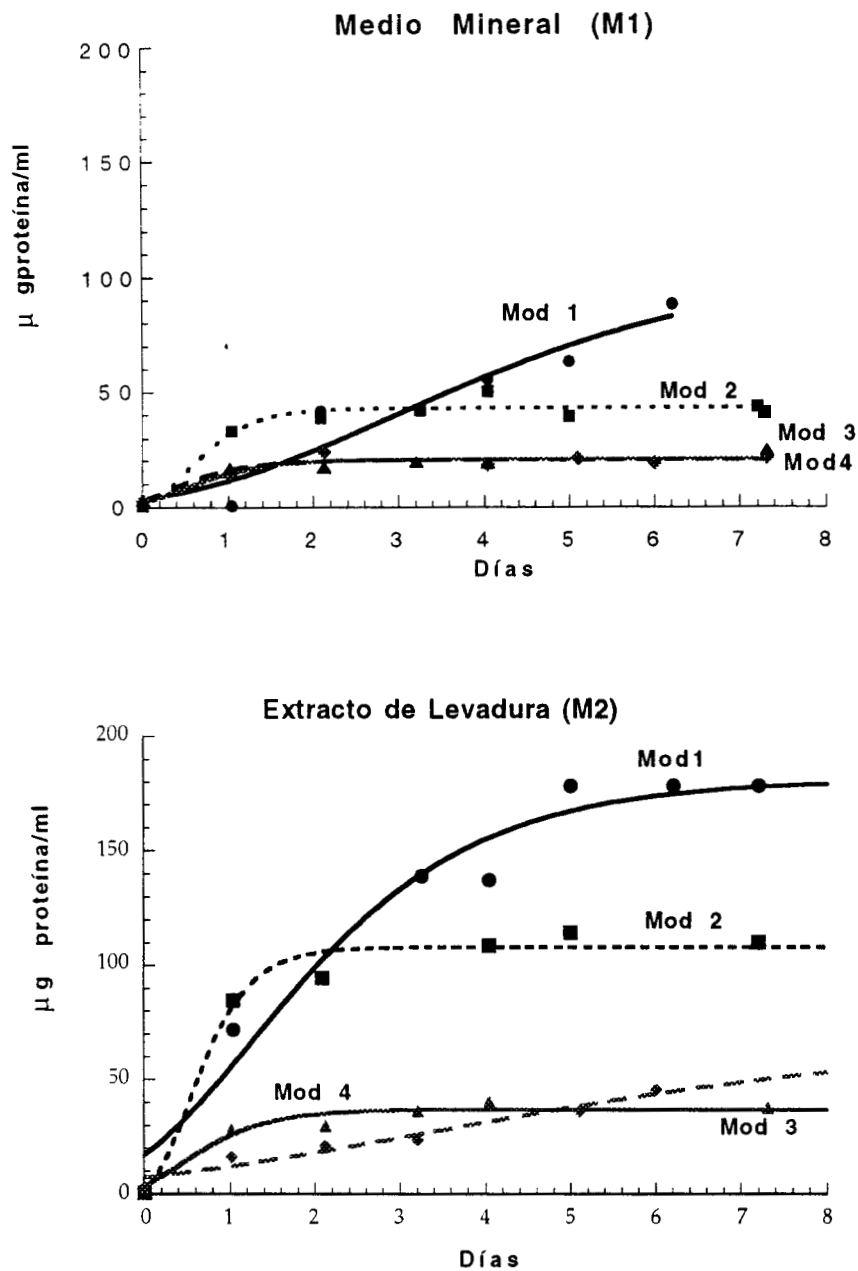
En la figura 4.7 se observan los resultados obtenidos donde se avaluó el crecimiento del consorcio de los diferentes módulos llevadas a cabo en matraces erlenmeyer. En las cinéticas llevadas a cabo con las poblaciones del BLE en los diferentes módulos se observa como los perfiles de crecimiento son mayores en los módulos inferiores (I y II), lo que indica una mejor disponibilidad del sustrato en esa zona porque llega más CS₂ además que el lavado o desgaste de la película en esta zona es menor.

Las curvas presentadas en la figura 4.7 fueron ajustadas a un modelo Gompertz con r^2 mayor de 0.90. Las velocidades máximas de crecimiento son mayores en los módulos inferiores. Estos resultados aparecen en la tabla 4.2. En estos resultados se observa como también el medio con extracto de levadura tiene un efecto sobre la velocidad de crecimiento axial.

Como se puede observar el perfil de las curvas de crecimiento en la figura 4.7 en los módulos superiores es semejante en las cinéticas llevadas a cabo con los medios M1 y M2, lo cual indica una población básicamente sulfooxidante, pues se observa una menor uniformidad de película biológica sobre el soporte.

Modulo	Medio Mineral (M1) µg proteína/ ml .día	r2 de ajuste	Medio con Extracto de levadura (M2) µg proteína/ ml .día	r2 de ajuste
I	38.62	0.95989	99.4	0.98171
II	16.48	0.97489	45.3	0.98995
III	14.36	0.95483	6.7	0.97675
IV	15.73	0.948	24.27	0.97437

Tabla 4.2 Valores de ajuste al modelo de Gompertz de cada una de las cinéticas llevadas a cabo con los inóculos de los diferentes módulos del BLE.



225561

Figura 4.7 Efecto de Extracto de Levadura (M2) sobre el perfil de crecimiento axial del BLE evaluado en microcosmos, comparado con Medio Mineral (M1).

En los módulos inferiores los valores de crecimiento son mayores al utilizar M1 y M2 por haber una variedad poblacional en la biopelícula. Se observan mayores perfiles de crecimiento con M2 en los módulos inferiores por la población de la biopelícula. De tal manera que hay una relación proporcional de la población

susceptible de crecer con la fuente de energía disponible y el la heterogeneidad de la película (Ver Fig 4.8 a y b)

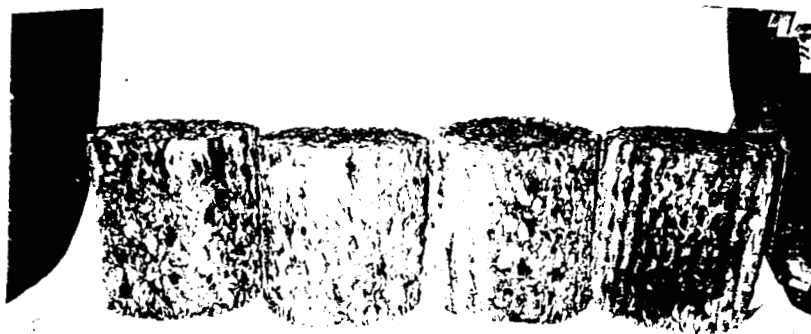
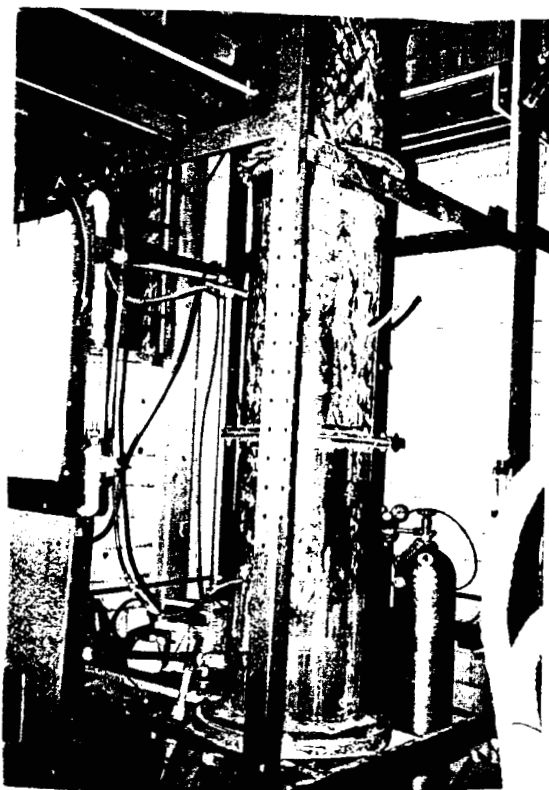


Figura 4.8 a) Colonización del soporte en el BLE b Módulos el BLE en donde se observa la colonización del soporte por parte de las poblaciones, observándose diferentes densidades de población en los diferentes módulos.

En los módulos superiores el crecimiento de la biomasa está limitado por difusión y no por reacción. En dichos módulos hay una menor heterogeneidad del consorcio, pues en las cinéticas se observa que el crecimiento, es menor comparado con el obtenido en los módulos inferiores. La población de los módulos superiores es la que crece en condiciones más extremas para los sulfooxidantes, pues recibe la menor concentración de CS₂ y la mayor cantidad de medio recirculado.

4.3 Efecto del uso de antiespumante (H-10) sobre la actividad sulfooxidante

Una de las razones para utilizar un antiespumante en el medio de cultivo es disminuir la fuerza hidrofóbica del azufre y la pared celular y este se acumule en el medio de cultivo. Se ha mostrado que el azufre elemental mantiene una relación hidrofóbica con la pared de los microorganismos en experimentos hechos con cepas de *T.Thiooxidans* y que afecta la oxidación del mismo (Takeuchi & Suzuki, 1997).

Para evaluar el efecto de un antiespumante en la oxidación de CS₂ y la producción de azufre elemental se trabajó en respirometría y microcosmos antes de evaluarlo en el BLE. Primero se evaluó el consumo de oxígeno con la técnica de respirometría. Para ello se hizo un blanco químico y uno biológico (sin H-10), además de probar diferentes concentraciones del antiespumante (H-10) las respectivas respiraciones endógenas con las diferentes concentraciones del antiespumante. En microcosmos se evaluó el consumo de CS₂ y la producción de sulfatos y azufre con diferentes concentraciones de antiespumante. Finalmente se evaluó en el BLE el efecto del H-10 a una concentración de 400 ppm sobre la CE porcentaje de remoción, producción de sulfatos y azufre elemental.

4.3.1. Estudios en Respirometría

En los estudios preliminares hechos en respirometría se observa que el consumo de CS₂ cuando el medio de cultivo tiene antiespumante aumenta considerablemente. De tal manera que el consumo del CS₂ está en función a la concentración de antiespumante en el medio.

Concentración de Antiespumante	g CS ₂ /h
50 ppm H-10	0.0384
150 ppm H-10	0.32
200 ppm H-10	0.39

4.3.2. Estudios hechos en microcosmos

En dichos experimentos se observa que la concentración de antiespumante tiene efecto sobre el consumo de CS₂. Por lo que se vio la necesidad de seguir el experimento en microcosmos. En este experimento se llevó a cabo un estudio de la oxidación de CS₂ en presencia y ausencia de inóculo (Blanco químico). Se obtuvieron los resultados que aparecen en la figura 4.9.

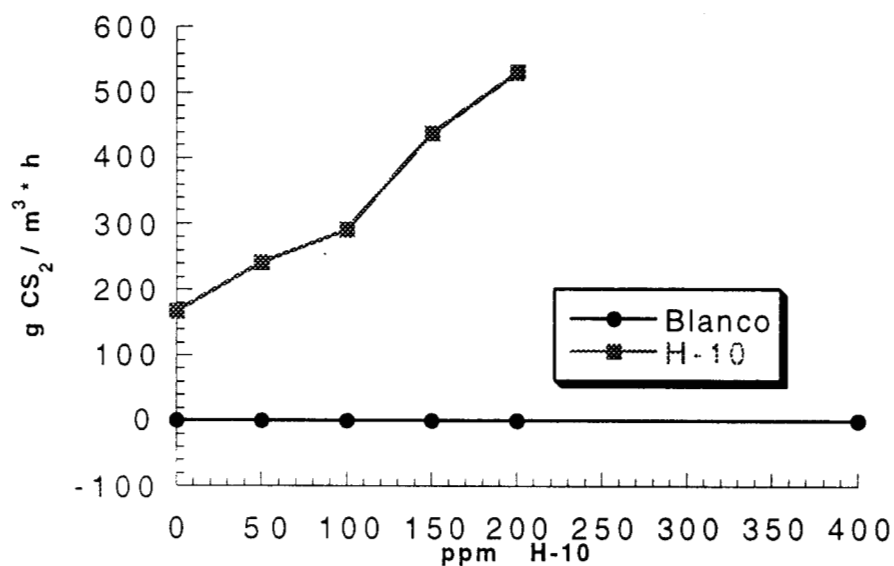


Figura 4.9. Gráfica del efecto de antiespumante (H-10) sobre la velocidad de consumo de CS₂ evaluada en microcosmos.

En la cinética de consumo se observó que el CS₂ desaparece proporcionalmente al aumentar la concentración de antiespumante. El aumento del consumo de CS₂ puede deberse a que con esta cantidad de oxígeno se puede oxidar todo el CS₂ presente por acción del consorcio microbiano. El antiespumante a

nivel de pared celular la hace más permeable, de tal manera que el oxígeno está más disponible por lo que se oxida más CS₂ en menos tiempo.

4.3.3. Efecto del uso de antiespumantes (H-10) sobre la capacidad de eliminación del BLE

Este experimento se llevó a cabo bajo las condiciones de operación normales del BLE con la única variante de la adición del antiespumante de 100 ppm de H-10. Se midió la concentración de CS₂ en salida y entrada de gas, así como la producción de sulfatos en el medio líquido recirculado. Los resultados del experimento se presentan en la figura 4.10. Además se comparan los resultados del BLE de producción de sulfatos en el BLE con los de experimentos anteriores llevados a cabo con otros medios de cultivo.

En el experimento llevado a cabo en el BLE se observó que no hay producción de azufre elemental por no haber limitación de oxígeno y la concentración de CS₂ en gas permanece constante. De tal manera que los electrones que entran al flujo inverso son los mismos. Se ha visto que al incrementar la carga de sulfuro aumenta la cantidad de electrones (Visser *et al*, 1997). En este caso la carga de CS₂ permanece constante.

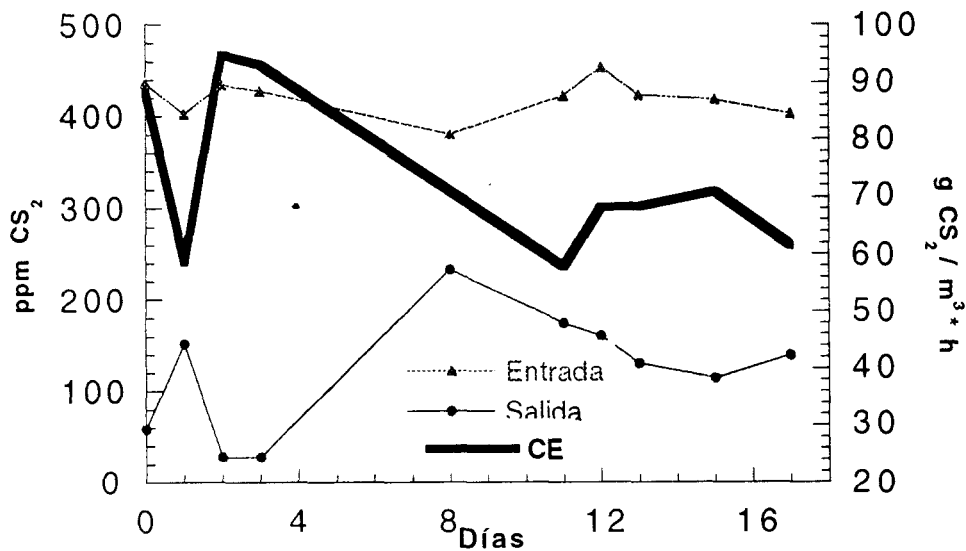


Figura 4.10. Efecto de H10 sobre la CE del BLE

Al igual que en los estudios llevados cabo en microcosmos el antiespumante hizo la membrana más permeable y permitió el paso libre de todos los nutrientes a través de ella habiendo un exceso de O₂ todo el sulfito producto de la oxidación de CS₂ se va a sulfato. Ver figura 4.10 y la comparación de resultados de la figura 4.11

La permeabilidad de la célula es semejante a lo que pasa en la biopelícula, pues la difusión de oxígeno puede hacer aeróbicas zonas anóxicas y en estas llevarse a cabo también oxidación de CS₂ lo que aumentaría la producción de sulfatos.

Concentración de antiespumante	Respirometría gCS ₂ /h	Microcosmos gCS ₂ /h	BLE gCS ₂ /h
Blanco	0.024	0.63	ND
50 ppm	0.038	16	ND
100 ppm	.10	25	8
150 ppm	0.32	30	ND
200 ppm	0.39	40	ND

Tabla 4.3 Comparación del efecto de H-10 sobre microcosmos, respirometría y BLE.
ND= No Determinado

El hecho de bajar la capacidad de eliminación del BLE se puede deber a:
.Un incremento de la concentración de producto en el medio. Se observa en la producción de sulfatos en la figura 4.11. El debilitamiento de la película por la presencia de burbujas de aire en el lecho de la misma, que trae como consecuencia el desprendimiento de las poblaciones más superficiales.

Aunque las magnitudes de consumo de CS₂ en la diferentes unidades experimentales mostraron diferencias, se tienen los mismos patrones de comportamiento, como se observa en la tabla 4.3. Hubo una proporcionalidad en el aumento de la concentración de H-10 y el consumo de CS₂. La diferencia en los resultados obtenidos al trabajar en el BLE se debió a que es un sistema continuo en el que el tiempo de alimentación influye en el lavado de la película. En general el BLE tiene un comportamiento muy semejante al utilizar diferentes medios de cultivo para su operación. Lo anterior se observa en la figura 4.11 y 4.12 .

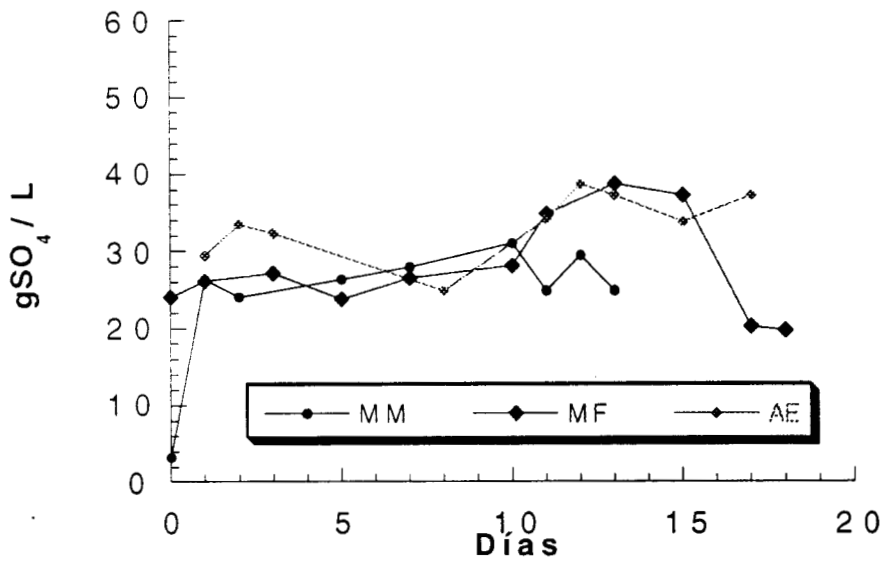


Figura 4.11 Efecto del medio de cultivo y H-10 sobre la producción de sulfatos.

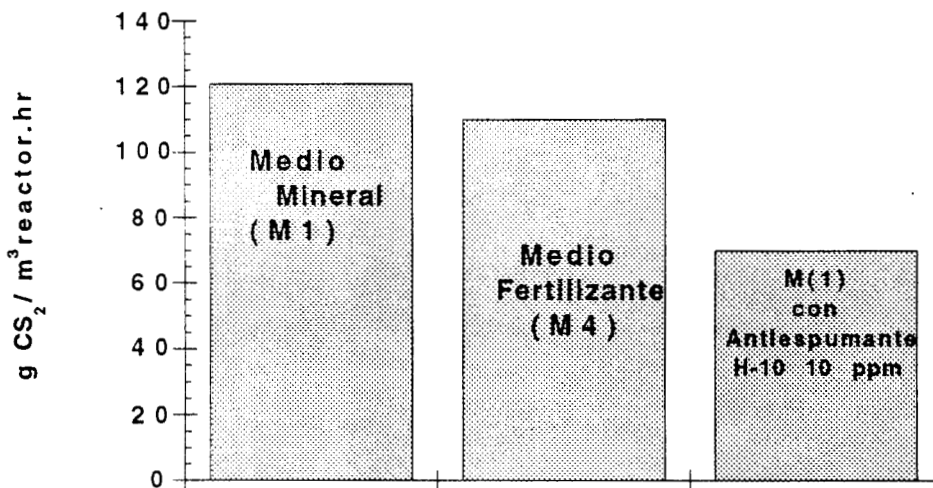


Figura 4.12 Efecto del medio de cultivo y H-10 sobre la CE del BLE. Concentración de entrada de 400 ppm de CS₂.

4.3.4 Efecto del uso de tiosulfato como fuente alterna de azufre sobre la actividad Sulfooxidante del BLE

Este experimento se llevó a cabo con la finalidad de observar la estabilidad del consorcio al utilizar una fuente de azufre diferente a CS₂ y ver su capacidad de recuperación. Durante 40 días se trabajó el sistema (BLE) con tiosulfato de sodio como fuente de azufre y energía. Se trabajó a una con un flujo de alimentación de 10 ml /min a una concentración de 12 g/L (74 gS/m³*h). Se observó que la capacidad de oxidación del BLE en cuanto a la producción de sulfatos fue diferente pero en cuanto a la producción de azufre, la oxidación fue completa pues por cada 74 gS/m³*h que se alimentaron en tiosulfato se obtuvieron entre 75 y 90 gS/m³*h en sulfato.

En la oxidación de CS₂ se alimentan 161 gS/m³*h en 400 ppm de CS₂ y se obtienen en sulfatos 125 gS/m³*h. Esto indica que la capacidad de oxidación del consorcio se mantiene y no se ve influenciada en gran escala por la fuente de azufre.

En cuanto al crecimiento asociado a la fuente de azufre en la figura 4.12 se observa una mayor producción de proteína cuando el consorcio utiliza CS₂ que al usar tiosulfato.

Si se arranca el sistema con tiosulfato al hacer el cambio a CS₂ le tomaría a sistema un tiempo extra en adaptarse, pues las enzimas que intervienen en la oxidación de tiosulfato y bisulfuro de carbono son las mismas. Estudios hechos por Jordan *et al* (1995) con *T. denitrificans* muestran como el crecimiento asociado a la fuente de azufre es mayor con CS₂ que con tiosulfato.

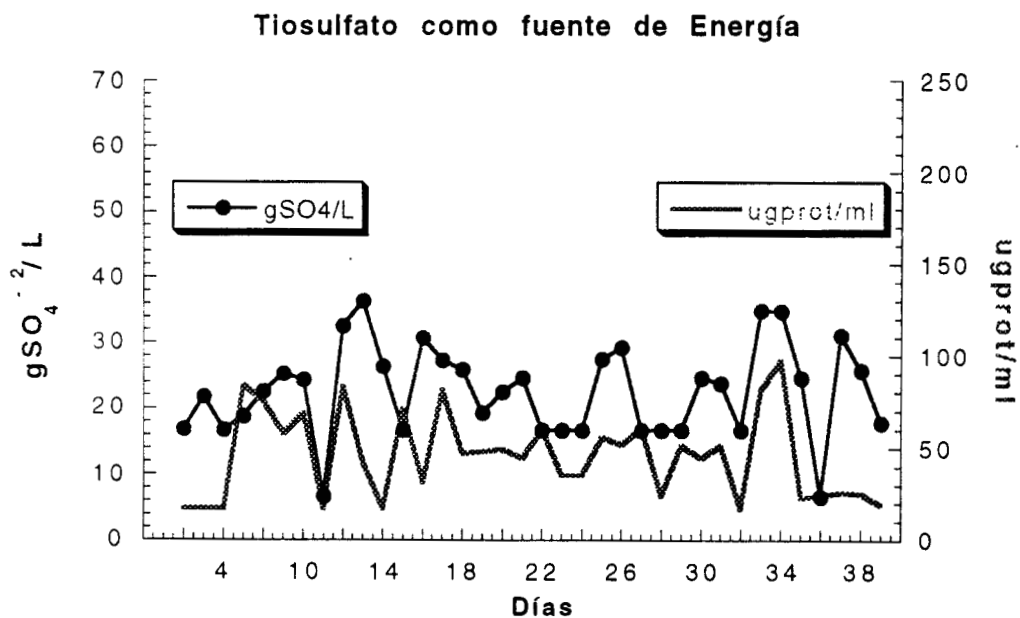
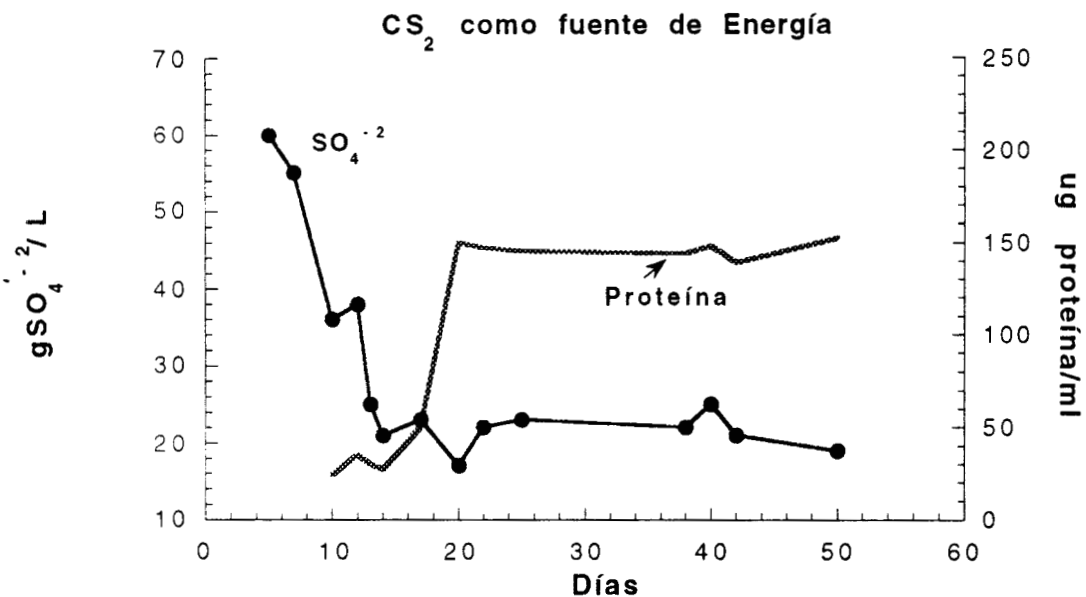


Figura 4.13 Efecto de la fuente de azufre sobre la capacidad sulfooxidante y el crecimiento en el BLE.

El tiosulfato puede ser utilizado para arrancar un consorcio que consuma CS₂ activando los sistemas enzimáticos de los microorganismos presentes en él. Lo anterior porque todas las bacterias que consumen CS₂ consumen tiosulfato.

4.4. Efecto de operación del BLE por pulsos sobre la CE y el poder de acidificación y recuperación de la biopelícula.

Uno de los puntos críticos de un biolavador de lecho escurrido son los costos de operación que incluye el medio de cultivo utilizado y los gastos de energía en el reflujo del medio. Una manera de aprovechar mejor el medio de cultivo es humedecer la película por espacios de tiempo y parar la recirculación, esto sin afectar la remoción de CS_2 . Para operar el BLE se trabajó en diferentes tiempos de apagado y encendido y se monitoreó en gas la capacidad de eliminación, por ciento de remoción y en líquido el pH. Todas estas mediciones se hicieron al final de cada encendido y apagado.

En la gráfica 4.14 (a, b y c) se observa como los periodos de tiempo de encendido y apagado no afectan la capacidad de eliminación del reactor ni la acidificación de la película en dichos periodos de apagado. Los periodos de apagado mas largos son los que afectan el poder de acidificación de BLE pues baja en .0 unidades de pH alcanzándose a recuperar, pues en periodos más largo no se recupera la película. En periodos más largos la película se acidifica más y se daría un tiempo de humedecido mayor, pero puede agotarse la población y bajar su capacidad por acumulación de producto, además que un exceso de sales en la matriz la afectaría al funcionamiento del sistema.

En los pulsos a (Figura 4.1.4.) los tiempos de desactivación de recirculado del medio mineral no afectan la actividad sulfooxidante de la película, puesto que el pH se reestablece y no tiene tanto tiempo de desactivarse, además de que la CE permanece prácticamente constante.

En los pulsos de la figura 4.14 b se observa que en el pulso 2 los 40 minutos de interrupción de la recirculación tienen un pequeño efecto, pues la acidificación de la película es mayor, como es lógico de esperarse pero al tener un tiempo de humedecimiento de 20 minutos, o sea la mitad del de inactivación se corre el peligro de que el pH suba a más de siete sin que el sistema de neutralización tenga el tiempo suficiente para tenerlo en la memoria.

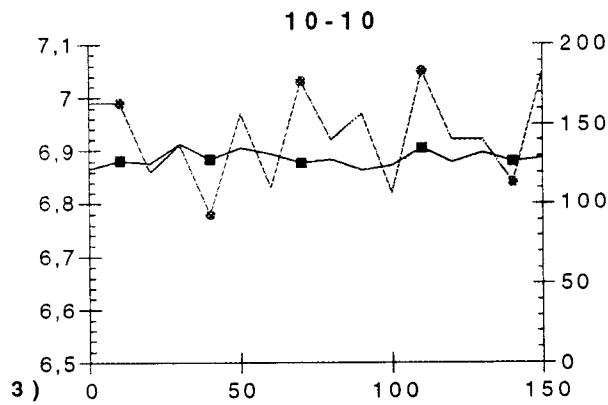
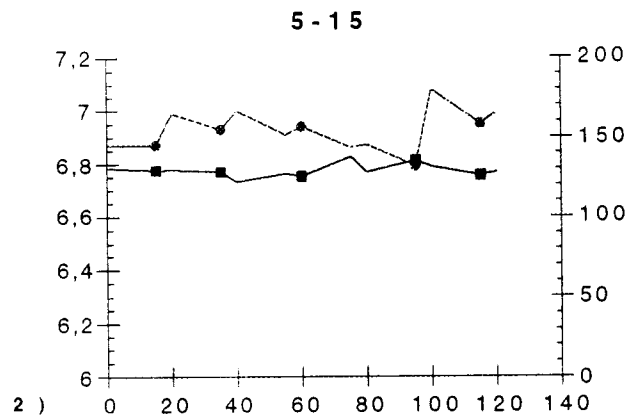
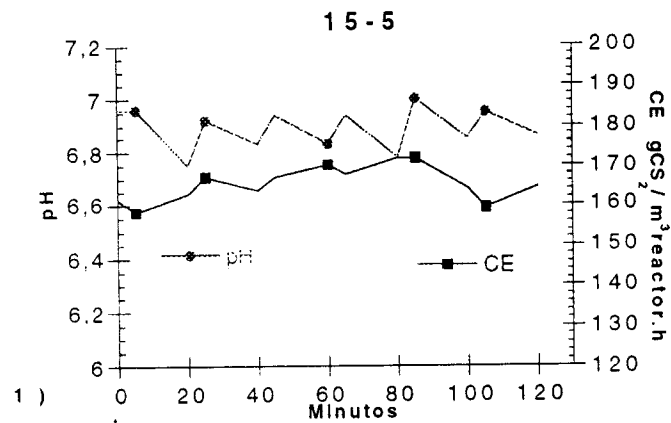


Figura 4.14.a Gráficas en las que se muestra las fluctuaciones de pH y CE influenciados por operaciones de apagado y encendido en periodos de 20 minutos

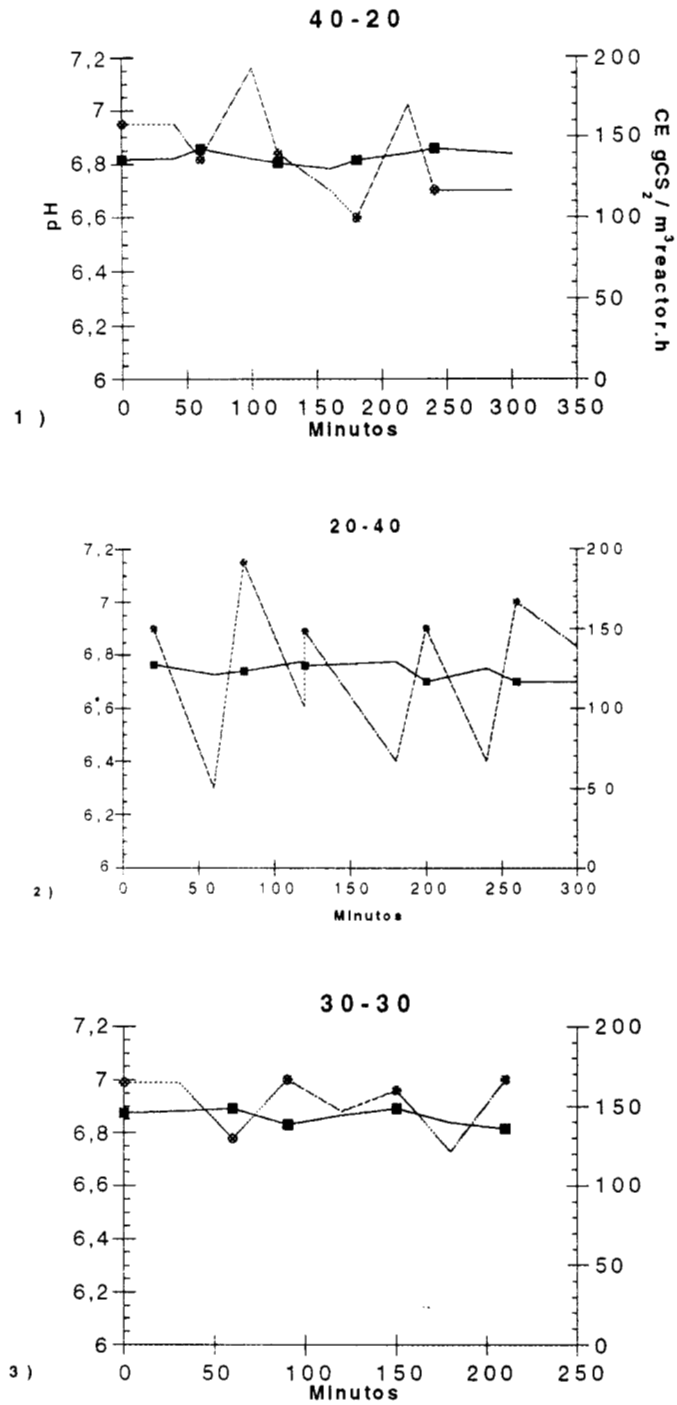


Figura 4.14.b Gráficas en las que se muestra las fluctuaciones de pH y CE influenciados por operaciones de apagado y encendido en períodos de 60 minutos

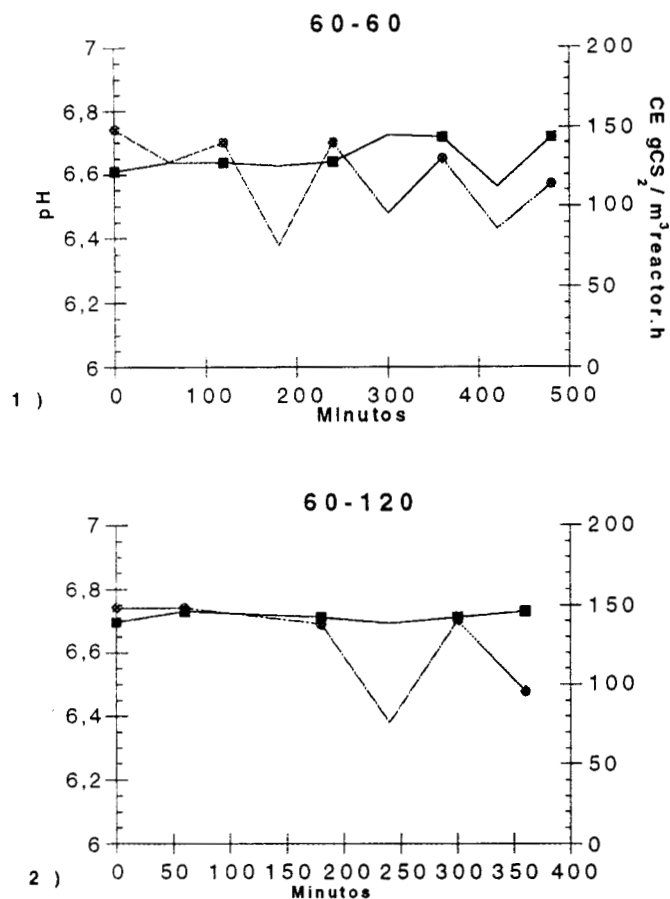


Figura 4.14.c Gráficas en las que se muestra las fluctuaciones de pH y CE influenciados por operaciones de apagado y encendido en períodos de 2 y 3 horas.

NOTA: En las gráficas el primer número es el tiempo de encendido y el segundo el de apagado. Ejemplo en 5-15, 5 es de encendido y es de 15 de apagado

En los pulsos c (Figura 4.1.4.c) el 2 es el de mayor efecto sobre el poder de acidificación de la biopelícula, porque el tiempo de apagado de recirculación es demasiado y el tiempo de encendido no le permitirá a la larga recuperarse hasta reestablecer el pH en 7.

Conclusiones

El bisulfuro de carbono (CS_2) es un compuesto altamente tóxico que se presenta en las corrientes gaseosas de desecho de la industria del rayón y del celofán. Este compuesto es permisible y no tóxico en ambientes de trabajo en concentraciones mayores a 20 ppm y detectable a 1 ppm. En las industrias antes mencionadas se generan corrientes gaseosas con concentraciones de entre 400 y 1000 ppm de CS_2 . Los métodos físicoquímicos no son viables para tratar estas corrientes, por lo que para estas concentraciones los Biolavadores de Lecho Escurrido (BLE) han mostrado ser la mejor técnica de eliminación.

El BLE en el que se trabajó ha mostrado estar en estado estacionario con capacidades de eliminación y % de remoción mayores a los reportados en la bibliografía. Una de las principales desventajas de estos sistemas es el costo de energía de bombeo del medio mineral de cultivo y el excesivo uso de este, además de la adición de NaOH para la neutralización de los metabolitos ácidos producidos. La acumulación de estos disminuye la CE, por lo que se pretendió detener la oxidación en S^0 sin que llegara al final a SO_4^{2-} .

El sistema se puede trabajar en períodos de encendido y apagado de una hora, o en periodos similares donde el tiempo de apagado sea semejante al de encendido. Trabajar el sistema en tiempos de arranque y apagado de 60 minutos es una operación de fácil operación además de reducir los costos de electricidad por bombeo. Esta observación plantea la necesidad de adecuar el sistema a una automatización de encendido y apagado de bombas.

En cuanto a la alta demanda de medio de cultivo se vio que la utilización de un medio de fertilizante enriquecido con KH_2PO_4 no altera la actividad sulfooxidante del consorcio presente en el BLE. En cuanto a la posibilidad de detener la oxidación en azufre por limitar la difusión del O_2 antes de llegar a sulfato con la ayuda de antiespumante; se observó que favoreció una permeabilidad en la membrana haciendo al oxígeno todavía más disponible e hizo un lavado en la película.

Al utilizar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como fuente alterna de azufre el sistema tuvo una buena actividad biológica, llevándose a cabo la oxidación completa del azufre. El tiosulfato puede ser utilizado como fuente alterna de azufre de en caso de no poder suministrar CS_2 sin alterar la actividad biológica.

El hecho de estudiar medios de cultivo alternativos y operar el sistema por pulsos, permitió entender como se lleva a cabo la dinámica de poblaciones y la sustitución de las mismas en base al modelo de difusión de nutrientes en una biopelícula.

225561

Recomendaciones

El hecho de utilizar cianuro en la medición de azufre elemental en la técnica fotométrica, en especial para este proyecto crea cierto tipo de contradicción. El BLE por ser una tecnología para limpiar o tratar aire contaminado, en su proceso global no debe generar otros contaminantes. Con la técnica propuesta por Bartlett y Skoog (1954) se generan residuos de cianuro en agua.

Henshaw et al (1997) proponen una metodología para evaluar azufre elemental por HPLC. Esta técnica evalúa concentraciones de hasta 200 mg S^0 /litro. Parece ser un método más simple pues las muestras solo se reposan al menos una hora antes de analizarse. El proceso de preparación de la muestra no es tan laborioso como el propuesto por Bartlett y Skoog (1954) que es el que se utilizó en este trabajo. Esta técnica tiene un margen de error de ± 1 mg S^0 /litro. Quizás este método por HPLC sea más sensible a concentraciones bajas de S^0 y ser aplicable a las bajas concentraciones producidas en el BLE.

Bibliografia

Arnold J.S., London J., and Stanier R.Y (1967) **Biochemical Basis of Obligate Autotrophy in Blue-Green algae and Thiobacilli** *Journal of Bacteriology* Oct.ubre . 972-983

Baas-Becking L.G.M. (1925) *Ann. Bot.* 39, 613-650

Baker R.W. (1993) **Membrane System for VOC Recovery from Air Streams** Presented at the AIChE Summer National Meeting Seattle.WA Agosto

Bartlett J.K. and y Skoog D.A. (1954) **Colorimetric determination of elemental sulfur in hydrocarbons**, *Analytical Chemistry* 26(6):1008-1011

Berzaczy L., Niedermayer E., Kloimstein E., and Windsperger A. (1988) **Biological Exhaust gas Purification in The Rayon Fiber Manufacture** artículo presentado en Wokshop "Recent Advances on Bioprocess Technology" Marzo Graz. Austria

Cadenhead P. y Sublette K.L. (1990) **Oxidation of Hydrogen Sulfide by Thiobacilli**. *Biotechnol.Bioeng.* 35. 1150

Cárdenas González B., Ergas J.S. y Switzenbaum M.S. (1998) **Correlation of Biofilter Media Characteristics to biofilter performance**. Presentado en 91st Annual Meeting & Exhibition de Air and Waste Management Association's (Junio 1988) San Diego Ca. EEUU

Cox H.H.J. and Deshusses M.A. (1997) **The use of Protozoa to Control Biomass in Biotrickling Filters for Waste Air Treatment** paper 97-RA71C.05 para presentar en Air & Waste Management Association's 90th Annual Meeting & Exhibition , Junio 8-13 Toronto Canada

Characklis W.G. y Wilderer P.A. (1989) **Structure and functions of Biofilms**. John Wiley and Sons, LTD

Draper N.R. y Smith H.C. (1981) **Applied Regresion Analysis**, John Wiley & Sons. Segunda edición Pag.511

Estrada I. y Vázquez M (1994) **Estudio microbiológico de la remoción de CS₂** Reporte de Servicio Social Presentado en la Universidad Autónoma Metropolitada-Iztapalapa

Estrada I. Alcántara S. y Revah S. (1997) **Estudios Microcinéticos de la Oxidación Biológica de Compuestos Azufrados** trabajo presentado en el VII Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería y II Simposio Internacional sobre Ingeniería de Bioprocesos Mazatlán México

Fischer Ulrich (1988) **Sulfur in Biotechnology** Encyclopedia of Biotechnology. Vol 6. Edited by H.S. Rehm y G.Reed Cap. 15

Fucich W.J., Yang Y. and Togna A.P. (1997) **Biofiltration for Control of Carbon Disulfide and Hydrogen Sulfide Vapors** paper 97-RP114B.04 para presentar en Air & Waste Management Association's 90th Annual Meeting & Exhibition , Junio 8-13 Toronto Canada

González M.L. (1995) **Remoción Microbiológica de Bisulfuro de carbono (CS₂) mediante el uso de una Torre de Absorción de Corrientes Gaseosas** Tesis para Obtener e título de Ingeniero Químico en la Universidad Autónoma Metropolitana -Iztapalapa

Henshaw P.F., Bewtra J.K. y Biswas N (1997) **Extraction of Elemental Sulfur from an Aqueous Suspension for Analysis by High-Performance Liquid Chromatography** *Anal.Chem.* 69:319-3123

Hooper A.B. & Dispirito A.A. (1985) **In Bacteria which Grow on Simple Reductants, generation of a Proton Gradient Involves Extracytoplasmic Oxidation of Substrate** *Microbiological Reviews*, June Vol. 49 No. 2 :140-157

Jordan S.L., Kraczkiewicz- Dowjat A. J, Kelly D.P., Wood A.P. (1995) **Novel eubacteria able to grow on carbon disulfide** *Arch Microbiol* 163: 131-137

Jordan S.L., McDonald I.R., Kraczkewicz-Dowjat A.J., Kelly D.P., Rainey F., Murrell J.C, and Wood A.P. (1997) **Autotrophic Growth on Carbon Disulfide is a Property of novel Strains of Paracoccus denitrificans.** *Arch. Microbiol* 168:225-236

Kanagawa T. & Mikami E. (1989) **Removal of methanetiol, Dimethyl Sulfide, Dimethyl Disulfide and Hydrogen Sulfide from contaminated air by Thiobacillus thioparus Tk-m.** *App. Environmen. Microbiol.* 55:3:555

Kelly P.D. (1982) *Philos.Trans.R. Soc. London B* 298,499-528

Kelly P.D. & Smith N.A. (1990) **Organic Sulfur Compounds in the Environment** *Adv. Microb. Ecol.* 11:345-455

Kelly P.D., Wood A.P., Jordan S.L., Padden A.N., Gorlenko V.M., and Dubinina G.A. (1994) **Biological Production and Consumption of gaseous Sulphur Compounds.** *Biochemical Society Transactions* Volume 22:1011-1015

Krimsy S., Wrubel R.P., Naess I.G., Levy S.B., Wetxler R.E. y Marshall B., (1995) **Standarized Microcosm in microbial Risk Assessment** *BioScience* 45:590-599

Leson G. & Winer A.M. (1991) **Biofiltration :An Innovation Air Pollution Control Technology for VOC Emissions** *J. Air Waste Manage. Assoc.*:1044-1054

(LGEEPA)Ley General de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (1997) :160-168 Editorial Porrúa

Lewis D.L., Kolling H.P. and Hodson R.E. (1986) **Nutrient Limitation and Adaptaion of Microbial Populations to Chemical Transformation** *Appl. Env. Microbiol.* 51:598-603

Lowry H.O. *et al* (1951) **Protein measurement with the Folin reagent** *J.Bio.Chem.* 193 PP.265-275

Morales M., Hernández s. Revah S., y Auria R (1998) **Modelling Drying Process on Biofiltration** Pesentado en 91st Annual Meeting & Exhibition de Air and Waste Management Association's (Junio 1998) San Diego Ca. EEUU

Morales V., Revah S., Hinojosa A., Páez F., González M.A. (1992) **Btotechnological Process for the Trateme of H₂S and CS₂ from a waste gas from a Cellophane Plant** presentado en 5th International IGT Symposium on gas Oil and Environmental Biotechnology, Chicago E.U. Septiembre

Morton R.L. & Caballero R.C. (1997) **Removing Hydrogen Sulfide from Wastewater Treatment Facilities' Air Process Streams with a Biotrickling Filter** paper 97-RA71C.06 para presentar en Air & Waste Management Association's 90th Annual Meeting & Exhibition , Junio 8-13 Toronto Canada

Mugica .V. y Figueroa J. (1996) **Cotaminación Ambiental Causas y Control** . Universidad Autónoma Metropolitana

Ortiz I., Morales M., Gobee C. y Revah S. (1998) **Biofiltration of gasoline VOC's with diferent support Media** Pesentado en 91st Annual Meeting & Exhibition de Air and Waste Management Association's (Junio ,1998) San Diego Ca..EEUU

Ottengraf S.P.P. & Disks R. (1991) **Process Engineering Aspects of Biological Waste Gas Purification** International Symposium Environmental Biotechnoloy Ostende Belgium April Pags:22-25

Peck H.D. (1962) **Symposium on the Metabolism of Inorganic Compounds V.Comparative Metabolism of inorganic Sulfur compounds in Microorganisms** *Bact.Rev.* 26: 67-94

Perry R., Green R. y Maloney J. O. (1994) **Manual del Ingeniero Químico** Sexta Edición Mc.Graw Hill

Peavy H.S., Rowe D.R. y Tchobanoglous G (1985) **Environmental Engineering** Mc Graw-Hill

Pronk J.T., Meijer W.M., Hazeu W., van Dijken J.P., Boss P. and Kuenen J.G. (1991) **Growth of *Thiobacillus ferroxidans* on formic Acid Applied and Environmental Microbiology**. Julio Pags:2057-2062

Plas C., Wimmer K., Holubar P., Mattanovich D., Danner H., Jelinek E., Harant H. and Braun R. (1993) **Degradation of Carbon disulfide by a *Thiobacillus* Isolate** *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol 38: 820-823

Plunkett E.R (1974) **Enciclopedia de la Química Industrial** Tomo 12, Urmo S.A Ediciones España

Revah S., Hinojosa A. and Morales V. (1994) **Air Biodesulfuration in Process Plants** Presentado en: CECD Workshop Tokio '94 on Bioremediation Tokyo, Japan, Noviembre 1994

Revah S. y Viveros T. (1991) **Estudio Hidrodinámico de un Biolavador con Empaque Estructurado a Escala Piloto** Reporte Interno Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa-CYDSA

Rittmann B.E. and Mc Cart P.L. (1980) **Model of steady-state biofilm kinetics** *Biotech.Bioen.* 22:2343-2357 (citado por Characklis y Wilderer (1989))

(INE) Instituto Nacional de Ecología (1994) **Informe de la Situación General en Materia de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente** Pags:215-220

SEMARNAP -Instituto Nacional de Ecología (1997) **Programa para la Minimización y Manejo Integral de Residuos Industriales Peligrosos en México** (1996-2000)

Smith B., Harrys U. and Co. (1992) **Business Opportunities of New Clean Air Act: The Impact of CAAA of 1990 on the Air Pollution Control Industry** Draft Reporte preparado para USA EPA Office of Air and Radiation, Research Triangle Park N. C. IFC Resources Inc.

Smith N.A. and Kelly D.P. (1988) **Oxidation of carbon Disulfide as the sole source of Energy for the Autotrophic Growth of *Thiobacillus thioparus* strain TK-m** *J.Gen.Microbiol* 134:3041-3048

Stoker H (1968) **Química Ambiental** Blume Ecología. Barcelona, España (citado por Mugica y Figueroa (1996))

Sutoudeh M. y Windsperger (1994) **Study of the Mass-Transfer in a Trickle-Bed Reactor for Biological Gas Purification.** *Che. Biochem. Eng.* 8(2) 77-80

Sublette K.L. (1987) **Aerobic Oxidation of Hydrogen Sulfide by *Thiobacillus denitrificans*** IBID 29, 690

Shaheen E. (1992) **Technology of Environmental Pollution Control**. Penwell Books, USA(citado por Mugica y Figueroa (1996))

Shugarman L.E. (1991) **Ultraviolet/Activated Carbon - A New Air Pollution Control Technology Comes of Age**. Paper 91:104-9 presentado en 84th Annual Meeting of the Air And Waste Management Association, Vancouver BC Junio

Takeuchi T.L. & Suzuki I. (1997) **Cell Hydrophobicity and Sulfur Adhesion of *Thiobacillus thiooxidans*** *Applied and Environmental Microbiology* Mayo. Pags:2058-2061

Taylor B.F. (1993) **Biogeochemistry of Global Change** (Oremland, R. S., ed) pp 745-781. Chapman And hall. New York

Thomas J.F. y Cotton J.E. (1954) **A turbidimetric sulfate determination**, *Water & Sewage Works*, 101:426

Trinidad R. (1996) **Estudios sobre la remoción de CS₂ de corrientes Gaseosas en un Bioreactor de Lecho Ecurrido** Tesis de maestría de Ingeniero Químico en la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa

Truper H.G. (1984) **Sulfur its Significance for Chemistry , for the Geo-Bio and Cosmosphere and Technology** *Studies in Inorganic Chemistry* Vol.5:351-365 Elsevier Amsterdam

Ullman (1986) **Encyclopedia Of Industrial Chemistry** UAS 5th Edition Federal Republic of Germany

van Groenestjin J.W. & Hesselink P.G.M. (1993) **Biotechniques for air Pollution Control** *Biodegradation* 4:283-301

Visser J.M., Robertson L.A., van Verseveld H. W. and Kuenen J.G. (1997) **Sulfur Production by Obligately Chemolithoautotrophic *Thiobacillus* Species** *Applied and Environmental Microbiology* Junio Vol 63. No.6:2300-2305

Webster T.S. & Deshusses M.A. (1997) **Styrene Treatment using a Full-Scale Biotrickling Filter Reactor** paper para Fourth International In Situ and On-Site Bioremediation Symposium New Orleans Abril 28-Mayo 1 Battelle Press Pags:219-222

Yang Y. & Alibeckoff D. (1995) **Biofiltration for control of carbon Disulphide and Hydrogen Sulfide Vapors** Conference on Biofiltration (Air Pollution Control I Technology). Los Angeles Ca., Octubre 5-6