

**EVALUACIÓN DE LOS COEFICIENTES GLOBALES DE TRANSFERENCIA DE
MASA EN BIOFILTROS PERCOLADORES PARA EL TRATAMIENTO DE
CORRIENTES GASEOSAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON XILENO**



DANIEL EUGENIO MELO CRUZ

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA – EIDENAR
MAESTRÍA EN INGENIERÍA ÉNFASIS EN INGENIERÍA SANITARIA Y
AMBIENTAL
SANTIAGO DE CALI
2016**

**EVALUACIÓN DE LOS COEFICIENTES GLOBALES DE TRANSFERENCIA DE
MASA EN BIOFILTROS PERCOLADORES PARA EL TRATAMIENTO DE
CORRIENTES GASEOSAS RESIDUALES CONTAMINADAS CON XILENO**

**DANIEL EUGENIO MELO CRUZ
COD: 1204171**

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN
ESTUDIO Y CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN AMBIENTAL (ECCA)**

**DIRECTOR
Ing. MSc. JUAN PABLO SILVA VINASCO**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA – EIDENAR
MAESTRÍA EN INGENIERÍA ÉNFASIS EN INGENIERÍA SANITARIA Y
AMBIENTAL
SANTIAGO DE CALI
2016**

AGRADECIMIENTOS

Este estudio se llevó a cabo en el marco del proyecto de investigación denominado “Biofiltros Percoladores para el Tratamiento de Compuestos Orgánicos Volátiles” financiado por la convocatoria interna II-2013 de la Universidad del Valle, la mejor para los mejores.

La propuesta de investigación, el desarrollo experimental y el documento final no hubiesen sido posibles sin el acompañamiento del Profesor Juan Pablo Silva Vinasco, director de este proyecto. A Él, mi más profunda admiración y agradecimiento por la confianza brindada y por permitirme ser parte de un grupo de investigación a este nivel.

A Francisco Javier Caicedo Messa por invitarme a ser parte de este proyecto, su acompañamiento constante y por su valioso aporte.

A Ubaldo Fillol Agudelo, gracias por su amistad y su gran contribución durante todo este proceso.

A Teresita Canchala, Diana Peña, Victor Lizcano, Brayan Parra por su colaboración, acompañamiento y su valiosa amistad.

A los Docentes y personal administrativo de la Universidad del Valle que con su aporte y disposición contribuyeron para que este proyecto se pueda realizar.

Simbología

a	Área interfacial específica ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)
a_p	Área interfacial específica efectiva ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)
a_e	Área superficial específica ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)
C	Concentración de xileno ($\text{g}.\text{m}^{-3}$)
d_c	Diámetro interno de la columna (m)
d_p	Diámetro de partícula (m)
D	Coeficiente de difusión ($\text{m}^2.\text{h}^{-1}$)
$EBRT$	Tiempo de residencia de lecho vacío (s)
g	Constante gravitacional ($\text{m}.\text{s}^{-2}$)
H	Constante de la ley de Henry (adimensional)
Ka	Coeficiente global de transferencia de mas (h^{-1})
k	Coeficiente local de transferencia de masa ($\text{m}.\text{h}^{-1}$)
Q	Flujo volumétrico ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)
t	Tiempo de operación (min)
u	Velocidad superficial ($\text{m}.\text{h}^{-1}$)
V_C	Volumen crítico ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)
V_P	Volumen empacado de la columna (m^3)
V_L	Volumen de líquido en la columna (m^3)
V_T	Volumen del tanque de mezcla (m^3)
V_m	Volumen molecular en el punto de ebullición ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)
ε	Porosidad (adimensional)
ρ	Densidad ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
μ	Viscosidad ($\text{kg}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

Subíndices

e	Entrada
exp	Experimental
G	Fase gaseosa
L	Fase líquida
mod	Modelo
s	Salida

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN	9
2.	ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN.....	11
3.	OBJETIVOS	14
3.1.	Objetivo General	14
3.2.	Objetivos específicos.....	14
4.	MARCO TEÓRICO	15
4.1.	Compuestos orgánicos volátiles (COVs)	15
4.2.	Xileno.....	15
4.3.	Tratamientos biológicos de gases contaminados con COVs.....	16
4.4.	Biofiltros percoladores para el tratamiento de COVs.....	18
4.4.1.	Material de soporte.....	18
4.4.2.	Tiempo de retención de lecho vacío (EBRT)	19
4.4.3.	Caída de presión en BTFs	20
4.5.	Aspectos de transferencia de masa	20
4.6.	Transferencia de masa en biofiltros percoladores	22
4.7.	Transferencia de masa gas-líquido	23
4.7.1.	Definición de los coeficientes locales de transferencia de masa gas-líquido (k_L y k_G)	24
4.7.2.	Definición de los coeficientes globales de transferencia de masa gas-líquido (K_{Ga} y K_{La})	27
5.	METODOLOGÍA	30
5.1.	Ubicación de la unidad experimental	30
5.2.	Descripción de la unidad experimental	30
5.3.	Características del biofiltro percolador	31
5.4.	Características de los materiales de soporte	31
5.5.	Determinación de K_{La} y K_{Ga} experimentales	32
5.5.1.	Balances de materia en el sistema	33
5.5.2.	Parámetros constantes del modelo	35
5.5.3.	Toma de muestra, conservación y determinación experimental de las concentraciones $C_{G,s}$, $C_{L,e}$ y $C_{L,s}$	35
5.5.4.	Métodos Matemáticos	36
5.5.5.	Coefficiente de correlación de Pearson	36
5.6.	Determinación de los coeficientes globales de transferencia de masa de oxígeno (K_{LaO_2})	37

5.7.	Determinación de los K_{La} de xileno teóricos (K_{La_x})	37
5.8.	Evaluación de los materiales de soporte por medio de la caída de presión (ΔP)	38
6.	Análisis y discusión de resultados	39
6.1.	Concentraciones de xileno experimentales	39
6.2.	Coeficientes globales de transferencia de masa de xileno experimentales (K_{La_x} y K_{Ga_x})	41
6.3.	Eficiencia de remoción lograda en el BTF asumiendo que la transferencia de masa es la fase limitante del proceso	45
6.4.	Coeficientes globales de transferencia de masa de oxígeno K_{LaO_2}	48
6.5.	Máximas capacidades de transferencia de masa	50
6.6.	Coeficientes globales de transferencia de masa de xileno teóricos	52
6.7.	Evaluación de los materiales de soporte mediante la caída de presión (ΔP)	55
7.	CONCLUSIONES	57
8.	RECOMENDACIONES	59
9.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60
	ANEXOS	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rango de aplicación para tratamiento biológico y fisicoquímico de gases	17
Figura 2. Representación esquemática de un BTF	18
Figura 3. Representación de la transferencia de masa en un biofiltro percolador.....	22
Figura 4. Transferencia de materia de la fase gaseosa a la fase líquida.	24
Figura 5. Transferencia de masa de contaminante gas-líquido	25
Figura 6. Diferencias globales de concentración.....	27
Figura 7. Descripción de la unidad experimental.....	30
Figura 8. Materiales de soporte no comerciales utilizados en el estudio. Anillos plásticos (AP) y Espuma de poliuretano (PUF).....	32
Figura 9. Esquema conceptual del proceso	34
Figura 10. Concentraciones experimentales en el BTF empacado con anillos plásticos (AP) y Espuma de poliuretano (PUF) a diferentes EBRTs.....	40
Figura 11. Ajuste de los datos experimentales en el BTF empacado con anillos plásticos (AP) y diferentes EBRTs	42
Figura 12. Ajuste de los datos experimentales en el BTF empacado con espuma de poliuretano (PUF) y diferentes EBRTs. Las concentraciones experimentales corresponden a + C _{G,S} , *C _{L,S} , ×C _{L,e} y ___ es la predicción del modelo.....	43
Figura 13. Coeficientes globales de transferencia de masa experimentales K _{LaX} y K _{GaX}	44
Figura 14. Concentración de xileno en la corriente gaseosa a la salida del BTF en función del número de secciones empacadas de 2×10 ⁻³ m ³ (L=0,3 m)	47
Figura 15. Eficiencia de remoción en función del número de secciones empacadas de 2×10 ⁻³ m ³ (L=0,3 m)	48
Figura 16. Influencia del EBRT sobre los coeficientes de transferencia K _{LaX} y K _{LaO2} en el BTF....	49
Figura 17. Máxima capacidad de transferencia de xileno hacia la corriente líquida en función de la concentración de xileno en el gas que ingresa al BTF	51
Figura 18. Demanda de oxígeno en función dela concentración de xileno en el gas que entra en el BTF	52
Figura 19. Comparación de K _{La} obtenidos experimentalmente y los obtenidos a partir de correlaciones empíricas	53
Figura 20. Comparación de los K _{La} obtenidos a partir de correlaciones empíricas y los experimentales.....	54
Figura 21. Caída de presión de la corriente gaseosa en el BTF empacado con AP y PUF	55

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de los monómeros del xileno.....	15
Tabla 2. Ventajas y desventajas de los biofiltros y biofiltros percoladores	17
Tabla 3. Ejemplos y características típicas de materiales de empaque usados en BTFs	19
Tabla 4. Condiciones de operación de BTFs para la remoción de xileno	19
Tabla 5. Ecuaciones empíricas para determinar los coeficientes locales de transferencia de masa en columnas empacadas	26
Tabla 6. Modelos desarrollados para determinar los coeficientes globales de transferencia en BTFs de manera experimental	29
Tabla 7. Terminología para la descripción de los equipos de la unidad experimental.....	30
Tabla 8. Características de los materiales de soporte.....	31
Tabla 9. Tratamientos estudiados en la etapa experimental para la determinación de K_{La_x} y K_{Ga_x} ..	33
Tabla 10. Parámetros constantes del modelo	35
Tabla 11. Correlaciones empíricas utilizadas para determinar los coeficientes locales de transferencia de masa teóricos.....	38
Tabla 12. Propiedades de la corriente líquida y gaseosa.....	38
Tabla 13. Coeficientes de correlación obtenidos una vez se realizó el ajuste de los datos experimentales y el modelo.....	41
Tabla 14. Estudios de transferencia de masa en BTFs para el tratamiento de COVs	45
Tabla 15. Concentración de xileno a la salida del BTF y eficiencia de remoción, suponiendo que la transferencia de masa es la fase limitante del proceso, $C_{G,e}=5 \text{ g.m}^{-3}$	45
Tabla 16. Estudios de transferencia de masa de oxígeno en BTFs	49
Tabla 17. Máxima capacidad de transferencia de oxígeno (MCTO)	50
Tabla 18. Coeficientes locales de transferencia de masa a partir de correlaciones empíricas	53
Tabla 19. Caídas de presión obtenidas en biofiltros percoladores	56

RESUMEN

En este estudio fueron determinados experimentalmente los coeficientes globales de transferencia de masa de xileno (K_{La_x} y K_{Ga_x}) para dos diferentes materiales de empaque en un biofiltro percolador (BTF) construido a escala de laboratorio. Los materiales de empaque evaluados fueron anillos plásticos (AP) y espuma de poliuretano (PUF). El BTF se construyó a partir de una columna transparente de acrílico ($D= 9,4 \times 10^{-2}$ m; $H= 5,0 \times 10^{-1}$ m), fue alimentado con una concentración de xileno en el gas de 5 g.m^{-3} y operado a tiempos de residencia de lecho vacío (EBRTs) de 10, 20, 40 y 60 s; esta concentración y EBRTs son típicos en BTFs.

Un modelo basado en balances de masa de xileno y los datos experimentales permitieron determinar los coeficientes experimentales por medio de un método de optimización, donde K_{La_x} fue el parámetro de ajuste. Una correlación experimental permitió determinar los coeficientes globales de transferencia de masa de oxígeno ($K_{La_{O_2}}$) en los dos materiales de soporte. Por otra parte, se determinaron los coeficientes locales de transferencia de masa de xileno teóricos (k_{Lx} y k_{Gx}) a partir de correlaciones empíricas y posteriormente se determinaron los K_{La_x} teóricos.

Los valores de K_{La_x} experimentales están en el rango de 27 a 39 h^{-1} cuando el BTF se empacó con AP y de 16 a 28 h^{-1} en el BTF empacado con PUF; valores de $K_{La_{O_2}}$ de 54 a 78 h^{-1} en el BTF empacado con AP y de 32 a 56 h^{-1} en el BTF empacado con PUF fueron obtenidos; los resultados obtenidos en este estudio, comparados con otros estudios de transferencia de masa de COVs muestran los más bajos coeficientes de transferencia. De acuerdo a los resultados se observó que el EBRT tiene influencia sobre los coeficientes y que el oxígeno fue transferido más rápido que el xileno. Adicionalmente se encontró que, bajo las condiciones evaluadas, se podrían presentar limitaciones de transferencia de masa de xileno cuando el BTF se opere inoculado. Además de las limitaciones de transferencia de xileno, un déficit de oxígeno se presentaría si la concentración de xileno en la corriente gaseosa que ingresa al BTF es mayor a $2,1 \text{ g.m}^{-3}$.

Los k_{La_x} y k_{Ga_x} teóricos obtenidos de las correlaciones empíricas mostraron que la principal resistencia a la transferencia de masa de xileno se encuentra en la fase líquida. También se observó que existen diferencias entre los K_{La_x} teóricos obtenidos a partir de correlaciones empíricas reportadas en la literatura y los calculados experimentalmente en este estudio; esto sugiere que un mejor diseño de los BTFs requiere una estimación precisa de los coeficientes globales de transferencia de masa.

1. INTRODUCCIÓN

La acelerada industrialización ha contribuido al incremento de las emisiones gaseosas de diferentes compuestos hacia la atmosfera. La liberación de corrientes gaseosas residuales genera deterioro de la calidad del aire (Qiang et al., 2006), así como efectos nocivos sobre la salud de las personas que están expuestas a concentraciones que sobre pasan los límites permitidos. Entre los principales compuestos que se emiten a la atmósfera se encuentran los compuestos orgánicos volátiles (COVs) (Delhoménie et al., 2003, Li and Liu, 2006); para mitigar las consecuencias que se pueden generar a causa de la liberación de estos compuestos es necesaria la implementación de sistemas de tratamiento en la fuente.

Los BTFs son los reactores biológicos más usados para el tratamiento de efluentes gaseosos contaminados con COVs (Bordel et al., 2008). Estos biorreactores se pueden diseñar para el tratamiento de compuestos hidrofílicos e hidrofóbicos a bajos costos de operación y mantenimiento comparados con otras tecnologías (Kennedy and Veiga, 2013).

Los principales procesos en BTFs involucran transferencia de masa, difusión y cinética de biodegradación (Kim and Deshusses, 2008b). Estos procesos pueden limitar el desempeño de los BTFs y por esta razón, un mejor entendimiento de estos tópicos es necesario. Por ejemplo, se ha encontrado que cuando los contaminantes son hidrofóbicos, la transferencia de masa de la fase gaseosa hacia la fase líquida es el paso limitante en la biodegradación (Estrada et al., 2013); cuando la transferencia de masa es limitada, los microorganismos disminuyen su actividad metabólica y el proceso falla (Lebrero et al., 2010).

Debido a la importancia de la transferencia de masa en el desempeño de los BTFs, durante los últimos años se han incrementado las publicaciones sobre este tema. Investigaciones con compuestos como dióxido de carbono (Kim and Deshusses, 2008b), oxígeno (San-Valero et al., 2012, Estrada et al., 2013) y tolueno (Dorado et al., 2009, Lebrero et al., 2012), evidencian la importancia de profundizar en la transferencia de masa. Sin embargo, existe incertidumbre en los estudios de este tipo desarrollados en BTFs, en especial cuando se trata de determinar los coeficientes de transferencia de masa, pues no se ha estandarizado un método para su determinación.

Tradicionalmente los coeficientes de transferencia de masa utilizados para diseñar BTFs se han determinado a partir de correlaciones empíricas obtenidas para columnas empacadas de absorción (Van Krevelen and Hofstijzer, 1948, Shulman et al., 1955, Onda et al., 1968), esto puede conducir a sobreestimar o subestimar la transferencia de masa en BTFs porque los materiales de empaque utilizados y las condiciones de operación son muy diferentes a las utilizadas en columnas de absorción.

De acuerdo a lo anterior, con el fin de desarrollar un método que permita modelar acertadamente la transferencia de masa en BTFs, los objetivos de esta investigación fueron (i) Evaluar los coeficientes globales de transferencia de masa de xileno experimentales obtenidos a partir de la aplicación de balances de materia en un BTF y datos experimentales (ii) Establecer el efecto del EBRT sobre los coeficientes globales de transferencia de masa

y (iii) evaluar el desempeño de dos lechos filtrantes por medio del análisis de los coeficientes globales de transferencia de masa y la caída de presión.

2. ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN

En las últimas décadas se ha agudizado el problema de la contaminación atmosférica a nivel mundial, particularmente en los grandes centros urbanos (Franco, 2012). El desarrollo industrial y el incremento de la población mundial han permitido que las emisiones de COVs a la atmósfera se hayan incrementado en el último tiempo (Mudliar et al., 2010). Los COVs proceden de distintas fuentes naturales y artificiales, aunque su mayor producción se realiza en actividades industriales; tales como la fabricación de pinturas y tintas, plantas químicas y refinerías (Paca et al., 2006).

Entre los principales efectos ambientales generados por los COVs en la atmósfera se encuentran la formación de ozono troposférico y la destrucción de ozono estratosférico (Estrada et al., 2013); así como la contribución a la formación de smog fotoquímico (Hirota et al., 1995). Por otra parte, se ha evidenciado que los COVs generan efectos sobre la salud humana a largo y corto plazo (EPA, 2012). La exposición a largo plazo puede causar lesiones en el hígado, los riñones y el sistema nervioso central; la exposición a corto plazo puede causar irritación de los ojos y las vías respiratorias, dolor de cabeza, mareo, trastornos visuales, fatiga, pérdida de coordinación, reacciones alérgicas de la piel, náuseas, trastornos de la memoria y hasta cáncer (Pappas et al., 2000, UNEP, 2009).

Debido a los problemas ambientales e impactos sobre la salud generados por los COVs, la demanda de sistemas para el tratamiento de sus emisiones y control de la contaminación del aire está en aumento. Además, las rigurosas medidas ambientales establecidas por los organismos de vigilancia han llevado a las industrias a adoptar procesos de tratamiento efectivos y así cumplir con los límites de emisión establecidos en la norma (Jorio et al., 2000, Heymes et al., 2006, Easter et al., 2005).

Las emisiones de COVs pueden ser tratadas por métodos convencionales o por métodos biológicos (Babajide, 2007). Los métodos físicos y químicos incluyendo absorción, adsorción sobre carbón activado, incineración, condensación y procesos de oxidación hacen parte de los métodos convencionales (Shareefdeen and Singh, 2005). Los biofiltros, biofiltros percoladores, biodepuradores, biorreactores de membrana, biodiscos rotatorios, así como configuraciones híbridas de ellos, hacen parte de los sistemas de tratamiento biológicos. Estudios comparativos muestran que los métodos convencionales generan mayor impacto en el medio ambiente que los sistemas biológicos (Estrada et al., 2010); otras de las ventajas de los tratamientos biológicos hacen referencia al bajo consumo energético, bajos costos de operación y mínima generación de subproductos (Kumar et al., 2011, Kraakman et al., 2011).

El uso de tratamientos biológicos para el control de la contaminación atmosférica ha venido incrementándose desde 1980 (Yang et al., 2010). Estudios a nivel de banco y escala piloto demuestran que 60 de los 189 contaminantes peligrosos del aire pueden ser tratados exitosamente con reactores biológicos (Mudliar et al., 2010). Se han desarrollado y construido biorreactores para la eliminación de diversos compuestos de corrientes gaseosas residuales industriales (Kennes et al., 2009); cerca de 7.500 de éstos equipos se encuentran

instalados en Europa. Los biofiltros y biofiltros percoladores se han estudiado rigurosamente para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con gran diversidad de compuestos orgánicos e inorgánicos obteniendo en la mayoría de las investigaciones resultados promisorios en cuanto a la capacidad de eliminación de los contaminantes (Ikemoto et al., 2006).

Numerosos estudios se han realizado sobre el comportamiento de BTFs para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con COVs. Durante el desarrollo experimental los investigadores han analizado la sensibilidad de los sistemas a cambios en diferentes variables de proceso para determinar las condiciones óptimas de operación; entre las variables monitoreadas se encuentran el EBRT (Lebrero et al., 2011), la concentración de sustrato en la entrada del BTF (Den et al., 2004), el material y propiedades del medio de soporte (Jorio et al., 2000, Trejo-Aguilar et al., 2005), la relación de flujo líquido-gas (Lebrero et al., 2012), entre otros.

Uno de los principales COVs emitidos a la atmósfera es el xileno. El tratamiento con BTFs de corrientes gaseosas contaminadas con este compuesto se ha estudiado aproximadamente desde hace 20 años (Nguyen et al., 1997, Jorio et al., 2000, Abumaizar et al., 1997, Sorial et al., 1997, Swanson and Loehr, 1997, Song et al., 2003, Elmrini et al., 2004b, Mathur et al., 2007, Elmrini et al., 2004a). Las investigaciones muestran buenos resultados y han despertado el interés en grupos de investigación de todo el mundo.

Entre las operaciones más importantes en el funcionamiento de un BTF se encuentra la transferencia de masa, específicamente lo relacionado con la transferencia del contaminante de la fase gaseosa a la fase acuosa. El entendimiento del comportamiento de la transferencia de masa es fundamental para realizar mejoras de los diseños, operación del reactor y obtener nuevas herramientas de modelado; estas herramientas son importantes para maximizar la eficiencia y minimizar costos (Kraakman et al., 2011). Los estudios experimentales de transferencia de masa desarrollados en BTFs se han basado en la determinación experimental de los coeficientes de transferencia de masa en operaciones llevadas a cabo sin inóculo; es decir, en ausencia de reacciones químicas. Andreasen et al. (2013) plantearon que los modelos desarrollados para determinar la tasa de transferencia de masa en BTFs que tienen en cuenta reacciones químicas no son apropiados cuando se trabaja con compuestos escasamente solubles en el medio acuoso, debido a que los resultados obtenidos pueden ser errados ya que siempre mostrarán una máxima transferencia de masa.

Investigaciones relacionadas con la caracterización de la transferencia de masa en BTFs han venido publicándose aproximadamente desde hace siete años; entre los compuestos evaluados se encuentran el dióxido de carbono (Kim and Deshusses, 2008b), metano (Avalos Ramirez et al., 2009, Estrada et al., 2014), oxígeno (San-Valero et al., 2012, Estrada et al., 2013), tolueno (Lebrero et al., 2012, Dorado et al., 2009), isopropanol (San-Valero et al., 2014) y ácido sulfhídrico (Rodríguez et al., 2014). Algunos investigadores han tratado de adaptar correlaciones empíricas desarrolladas para columnas de absorción, obteniendo resultados que sobreestiman o subestiman los coeficientes de transferencia de masa, comportamiento que es entendible debido a las condiciones de operación tan

diferentes que se manejan en las torres de absorción (Dorado et al., 2009). Otros han demostrado que cuando se trata de remover COVs hidrofóbicos de corrientes gaseosas residuales en BTFs pueden presentarse limitaciones de transferencia de masa; estas limitaciones disminuyen el potencial de reducción de los contaminantes y dificultan la aplicación a gran escala de los BTFs (Estrada et al., 2014); en este sentido, el diseño de los equipos debe basarse netamente en los modelos obtenidos a partir de los balances de materia de las operaciones de transferencia de masa, por encima de los modelos cinéticos (Andreasen et al., 2013).

Como se ha evidenciado, es indudable la importancia de investigar sobre el fenómeno de transferencia de masa que ocurre en BTFs para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con COVs. En este sentido, una de las principales razones que impulsó a realizar la presente investigación fue desarrollar un modelo fácil de aplicar y que además permita realizar mejores diseños y encontrar las condiciones de operación óptimas en los BTFs para el tratamiento de COVs. Entre los COVs, el xileno posee características altamente hidrofóbicas; condición que se obtiene al combinar su gran volatilidad y su baja capacidad de formar solución en el agua (Paca et al., 2006); razón por la cual, este estudio de transferencia de masa en BTFs se desarrolló sobre corrientes gaseosas residuales contaminadas con xileno.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Evaluar los coeficientes globales de transferencia de masa experimentales en biofiltros percoladores para el tratamiento de corrientes gaseosas residuales que contienen xileno.

3.2. Objetivos específicos

- Determinar los coeficientes globales de transferencia de masa a partir de la aplicación de un modelo basado en balances de materia y datos experimentales.
- Establecer el efecto del EBRT sobre los coeficientes globales de transferencia de masa.
- Evaluar el desempeño de dos lechos filtrantes por medio del análisis de los coeficientes globales de transferencia de masa y la caída de presión.

4. MARCO TEÓRICO

4.1. Compuestos orgánicos volátiles (COVs)

Los COVs son sustancias químicas que contienen carbono e hidrógeno; algunos tienen presente en su composición elementos como oxígeno, cloro, flúor, bromo, azufre o nitrógeno (Sawyer, 1997). Estos compuestos son parte de la gran familia de los hidrocarburos; una amplia gama de hidrocarburos alifáticos, aromáticos, sus derivados halogenados, alcoholes, cetonas y aldehídos hacen parte de este grupo (Lebrero et al., 2011). Los COVs se convierten en vapor o gas a temperatura ambiente sin ningún cambio químico (UNEP, 2009). Algunos de ellos tienen actividad fotoquímica despreciable, sin embargo hay sustancias altamente reactivas que participan en reacciones fotoquímicas atmosféricas (Hirota et al., 1995); juegan un papel importante como gases que retienen el calor en la atmósfera. Los COVs en el ambiente tanto de origen primario y secundario son de gran importancia, ya que tienen efectos directos como indirectos sobre el cambio climático, la ecología y la salud humana (Jeong et al., 2006, Srivastava and Mazumdar, 2011).

4.2. Xileno

El xileno es un líquido incoloro de olor dulce que se inflama fácilmente; se encuentra naturalmente en el petróleo y en alquitrán. Las industrias químicas lo producen a partir del petróleo; este compuesto es una de las 30 sustancias químicas más producidas en volumen en los Estados Unidos (ATSDR, 2007). El xileno es el mayor constituyente de la gasolina (Babajide, 2007); además, puede ser encontrado en muchos compuestos como pinturas, lacas, barnices, adhesivos, cementos, limpiadores, desengrasantes, gasolina de avión, etc (Elmrini et al., 2004a). Los isómeros del xileno son considerados como contaminantes atmosféricos peligrosos y tóxicos; la tabla 1, resume las características principales de estos compuestos.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas de los monómeros del xileno

Propiedad	o-xileno	m-xileno	p-xileno
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	116,16	116,17	116,17
Punto de ebullición (°C)	144,4	139,9	130,4
Gravedad específica (20/4 °C)	$8,8 \times 10^{-1}$	$8,7 \times 10^{-1}$	$8,5 \times 10^{-1}$
Densidad (g.ml ⁻¹)	$8,8 \times 10^{-1}$	$8,6 \times 10^{-1}$	$8,6 \times 10^{-1}$
Presión de vapor (mm de Hg)	5	5	5
Umbral de olor (ppm)	$1,7 \times 10^{-1}$	3,17	$4,7 \times 10^{-1}$
Constante de la ley de Henry (atm.m ³ .mol ⁻¹)	$5,2 \times 10^{-3}$	$7,66 \times 10^{-3}$	$7,66 \times 10^{-3}$

Fuente: Li y Liu, (2006)

Una parte considerable (más del 60%) de las emisiones totales de xileno en la atmósfera son originadas en instalaciones industriales (Elmrini et al., 2004a). Las emisiones de xileno provenientes de los vehículos corresponden a un 39% de estas emisiones industriales (Jorio et al., 2000). Las emisiones industriales de xileno en Japón son estimadas en 48.000 Ton anuales (Jeong et al., 2006), mientras que en los Estados Unidos y en Canadá estas emisiones se estiman en 5.700 y 5.100 Ton, respectivamente (Gallastegui et al., 2011).

La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de los Estados Unidos (OSHA, 2005), reporta límites de exposición recomendados para xileno máximos de 100 ppm hasta por 10 horas de turno de trabajo durante 40 horas de trabajo a la semana. El centro de control y prevención de enfermedades de los Estados Unidos (CDC, 1975) sugiere una concentración máxima a corto plazo de 200 ppm durante 10 minutos. La exposición a niveles altos de xileno durante períodos prolongados puede producir dolores de cabeza, falta de coordinación muscular, mareo, confusión y alteraciones del equilibrio. La exposición breve a niveles altos de xileno también puede causar irritación de la piel, los ojos, la nariz y la garganta; además, dificultad para respirar y problemas pulmonares; retardo del tiempo de reacción a estímulos, alteraciones de la memoria, malestar estomacal y posiblemente alteraciones del hígado y los riñones (Kandyala et al., 2010). La exposición a niveles muy altos de xileno puede causar pérdida del conocimiento y la muerte (ATSDR, 2007). Tanto la IARC como la EPA han declarado que la información disponible es insuficiente para determinar si el xileno es carcinogénico.

4.3. Tratamientos biológicos de gases contaminados con COVs

Aunque los tratamientos biológicos de gases contaminados con COVs se habían usado esporádicamente desde 1920, sólo desde 1980 han sido vistos como una alternativa competitiva frente a las tecnologías de tratamiento fisicoquímico (Kennes and Thalasso, 1998a). Las técnicas biológicas tomaron enorme importancia en Europa a partir de la década de los noventa debido a su eficacia, bajo costo y aceptación desde el punto de vista ambiental. Países desarrollados como Alemania, Estados Unidos, Canadá, entre otros, han apostado por esta tecnología y ya disponen de notable experiencia en el desarrollo e implementación de sistemas biológicos (Mudliar et al., 2010).

Los biorreactores son generalmente definidos como dispositivos en los cuales se desarrollan procesos biológicos y bioquímicos bajo un estricto monitoreo y control de las condiciones ambientales y de operación; habitualmente se monitorea pH, temperatura, presión, suministro de nutrientes y remoción de contaminantes (Martin et al., 2004). Para que el tratamiento biológico sea efectivo, los contaminantes de interés deben ser, en cierto grado, biodegradables, no tóxicos y presentar cierta solubilidad. En el tratamiento de efluentes gaseosos con biorreactores se utiliza la actividad metabólica de microorganismos que aprovechan al compuesto contaminante como fuente de materia y energía, esenciales para el crecimiento y reproducción microbiana (Kennes and Veiga, 2013).

Antes de que la biodegradación se realice, los métodos biológicos para el control de la contaminación atmosférica abarcan la transferencia del COV y el oxígeno de la fase gaseosa a la fase acuosa (Bordel et al., 2008). Una vez disuelto en el agua, el contaminante es transformado a compuestos menos peligrosos como dióxido de carbono y agua (Revah and Morgan-Sagastume, 2005). Cuando se piense en realizar tratamiento biológico con biorreactores hay que tener en cuenta que su aplicación está restringida a concentraciones relativamente bajas de contaminantes a través de un amplio rango de velocidades de flujo de gas; específicamente a concentraciones menores de 10 g.m^{-3} y tasas de flujo de aire entre 1.000 y $100.000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ (Cooper and Alley, 2002), tal como se muestra en la figura 1.

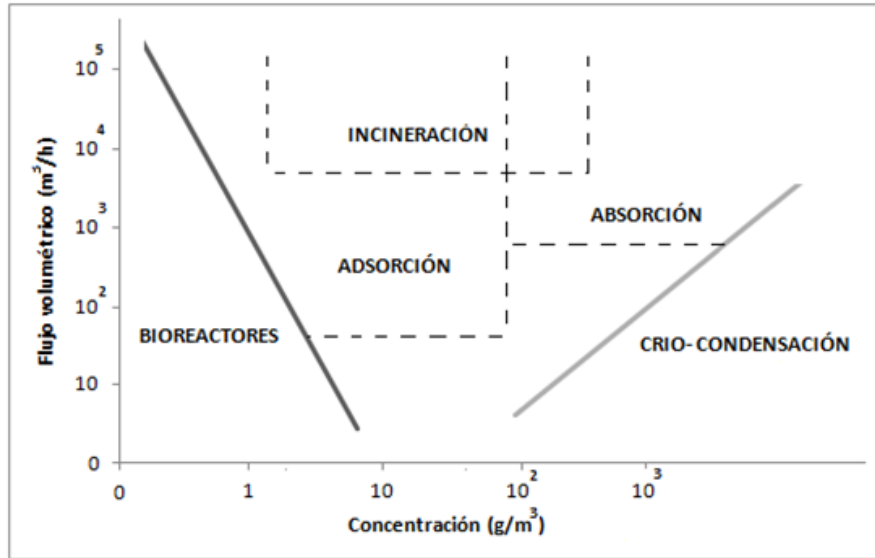


Figura 1. Rango de aplicación para tratamiento biológico y fisicoquímico de gases
Fuente: Adaptado de Kennes y Veiga, (2013)

Aunque existen diferentes configuraciones y alternativas de biorreactores (Kraakman et al., 2011), en los últimos años los más utilizados han sido los biofiltros y biofiltros percoladores; estos dispositivos se caracterizan por su simplicidad y gran capacidad de remoción (Estrada et al., 2013). En la tabla 2, se resumen las principales fortalezas y problemas que se pueden presentar con estos equipos.

Tabla 2. Ventajas y desventajas de los biofiltros y biofiltros percoladores

Biofiltros Percoladores	Biofiltros
<i>Ventajas</i>	
• Simple operación • Bajo costo de inversión • Bajo costo de operación • Adecuados para aire moderadamente contaminado • Facilidad para controlar el pH • Facilidad para la adición de nutrientes	• Simple operación • Bajo costo de inversión • Bajo costo de operación • Degradación de contaminantes poco solubles en agua • Adecuados para la reducción de contaminantes olorosos • Se puede remover fácilmente la biomasa en exceso
<i>Desventajas</i>	
• Baja concentración de contaminante • Es imposible controlar el proceso • Canalización del flujo de aire es normal • Vida útil limitada del lecho filtrante • el exceso de la biomasa no se puede remover fácilmente	• Control del proceso limitado • La canalización del flujo puede ser un problema • Vida útil limitada del lecho filtrante

Fuente: Edwards y Nirmalakhandan, (1996)

4.4. Biofiltros percoladores para el tratamiento de COVs

Los biofiltros percoladores (BTFs) son reactores biológicos aerobios empacados con un material inerte que tiene la función de proporcionar una superficie para formar una biopelícula activa, además de favorecer el contacto entre el contaminante gaseoso y una solución líquida que recircula constantemente (Deshusses and Gabriel, 2005). Previamente en el medio de soporte se inmovilizan microorganismos heterótrofos que transforman los COVs en dióxido de carbono (CO_2), agua, biomasa y en ocasiones sales disueltas (Delhoménie and Heitz, 2005). En estos dispositivos (Figura 2), una solución de nutrientes ingresa por la parte superior y escurre a través del material de soporte inoculado; mientras que el aire que contiene el compuesto contaminante es introducido en el sistema en contracorriente o en el mismo sentido de flujo (Baltzis et al., 2001). Algunos parámetros que han sido evaluados en BTFs incluyen, entre otros, el flujo de gas, el flujo de líquido y las características de los materiales de soporte; así como técnicas para la eliminación del exceso de biomasa y otros compuestos sólidos que afectan a la caída de presión (Kennes et al., 2009).

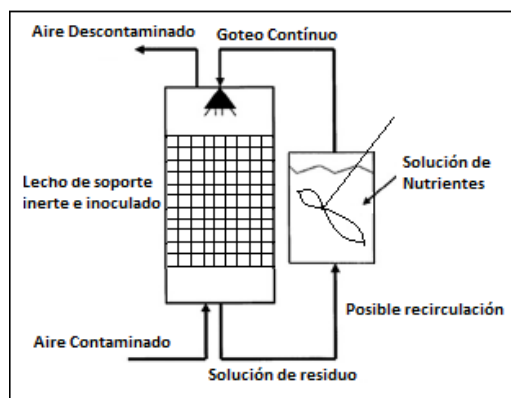


Figura 2. Representación esquemática de un BTF

4.4.1. Material de soporte

Uno de los factores claves en el desempeño de BTFs son las características del material de soporte (Kennes and Veiga, 2013). Este componente del BTF es considerado como el corazón del sistema de biofiltración, debido a que sus atributos condicionan la cantidad de biomasa activa, requerida para la biodegradación de los contaminantes. Las características principales a considerar en la selección de un material de soporte apropiado en un BTF son su área superficial específica y porosidad (Baquerizo et al., 2005). Otro factor importante es el costo del material; el material menos costoso es el más deseable. Por esta razón, la selección de un material de soporte apropiado es esencial a la hora de evaluar el desempeño global de un biofiltro percolador (Devinny et al., 1998).

- **Área superficial específica**

La superficie específica es una propiedad de los sólidos la cual es la relación entre el área superficial total y el volumen ocupado por el material, esta propiedad se expresa en $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$.

Es importante resaltar que esta área representa una parte clave del BTF ya que los microorganismos crecen en esta superficie (Gaudin et al., 2008). Se ha demostrado que el área superficial apropiada de un medio de soporte en un BTF debe estar entre 300 y 1.000 $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ (Herrygers et al., 2000).

- **Porosidad**

La porosidad es el espacio vacío que existe en un cuerpo. Se obtiene de la relación entre el espacio vacío del cuerpo y el volumen aparente total que ocupa. La porosidad característica de los materiales utilizados en un BTF oscila entre 0,5 y 0,9 (Devinny et al., 1998). Un balance apropiado entre la porosidad y el área superficial específica garantiza una baja caída de presión, a pesar de las altas velocidades de flujo que se pueden manejar en BTFs (Deshusses and Gabriel, 2005).

Entre los materiales de soporte más utilizados en BTFs se destacan la espuma de poliuretano (PUF), los pellets de arcilla, las rocas de lava y los anillos Dixon; la tabla 3 muestra las principales características de estos materiales.

Tabla 3. Ejemplos y características típicas de materiales de empaque usados en BTFs

Material	Forma	Porosidad	Área superficial específica ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)	Densidad ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)	Capacidad de retención de agua ($\text{g}.\text{g}^{-1}$)
PUF	Cúbica	0,92	600	30	1,56
Pellets de arcilla	Esférica	0,38	1.375	389	2,18
Roca de lava	Irregular	0,50	377	780	0,18
Anillos Dixon	Cilíndrica	0,74	1.525	391	0,26

Fuente: Dorado *et al.*, (2009)

4.4.2. Tiempo de retención de lecho vacío (EBRT)

Es el tiempo necesario para que la masa de aire atraviese el volumen total del BTF sin considerar que existe un volumen ocupado por el material de empaque, relaciona el volumen del BTF empacado (V_E) con el flujo volumétrico de gas (Q_G).

$$EBRT = \frac{V_E}{Q_G} \quad (1)$$

La tabla 4, muestra los EBRTs que se han evaluado en la remoción de xileno de corrientes gaseosas contaminadas mediante el tratamiento con BTFs.

Tabla 4. Condiciones de operación de BTFs para la remoción de xileno

$C_{G,e}$ ($\text{g}.\text{m}^{-3}$)	Q_G ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)	$Q_L \times 10^{-2}$ ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)	EBRT (s)	Eficiencia (%)	Autor
< 3	0,2-1	9-27	17-85	95-90	(Qiang et al., 2006)
0,3-3	0,267	0,2-3,7	74	92-67	(Li and Liu, 2006)
0,05-0,1	1	0,4	42-53	75-80	(Paca et al., 2006)
1,39	0,4-1,1	-	56-150	75-90	(Elmrini et al., 2004a)
1,3-2,8	0,2-0,7	0,3	15-54	89-94	(Babajide, 2007)

4.4.3. Caída de presión en BTFs

Uno de los problemas de los BTFs es la colmatación del material de soporte que impide el transporte de fluidos a través del mismo; esto produce un incremento gradual de la caída de presión (Ibarz Martínez, 2014). La caída de presión depende de la naturaleza del material de empaque, la cantidad de biomasa y la acumulación de sólidos en el sistema, este parámetro generalmente será más alto cuando el diámetro de partícula del material de soporte sea más pequeño y cuando la porosidad sea más baja (Kennes and Veiga, 2013); incrementos en la velocidad del gas generarán una mayor caída de presión; la caída de presión típica en BTFs se encuentra entre 10 y 1.000 Pa (Detchanamurthy and Gostomski, 2012). Teniendo en cuenta los costos de operación, este parámetro es muy importante ya que a raíz del aumento en la caída de presión se aumentan los costos para el bombeo del gas y del líquido. En términos del comportamiento del BTF la caída de presión puede generar problemas de taponamientos y disminución de la eficiencia de remoción (Trejo-Aguilar et al., 2005).

Con el propósito de acondicionar el lecho filtrante para mejorar la interacción del sustrato con los microorganismos, facilitar la transferencia de masa, evitar obstrucciones al flujo, canalizaciones y disminuir la caída de presión, se han propuesto muchos métodos en la literatura para controlar la biomasa en los BTFs; estos métodos incluyen el control de la biomasa por medios químicos, biológicos y físicos. Entre los métodos físicos, la inundación del BTF, el movimiento brusco del biorreactor y la aspersión de aire son algunas de las posibles soluciones para eliminar el exceso de biomasa (Rene et al., 2011). Entre los métodos biológicos se destacan la suspensión de los nutrientes en la solución nutritiva y el uso de microorganismos predadores que se alimenten del exceso de biomasa (Kennes and Veiga, 2013).

4.5. Aspectos de transferencia de masa

La materia se mueve de un lado a otro bajo la influencia de una diferencia de concentraciones existente en un sistema. Debido a que la transferencia de masa es el resultado de un gradiente de concentraciones, la sustancia que se transfiere abandona un lugar en el que está muy concentrada y pasa a un lugar de baja concentración (Treybal et al., 1980). El proceso de transferencia es el responsable del movimiento de las moléculas hasta alcanzar un equilibrio y conseguir una concentración uniforme (Doran, 1998). En este sentido, un soluto presente en una solución se transfiere con el propósito de alcanzar el equilibrio por difusión molecular, difusión turbulenta y convección.

La **difusión molecular de masa** que se rige por la ley de Fick de la difusión propuesta en 1855 hace referencia al transporte o movimiento de las moléculas de un soluto en un solvente debido a la diferencia de concentraciones que se presenta en una solución (Cengel, 2007). Tales desplazamientos se realizan de manera desordenada debido a que las moléculas chocan entre sí y rebotan aleatoriamente (Geankoplis and Gómez, 1982). Si la concentración de un compuesto en una solución es homogénea no se presentará ningún movimiento por difusión; si no hay uniformidad, la sustancia se moverá hasta alcanzar un

equilibrio, momento en el cual la transferencia de masa por difusión termina. De acuerdo con la ley de Fick, la difusión de masa molecular o flujo másico (J_{difmol}) de un compuesto (A) dentro de un solvente (B) en una dirección (x) es directamente proporcional a la diferencia de concentración que existe en esa dirección dC/dX ; dicha proporcionalidad se maneja por medio del coeficiente de difusión o difusividad molecular del soluto en el solvente (D_{AB}) como se muestra en la ecuación 2.

$$J_{difmol} = -D_{AB} \times \frac{dC_A}{dx} \quad (2)$$

Las unidades de J_{difmol} usualmente están dadas en términos de $g.s^{-1}.m^{-2}$, C_A en $g.m^{-3}$ y D_{AB} en $m^2.s^{-1}$.

La **difusión turbulenta de masa** ocurre de manera más rápida que la difusión molecular y se debe a movimientos aleatorios y caóticos en el tiempo que conllevan a la formación de remolinos y vórtices en una solución (Treybal et al., 1980). Este fenómeno hace al gradiente de concentración más pequeño y así se obtiene la condición de equilibrio más rápidamente. En este sentido, la difusión turbulenta de masa ($J_{difturb}$) se relaciona con el gradiente de concentración, así:

$$J_{difturb} = -D_T \times \frac{dC_A}{dx} \quad (3)$$

En esta ecuación D_T se conoce como el coeficiente de difusividad de masa turbulento. El valor de D_T no es constante y aumenta a medida que se incrementa la separación con respecto a la interfase (Cengel, 2007); usualmente D_T se expresa en $m^2.s^{-1}$ o en $m^2.h^{-1}$.

La **convección** es el mecanismo de transferencia de masa en el que intervienen la difusión molecular y el movimiento de masa de un fluido o la difusión turbulenta; es decir, la convección se refiere a la transferencia de masa total (Bird et al., 1982). Así, la transferencia de masa por convección (J) se expresa como:

$$J = -(D_T + D_{AB}) \times \frac{dC_A}{dx} \quad (4)$$

Integrando la ecuación entre dos puntos (1) y (2) con diferentes concentraciones asumiendo que D es constante se obtiene que:

$$J = \frac{D_T + D_{AB}}{x_2 - x_1} \times (C_{A1} - C_{A2}) \quad (5)$$

Debido a que no se conoce la trayectoria; es decir, la diferencia $x_2 - x_1$, es necesario simplificar la ecuación anterior de tal manera que:

$$J = k \times (C_{A1} - C_{A2}) \quad (6)$$

donde

$$k = \frac{D_T + D_{AB}}{x_2 - x_1} \quad (7)$$

k corresponde al coeficiente de transferencia de masa convectivo y generalmente se expresa en m.s^{-1} .

4.6. Transferencia de masa en biofiltros percoladores

La transferencia de masa y la cinética de biodegradación son los factores más importantes que afectan el desempeño de los BTFs (Kim and Deshusses, 2008b). Debido a que los BTFs son sistemas aerobios se debe asegurar una transferencia de masa de oxígeno y contaminantes desde la fase gaseosa hasta la biopelícula; en este sentido, el estudio de la transferencia de masa de oxígeno y de los compuestos contaminantes en BTFs desde la fase gaseosa hasta la biopelícula ha estado en auge en los últimos años (Dorado et al., 2009).

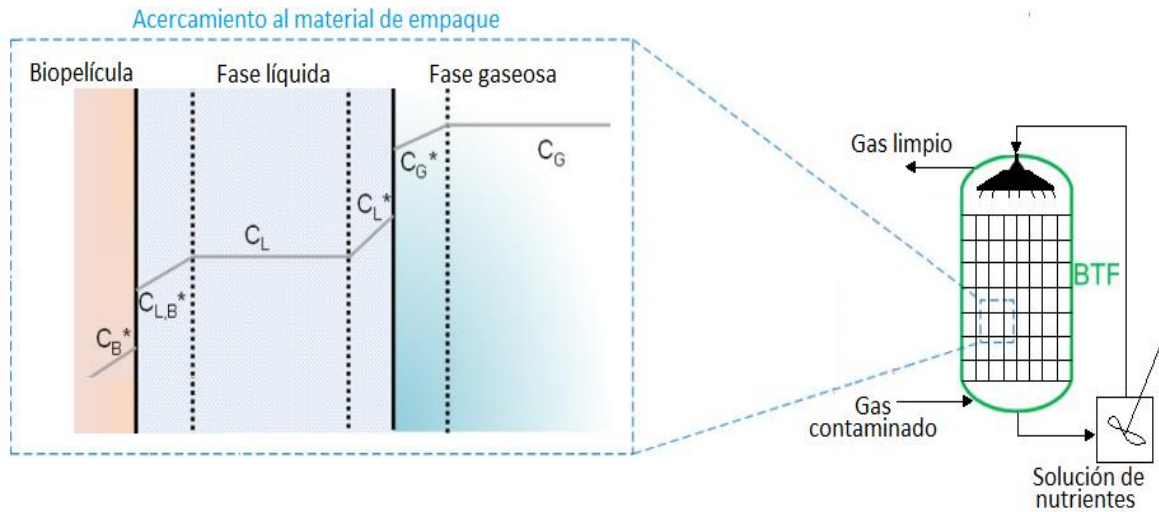


Figura 3. Representación de la transferencia de masa en un biofiltro percolador

Fuente: Adaptado de Estrada *et al.*, (2014)

El perfil de concentraciones de los compuestos transferidos que se obtiene en un BTF se representa en la figura 3, este modelo usa tres fases que tienen diferentes concentraciones y no están en equilibrio de acuerdo a la ley de Henry; solo en las interfases gas-líquido y líquido-biopelícula existe tal equilibrio. El oxígeno y el contaminante se mueven a cada una de estas interfases con una cierta velocidad y gracias a los gradientes de concentración; cada compuesto presenta una velocidad de transferencia particular la cual depende del tipo de compuesto y de las propiedades de las fases gaseosa, líquida y de la biopelícula. Las velocidades de transferencia están definidas en los coeficientes de transferencia de masa; el coeficiente de transferencia de masa global (k_T) es una combinación de los diferentes coeficientes de transferencia de masa parciales que están representados por un coeficiente de transferencia de masa de la fase gaseosa (k_G), un coeficiente de transferencia de masa de la fase líquida (k_L) y un coeficiente de transferencia de masa de la biopelícula (k_B) (Kraakman et al., 2011); todos ellos relacionados de la siguiente manera:

$$\frac{1}{k_T} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_B} \quad (8)$$

Los coeficientes de transferencia de masa son una función de las propiedades físico-químicas del compuesto, las propiedades del material de soporte, las características internas del biofiltro percolador, así como de las condiciones de operación del sistema (Doran, 1998); de tal manera que la velocidad de transferencia de masa puede ejercer una mayor influencia o control sobre la velocidad de reacción dependiendo de las características del compuesto a transferir. Como el oxígeno es un componente crítico en estos sistemas y no es tan soluble en soluciones acuosas, gran parte del interés de la transferencia de masa recae en la transferencia de este compuesto; más aún cuando se trata de remover un contaminante presente en el gas con características altamente hidrofílicas; cuando el contaminante a degradar es muy soluble en agua, limitaciones de oxígeno se pueden presentar, suceso que puede derivar en inhibición del proceso. Cuando el contaminante presente en la corriente gaseosa tiene características hidrofóbicas, se espera que no ocurran limitaciones de oxígeno en el metabolismo y se presta especial atención a las limitaciones de transferencia de masa del contaminante que se podrían presentar (Lebrero et al., 2012, Estrada et al., 2014). Sin importar el compuesto a transferir, si la transferencia de masa desde la fase gaseosa es lenta, la velocidad de metabolismo celular dependerá de la velocidad con que se suministra el compuesto involucrado en la reacción de oxidación (Doran, 1998); es decir, cuando se presentan limitaciones de transferencia de masa el diseño del BTF debe realizarse con base en los balances de materia que surgen a partir del proceso físico de absorción. En este sentido, las investigaciones en los últimos años se han enfocado en la operación de transferencia de masa desde la fase gaseosa a la fase líquida.

4.7. Transferencia de masa gas-líquido

La transferencia de masa gas-líquido se puede representar como se muestra en la figura 4; en este caso la concentración de contaminante en la fase gaseosa es mayor a la concentración de contaminante en la fase líquida; en este sentido, existe un gradiente de concentraciones entre estas dos fases y la masa de contaminante se mueve desde la fase gaseosa hasta la fase líquida; este movimiento se presentará hasta que las dos fases se encuentren en equilibrio. En el equilibrio, la relación entre el aire y el líquido es descrita por la ley de Henry; es decir, la concentración en el agua será proporcional a la concentración en el aire; donde, la constante de proporcionalidad (H) es conocida como la constante de Henry (Devinny et al., 1998); esta relación se representa por la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{Ge}}{C_{Le}} = H \quad (9)$$

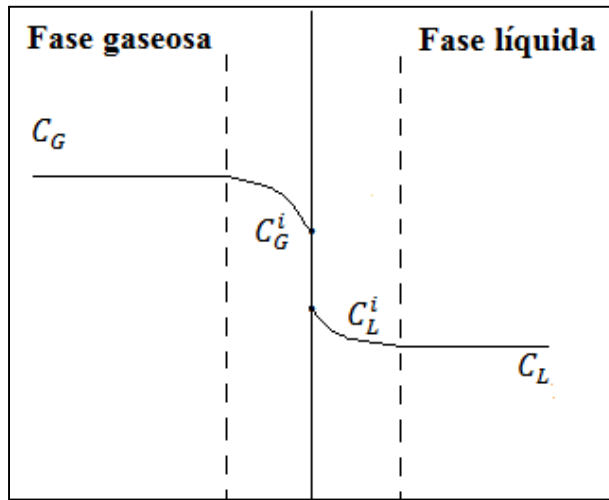


Figura 4. Transferencia de materia de la fase gaseosa a la fase líquida.
Fuente: adaptado de Doran, (1998)

Mientras no se alcanza el equilibrio, la transferencia de masa de contaminante en dirección del gradiente de concentraciones continúa. Para poder relacionar y describir el fenómeno de transferencia de masa entre estas dos fases, en 1924 Lewis y Whitman postularon que las únicas resistencias a la transferencia de masa en el sistema son las que los fluidos involucrados presentan; en este caso, la fase gaseosa y la fase líquida. En este sentido, no hay resistencia a la transferencia de masa de contaminante en la interfase y las concentraciones en la interfase C_L^i y C_G^i se encuentran en equilibrio de acuerdo a la ley de Henry.

$$\frac{C_G^i}{C_L^i} = H \quad (10)$$

4.7.1. Definición de los coeficientes locales de transferencia de masa gas-líquido (k_L y k_G)

La operación de transferencia de masa representada por la figura 4 también se puede visualizar como se muestra en la figura 5; en ella el punto P hace referencia a las concentraciones iniciales de contaminante en la fase gaseosa (C_G) y en la fase líquida (C_L) y el punto I a las concentraciones en la interfase (C_L^i y C_G^i), donde según postularon Lewis y Whitman existe un equilibrio regido por la ley de Henry.

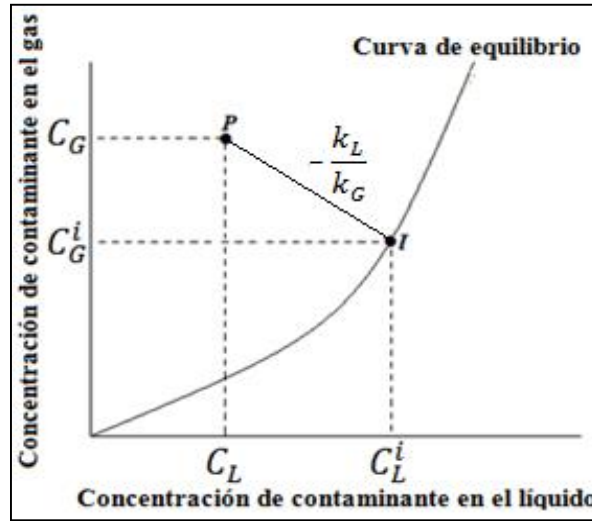


Figura 5. Transferencia de masa de contaminante gas-líquido

Debido a que la interfase es tan delgada, en ella no hay acumulación de masa de contaminante; de tal manera que la velocidad con la cual el contaminante abandona la fase gaseosa es igual a la velocidad con la cual ingresa en la fase líquida. En este caso la velocidad de transferencia de masa es proporcional a las fuerzas motrices que se presentan en cada una de las fases; así se obtiene que para la transferencia de masa del contaminante A:

$$N_A \propto a(C_G - C_G^i) \propto a(C_L^i - C_L) \quad (11)$$

Donde N_A es el flux de transferencia de masa que puede ser expresado en $\text{g.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$ y a es el área interfacial específica en $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$. Para eliminar la proporcionalidad se incorporan en la ecuación los coeficientes locales de transferencia de masa de la película gaseosa k_G y de la película líquida k_L ; haciendo un análisis dimensional se puede inferir que estos coeficientes se expresan usualmente en unidades de m.s^{-1} .

$$N_A = k_G a \times (C_G - C_G^i) = k_L a \times (C_L^i - C_L) \quad (12)$$

reorganizando la ecuación anterior se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{(C_G - C_G^i)}{(C_L^i - C_L)} = -\frac{k_L}{k_G} \quad (13)$$

Esta ecuación relaciona a los coeficientes locales de transferencia de masa y representa la pendiente de la recta P-I que se muestra en la figura 5.

Se han desarrollado ecuaciones empíricas para determinar los coeficientes de transferencia de masa locales en operaciones de transferencia de masa. La tabla 5, resume las ecuaciones empíricas más utilizadas para columnas empacadas aleatoriamente.

Tabla 5. Ecuaciones empíricas para determinar los coeficientes locales de transferencia de masa en columnas empacadas

Correlaciones	Autor
$k_G = 0,2 \frac{D_G}{d_c} \left(\frac{\rho_G u_G}{\mu_G a_p} \right)^{0,8} Sc^{1/3}$	(14) (Van Krevelen and Hoftijzer, 1948)
$k_L = 0,015 \frac{D_L}{[\mu_L^2 / \rho_L^2 g]^{1/3}} \left(\frac{\rho_L u_L}{\mu_L a_e} \right)^{2/3} Sc^{1/3}$	(15)
$k_G = 1,195 u_G \left(\frac{d_p \rho_G u_G}{\mu_G (1 - \varepsilon)} \right)^{-0,36} Sc^{-2/3}$	(16) (Shulman et al., 1955)
$k_L = 25,1 \frac{D_L}{d_p} \left(\frac{d_p \rho_L u_L}{\mu_L} \right)^{0,45} Sc_L^{0,5}$	(17)
$k_G = 5,23 \times \frac{D_G}{d_p^2 a_p} \left(\frac{\rho_G Q_G}{S \mu_G a_p} \right)^{0,7} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \right)^{1/3}$	(18) (Onda et al., 1968)
$k_L = \frac{0,0051}{(a_p d_p)^{-0,4}} \left(\frac{\mu_L g}{\rho_L} \right)^{1/3} \left(\frac{\rho_L u_L}{\mu_L a_e} \right)^{2/3} \times Sc_L^{-0,5}$	(19)
$k_G = K_G \frac{D_G}{d_p} \left(\frac{\varepsilon + 0,12}{\varepsilon(1 - \varepsilon)^{-1}} \right) \left(\frac{\rho_G u_G d_p}{(1 - \varepsilon) \mu_G} \right)^{2/3} Sc_G^{1/3}$	(20) (Zech and Mersmann, 1979)
$k_L = K_L \sqrt{\frac{6 D_L}{\pi d_{Pe}}} \left(\frac{\rho_L g d_{Pe}^2}{\sigma_L} \right)^{-0,15} \left(\frac{u_L g d_{Pe}}{3} \right)^{1/6}$	(21)
$k_G = C_G \frac{a_p^{0,5} D_G}{\sqrt{d_h (\varepsilon - h_L)}} \left(\frac{\rho_G u_G}{a_p u_G} \right)^{3/4} Sc_G^{1/3}$	(22) (Billet and Schultes, 1993)
$k_L = C_L \left(\frac{\rho_L g}{\mu_L} \right)^{1/6} \left(\frac{D_L}{d_h} \right)^{0,5} \left(\frac{u_L}{a_p} \right)^{1/3}$	(23)
$k_G = \frac{Z_t^{-0,5}}{C_{pk}} \sqrt{\frac{4 \Phi_G D_G u_G}{\pi (\varepsilon - h_t)}}$	(24) (Wagner et al., 1997)
$k_L = \frac{Z_t^{-0,5}}{C_{pk}} \sqrt{\frac{4 \Phi_L D_L u_L}{\pi h_t}}$	(25)
$\log(k_G a_w) = \log(C_2) + i_2 \log(U_G)$	(26) (Kim and Deshusses, 2008a)
$\log(k_L a_w) = \log(C_3) + i_3 \log(U_L)$	(27)

4.7.2. Definición de los coeficientes globales de transferencia de masa gas-líquido (K_G y K_L)

Debido a que las concentraciones en la interfase C_L^i y C_G^i no se pueden determinar fácilmente y prácticamente es imposible; es necesario desarrollar un modelo que relacione las concentraciones en las fases (C_L y C_G) que se muestran la figura 4; estas concentraciones son fácilmente medibles a partir de equipos de medición convencionales.

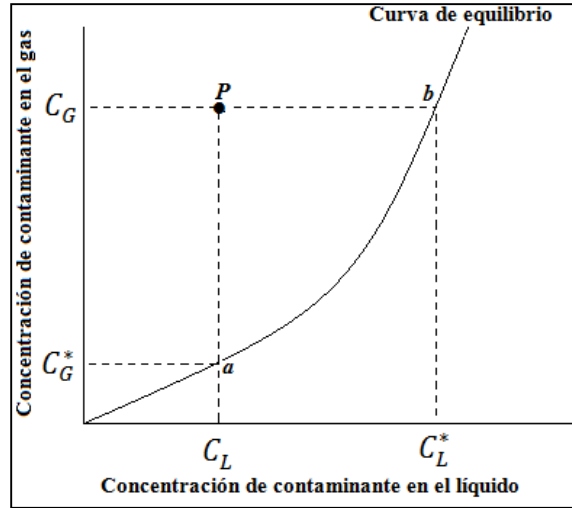


Figura 6. Diferencias globales de concentración

La figura 6 también representa la transferencia de masa mostrada en la figura 4. En ella, si a partir del punto P se traza una línea recta paralela al eje y hasta la curva de equilibrio se obtiene el punto a de coordenadas (C_L , C_G^*); donde C_G^* es la concentración de contaminante en el gas que está en equilibrio con la concentración en el líquido C_L . De igual manera si a partir del punto P se traza una línea recta paralela al eje x hasta la curva de equilibrio se obtiene el punto b de coordenadas (C_L^* , C_G); en este caso, C_L^* es la concentración de contaminante en el líquido que está en equilibrio con C_G . Puesto que la curva de equilibrio es única a una presión y temperatura dadas, C_G^* en el equilibrio con C_L es una medida adecuada de C_G (Treybal et al., 1980); en este sentido, se obtiene que el flux de transferencia de masa es igual a:

$$N_A = K_G a \times (C_G - C_G^*) \quad (28)$$

Donde K_G es el coeficiente global de transferencia de masa para la fase gaseosa que puede expresarse en m.s^{-1} o m.h^{-1} . Debido a que las concentraciones en el punto a se encuentran en equilibrio, se puede utilizar la ley de Henry para relacionarlas con la concentración real en el sistema:

$$\frac{C_G^*}{C_L} = H \quad (29)$$

reemplazando se obtiene que:

$$N_A = K_G a \times (C_G - H \times C_L) \quad (30)$$

De manera análoga el flux de transferencia de masa N_A puede expresarse en función de las concentraciones en la fase líquida entre los puntos P y b, así se obtiene:

$$N_A = K_L a \times (C_L^* - C_L) \quad (31)$$

Donde K_L es el coeficiente global de transferencia de masa para la fase líquida que puede ser expresado en unidades de m.s^{-1} o m.h^{-1} . Las concentraciones en el punto b que se encuentran sobre la curva de equilibrio también se pueden relacionar de acuerdo a la ley de Henry:

$$\frac{C_G}{C_L^*} = H \quad (32)$$

finalmente se obtiene que:

$$N_A = K_L a \times \left(\frac{C_G}{H} - C_L \right) \quad (33)$$

El área interfacial específica a es muy difícil de determinar experimentalmente puesto que la interfase gas-líquido no se puede visualizar; en este sentido, los estudios de transferencia de masa por medio de la valoración experimental de los coeficientes globales de transferencia de masa expresan este coeficiente como $K_L a$ cuyas unidades de medida generalmente se expresan en s^{-1} o h^{-1} . La tabla 6 resume algunos modelos desarrollados en estudios de transferencia de masa que se han realizado en BTFs mediante la cuantificación experimental de los coeficientes de transferencia de masa globales a partir de balances de materia y datos experimentales de concentraciones.

Tabla 6. Modelos desarrollados para determinar los coeficientes globales de transferencia en BTFs de manera experimental

<i>Ecuaciones</i>	<i>Autor</i>
$\frac{dC_{G,s}}{dt} = \frac{Q_G}{V_E} \times (C_{G,e} - C_{G,s}) - K_G a \times (C_{G,s} - H \times C_{L,s})$	(34) (Lebrero et al., 2012)
$\frac{dC_{L,s}}{dt} = \frac{Q_L}{V_E} \times C_{L,e} + K_L a \times \left(\frac{C_{G,s}}{H} - C_{L,s} \right)$	(35)
$\frac{dC_{L,e}}{dt} = \frac{Q_L}{V_T} (C_{L,s} - C_{L,e})$	(36)
$Q_G \times (C_{G,e} - C_{G,s}) = K_L a \times f_1$	(37) (Dorado et al., 2009)
$Q_G \times (C_{G,e} - C_{G,s}) = K_G a \times f_2$	(38)
$f_1 = V_E \frac{\left(\frac{C_{G,e}}{H} - C_{L,s} \right) - \left(\frac{C_{G,s}}{H} - C_{L,e} \right)}{\ln \left(\frac{\frac{C_{G,e}}{H} - C_{L,s}}{\frac{C_{G,s}}{H} - C_{L,e}} \right)}$	(39)
$f_2 = V_E \frac{(C_{G,e} - H C_{L,s}) - (C_{G,s} - H C_{L,e})}{\ln \left(\frac{C_{G,e} - H C_{L,s}}{C_{G,s} - H C_{L,e}} \right)}$	(40)
$\frac{dC_{L,s}}{dt} = \frac{Q_L}{V_E} \times C_{L,e} + K_L a \times \left(\frac{C_{G,s}}{H} - C_{L,s} \right)$	(41) (Estrada et al., 2013)
$\frac{dC_{L,e}}{dt} = \frac{Q_L}{V_T} (C_{L,s} - C_{L,e})$	(42)

5. METODOLOGÍA

5.1. Ubicación de la unidad experimental

El desarrollo experimental se llevó a cabo en el laboratorio de Control de la Contaminación Atmosférica de la Universidad del Valle, Campus Meléndez. Esta sede está ubicada a 1004 msnm, con posición geográfica 3° 22' de latitud norte y 76° 22' de longitud oeste; las condiciones climáticas predominantes son las de clima cálido con temperatura promedio de 22,4 °C, humedad relativa entre 68-77% y una presión barométrica promedio de 905 hPa (IDEAM, 2011).

5.2. Descripción de la unidad experimental

La unidad experimental contó con los dispositivos y equipos de instrumentación necesarios para garantizar los flujos y concentración de xileno deseados en la corriente gaseosa a la entrada del BTF; además, se equipó con instrumentos para garantizar el flujo de corriente líquida de recirculación, acorde con lo que se muestra en la figura 7 (en el anexo A se presenta un registro fotográfico del sistema); la tabla 7, muestra la terminología para los equipos en la descripción de la unidad experimental.

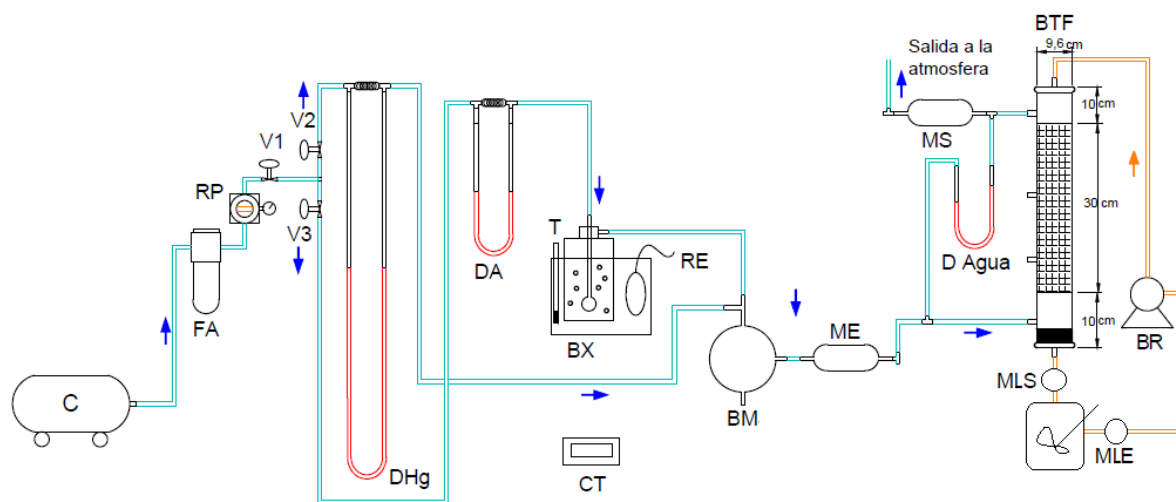


Figura 7. Descripción de la unidad experimental

Tabla 7. Terminología para la descripción de los equipos de la unidad experimental

Equipos			
C	Compresor	BM	Balón de mezcla
RP	Regulador de presión	BX	Burbujeador de xileno
V	Válvulas de aguja	T	Termocupla
DHg	Diferencial de mercurio	BTF	Biofiltro percolador
DP	Diferencial de presión	BR	Bomba de recirculación
DA	Diferencial de aceite	RE	Resistencia eléctrica
M	Manómetro	CT	Controlador de temperatura
FA	Filtro de aire	TM	Tanque de mezcla
		MS	Muestreador de gas a la salida
		MEL	Muestreador de líquido a la entrada
		MS	Muestreador de líquido a la salida
		MEG	Muestreador de gas a la entrada

Inicialmente, una corriente de aire generada por el compresor (C) pasó a través del filtro (FA) y posteriormente con el regulador de presión (RP) se garantizó que la presión de la corriente gaseosa en el sistema se mantenga a 1,2 atm. Posteriormente, la corriente gaseosa se dividió en dos corrientes; los flujos en cada corriente se controlaron por medio de válvulas de aguja (V1, V2 y V3) y diferenciales de presión (DHg y DA); las curvas de calibración de los diferenciales de presión para controlar los flujos gaseosos se muestran en el anexo B. La corriente controlada por la válvula tres (V3) se saturó con xileno mediante burbujeo del aire en el recipiente (BX) que contenía el compuesto; para garantizar una concentración homogénea la temperatura del xileno en este recipiente se mantuvo constante a 30 °C con la resistencia (RE) y la Termocupla (T) que se conectaron al controlador de temperatura (CT). La corriente gaseosa controlada por la válvula dos (V2) se utilizó como aire de dilución; los dos flujos se combinaron en el balón de mezcla (BM). Seguidamente, el flujo gaseoso efluente del balón de mezcla con la concentración de xileno deseada se alimentó al BTF por el fondo.

Por otra parte, la corriente líquida (agua destilada) ingresó al BTF por la parte superior; el efluente líquido del BTF se llevó al tanque de mezcla (TM) y por medio de la operación de la bomba peristáltica (BR) se envió nuevamente a la cima del BTF para ser recirculado.

5.3. Características del biofiltro percolador

El BTF utilizado en la etapa experimental consistió en un reactor diferencial de forma cilíndrica con un diámetro interno de $9,4 \times 10^{-2}$ m y una altura total de 5×10^{-1} m. Igualmente, el BTF contó con dos puertos de entrada por donde se alimentaron la corriente gaseosa contaminada y la corriente líquida; así como dos puertos de salida para la corriente gaseosa y la solución líquida residual. Para garantizar una adecuada distribución del líquido sobre la sección empacada, se utilizó un sistema de flauta rotatorio; la flauta se conectó por medio de piñones plásticos a un motor de 110 voltios el cual giró con una frecuencia de 42 rpm; el anexo A muestra el sistema de distribución de líquido.

5.4. Características de los materiales de soporte

En la figura 8, se visualizan los dos materiales de soporte que se utilizaron; mientras que la tabla 8, resume sus principales características; el anexo C muestra los datos obtenidos y métodos utilizados en el proceso de caracterización de los materiales.

Tabla 8. Características de los materiales de soporte

Propiedad	AP	PUF
Densidad aparente (g.ml ⁻¹)	0,46	0,34
Densidad real (g.ml ⁻¹)	0,85	0,75
Porosidad	0,91	0,81
Diámetro de partícula (cm)	1,6	1,5
Area superficial específica (m ² .m ⁻³)	472	600



Figura 8. Materiales de soporte no comerciales utilizados en el estudio. Anillos plásticos (AP) y Espuma de poliuretano (PUF)

5.5. Determinación de K_{La_x} y K_{Ga_x} experimentales

La determinación de los coeficientes globales de transferencia de masa de xileno experimentales (K_{La} y K_{Ga}) se realizó a partir de mediciones experimentales de la concentración de xileno en la corriente gaseosa a la salida del BTF ($C_{G,s}$), la concentración de xileno a la entrada ($C_{L,e}$) y salida del líquido ($C_{L,s}$) en el BTF; y un modelo desarrollado en base a balances de materia en el sistema (Sección 5.5.1) cuyas variables son ($C_{G,s}$, $C_{L,e}$ y $C_{L,s}$). En este sentido, los coeficientes experimentales K_{La_x} se obtuvieron a partir de la minimización de una función objetivo (Sección 5.5.4) que relacionó las concentraciones de xileno experimentales y las concentraciones de xileno predichas por el modelo, donde K_{La_x} fue el parámetro de ajuste y K_{Ga} se obtuvo a partir de la ecuación 43.

El BTF se puso en marcha en estado transitorio durante 120 min; éste es el doble de tiempo que según Lebrero et al. (2012) se requiere para alcanzar el estado estable con compuestos de características similares a las del xileno. La operación se realizó sin inóculo, con el fin de evitar la aparición de reacciones bioquímicas que interfieran en la determinación de los coeficientes globales de transferencia de masa; tal como lo plantean otros autores (Andreasen et al., 2013). En el estudio se garantizó una concentración constante de xileno en la fase gaseosa que ingresó al BTF de 5 g.m^{-3} , el flujo volumétrico de líquido recirculado también permaneció constante a razón de 230 ml.min^{-1} , que correspondió a una velocidad de 2 m.h^{-1} . Los factores considerados fueron el material de soporte y el EBRT, con cada uno de los dos materiales de soporte evaluados se manejaron cuatro EBRTs (10, 20, 40 y 60 s); inicialmente, el BTF se empacó con AP, una vez realizados los ensayos con el BTF empacado con AP, el dispositivo se desocupó y posteriormente se empacó con PUF. Cada material de soporte ocupó una altura efectiva neta de $3 \times 10^{-1} \text{ m}$ en el BTF; de tal manera que, el volumen empacado fue $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. En este sentido, en la etapa experimental se evaluaron ocho tratamientos, tal como se observa en la tabla 9; en cada tratamiento se determinaron K_{La_x} y K_{Ga_x} experimentales.

Durante los 120 min de operación de cada tratamiento se tomaron muestras gaseosas y líquidas, en el muestreador de gas (MSG, en figura 7) y en los muestreadores de líquido (MEL y MSL, en figura 7). Las muestras se tomaron de manera simultanea en lapsos de

tiempo de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 100 y 120 min; de tal manera que, el número de muestras en cada tratamiento fueron 30 y 240 en toda la etapa experimental.

Tabla 9. Tratamientos estudiados en la etapa experimental para la determinación de K_{La} y K_{Ga}

Materiales de soporte	EBRTs			
	10s	20s	40s	60s
Anillos plásticos	Tratamiento AP _{10s}	Tratamiento AP _{20s}	Tratamiento AP _{40s}	Tratamiento AP _{60s}
PUF	Tratamiento PUF _{10s}	Tratamiento PUF _{20s}	Tratamiento PUF _{40s}	Tratamiento PUF _{60s}

En el anexo D se presentan los balances de materia desarrollados sobre todo el sistema para determinar los flujos de aire requeridos para alcanzar la concentración de xileno a la entrada del BTF y los EBRT deseados.

5.5.1. Balances de materia en el sistema

Acorde con esta investigación, se realizaron balances de masa en el sistema; el sistema constó de un BTF y un tanque de mezcla. En la figura 9, se muestra el esquema conceptual en el cual se basó el estudio. Para obtener las ecuaciones del modelo fue necesario hacer las siguientes suposiciones: (i) temperatura constante en BTF y tanque de mezcla, (ii) mezcla completa en cada fase en el interior del BTF, (iii) estado transitorio y (iv) comportamiento ideal en la interfase gas-líquido de acuerdo a la ley de Henry.

El modelo se basó en balances de masa de xileno para las fases líquida y gaseosa en el BTF, considerando que K_{La} y K_{Ga} se relacionan con la constante de la ley de Henry (H):

$$K_L a_x = H \times K_G a_x \quad (43)$$

Balance de masa de xileno para la fase gaseosa en el BTF

El balance de masa de xileno para la fase gaseosa en el BTF tomando como volumen de control sólo ésta fase a partir de la figura 9, se describe de la siguiente manera:

$$\frac{d(V_E \times C_{G,s})}{dt} = Q_G \times C_{G,e} - Q_G \times C_{G,s} - V_E \times N_A \quad (44)$$

donde V_E representa al volumen empacado del BTF en m^3 ; Q_G es el flujo volumétrico de gas en $m^3.h^{-1}$; $C_{G,e}$ es la concentración de xileno en el gas a la entrada del BTF en $g.m^{-3}$; $C_{G,s}$ es la concentración de xileno en el gas a la salida del BTF y N_A es el flux de transferencia de masa desde la fase gaseosa hacia la fase líquida ($g.m^{-3}.h^{-1}$) que se definió en la sección 4.7.2 como:

$$N_A = K_G a_x \times (C_{G,s} - H \times C_{L,s}) \quad (30)$$

donde $C_{L,s}$ es la concentración de xileno en el líquido a la salida del BTF. Reemplazando la ecuación 30 en la ecuación 44 y reorganizando términos se obtuvo:

$$\frac{dC_{G,s}}{dt} = \frac{Q_G}{V_E} \times (C_{G,e} - C_{G,s}) - K_G a_x \times (C_{G,s} - H \times C_{L,s}) \quad (45)$$

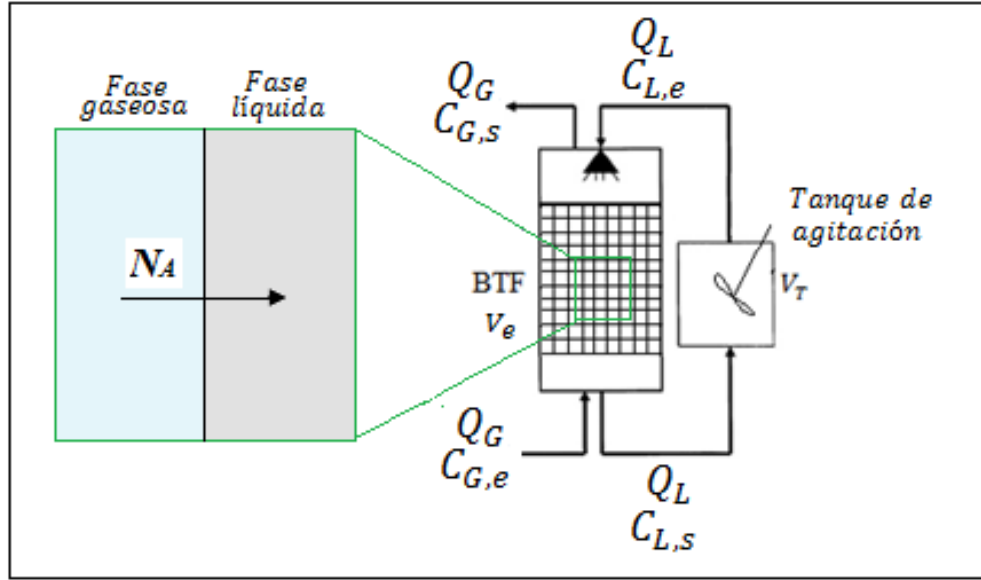


Figura 9. Esquema conceptual del proceso

Balance de masa de xileno en la fase líquida en el BTF

Tomando como volumen de control la fase líquida en el BTF y efectuando el balance de masa de xileno en esta fase se obtuvo lo siguiente:

$$\frac{d(V_L \times C_{L,s})}{dt} = Q_L \times C_{L,e} - Q_L \times C_{L,s} + V_L \times N_A \quad (46)$$

donde V_L es el volumen de líquido en el BTF en m^3 ; Q_L es el flujo volumétrico del líquido en $m^3 \cdot h^{-1}$; $C_{L,e}$ es la concentración de xileno en el líquido a la entrada del BTF en $g \cdot m^{-3}$. Como se definió en la sección 4.7.2, la tasa de transferencia de masa que sale de la fase gaseosa es igual a la tasa de transferencia de masa que ingresa en la fase líquida; en este sentido se obtuvo:

$$N_A = K_L a_x \times \left(\frac{C_{G,s}}{H} - C_{L,s} \right) \quad (33)$$

reemplazando la ecuación 33 en la ecuación 46 y reorganizando términos se obtuvo:

$$\frac{dC_{L,s}}{dt} = \frac{Q_L}{V_L} \times (C_{L,e} - C_{L,s}) + K_L a_x \times \left(\frac{C_{G,s}}{H} - C_{L,s} \right) \quad (47)$$

Balance de masa en el tanque de mezcla

Fué necesario realizar un balance de masa sobre el tanque de mezcla para relacionar las concentraciones de entrada y salida de xileno en la corriente líquida. En este sentido, se obtuvo:

$$\frac{d(V_T \times C_{L,e})}{dt} = Q_L \times C_{L,s} - Q_L \times C_{L,e} \quad (48)$$

donde V_T representa el volumen del tanque de mezcla o tanque de recirculación en m. Reorganizando términos se obtiene la expresión:

$$\frac{dC_{L,e}}{dt} = \frac{Q_L}{V_T} (C_{L,s} - C_{L,e}) \quad (49)$$

En resumen, el modelo está representado de acuerdo a las ecuaciones 43, 45, 47 y 49.

5.5.2. Parámetros constantes del modelo

Los parámetros constantes del modelo se resumen en la tabla 10.

Tabla 10. Parámetros constantes del modelo		
Parámetro	Cantidad	Unidad de medida
Q_G	$7,2 \times 10^{-1}$ (EBRT=10s)	$m^3 \cdot min^{-1}$
	$3,6 \times 10^{-1}$ (EBRT=20s)	
	$1,8 \times 10^{-1}$ (EBRT=40s)	
	$1,2 \times 10^{-1}$ (EBRT=60s)	
$C_{G,e}$	5	$g \cdot m^{-3}$
H^*	0,29	adimensional
Q_L	$2,3 \times 10^{-4}$	$m^3 \cdot min^{-1}$
V_E	2×10^{-3}	m^3
V_T	8×10^{-4}	m^3
V_L^*	8×10^{-5} (AP)	m^3
	$1,3 \times 10^{-4}$ (PUF)	

*El anexo E muestra cómo se determinaron estas propiedades

5.5.3. Toma de muestra, conservación y determinación experimental de las concentraciones $C_{G,s}$, $C_{L,e}$ y $C_{L,s}$

Determinación experimental de $C_{G,s}$

La toma de muestras gaseosas a la salida del BTF se realizó extrayendo 5 ml de gas del muestreador de gases (MSG, en figura 7), mediante el uso de una jeringa para gases de 5 ml; cada muestra gaseosa se almacenó en un vial al vacío de 5 ml. Una vez almacenada cada muestra, la concentración de xileno en el gas se midió por cromatografía de gases (Shimadzu 14B); se extrajo 1 ml de muestra de cada vial y se inyectó en el cromatógrafo, por medio de una jeringa para gases. El gas de arrastre utilizado en el cromatógrafo fue nitrógeno, la temperatura de la columna se mantuvo constante a 150 °C, y las temperaturas

del inyector y detector fueron 160 y 220 °C, respectivamente. En el anexo F se presenta el procedimiento para determinar la curva de calibración del cromatógrafo.

Determinación experimental de $C_{L,e}$ y $C_{L,s}$

La recolección de muestras de solución líquida a la entrada y salida del BTF se realizó extrayendo 5 ml del líquido en los muestreadores de líquido (MEL y MSL, en figura 7), por medio de una jeringa para líquidos de 5 ml. Cada muestra líquida se almacenó en un vial de 15 ml, una vez almacenado el líquido en el vial, éste fue sellado herméticamente; las muestras se conservaron a una temperatura menor a 4 °C.

La concentración de xileno en la fase líquida se determinó por medio del método *Static Headspace*; las muestras fueron agitadas y mantenidas a una temperatura constante de 40 °C durante dos horas para lograr el equilibrio entre las fases dentro del vial. Una vez se logró el equilibrio, con una jeringa para gases se tomó 1 ml de la fase gaseosa y se inyectó en el cromatógrafo de gases para determinar la concentración de xileno en esta fase. Por medio de balances de materia desarrollados en el vial fue posible determinar la concentración de xileno en la fase líquida; el anexo G describe los balances desarrollados sobre el vial.

5.5.4. Métodos Matemáticos

El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que representa el modelo se resolvió utilizando la función ODE45 de Matlab R2011a; mientras que la optimización se realizó minimizando la función objetivo (F_{obj}) (ecuación 50) que relaciona las concentraciones de xileno medidas experimentalmente (C_{exp}) con las predichas por el modelo (C_{mod}).

$$F_{obj} = \sum \left(\left| C_{G,in_{mod}} - C_{G,in_{exp}} \right| + \left| C_{L,out_{mod}} - C_{L,out_{exp}} \right| + \left| C_{L,in_{mod}} - C_{L,in_{exp}} \right| \right) \quad (50)$$

La función objetivo se minimizó con la función FMINSEARCH de Matlab R2011a, donde K_{La} fue el parámetro de ajuste; el anexo H muestra la rutina desarrollada en el software.

5.5.5. Coeficiente de correlación de Pearson

Una vez realizada la optimización, fue necesario determinar la correlación existente entre las concentraciones experimentales y las predichas por el modelo, para determinar si existió alguna relación entre ellas. En este sentido, el coeficiente de correlación de Pearson cuantifica la fuerza de la relación lineal entre dos variables cuantitativas (Pita Fernández and Pértiga Díaz, 1997). Si se define a x_i como las concentraciones experimentales y a y_i como las concentraciones predichas por el modelo, el coeficiente de correlación de Pearson (r o r^2) es el cociente de la covarianza de las dos variables (C_{xy}) y el producto de las desviaciones típicas de cada variable (σ_x y σ_y) (Hall, 2015), tal como se muestra en las ecuaciones:

$$r \text{ (} r^2 \text{)} = \frac{C_{xy}}{\sigma_x \sigma_y} \quad (51)$$

$$C_{xy} = \frac{\sum x_i y_i}{n} - \bar{x} \bar{y} \quad (52)$$

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n} - \bar{x}^2} \quad (53)$$

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{\sum y_i^2}{n} - \bar{y}^2} \quad (54)$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (55)$$

$$\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n} \quad (56)$$

donde $\bar{x}$ y $\bar{y}$ representan a la media aritmética de las concentraciones experimentales y las predichas por el modelo, respectivamente; y n es en número de datos. El coeficiente de correlación lineal es un número comprendido entre -1 y 1; si r^2 toma valores cercanos a -1 la correlación es fuerte e inversa, si r^2 toma valores cercanos a 0 la correlación es débil; finalmente, si r^2 toma valores de 1 la correlación es fuerte y directa (Lee Rodgers and Nicewander, 1988).

5.6. Determinación de los coeficientes globales de transferencia de masa de oxígeno (K_{LaO_2})

Los coeficientes globales de transferencia de masa de oxígeno (K_{LaO_2}) se determinaron a partir de la correlación obtenida por Yu et al., (2006); con ella, el coeficiente de transferencia de masa de cualquier compuesto puede ser estimado a partir del coeficiente de un compuesto de referencia previamente determinado en el mismo BTF a las mismas condiciones de operación, en este caso el compuesto de referencia fue el xileno (K_{LaX}); la relación utilizada se describe en la ecuación 57.

$$\frac{K_{LaO_2}}{K_{LaX}} = \frac{(1/V_{mO_2})^{0.4}}{(1/V_{mX})^{0.4}} \quad (57)$$

El volumen molecular a temperatura de ebullición del oxígeno (V_{mO_2}) es 25,6 cm³.mol⁻¹ (Wilke and Chang, 1955). Para determinar el volumen molecular a temperatura de ebullición del xileno (V_{mX}) se utilizó el método desarrollado por Tyn y Calus en 1975 (Poling et al., 2001); este método relaciona el volumen molecular en el punto de ebullición con el volumen crítico (V_{cX}) del compuesto, tal como se describe en la ecuación 58.

$$V_{mX} = 0.285 \times (V_{cX})^{1.048} \quad (58)$$

5.7. Determinación de los K_{La} de xileno teóricos (K_{LaX})

Para determinar los K_{LaX} teóricos, inicialmente se calcularon los coeficientes locales de transferencia de masa teóricos (k_{LX} y k_{GX}) a partir de algunas de las correlaciones empíricas previamente presentadas en la tabla 5. La tabla 11 muestra las correlaciones utilizadas.

Tabla 11. Correlaciones empíricas utilizadas para determinar los coeficientes locales de transferencia de masa teóricos

Autor	Correlaciones
Van Krevelen and Hoftijzer	$k_G = 0,2 \frac{D_G}{d_c} \left(\frac{\rho_G u_G}{\mu_G a_p} \right)^{0,8} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \right)^{1/3} \quad (14)$
	$k_L = 0,015 \frac{D_L}{[\mu_L^2 / (\rho_L^2 g)]^{1/3}} \left(\frac{\rho_L u_L}{\mu_L a_e} \right)^{2/3} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{1/3} \quad (15)$
Shulman et al.	$k_G = 1,195 u_G \left(\frac{d_p \rho_G u_G}{\mu_G (1 - \varepsilon)} \right)^{-0,36} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \right)^{-2/3} \quad (16)$
	$k_L = 25,1 \frac{D_L}{d_p} \left(\frac{d_p \rho_L u_L}{\mu_L} \right)^{0,45} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0,5} \quad (17)$
Onda et al.	$k_G = 5,23 \frac{D_G}{d_p^2 a_p} \left(\frac{\rho_G Q_G}{S \mu_G a_p} \right)^{0,7} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \right)^{1/3} \quad (18)$
	$k_L = \frac{0,0051}{(a_p d_p)^{-0,4}} \left(\frac{\mu_L g}{\rho_L} \right)^{1/3} \left(\frac{\rho_L u_L}{\mu_L a_e} \right)^{2/3} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{-0,5} \quad (19)$

En la tabla 11, k representa a los coeficientes locales de transferencia de masa en m.h⁻¹. La tabla 12 muestra los valores de las propiedades de la corriente líquida y gaseosa para determinar los coeficientes teóricos.

Tabla 12. Propiedades de la corriente líquida y gaseosa

Propiedad	Cantidad	Unidad de medida
Viscosidad del líquido (μ_L)	3,2	Kg.m ⁻¹ .h ⁻¹
Densidad del líquido (ρ_L)	1000	Kg.m ⁻³
Difusividad del líquido (D_L)	2,3x10 ⁻⁶	m ² .h ⁻¹
Velocidad del líquido (u_L)	2	m.h ⁻¹
Viscosidad del gas (μ_G)	6,48x10 ⁻²	Kg.m ⁻¹ .h ⁻¹
Densidad del gas (ρ_G)	1.18	Kg.m ⁻³
Difusividad del gas (D_G)	2,7x10 ⁻²	m ² .h ⁻¹

5.8. Evaluación de los materiales de soporte por medio de la caída de presión (ΔP)

La caída de presión se determinó en el BTF empacado con cada uno de los materiales de soporte sin inóculo. En este sentido, con cada material de soporte se evaluaron dos factores (i) EBRT y (ii) Flujo volumétrico del líquido. El EBRT varió entre 10 y 100 s, mientras que el flujo de líquido varió entre 50 y 450 ml.min⁻¹.

Para determinar la caída de presión, se empleó un manómetro de vidrio en U, cargado con agua y conectado al flujo de gas que ingresó y salió del BTF. Las presiones fueron relacionadas mediante la ecuación manométrica (ecuación 59), donde h representa la lectura experimental en el manómetro, ρ es la densidad del agua y g es la constante gravitacional.

$$\Delta P = \rho g h \quad (59)$$

6. Análisis y discusión de resultados

6.1. Concentraciones de xileno experimentales

La figura 10 muestra las concentraciones de xileno obtenidas en la etapa experimental en función del tiempo de operación. Los resultados muestran que una vez alcanzado el estado estacionario, la concentración de xileno en la corriente líquida fue 16 g.m^{-3} aproximadamente; mientras que la concentración de xileno en la corriente gaseosa de salida fue 5 g.m^{-3} . Cuando el BTF se empacó con AP y se operó a un EBRT de 10 s, el estado estacionario se logró en un tiempo de operación de 60 min; cuando el EBRT fue de 20 s, el estado estable se logró en un tiempo de operación de 80 min; esta tendencia se mantuvo con los demás EBRT evaluados. Cuando el BTF se empacó con PUF la tendencia fue similar; en este caso se observó que un tiempo de operación de 120 min no fue suficiente para que el sistema alcance el estado estable con EBRTs de 40 y 60 s. En este sentido, se observó que el EBRT condicionó el tiempo de operación del sistema necesario para alcanzar el estado estable; un menor EBRT hizo que se alcance el estado estacionario a un menor tiempo de operación. Esto indica que la saturación de la corriente líquida con xileno ocurrió a altas velocidades cuando el BTF fue operado a bajos EBRTs, tal como se reportó en otros estudios (Lebrero et al., 2012, Estrada et al., 2013). EBRTs bajos corresponden a flujos volumétricos de gas (Q_G) altos; de acuerdo a los resultados de este estudio, un incremento de Q_G implica una mayor tasa de transferencia de masa de xileno de la fase gaseosa a la fase líquida.

Aunque la transferencia de masa es de primera importancia en la operación de los BTFs, ésta es solo una de las operaciones que se llevan a cabo en estos biorreactores (Dorado et al., 2009); en este sentido, a partir de los resultados obtenidos en este estudio no es posible establecer que los BTFs se deben operar a altas velocidades de flujo del gas. Las condiciones óptimas de operación se deben definir a partir de estudios o ensayos que tengan en cuenta todos los procesos que inciden en el sistema, entre ellos la cinética de biodegradación y la pérdida de presión.

En el movimiento de un fluido, el número adimensional más importante es el número de Reynolds (Re), el cual indica el grado de turbulencia que presenta el fluido (Geankoplis and Gómez, 1982); un mayor o menor Re está ligado a una mayor o menor turbulencia, respectivamente. Cuando se trata del flujo de un fluido a través de un volumen empacado Re se define como (Dondé Castro, 2005):

$$Re = \frac{4 \varepsilon V_p v \rho}{A_p (1-\varepsilon) \mu} \quad (60)$$

Donde v representa la velocidad del fluido, ρ su densidad y μ su viscosidad, ε la porosidad del lecho, V_p el volumen de una partícula de lecho y A_p el área de una partícula. Cuando un fluido fluye a través de un BTF con área de sección transversal constante, la disminución del EBRT se manifiesta con un incremento en la velocidad del fluido; si todos los otros parámetros son constantes, de la ecuación 60 se observa que teóricamente un incremento en la velocidad del gas genera un incremento de Re y como consecuencia un aumento de la

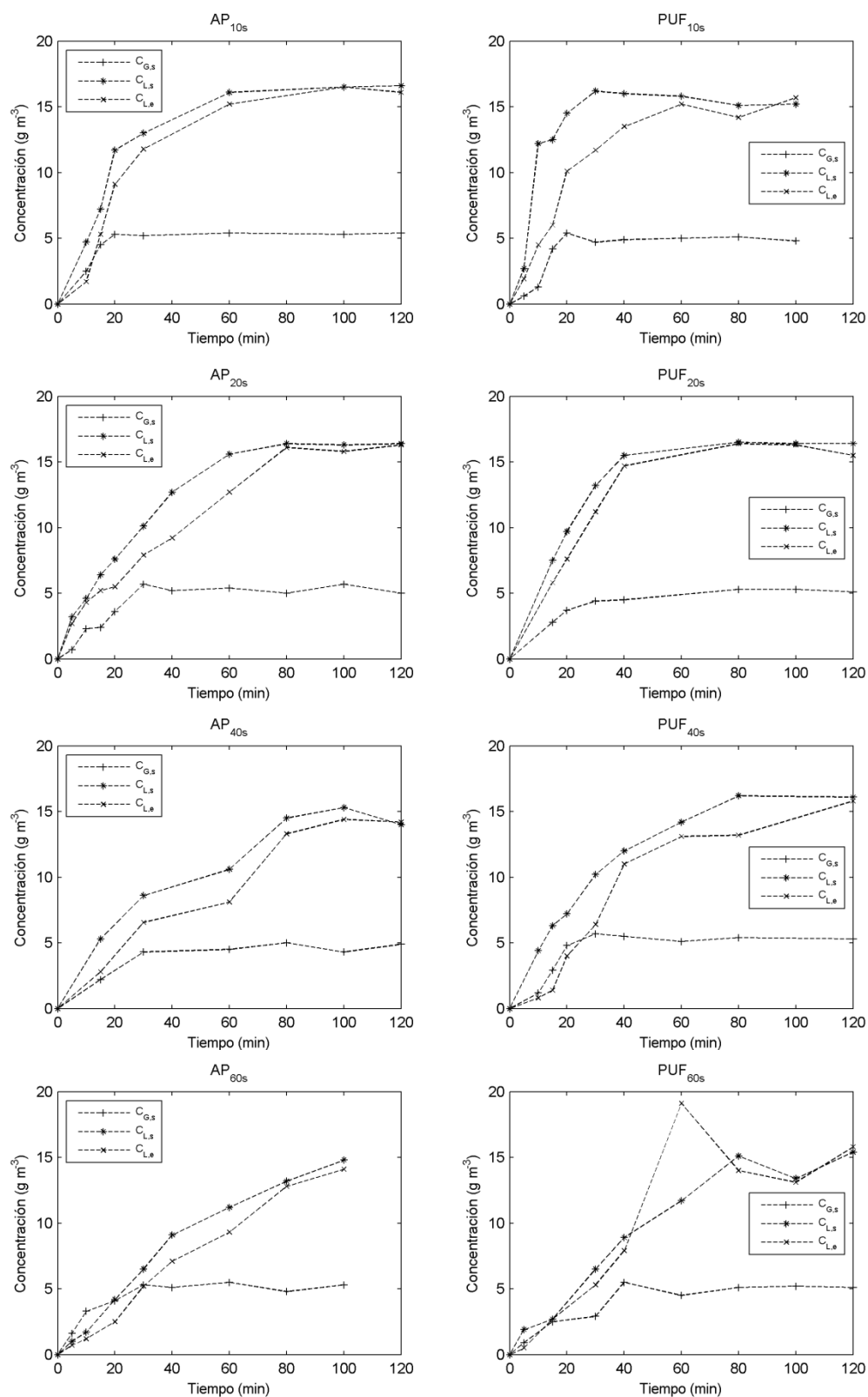


Figura 10. Concentraciones experimentales en el BTF empacado con anillos plásticos (AP) y Espuma de poliuretano (PUF) a diferentes EBRTs

turbulencia en el interior del BTF. Ahora bien, el incremento de la turbulencia en el interior del BTF genera una mayor tasa de transferencia de masa que se manifiesta con un tiempo de operación menor para alcanzar el estado estable.

6.2. Coeficientes globales de transferencia de masa de xileno experimentales (K_{La} y K_{Ga})

La figura 11 muestra el ajuste de las concentraciones de xileno predichas por el modelo con las obtenidas experimentalmente cuando el BTF se empacó con AP. De acuerdo a los coeficientes de correlación (tabla 13), para un EBRT de 10 s las concentraciones predichas por el modelo y las concentraciones experimentales de xileno en el líquido que entran y salen del BTF se correlacionan de manera fuerte y directa ($r^2=0,97$ y $r^2=0,98$, respectivamente en tabla 13); sin embargo, el ajuste entre las concentraciones de la corriente gaseosa a la salida fue directo pero no tan fuerte ($r^2=0,82$); esto indica que hubo cierta discrepancia entre las concentraciones gaseosas experimentales y las predichas por el modelo; por ejemplo, se observa que en los primeros 20 min de operación las concentraciones de xileno en la fase gaseosa experimentales fueron más bajas que las concentraciones de xileno en la fase gaseosa predichas por el modelo. Además, se observa que en esta fase el modelo alcanza el estado estable más rápidamente que los resultados experimentales.

La figura 12 muestra el ajuste del modelo con los datos experimentales obtenidos cuando el BTF se empacó con PUF y en la tabla 13 se presentan los coeficientes de correlación; en general la correlación entre las concentraciones predichas por el modelo y las concentraciones experimentales fue directa y fuerte; la peor correlación ($r^2=0,60$ ($C_{G,s}$), $0,98$ ($C_{L,s}$) y $0,98$ ($C_{L,e}$)) se obtuvo cuando el BTF se empacó con PUF y un EBRT de 10 s.

De acuerdo a los resultados, para los 8 tratamientos evaluados en este estudio se observó que, aunque las correlaciones fueron directas, la correlación entre las concentraciones gaseosas fue más débil que la correlación entre las corrientes líquidas.

Tabla 13. Coeficientes de correlación obtenidos una vez se realizó el ajuste de los datos experimentales y el modelo

EBRT (s)	AP			PUF		
	$C_{G,s}$ (r^2)	$C_{L,s}$ (r^2)	$C_{L,e}$ (r^2)	$C_{G,s}$ (r^2)	$C_{L,s}$ (r^2)	$C_{L,e}$ (r^2)
10	0,82	0,97	0,98	0,60	0,98	0,98
20	0,62	0,98	0,98	0,92	0,98	0,97
40	0,83	0,97	0,96	0,72	0,99	0,96
60	0,89	0,98	0,98	0,89	0,98	0,88

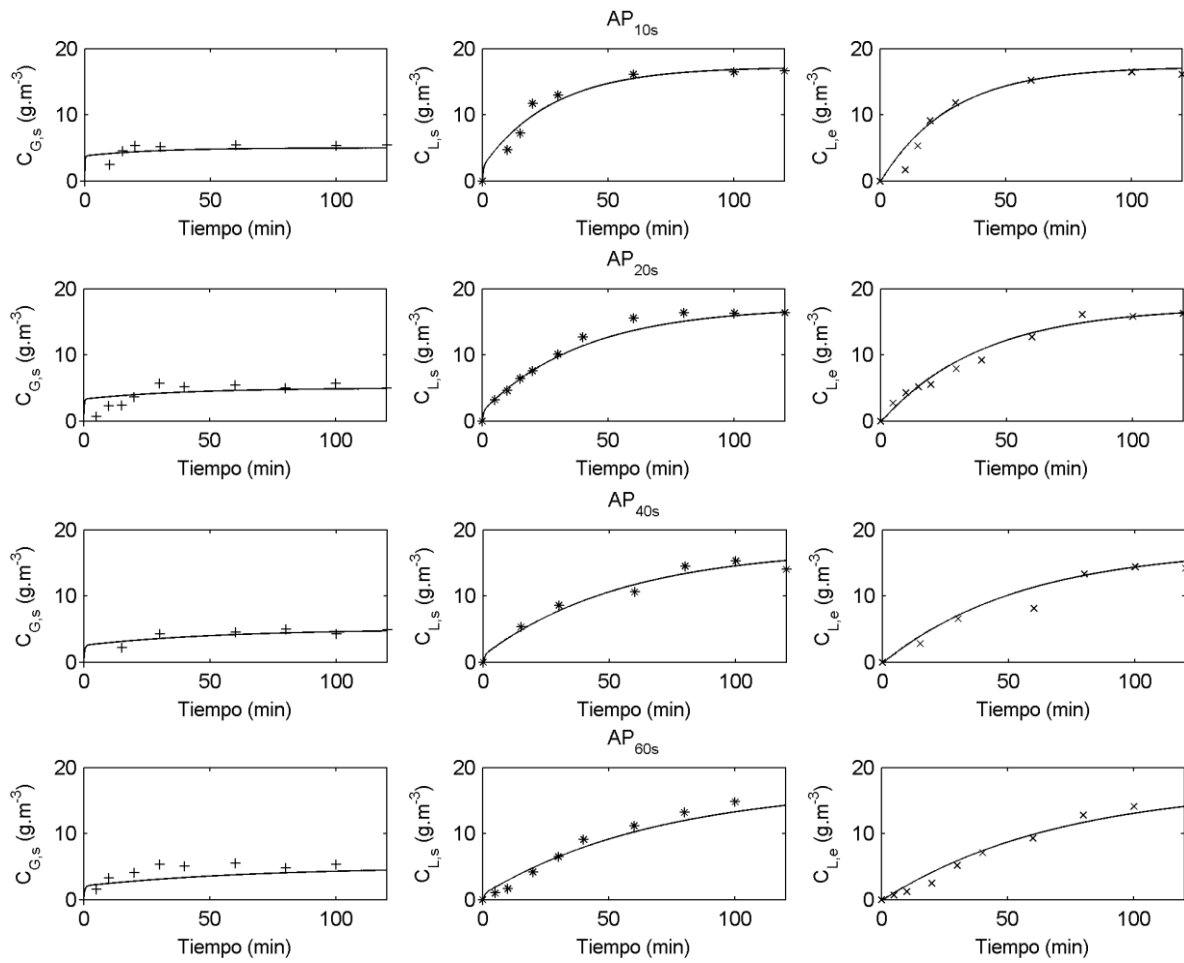


Figura 11. Ajuste de los datos experimentales en el BTF empacado con anillos plásticos (AP) y diferentes EBRTs
Las concentraciones experimentales corresponden a + $C_{G,s}$, * $C_{L,s}$, x $C_{L,e}$ y — es la predicción del modelo

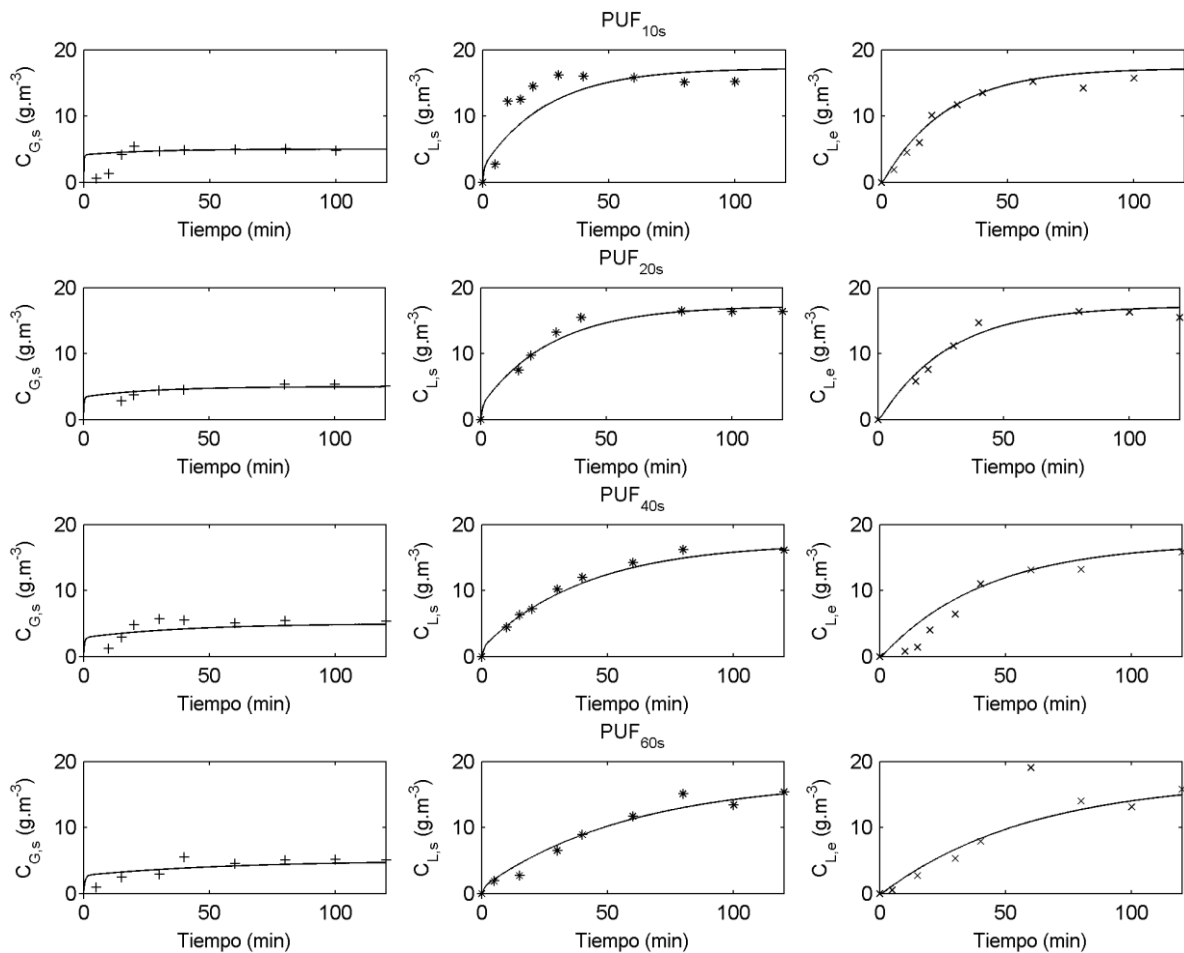


Figura 12. Ajuste de los datos experimentales en el BTF empacado con espuma de poliuretano (PUF) y diferentes EBRTs. Las concentraciones experimentales corresponden a + $C_{G,s}$, * $C_{L,s}$, x $C_{L,e}$ y ___ es la predicción del modelo

En la figura 13 se presentan los valores de $K_{La,x}$ y $K_{Ga,x}$ experimentales obtenidos en este estudio. Los valores de $K_{La,x}$ estuvieron entre 27 y 39 h⁻¹ cuando el BTF se empacó con AP y entre 16 y 28 h⁻¹ con PUF para los EBRTs evaluados; los valores de $K_{Ga,x}$ estuvieron entre 93 y 134 h⁻¹ con AP y entre 55 y 97 h⁻¹ con PUF. En este estudio se observó experimentalmente que los EBRTs evaluados tuvieron influencia sobre el valor de los coeficientes de transferencia de masa. Estrada et al., (2013), notaron en su estudio de transferencia de masa de oxígeno, tolueno, hexano, amoníaco y ácido sulfhídrico en BTFs que EBRTs por encima de 120 s no tienen influencia significativa sobre el valor de los coeficientes, mientras que Lebrero et al., (2012) y Dorado et al., (2009) determinaron que bajo las condiciones que ellos evaluaron solo EBRTs menores a 50 s tienen influencia sobre el valor de los coeficientes.

Como se puede observar, cuando el BTF se empacó con AP los coeficientes de transferencia de masa presentaron una relación inversa con EBRT; es decir, la velocidad de transferencia de masa incrementó a menores EBRT. Esto corrobora lo mencionado anteriormente y esta de acuerdo con lo observado en otras investigaciones (Kim and Deshusses, 2008b, Dorado et al., 2009, Lebrero et al., 2012, Estrada et al., 2013).

Por otra parte, cuando el BTF se empacó con PUF se observa que los mayores coeficientes se obtuvieron cuando el BTF se operó a un EBRT de 20 s ($K_{La}=28 \text{ h}^{-1}$ y $K_{Ga}=97 \text{ h}^{-1}$); lo que indica que con este EBRT se obtuvo una mayor tasa de transferencia de masa. A partir de los resultados obtenidos en este estudio de K_{La} y K_{Ga} es prematuro concluir que 10 s y 20 s son los EBRTs óptimos cuando el BTF se empaca con anillos AP y PUF, respectivamente. Para determinar el EBRT óptimo en el BTF se deben realizar estudios que tengan en cuenta todas las operaciones y procesos que suceden en el interior del BTF, como son transferencia de masa, cinética de biodegradación y la caída de presión.

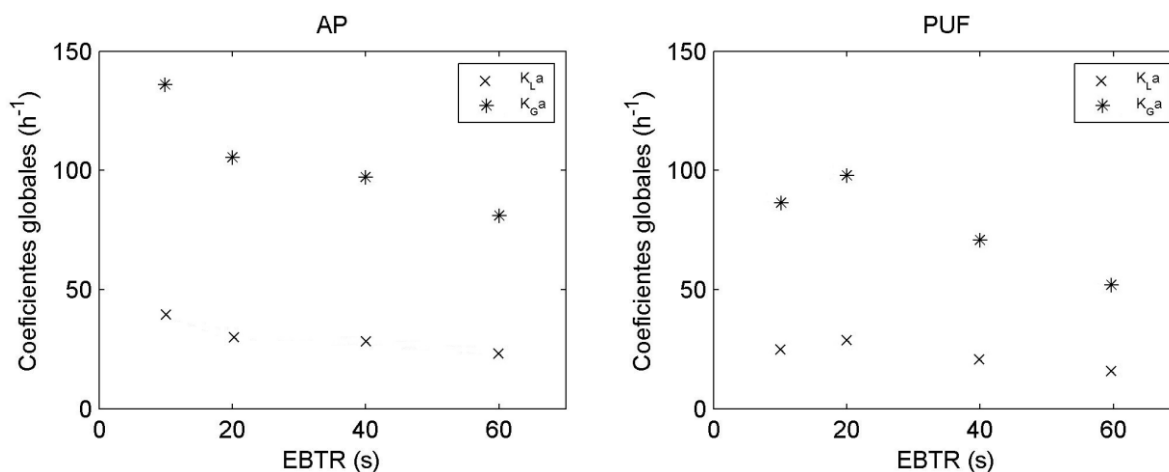


Figura 13. Coeficientes globales de transferencia de masa experimentales K_{La} y K_{Ga}

Al comparar los resultados mostrados en la figura 13, se observa que cuando el BTF se empacó con AP se obtuvieron mayores K_{La} y K_{Ga} que cuando el BTF se empacó con PUF, para todos los EBRTs evaluados. Esto indica que la tasa de transferencia de masa de la fase gaseosa hacia la fase líquida fue mayor cuando el BTF se empacó con AP y que este material de soporte posee características que favorecen la operación de transferencia de masa. En la tabla 8 se muestran los resultados de la caracterización de los dos materiales de soporte evaluados en este estudio; en ella se observa que PUF tiene mayor área superficial específica que AP (600 y $472 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, respectivamente); sin embargo, los resultados experimentales muestran que AP como material de soporte incrementa la transferencia de masa en el BTF; esto indica que el hecho de que el área superficial específica de un material de soporte sea mayor no garantiza que éste material sea el más apropiado; hay que tener en cuenta las demás propiedades de los materiales como son la porosidad, la capacidad de retención de líquido y su densidad.

La tabla 14 muestra las condiciones evaluadas y los coeficientes obtenidos en estudios de transferencia de masa que se han desarrollado en BTFs para el tratamiento de COVs. Como se puede observar no hay estudios que reporten específicamente el cálculo de coeficientes de transferencia de masa experimentales para xileno. Aunque esto es una dificultad para colocar en perspectiva nuestros resultados, de manera general se puede decir que, aunque se trata de estudios en condiciones y con compuestos diferentes se observa que los valores obtenidos en este estudio son inferiores a los reportados en la literatura.

Si se tiene en cuenta las propiedades de los compuestos de la tabla 14, el xileno posee entre sus propiedades una constante de la ley de Henry igual a 0,29 (Poling et al., 2001); mientras que el tolueno e isopropanol 0,26 y $2,4 \times 10^{-4}$ (Sander, 1999), respectivamente; en este sentido, el xileno es el compuesto más hidrofóbico de los evaluados. De acuerdo al valor de las constantes de la ley de Henry, el xileno tiene más afinidad por permanecer en la fase gaseosa mientras que el tolueno tendrá una ligera menor afinidad por esta fase; el isopropanol se transportará a la fase líquida sin ninguna resistencia. A partir del valor de H es posible inferir el comportamiento de la transferencia de masa, aunque sin duda la experimentación muestra con certeza lo que sucede en el interior del BTF.

Tabla 14. Estudios de transferencia de masa en BTFs para el tratamiento de COVs

Compuesto	Material de soporte	EBRT (s)	K_{La} (h^{-1})	K_{Ga} (h^{-1})	Autor
Xileno	Anillos plásticos	10-60	39-27	135-93	Este estudio
	PUF		28-16	97-55	
Tolueno	PUF	7-50	113-35	420-135	(Lebrero et al., 2012)
Tolueno	Perlas de arcilla	6-100	125-9	490-35	(Dorado et al., 2009)
	Rocas de lava		220-7	880-35	
	PUF		163-10	670-40	
	Anillos Dixon		350-7	1.400-30	
Tolueno	PUF	12-240	170-52	-	(Estrada et al., 2013)
Isopropanol	Material aleatorio	12-36	-	1.700-620	(San-Valero et al., 2014)
	Material estructurado	12-36	-	1.500-620	

6.3. Eficiencia de remoción lograda en el BTF asumiendo que la transferencia de masa es la fase limitante del proceso

Teniendo en cuenta la hidrofobicidad del xileno y las limitaciones de transferencia de masa que se podrían presentar fue posible plantear un análisis asumiendo que la transferencia de masa es la operación que limita el proceso en el BTF, partiendo del hecho de que el diseño de estos biorreactores cuando los compuestos a remover son poco solubles debe basarse netamente en los modelos obtenidos a partir de los balances de materia por encima de los modelos cinéticos (Andreasen et al., 2013). A partir de la ecuación 44 que es un balance de masa que se derivó de este estudio, se obtuvo la ecuación 61 en estado estable que permite determinar la concentración de xileno a la salida del BTF, suponiendo que la masa de xileno que se transfiere de la corriente gaseosa a la corriente líquida es biodegradada inmediatamente. En este sentido, se determinó $C_{G,s}$ en el lavado del xileno del gas ya que el BTF no se operó inoculado.

$$C_{G,s} = \frac{Q_G C_{G,e} H}{Q_G H + K_L a V_E} \quad (61)$$

A partir de los coeficientes obtenidos en este estudio, se determinaron las $C_{G,s}$ del BTF de volumen empacado $2 \times 10^{-3} m^3$ que se obtendrían si la $C_{G,e}$ es $5 g \cdot m^{-3}$ a diferentes EBRTs; la tabla 15 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 15. Concentración de xileno a la salida del BTF y eficiencia de remoción, suponiendo que la transferencia de masa es la fase limitante del proceso, $C_{G,e} = 5 g \cdot m^{-3}$

EBRT (s)	AP		PUF	
	$C_{G,s}$ (g.m ⁻³)	% Remoción	$C_{G,s}$ (g.m ⁻³)	% Remoción
10	3,6	28	4,0	20
20	3,1	38	3,2	36
40	2,4	52	2,8	44
60	2,2	56	2,7	46

En la tabla se observa que eficiencias de remoción de 28 (AP) y 20% (PUF) se logran si el BTF se opera a un EBRT de 10 s, mientras que cuando el EBRT es de 60 s las eficiencias son 56 (AP) y 46% (PUF); esto indica que bajo las condiciones evaluadas se presentan limitaciones de transferencia de masa en el BTF, ya que en estos biorreactores se esperan eficiencias superiores al 80%. Los BTFs son recomendados para el tratamiento de corrientes gaseosas con contaminantes que tengan una constante de la ley de Henry por debajo de 0,1 (Kennes and Thalasso, 1998b); el xileno posee un constante de la ley de Henry de 0,29, así que es muy probable que se presenten limitaciones de transferencia de masa cuando el BTF se opere inoculado.

De acuerdo a la tabla 15, valores de flujo de gas bajos (altos EBRTs) fueron favorables para la operación, ya que se lograron menores $C_{G,s}$. Por otra parte, con altos valores de flujo de gas (bajos EBRT) la $C_{G,s}$ aumentó. Esto indica que haber obtenido mayores valores de K_{La} con EBRTs bajos no garantiza que la eficiencia del BTF va a ser mayor; el tiempo de contacto entre las fases es un parámetro que se debe tener en cuenta y que condiciona la eficiencia que se lograría en el BTF.

Con el fin de monitorear el comportamiento de $C_{G,s}$, se planteó determinar qué número de secciones empacadas de 2×10^{-3} m³ (L=0,3 m) se requieren para disminuir de manera significativa este parámetro y lograr una alta eficiencia; para este fin, a partir de la ecuación 61 se obtuvo una expresión (ecuación 62) que permitió determinar la concentración de salida del gas cuando la corriente gaseosa que entra al BTF pasa por varias secciones empacadas.

$$C_{G,s} = \left(\frac{Q_{GH}}{Q_{GH} + K_{La} V_E} \right)^n C_{G,e} \quad (62)$$

donde n representa el número de secciones empacadas en serie. Con la aplicación de la ecuación 62 se obtuvo la figura 14, en ella se presenta la variación de la $C_{G,s}$ en función del número de secciones empacadas para diferentes EBRTs y una $C_{G,e}$ de 5 g.m⁻³.

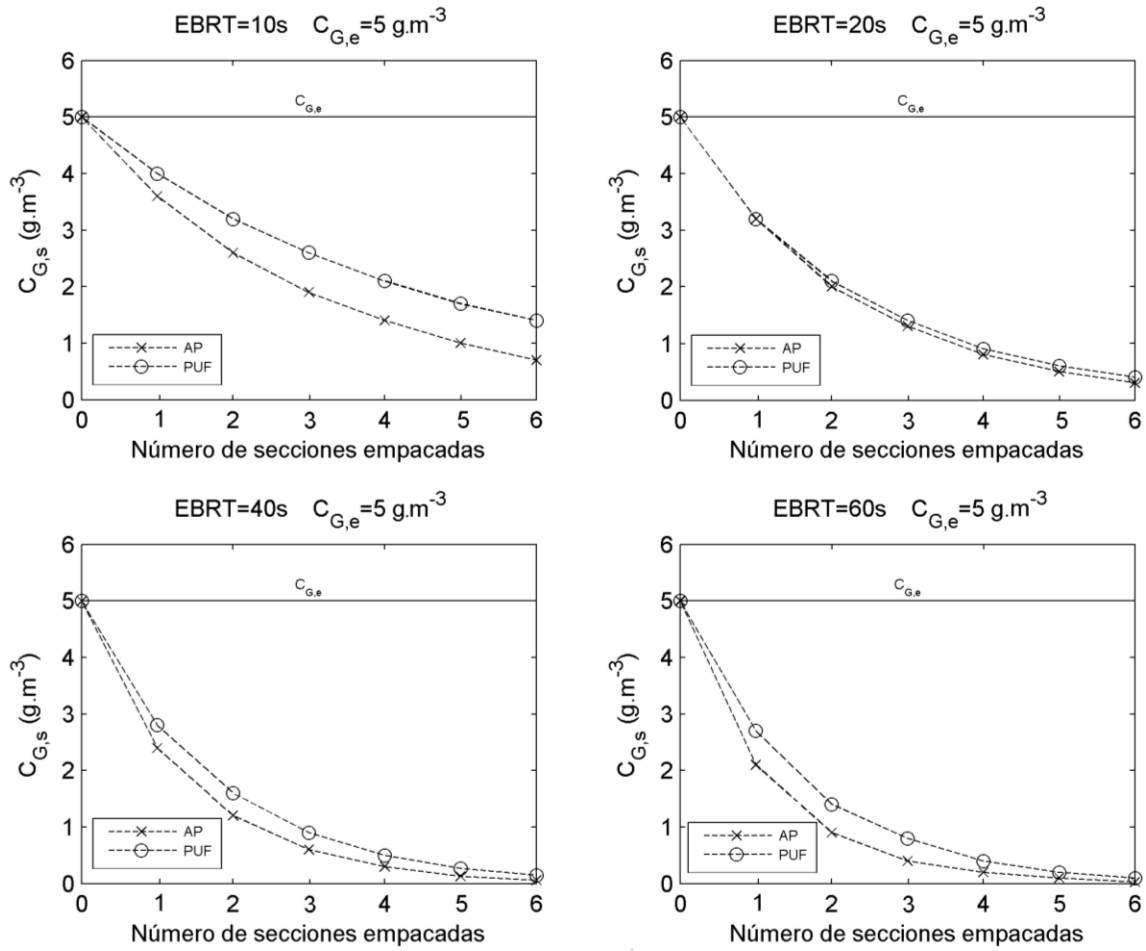


Figura 14. Concentración de xileno en la corriente gaseosa a la salida del BTF en función del número de secciones empacadas de $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ($L=0,3 \text{ m}$)

La figura 14 muestra que la $C_{G,s}$ del BTF disminuye a medida que aumenta el número de secciones empacadas; este comportamiento está relacionado con el hecho de que a mayor número de secciones empacadas se presenta un incremento en el tiempo de contacto entre las fases. Además, se observa que la $C_{G,s}$ cuando el BTF se empacó con AP es menor que la $C_{G,s}$ cuando el BTF se empacó con PUF. Cuando el número de secciones empacadas es 3 ($L=0,9 \text{ m}$, altura típica en BTFs a escala piloto), la $C_{G,s}$ en el BTF con EBRT de 10 s en cada sección empacada ($\text{EBRT}_{\text{TOTAL}}=30 \text{ s}$) fue aproximadamente 2 (AP) y 3 g.m^{-3} (PUF); mientras que con EBRT de 60 s ($\text{EBRT}_{\text{TOTAL}}=180 \text{ s}$) la concentración de salida fue aproximadamente 0,5 (AP) y 1 g.m^{-3} (PUF), esto indica una mayor remoción de xileno cuando el flujo de gas fue bajo (EBRT mayor).

Para hacer un análisis en términos de eficiencia de remoción se utilizó la expresión:

$$\% \text{Remoción} = \frac{C_{G,e} - C_{G,s}}{C_{G,e}} \times 100 \quad (63)$$

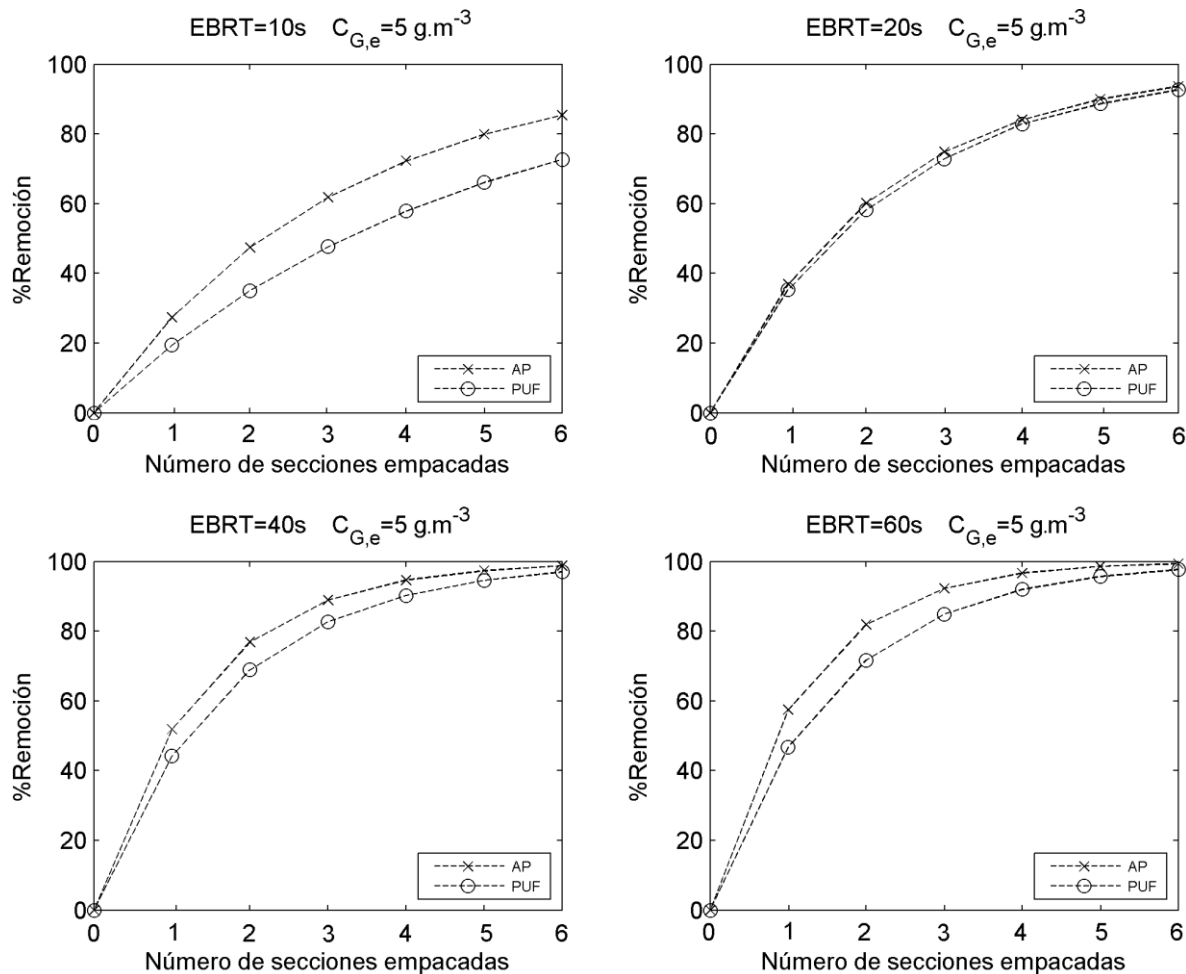


Figura 15. Eficiencia de remoción en función del número de secciones empacadas de $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ($L=0,3 \text{ m}$)

En la figura 15 se presentan los resultados, se observan mayores eficiencias de remoción con EBRTs altos. Las eficiencias de remoción logradas con 3 secciones empacadas en serie con EBRT de 40 s en cada sección empacada ($\text{EBRT}_{\text{TOTAL}}=120 \text{ s}$) son muy similares a las eficiencias de remoción con EBRT de 60 s ($\text{EBRT}_{\text{TOTAL}}=180 \text{ s}$) (90% (AP) y 80% (PUF), aproximadamente); a pesar de la mayor carga másica volumétrica de xileno con un $\text{EBRT}_{\text{TOTAL}}$ de 120 s ($150 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$) comparada con la carga másica volumétrica con un $\text{EBRT}_{\text{TOTAL}}$ de 180 s ($100 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$) las eficiencias de remoción son similares; según estos resultados experimentales utilizar 3 secciones empacadas en serie con un EBRT de 40 s en cada sección es lo recomendable para lograr una buena eficiencia de remoción; tiempos de contacto mayores tendrán eficiencias de remoción similares pero la carga másica volumétrica que ingresa al BTF será menor; adicionalmente, el volumen del BTF sería mayor.

6.4. Coeficientes globales de transferencia de masa de oxígeno K_{LaO_2}

Los K_{LaO_2} obtenidos variaron de 54 a 78 h^{-1} cuando el BTF se empacó con AP y de 32 a 56 h^{-1} con PUF; la figura 16 compara los coeficientes globales de transferencia de masa de la fase líquida de xileno y de oxígeno obtenidos en este estudio. Se observa que a un EBRT

igual, el K_{LaO_2} es 2,05 veces mayor que K_{LaX} ; de la ecuación 52, según el modelo desarrollado por Yu et al., (2006), K_{LaO_2} es igual a K_{LaX} multiplicado por la relación $(1/V_{mO_2})^{0,4} / (1/V_{mX})^{0,4}$, término que para todos los cálculos es constante e igual a 2,05.

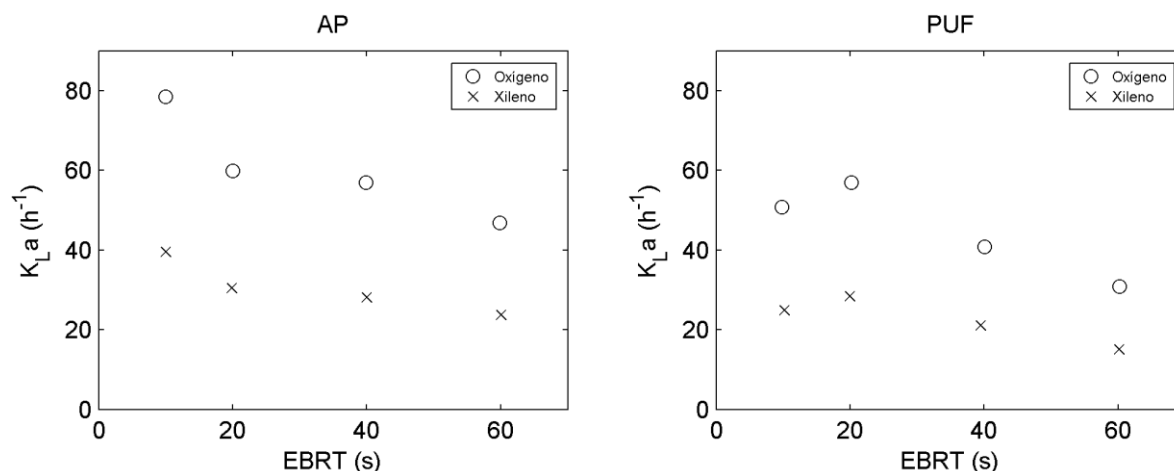


Figura 16. Influencia del EBRT sobre los coeficientes de transferencia K_{LaX} y K_{LaO_2} en el BTF

Tabla 16. Estudios de transferencia de masa de oxígeno en BTFs

Compuesto	Material de soporte	EBRT (s)	K_{La} (h^{-1})	Autor
Oxígeno	Anillos plásticos	10-60	78-54	Este estudio
	PUF		56-32	
Oxígeno	Propileno estructurado	10-30	170-25	(San-Valero et al., 2012)
	Anillos de propileno 15mm		120-20	
	Anillos de propileno 25mm		90-18	
	Anillos de propileno 50mm		46-15	
Oxígeno	Material aleatorio	12-36	100-15	(San-Valero et al., 2014)
	Material estructurado		200-25	
Oxígeno	PUF	12-240	330-100	(Estrada et al., 2013)

El hecho de que el oxígeno tenga K_{La} mayores que los coeficientes del xileno indica que el oxígeno se transfirió más rápido que el xileno a pesar de su mayor hidrofobicidad $Ho_2=31$ (Sander, 1999) y $H_x=0.29$ (Poling et al., 2001), un comportamiento similar obtuvo Estrada et al., (2013) en su estudio de transferencia de masa en BTFs. En primera instancia, un valor de K_{La} de oxígeno mayor que el de xileno indica que cuando el BTF se opere inoculado no se presentarían limitaciones de oxígeno; sin embargo, para determinar si realmente se presentan o no limitaciones de oxígeno se requiere conocer la relación estequiométrica real de la biodegradación aerobia del xileno.

Por otra parte, la tabla 16 resume los estudios de transferencia de masa en BTFs en los que se determinó K_{LaO_2} , se observa que los resultados obtenidos en este estudio están acordes con los reportados en la literatura.

6.5. Máximas capacidades de transferencia de masa

Con los resultados de K_{LaO_2} y la concentración de oxígeno en el gas 20,94 % ($C_{O_{2GAS}} = 274 \text{ g.m}^{-3}$) se determinó la máxima capacidad de transferencia de oxígeno (MCTO) la cual se obtiene cuando la concentración de este compuesto en el líquido en el interior del BTF es 0. Por ejemplo, en el BTF empacado con anillos plásticos y operado a un EBRT de 10s la MCTO es $696 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ ($MCTO = K_{LaO_2} \cdot C_{O_{2aire}} \cdot H_{O_2}^{-1}$) (Estrada et al., 2013), mientras que la MCTO en el BTF empacado con PUF y el mismo EBRT es $443 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, lo cual indica que bajo las mismas condiciones de operación la disponibilidad de oxígeno en la fase líquida para la degradación biológica del xileno cuando el BTF se opere inoculado será mayor en el BTF empacado con AP. La tabla 17 resume las MCTO obtenidas, se observa que cuando el BTF se empacó con PUF la mayor MCTO se obtuvo a un EBRT de 20 s, esto se debe a que con este EBRT se obtuvo el mayor K_{LaO_2} cuando el BTF se empacó con PUF, tal como se observó en la figura 16.

Tabla 17. Máxima capacidad de transferencia de oxígeno (MCTO)

EBRT (s)	AP MCTO ($\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$)	PUF MCTO ($\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$)
10	696	452
20	532	505
40	505	363
60	416	275

Las máximas capacidades de transferencia de xileno ($MCTX = K_{LaX} \cdot C_{G,e} \cdot H_X^{-1}$) en el BTF también fueron determinadas, para este fin se varió la concentración de xileno en la corriente gaseosa que ingresa al BTF; la figura 17 muestra los resultados. Se observa que cuando el BTF se operó a un mismo EBRT las MCTX se obtuvieron cuando el sistema se empacó con AP; esta diferencia es clara en la mayoría de los casos, excepto cuando el BTF se operó a EBRT de 20 s donde según los resultados obtenidos las MCTX en el BTF son muy parecidas, debido a que los K_{LaX} obtenidos experimentalmente con AP y PUF difieren solo en un 3,5%.

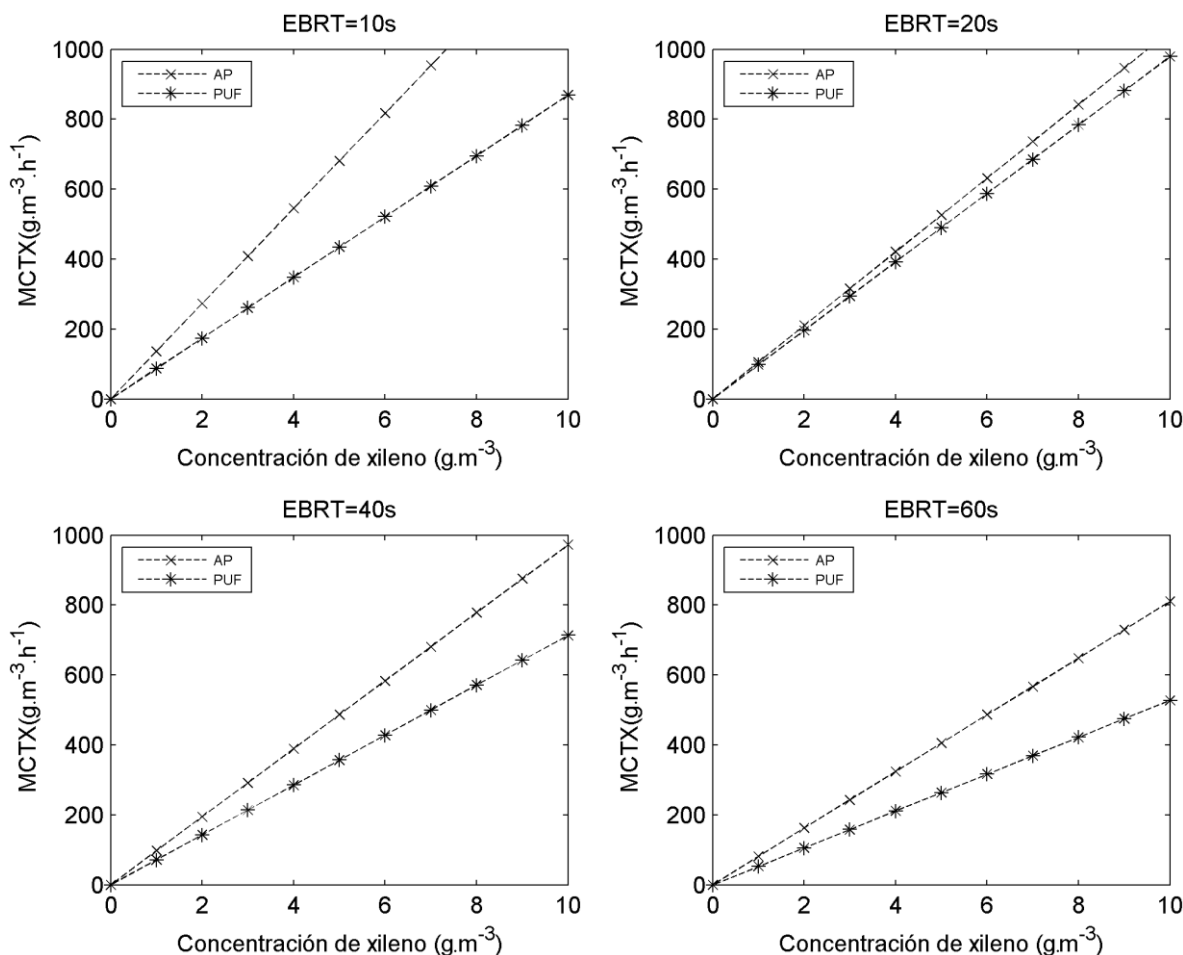
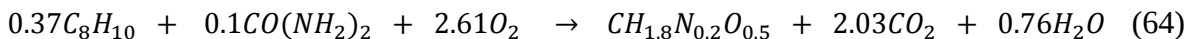


Figura 17. Máxima capacidad de transferencia de xileno hacia la corriente líquida en función de la concentración de xileno en el gas que ingresa al BTF

A partir de las MCTX que se presentan en la figura 17 se determinó la cantidad de oxígeno en la fase líquida necesaria para oxidar biológicamente el xileno transferido. Para este fin se utilizó el balance de carbono de la oxidación biocatalítica del xileno (Delhoménie et al., 2003):



donde $CH_{1.8}N_{0.2}O_{0.5}$ es la fórmula empírica de la biomasa producida. De la ecuación 64 se determinó que para oxidar biológicamente 1 g de xileno se requieren 2.1 g de oxígeno. En este sentido, con los resultados presentados en la figura 17 y esta relación estequiométrica fue posible calcular la demanda teórica de oxígeno en función de la concentración de xileno que ingresa al BTF. Por ejemplo, si el material de soporte en el BTF es AP, se opera a un EBRT de 10 s ($K_{Lax}=39 \text{ h}^{-1}$) y una concentración de xileno en el gas que ingresa de 1 g.m^{-3} , la MCTX sería $135 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$; mientras que la demanda de oxígeno sería $284 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$. La figura 18 muestra las demandas de oxígeno en función de $C_{G,e}$ en el BTF; adicionalmente se grafican las MCTO presentadas en la tabla 17 que son las cantidades de oxígeno disponibles en la fase líquida para satisfacer las demandas, esto con el fin de identificar posibles escenarios de limitaciones de oxígeno.

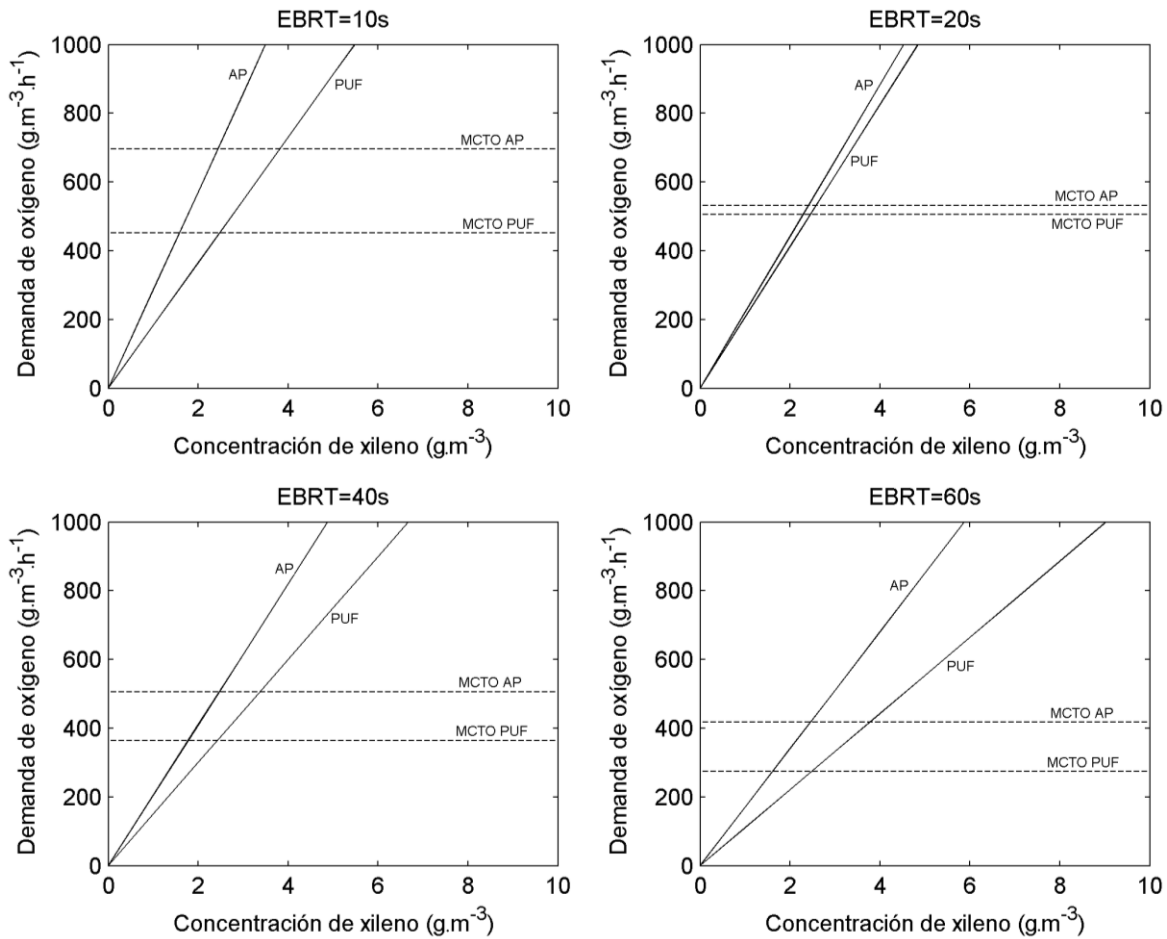


Figura 18. Demanda de oxígeno en función de la concentración de xileno en el gas que entra en el BTF

En la figura 18 se observa que cuando el BTF se opere inoculado la demanda de oxígeno para la biodegradación del xileno será mayor si el biorreactor se empaqueta con AP, esto se debe a que la disponibilidad de xileno en la fase líquida sería mayor que cuando el BTF se empaque con PUF, tal como se mostró en la figura 17. Además, se pueden identificar posibles escenarios de déficit de oxígeno a partir de las demandas teóricas de oxígeno y las MCTO; no se presentarían limitaciones de oxígeno con $C_{G,e}$ inferiores a $2,1 \text{ g.m}^{-3}$, concentraciones superiores demandarían más oxígeno que el disponible y de acuerdo a los resultados de este estudio limitaciones de este compuesto se presentarán.

6.6. Coeficientes globales de transferencia de masa de xileno teóricos

Inicialmente, se determinaron los coeficientes locales de transferencia de masa de xileno teóricos; la tabla 18 resume los coeficientes obtenidos, se observa que con las correlaciones de Onda et al. y de Shulman et al. los valores de k_{Lx} son menores a los k_{Gx} , lo cual indica que la principal resistencia a la transferencia de masa está localizada en la película líquida, situación esperada por la hidrofobicidad del xileno; con las correlaciones de Van Krevelen and Hoftijzer los k_{Lx} son menores a los k_{Gx} pero la diferencia no es muy grande, así que de acuerdo a estas correlaciones la mayor resistencia se presenta en la fase líquida pero en la fase gaseosa también existe cierta resistencia. Adicionalmente, se observa que los valores

obtenidos con Shulman et al. son mayores a los valores obtenidos con las otras correlaciones, esto indica que se presenta una discrepancia entre los coeficientes teóricos predichos por estas correlaciones.

A partir de k_{Lx} y k_{Gx} se determinaron los coeficientes globales da transferencia de masa teóricos (K_{La_x}) de xileno con la aplicación de la ecuación 65 (Onda et al., 1968).

$$\frac{1}{K_{La_x}} = \frac{1}{k_{La_x}} + \frac{1}{Hk_{Ga_x}} \quad (65)$$

Los K_{La_x} se determinaron asumiendo que el área interfacial específica efectiva y el área húmeda específica son iguales al área superficial específica (475 (AP) y 600 (PUF) $m^2.m^{-3}$), tal como lo hizo Dorado et al., (2009). La figura 19 compara los K_{La_x} experimentales obtenidos en este estudio y los K_{La_x} teóricos obtenidos a partir de correlaciones.

Tabla 18. Coeficientes locales de transferencia de masa a partir de correlaciones empíricas							
	EBRT	Onda et al.		Van Krevelen		Shulman et al.	
		k_{Lx} (m/h)	k_{Gx} (m/h)	k_{Lx} (m/h)	k_{Gx} (m/h)	k_{Lx} (m/h)	k_{Gx} (m/h)
AP	10	$2,6 \times 10^{-2}$	3,4	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-1}$	$3,7 \times 10^{-1}$	8,1
	20		2,4		$1,1 \times 10^{-1}$		5,2
	40		1,5		$6,0 \times 10^{-2}$		3,3
	60		1,1		$4,0 \times 10^{-2}$		2,6
PUF	10	$2,2 \times 10^{-2}$	2,0	$8,0 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$2,8 \times 10^{-1}$	6,6
	20		1,2		$7,0 \times 10^{-2}$		3,9
	40		0,7		$4,0 \times 10^{-2}$		2,6
	60		0,6		$3,0 \times 10^{-2}$		2,0

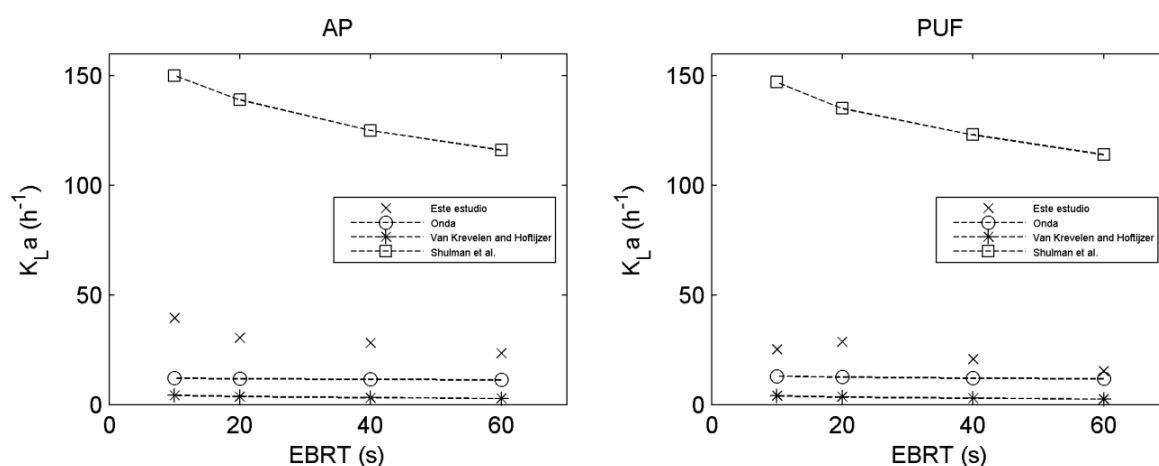


Figura 19. Comparación de K_{La} obtenidos experimentalmente y los obtenidos a partir de correlaciones empíricas

Se observa que las correlaciones de Shulman et al. sobreestiman a los K_{La_x} con los dos materiales de soporte, mientras que las correlaciones de Onda et al. y Van Krevelen and Hofijzer los subestiman. Además, con las correlaciones de Onda et al. y Van Krevelen and Hofijzer no se observa influencia del EBRT sobre K_{La_x} , mientras que los coeficientes obtenidos con las correlaciones de Shulman et al. disminuyen cuando la velocidad del gas

disminuye (aumento de EBRT). La figura 20 muestra el grado de sobreestimación o subestimación que se obtiene con las correlaciones empíricas; donde la línea continua de pendiente igual a 1 representa el ajuste perfecto. Se observa que las correlaciones de Shulman sobreestiman los $K_L a$ experimentales en más del 100% en todas las condiciones evaluadas y con los dos materiales de soporte; por otra parte, las correlaciones de Onda subestiman en más del 50% a los coeficientes experimentales con el BTF empacado con AP y entre el 25-50% cuando el BTF se empacó con PUF. Por último, las correlaciones de Van Krevelen and Hoftijzer están por debajo de los coeficientes experimentales en más del 50% con los dos materiales de soporte; un comportamiento similar fue hallado por Dorado et al., (2009) en su estudio de transferencia de masa en BTFs para el tratamiento de corrientes gaseosas residuales contaminadas con tolueno con las mismas correlaciones para EBRTs entre 5 y 100 s. Sin embargo, Lebrero et al., (2012) encontraron que los $K_L a$ obtenidos a partir de las correlaciones de Van Krevelen y Hoftijzer se ajustaron muy bien a los coeficientes experimentales de tolueno para EBRTs comprendidos entre 7 y 50 s.

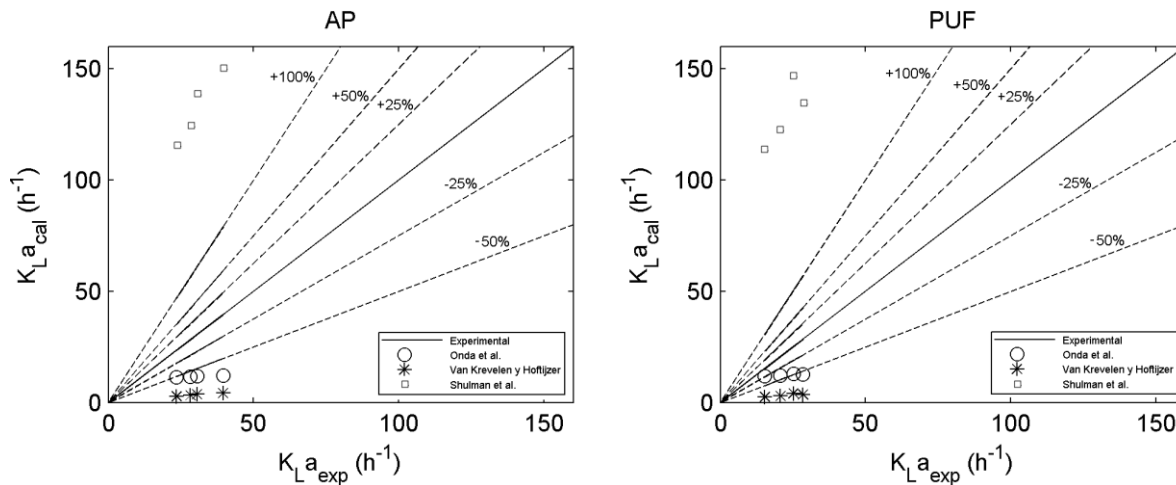


Figura 20. Comparación de los $K_L a$ obtenidos a partir de correlaciones empíricas y los experimentales

Se ha demostrado experimentalmente que los estudios de transferencia de masa en BTFs no se pueden realizar a partir de correlaciones empíricas obtenidas de estudios desarrollados en torres empacadas que sólo tienen en cuenta la operación física de absorción y bajo condiciones de operación muy diferentes a las que se utilizan en BTFs. Por ejemplo, las correlaciones de Shulman et al. fueron determinadas a partir de datos de absorción de amoníaco en materiales de soporte diferentes y velocidades de gas más altas; las correlaciones de Onda et al. se obtuvieron con materiales de soporte diferentes y la fase líquida correspondió a solventes orgánicos.

6.7. Evaluación de los materiales de soporte mediante la caída de presión (ΔP)

La figura 21 muestra las pérdidas de presión (ΔP) de la corriente gaseosa en función de Q_L y EBRT. ΔP varió entre 10 y 475 Pa (AP) y entre 10 y 580 Pa (PUF); bajo las condiciones evaluadas las caídas de presión obtenidas se encuentran en el rango típico de este parámetro operacional en BTFs que están entre 10 y 1000 Pa (Detchanamurthy and Gostomski, 2012).

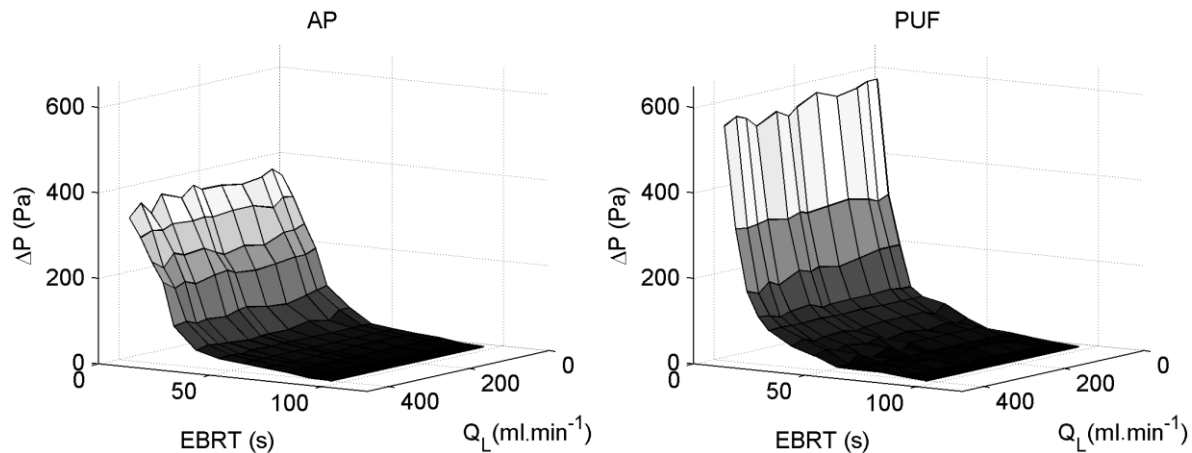


Figura 21. Caída de presión de la corriente gaseosa en el BTF empacado con AP y PUF

Se observa que no existe un efecto significativo de Q_L sobre ΔP en los escenarios evaluados. Sin embargo, es evidente que el EBRT si afecta la caída de presión; disminuciones del EBRT por debajo de 50 s se manifiestan en un aumento exponencial de ΔP , lográndose una mayor caída de presión a un EBRT de 10 s en los dos materiales de soporte; EBRTs mayores a 50 s no generan una ΔP significativa. De la figura también se observa que con EBRTs inferiores a 50 s el material de soporte PUF genera una mayor ΔP que AP, en este sentido los AP ofrecen ventajas comparados con los PUF desde el punto de vista económico en cuanto a la energía necesaria para hacer fluir el gas a través del BTF.

Relacionando a la pérdida de presión y los coeficientes de transferencia de masa, se puede decir que la pérdida de presión de la corriente gaseosa conlleva a una pérdida de energía en el flujo; si ocurre una pérdida de energía se pierde turbulencia y por ende la transferencia de masa se ve disminuida porque la transferencia de masa está ligada al movimiento de las moléculas. Esto podría explicar que los $K_L a$ obtenidos en el BTF empacado con AP sean mayores a los obtenidos con PUF. En la investigación de Estrada et al., (2014) no se encontró significativa variación de ΔP con cambios en EBRT y Q_L .

Por otra parte, hay que resaltar que el análisis de la caída de presión realizado en este estudio está basado en la operación del BTF sin incólulo. Cuando el BTF se opere inoculado, el crecimiento microbiano en el interior del biorreactor disminuirá el volumen libre dentro del mismo y la caída de presión podría aumentar, incluso por encima del rango típico de este parámetro operacional; por ende, se generarían condiciones de menor turbulencia y menor transferencia de masa.

Tabla 19. Caídas de presión obtenidas en biofiltros percoladores					
Compuesto	Material de empaque	EBRT (s)	Q _L (ml.min ⁻¹)	ΔP (Pa)	Autor
Xileno	AP	10-60	230	470-10	Este estudio
	PUF			580-10	
Tolueno	PUF	5-30	4	150-30	(Yang et al., 2011)
	estructurado			330-140	
	PUF cúbicos			150-10	(Cox and Deshusses, 1999)
	Anillos Pall	56	238		
Estireno	Roca de lava	20,1-91,2	50	912-201	(Rene et al., 2011)
Metilterc-butiléter	Anillos Pall	39-54	5	50-0	(Fortin and Deshusses, 1999)
CO ₂	Roca de lava	1-80	40	150-0	(Kim and Deshusses, 2008b)
	Anillos Pall			300-0	
	Cerámica porosa			270-0	
NH ₃	Cerámica	13,5	21	170-0	(Sakuma et al., 2008)
	PUF	5-150	8	270-0	

En la tabla 19 se presentan algunos estudios que han evaluado la caída de presión en BTFs. Aunque ninguno de los estudios que se reportan corresponde a la evaluación de BTFs para el tratamiento de xileno, se observa que los valores de ΔP obtenidos en esta investigación están acorde con lo reportado en la literatura. Además, durante el desarrollo experimental todos los autores evidenciaron que EBRT tuvo un efecto sobre ΔP; esto está de acuerdo con los resultados obtenidos en este estudio.

Como se describió anteriormente, los sistemas de tratamiento biológicos involucran procesos de transferencia de masa, difusión y cinética de biodegradación. Generalmente, los diseños de biorreactores se han basado netamente en los modelos cinéticos y las condiciones de operación se definen sobre el análisis de estos modelos. Algunas veces, cuando los diseñadores de reactores biológicos basan su diseño solamente en modelos cinéticos no obtienen los resultados esperados; posiblemente, porque se presentan limitaciones de transferencia de masa. En este contexto, para determinar las condiciones óptimas de operación de un sistema de tratamiento biológico, hay que evaluar conjuntamente operaciones como la transferencia de masa por medio de la determinación de los coeficientes de transferencia, los procesos de biodegradación y la caída de presión.

7. CONCLUSIONES

En este estudio se desarrolló un modelo basado en balances de materia que predice concentraciones de xileno. Por medio de un método de optimización se ajustaron los datos predichos por el modelo y las concentraciones experimentales. De acuerdo a los valores obtenidos del coeficiente de correlación de Pearson; en general, la correlación entre las concentraciones fue fuerte y directa.

Uno de los factores evaluados en este estudio fue el EBRT, los resultados muestran que hubo influencia del EBRT sobre los coeficientes globales de transferencia de masa experimentales. Con bajos EBRTs se obtuvieron mayores valores de estos coeficientes, esto indica que bajos EBRTs favorecieron la transferencia de masa de la fase gaseosa a la fase líquida y así se logró el equilibrio más rápidamente.

En cuanto a los materiales de soporte, otro de los factores evaluados, se demostró que con los AP la transferencia de masa fue mayor en comparación a los PUF a pesar de su menor área superficial específica. Esto indica que los AP poseen propiedades (por ejemplo, diámetro de partícula, porosidad y capacidad de retención de líquido) que combinadas garantizan que la transferencia de masa incremente.

Además de los K_{La_x} experimentales también se determinaron los K_{Ga_x} , los resultados indican que los K_{Ga_x} fueron mayores que los K_{La_x} en todos los escenarios evaluados. Esto indica que, bajo las condiciones evaluadas, la resistencia a la transferencia de masa fue mayor en la fase líquida que en la fase gaseosa.

A partir de los K_{La_x} experimentales, ecuaciones en estado estacionario derivadas del modelo y asumiendo que la transferencia de masa es la fase limitante del sistema se calcularon las concentraciones de xileno a la salida del BTF y el porcentaje de remoción que se podría obtener. Los resultados muestran que si la concentración de xileno en el gas que ingresa al BTF es 5 g.m^{-3} los máximos porcentajes de remoción que se obtendrían serían 56% (AP) y 46% (PUF) que corresponden a un EBRT de 60 s. Esto indica que limitaciones de transferencia de masa se presentarían bajos estos escenarios. De acuerdo a lo anterior, el diseño de BTFs para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con xileno debe basarse netamente en las ecuaciones obtenidas de los fenómenos de transferencia de masa, por encima de los modelos cinéticos.

Los K_{La_x} obtenidos fueron mayores cuando el EBRT fue bajo; sin embargo, el porcentaje de remoción fue mayor cuando el EBRT fue alto. En este sentido, por medio de la aplicación de los balances de materia del modelo se demostró que obtener un coeficiente de transferencia de masa mayor bajo unas condiciones de operación no garantiza que la eficiencia de remoción sea mayor; el tiempo de contacto entre las fases es determinante a la hora de evaluar el rendimiento del BTF.

Se demostró que, bajo las condiciones evaluadas, el volumen de una sola sección empacada no es suficiente para lograr una buena remoción de contaminante cuando la concentración

de xileno en la entrada es 5 g.m^{-3} . En este sentido, se determinó que mínimo tres secciones empacadas de 0,3 m de longitud cada una son necesarias para obtener una buena eficiencia de remoción. Además, cuando se trabajó el BTF con tres secciones empacadas ($L=0,9 \text{ m}$) se determinó que el EBRT óptimo en cada sección debería ser 40 s ($\text{EBRT}_{\text{TOTAL}}=120 \text{ s}$); con tiempos de retención mayores el porcentaje de remoción no experimenta un aumento significativo; sin embargo, el volumen del BTF incrementará; esto implicaría mayor costo.

Se determinó que el coeficiente de transferencia de oxígeno fue mayor que el coeficiente de transferencia de xileno; esto indica que el oxígeno se transfirió más rápido que el xileno a pesar de su mayor hidrofobicidad. Sin embargo, se identificó que se podrían presentar posibles escenarios de limitaciones de oxígeno cuando el BTF se opere inoculado y si la concentración de xileno que ingresa el BTF es superior a $2,1 \text{ g.m}^{-3}$.

Se demostró experimentalmente que las correlaciones disponibles para determinar los coeficientes de transferencia de masa teóricos subestiman o sobrestiman el cálculo de K_{La} . El uso de estas correlaciones, las cuales fueron desarrolladas para columnas de absorción que operan a diferentes condiciones de operación que los BTFs implica que estas diferencias se pueden presentar.

Los resultados obtenidos a partir de las correlaciones empíricas muestran que los coeficientes locales de transferencia de masa de líquido fueron menores que los coeficientes locales de transferencia de masa de gas. En este sentido, la principal resistencia a la transferencia de masa se presenta la fase líquida, tal como se determinó a partir de los resultados experimentales.

Las caídas de presión obtenidas en todos los escenarios están dentro del rango de las caídas de presión típicas obtenidas en BTFs. Se observó que EBRTs superiores a 50 s no generan caídas de presión significativas; mientras que las mayores caídas de presión se obtuvieron cuando el EBRT fue 10 s.

8. RECOMENDACIONES

Aunque aún existen retos investigativos que conlleven a un mejor entendimiento de los fenómenos de transferencia de masa en el interior de los BTFs, los grupos de investigación en todo el mundo han tratado de estandarizar un método para determinar los coeficientes de transferencia de masa en estos dispositivos. El modelo desarrollado en esta investigación es una herramienta útil y sencilla que puede ser utilizada para determinar los coeficientes globales de transferencia de masa experimentales en BTFs.

Aunque la transferencia de masa es de primera importancia en la operación de los BTFs, ésta es solo una de las operaciones que se llevan a cabo en estos biorreactores; en este sentido, a partir de los resultados obtenidos en este estudio no es posible establecer de manera rotunda que los BTFs se deben operar a altas o bajas velocidades de flujo del gas. Las condiciones óptimas de operación se deben definir a partir de estudios o ensayos que tengan en cuenta todos los procesos que insiden en el sistema, entre ellos la cinética de biodegradación y la pérdida de presión.

Además de las limitaciones de transferencia de xileno, posibles escenarios de déficit de oxígeno se podrían presentar cuando el BTF se opere inoculado, según los resultados obtenidos mediante la aplicación de la correlación desarrollada por Yu et al. Para confirmar esto es necesario realizar investigaciones para determinar de manera experimental los coeficientes globales de transferencia de masa de oxígeno experimentales en el BTF con los mismos materiales de empaque y EBRTs evaluados en este estudio y derivar la continuación del análisis.

En este estudio se utilizó agua destilada como fase líquida. Se recomienda que los futuros estudios se realicen con solución nutritiva ya que las sales disueltas podrían disminuir la velocidad de transferencia de xileno hacia esta solución, esto implicaría una variación de los coeficientes globales de transferencia de masa.

Aunque los valores de caída de presión obtenidos en este estudio están dentro del rango de las caídas de presión típicas obtenidas en BTFs; en futuros estudios, se debería evaluar este parámetro cuando se opere el BTF inoculado. Cuando el BTF se encuentra inoculado, se pueden presentar aglomeraciones de biomasa y posibles taponamientos; esto implicaría un incremento de la caída de presión.

9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABUMAIZAR, R. J., SMITH, E. H. & KOCHER, W. 1997. Analytical model of dual-media biofilter for removal of organic air pollutants. *Journal of Environmental Engineering*, 123, 606-614.
- ANDREASEN, R. R., LIU, D., RAVN, S., FEILBERG, A. & POULSEN, T. G. 2013. Air–water mass transfer of sparingly soluble odorous compounds in granular biofilter media. *Chemical Engineering Journal*, 220, 431-440.
- ATSDR. 2007. Xylene [Online]. Available: <http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/estfacts71.html>.
- AVALOS RAMIREZ, A., PETER JONES, J. & HEITZ, M. 2009. Control of methanol vapours in a biotrickling filter: Performance analysis and experimental determination of partition coefficient. *Bioresource technology*, 100, 1573-1581.
- BABAJIDE, A. E. 2007. Comparison of air-borne xylene biodegradation between immobilized-cell biofilter and biofilm attached biofilter. *Journal of Shanghai University (English Edition)*, 11, 514-520.
- BALTZIS, B., MPANIAS, C. & BHATTACHARYA, S. 2001. Modeling the removal of VOC mixtures in biotrickling filters. *Biotechnology and bioengineering*, 72, 389-401.
- BAQUERIZO, G., MAESTRE, J. P., SAKUMA, T., DESHUSSES, M. A., GAMISANS, X., GABRIEL, D. & LAFUENTE, J. 2005. A detailed model of a biofilter for ammonia removal: model parameters analysis and model validation. *Chemical Engineering Journal*, 113, 205-214.
- BILLET, R. & SCHULTES, M. 1993. Predicting mass transfer in packed columns. *Chemical engineering & technology*, 16, 1-9.
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. & VÁZQUEZ, F. M. 1982. *Fenómenos de transporte: un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento*, Reverté.
- BORDEL, S., MUÑOZ, R., DÍAZ, L. F. & VILLAVERDE, S. 2008. Mechanistic model for evaluating the performance of suspended growth bioreactors for the off-gas treatment of VOCs. *Biochemical Engineering Journal*, 38, 395-405.
- BRINKE, J. T., SELVIN, S., HODGSON, A. T., FISK, W. J., MENDELL, M. J., KOSHLAND, C. P. & DAISEY, J. M. 1998. Development of new volatile organic compound (VOC) exposure metrics and their relationship to "sick building syndrome" symptoms. *Indoor Air*, 8, 140-152.
- CDC 1975. Criteria for a recommended standard: Occupational exposure to xylene 1975. <http://www.cdc.gov/niosh/75-168.html>.
- CENGEL, Y. A. 2007. Transferencia de calor y masa. Editorial: Editorial McGraw–Hill.
- COOPER, C. D. & ALLEY, F. 2002. *Air pollution control: A design approach*, Waveland Press Prospect Heights, IL.
- COX, H. H. & DESHUSSES, M. A. 1999. Biomass control in waste air biotrickling filters by protozoan predation. *Biotechnology and bioengineering*, 62, 216-224.
- DELHOMÉNIE, M.-C., BIBEAU, L., GENDRON, J., BRZEZINSKI, R. & HEITZ, M. 2003. Degradation of toluene, xylene, and trimethylbenzene vapors by biofiltration: a comparison. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53, 217-226.
- DELHOMÉNIE, M.-C. & HEITZ, M. 2005. Biofiltration of air: a review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25, 53-72.
- DEN, W., HUANG, C. & LI, C.-H. 2004. Effects of cross-substrate interaction on biotrickling filtration for the control of VOC emissions. *Chemosphere*, 57, 697-709.
- DESHUSSES, M. A. & GABRIEL, D. 2005. Biotrickling filter technology. *Biotechnology for odor and air pollution control*. Springer.

- DETCANAMURTHY, S. & GOSTOMSKI, P. A. 2012. Biofiltration for treating VOCs: an overview. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 11, 231-241.
- DEVINNY, J. S., DESHUSSES, M. A. & WEBSTER, T. S. 1998. *Biofiltration for air pollution control*, CRC press.
- DONDÉ CASTRO, M. 2005. Transporte de Momentum y Calor Teoría y Aplicaciones a la Ingeniería de Proceso. Yucatán: Universidad Autónoma de Yucatán.
- DORADO, A. D., RODRÍGUEZ, G., RIBERA, G., BONSFILLS, A., GABRIEL, D., LAFUENTE, J. & GAMISANS, X. 2009. Evaluation of mass transfer coefficients in biotrickling filters: experimental determination and comparison to correlations. *Chemical engineering & technology*, 32, 1941-1950.
- DORAN, P. M. 1998. *Principios de ingeniería de los bioprocesos*, Acribia.
- EASTER, C., QUIGLEY, C., BURROWES, P., WITHERSPOON, J. & APGAR, D. 2005. Odor and air emissions control using biotechnology for both collection and wastewater treatment systems. *Chemical Engineering Journal*, 113, 93-104.
- EDWARDS, F. G. & NIRMALAKHANDAN, N. 1996. Biological treatment of airstreams contaminated with VOCs: an overview. *Water Science and technology*, 34, 565-571.
- ELMRINI, H., BREDIN, N., SHAREEFDEEN, Z. & HEITZ, M. 2004a. Biofiltration of xylene emissions: bioreactor response to variations in the pollutant inlet concentration and gas flow rate. *Chemical Engineering Journal*, 100, 149-158.
- ELMRINI, H., BREDIN, N., SHAREEFDEEN, Z. & HEITZ, M. L. 2004b. Biofiltration of xylene emissions: bioreactor response to variations in the pollutant inlet concentration and gas flow rate. *Chemical Engineering Journal*, 100, 149-158.
- EPA. 2012. *VOC Definition* [Online]. Available: <http://www.epa.gov/iaq/voc.html>. [Accessed Febrero]
- ESTRADA, J. M., DUDEK, A., MUÑOZ, R. & QUIJANO, G. 2013. Fundamental study on gas-liquid mass transfer in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.
- ESTRADA, J. M., KRAAKMAN, N. J. R. B., MUÑOZ, R. L. & LEBRERO, R. 2010. A comparative analysis of odour treatment technologies in wastewater treatment plants. *Environmental science & technology*, 45, 1100-1106.
- ESTRADA, J. M., LEBRERO, R., QUIJANO, G., PÉREZ, R., FIGUEROA-GONZÁLEZ, I., GARCÍA-ENCINA, P. A. & MUÑOZ, R. 2014. Methane abatement in a gas-recycling biotrickling filter: Evaluating innovative operational strategies to overcome mass transfer limitations. *Chemical Engineering Journal*, 253, 385-393.
- FORTIN, N. Y. & DESHUSSES, M. A. 1999. Treatment of methyl tert-butyl ether vapors in biotrickling filters. 1. Reactor startup, steady-state performance, and culture characteristics. *Environmental Science & Technology*, 33, 2980-2986.
- FRANCO, J. F. 2012. Contaminación atmosférica en centros urbanos. Desafío para lograr su sostenibilidad: caso de estudio Bogotá. *Revista EAN*, 193-204.
- GALLASTEGUI, G., RAMIREZ, A. Á., ELÍAS, A., JONES, J. & HEITZ, M. 2011. Performance and macrokinetic analysis of biofiltration of toluene and p-xylene mixtures in a conventional biofilter packed with inert material. *Bioresource technology*, 102, 7657-7665.
- GAUDIN, F. O., ANDRES, Y. & LE CLOIREC, P. 2008. Packing material formulation for odorous emission biofiltration. *Chemosphere*, 70, 958-966.
- GEANKOPLIS, C. J. & GÓMEZ, A. E. 1982. Procesos de transporte y operaciones unitarias.
- HALL, G. 2015. Pearson's correlation coefficient. *In other words*, 1, 9.

- HERRYGERS, V., VAN LANGENHOVE, H. & SMET, E. 2000. Biological treatment of gases polluted by volatile sulfur compounds. *Environmental technologies to treat sulfur pollution. Principles and Engineering/Lens, P. & Pol, LH (Eds.).-Essex: Portland Press.*
- HEYMES, F., MANNO DEMOUSTIER, P., CHARBIT, F., LOUIS FANLO, J. & MOULIN, P. 2006. Hydrodynamics and mass transfer in a packed column: case of toluene absorption with a viscous absorbent. *Chemical Engineering Science*, 61, 5094-5106.
- HIROTA, K., WOLETZ, K., PAUR, H.-R. & MÄTZING, H. 1995. Removal of butylacetate and xylene from air by electron beam a product study. *Radiation Physics and Chemistry*, 46, 1093-1097.
- IBARZ MARTÍNEZ, R. 2014. Biomembranas para el tratamiento de contaminantes gaseosos.
- IDEAM. 2011. Available: <http://institucional.ideam.gov.co>.
- IKEMOTO, S., JENNINGS, A. A. & SKUBAL, K. L. 2006. Modeling hydrophobic VOC biofilter treatment in the presence of nutrient stimulation and hydrophilic VOC inhibition. *Environmental Modelling & Software*, 21, 1387-1401.
- IRANPOUR, R., COX, H. H. J., DESHUSSES, M. A. & SCHROEDER, E. D. 2005. Literature review of air pollution control biofilters and biotrickling filters for odor and volatile organic compound removal. *Environmental Progress*, 24, 254-267.
- JEONG, E., HIRAI, M. & SHODA, M. 2006. Removal of p-xylene with Pseudomonas sp. NBM21 in biofilter. *Journal of bioscience and bioengineering*, 102, 281-287.
- JORIO, H., BIBEAU, L., VIEL, G. & HEITZ, M. L. 2000. Effects of gas flow rate and inlet concentration on xylene vapors biofiltration performance. *Chemical Engineering Journal*, 76, 209-221.
- KANDYALA, R., RAGHAVENDRA, S. P. C. & RAJASEKHARAN, S. T. 2010. Xylene: An overview of its health hazards and preventive measures. *Journal of oral and maxillofacial pathology: JOMFP*, 14, 1.
- KENNES, C., RENE, E. R. & VEIGA, M. A. C. 2009. Bioprocesses for air pollution control. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 1419-1436.
- KENNES, C. & THALASSO, F. 1998a. Review: waste gas biotreatment technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 303-319.
- KENNES, C. & THALASSO, F. 1998b. Waste gas biotreatment technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 303-319.
- KENNES, C. & VEIGA, M. C. 2013. *Bioreactors for waste gas treatment*, Springer Science & Business Media.
- KIM, S. & DESHUSSES, M. A. 2008a. Determination of mass transfer coefficients for packing materials used in biofilters and biotrickling filters for air pollution control—2: Development of mass transfer coefficients correlations. *Chemical Engineering Science*, 63, 856-861.
- KIM, S. & DESHUSSES, M. A. 2008b. Determination of mass transfer coefficients for packing materials used in biofilters and biotrickling filters for air pollution control. 1. Experimental results. *Chemical Engineering Science*, 63, 841-855.
- KRAAKMAN, N. J., ROCHA-RIOS, J. & VAN LOOSDRECHT, M. C. 2011. Review of mass transfer aspects for biological gas treatment. *Applied microbiology and biotechnology*, 91, 873-886.
- KUMAR, T. P., RAHUL, M. A. & CHANDRAJIT, B. 2011. Biofiltration of Volatile Organic Compounds (VOCs)-An overview. *Res J Chem Sci*, 2231, 606X.
- LEBRERO, R., ESTRADA, J. M., MUÑOZ, R. & QUIJANO, G. 2012. Toluene mass transfer characterization in a biotrickling filter. *Biochemical Engineering Journal*, 60, 44-49.
- LEBRERO, R., RODRÍGUEZ, E., ESTRADA, J. M., GARCÍA-ENCINA, P. A. & MUÑOZ, R. L. 2011. Odor abatement in biotrickling filters: effect of the EBRT on methyl mercaptan and hydrophobic VOCs removal. *Bioresource technology*, 109, 38-45.

- LEBRERO, R., RODRÍGUEZ, E., MARTIN, M., GARCÍA-ENCINA, P. A. & MUÑOZ, R. 2010. H₂S and VOCs abatement robustness in biofilters and air diffusion bioreactors: a comparative study. *Water research*, 44, 3905-3914.
- LEE RODGERS, J. & NICEWANDER, W. A. 1988. Thirteen ways to look at the correlation coefficient. *The American Statistician*, 42, 59-66.
- LI, L. & LIU, J. X. 2006. Removal of xylene from off-gas using a bioreactor containing bacteria and fungi. *International biodeterioration & biodegradation*, 58, 60-64.
- MARTIN, I., WENDT, D. & HEBERER, M. 2004. The role of bioreactors in tissue engineering. *TRENDS in Biotechnology*, 22, 80-86.
- MATHUR, A. K., MAJUMDER, C. B. & CHATTERJEE, S. 2007. Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse, compost and GAC as biofilter media. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 64-74.
- MUDLIAR, S., GIRI, B., PADOLEY, K., SATPUTE, D., DIXIT, R., BHATT, P., PANDEY, R., JUWARKAR, A. & VAIDYA, A. 2010. Bioreactors for treatment of VOCs and odours: a review. *Journal of Environmental Management*, 91, 1039-1054.
- NGUYEN, H. D., SATO, C., WU, J. & DOUGLASS, R. W. 1997. Modeling biofiltration of gas streams containing TEX components. *Journal of Environmental Engineering*, 123, 615-621.
- ONDA, K., TAKEUCHI, H. & OKUMOTO, Y. 1968. Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1, 56-62.
- OSHA. 2005. *Air contaminants Occupational Safety and Health Administration* [Online]. Available: <http://www.osha.gov/comp-links.html>.
- PACA, J., KLAPKOVA, E., HALECKY, M., JONES, K. & WEBSTER, T. S. 2006. Interactions of hydrophobic and hydrophilic solvent component degradation in an air-phase biotrickling filter reactor. *Environmental Progress*, 25, 365-372.
- PAPPAS, G. P., HERBERT, R. J., HENDERSON, W., KOENIG, J., STOVER, B. & BARNHART, S. 2000. The respiratory effects of volatile organic compounds. *International journal of occupational and environmental health*, 6, 1-8.
- PITA FERNÁNDEZ, S. & PÉRTEGA DÍAZ, S. 1997. Relación entre variables cuantitativas. *Cad Aten Primaria*, 4, 141-4.
- POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M. & O'CONNELL, J. P. 2001. *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill New York.
- QIANG, L., BABAJIDE, A. E., PING, Z. & LIANPEI, Z. 2006. Removal of xylene from waste gases using biotrickling filters. *Chemical engineering & technology*, 29, 320-325.
- RENE, E. R., MONTES, M., VEIGA, M. C. & KENNES, C. 2011. Styrene removal from polluted air in one and two-liquid phase biotrickling filter: steady and transient-state performance and pressure drop control. *Bioresource technology*, 102, 6791-6800.
- REVAH, S. & MORGAN-SAGASTUME, J. M. 2005. Methods of odor and VOC control. *Biotechnology for odor and air pollution control*. Springer.
- RODRIGUEZ, G., DORADO, A. D., FORTUNY, M., GABRIEL, D. & GAMISANS, X. 2014. Biotrickling filters for biogas sweetening: Oxygen transfer improvement for a reliable operation. *Process Safety and Environmental Protection*, 92, 261-268.
- SAKUMA, T., JINSIRIWANIT, S., HATTORI, T. & DESHUSSES, M. A. 2008. Removal of ammonia from contaminated air in a biotrickling filter–denitrifying bioreactor combination system. *Water research*, 42, 4507-4513.
- SAN-VALERO, P., GABALDÀN, C., PENYA-ROJA, J. & PÁREZ, M. C. 2012. Study of mass oxygen transfer in a biotrickling filter for air pollution control. *Procedia Engineering*, 42, 1726-1730.

- SAN-VALERO, P., PENYA-ROJA, J. M., ÁLVAREZ-HORNOS, F. J. & GABALDÓN, C. 2014. Modelling mass transfer properties in a biotrickling filter for the removal of isopropanol. *Chemical Engineering Science*, 108, 47-56.
- SANDER, R. 1999. Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry. Max-Planck Institute of Chemistry, Air Chemistry Department Mainz, Germany.
- SAWYER, S. C. 1997. Volatile organic compounds (VOCs). *The Manufacturing Confectioner*, 77, 65-70.
- SHAREEFDEEN, Z. & SINGH, A. 2005. *Biotechnology for odor and air pollution control*, Springer.
- SHULMAN, H., ULLRICH, C., PROULX, A. & ZIMMERMAN, J. 1955. Performance of packed columns. II. Wetted and effective-interfacial areas, gas-and liquid-phase mass transfer rates. *AIChE Journal*, 1, 253-258.
- SONG, J., KINNEY, K. A. & JOHN, P. 2003. Influence of nitrogen supply and substrate interactions on the removal of paint VOC mixtures in a hybrid bioreactor. *Environmental Progress*, 22, 137-144.
- SORIAL, G. A., SMITH, F. L., SUIDAN, M. T., PANDIT, A., BISWAS, P. & BRENNER, R. C. 1997. Evaluation of trickle bed air biofilter performance for BTEX removal. *Journal of Environmental Engineering*, 123, 530-537.
- SRIVASTAVA, A. & MAZUMDAR, D. 2011. *Monitoring and Reporting VOCs in Ambient Air*, INTECH Open Access Publisher.
- SWANSON, W. J. & LOEHR, R. C. 1997. Biofiltration: fundamentals, design and operations principles, and applications. *Journal of Environmental Engineering*, 123, 538-546.
- TREJO-AGUILAR, G., REVAH, S. & LOBO-OEHMICHEN, R. 2005. Hydrodynamic characterization of a trickle bed air biofilter. *Chemical Engineering Journal*, 113, 145-152.
- TREYBAL, R. E., RODRÍGUEZ, A. G. & LOZANO, F. J. 1980. *Operaciones de transferencia de masa*, McGraw-Hill.
- UNEP. 2009. *Realidades de los contaminantes* [Online]. Available: http://www.unep.org/tnt-unep/toolkit_esp/pollutants/vocs.html.
- VAN KREVELEN, D. & HOFTIJZER, P. 1948. Kinetics of gas-liquid reactions part I. General theory. *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 67, 563-586.
- WAGNER, I., STICHLMAIR, J. & FAIR, J. R. 1997. Mass transfer in beds of modern, high-efficiency random packings. *Industrial & engineering chemistry research*, 36, 227-237.
- WILKE, C. & CHANG, P. 1955. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1, 264-270.
- YANG, C., CHEN, H., ZENG, G., YU, G. & LUO, S. 2010. Biomass accumulation and control strategies in gas biofiltration. *Biotechnology Advances*, 28, 531-540.
- YANG, C., YU, G., ZENG, G., YANG, H., CHEN, F. & JIN, C. 2011. Performance of biotrickling filters packed with structured or cubic polyurethane sponges for VOC removal. *Journal of Environmental Sciences*, 23, 1325-1333.
- YU, Y., RAMSAY, J. A. & RAMSAY, B. A. 2006. On-line estimation of dissolved methane concentration during methanotrophic fermentations. *Biotechnology and bioengineering*, 95, 788-793.
- ZECH, J. & MERSMANN, A. Liquid flow and liquid phase mass transfer in irrigated packed columns. *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser*, 1979. 39.

ANEXOS

ANEXO A

REGISTRO FOTOGRÁFICO DE LA UNIDAD EXPERIMENTAL

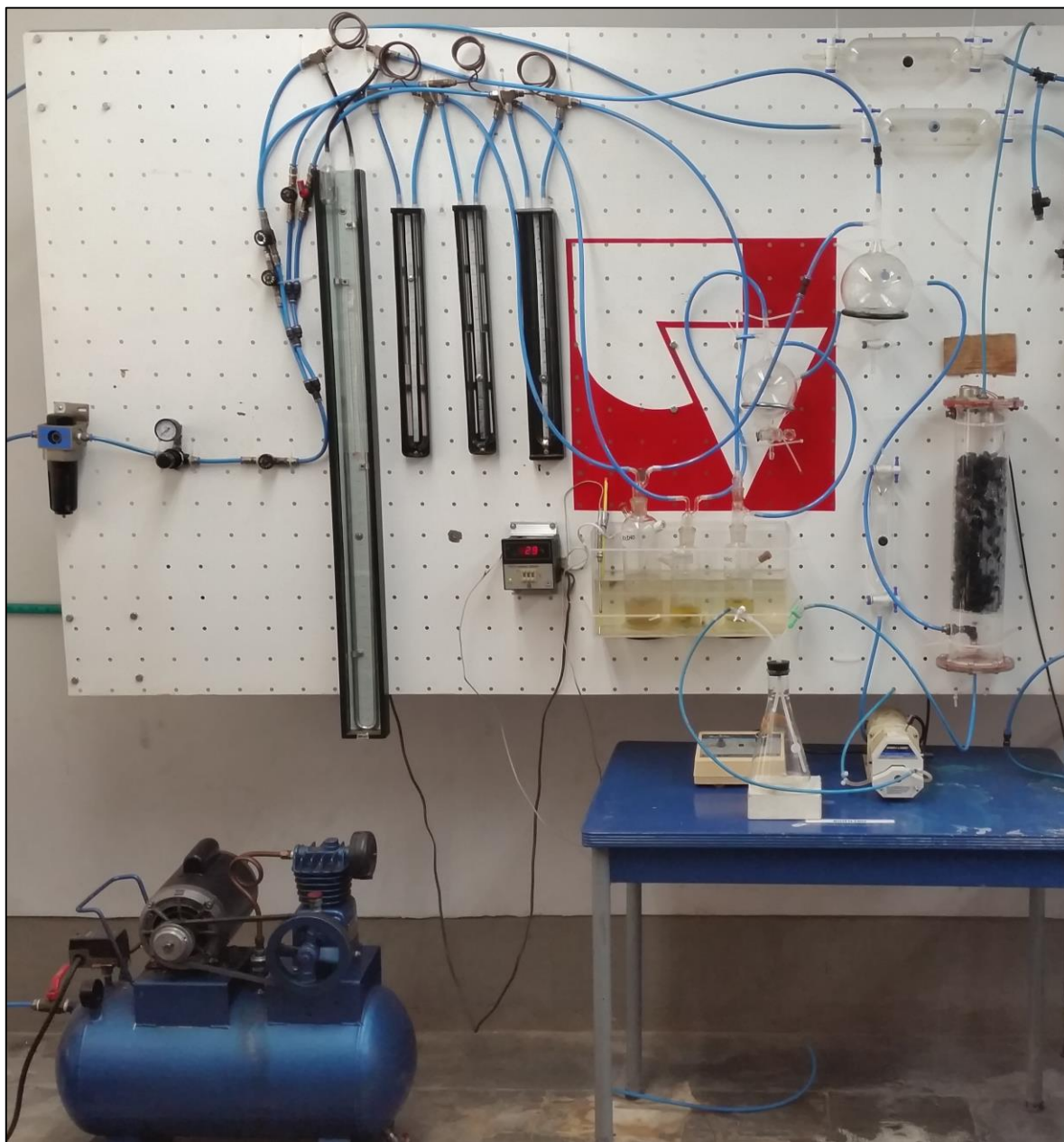


Figura A 1. Unidad experimental piloto

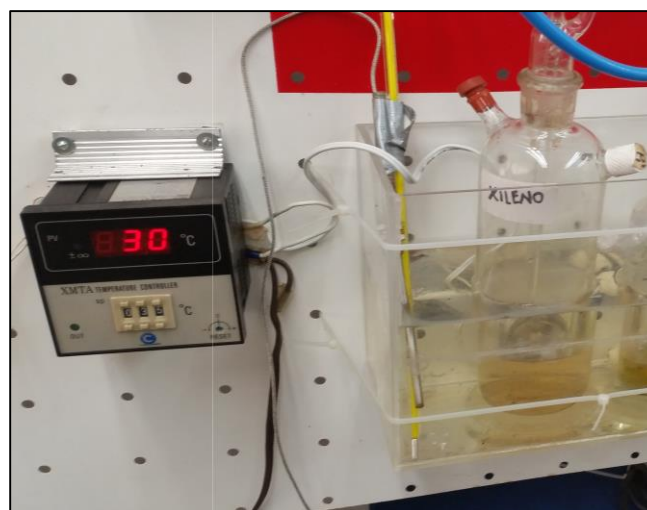
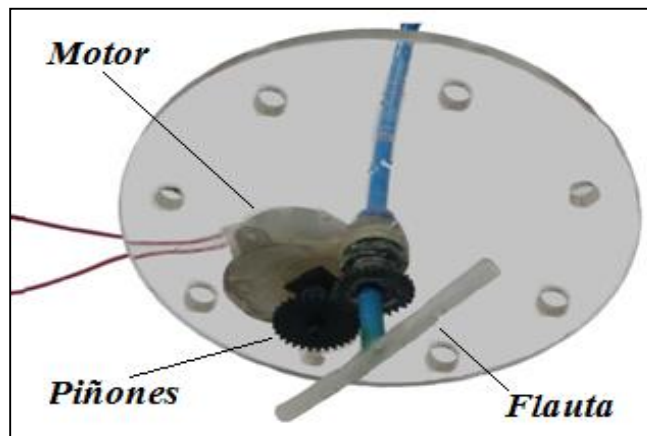




Figura A 5. Muestreadores de líquidos

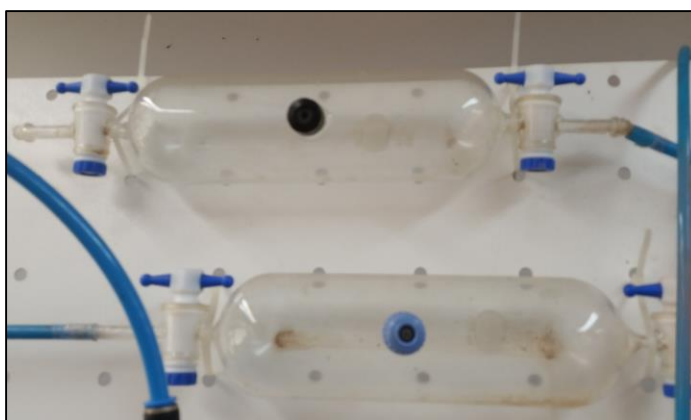


Figura A 6. Muestreador de gases

ANEXO B

CURVAS DE CALIBRACIÓN DE LOS MANÓMETROS DE ACEITE Y MERCURIO

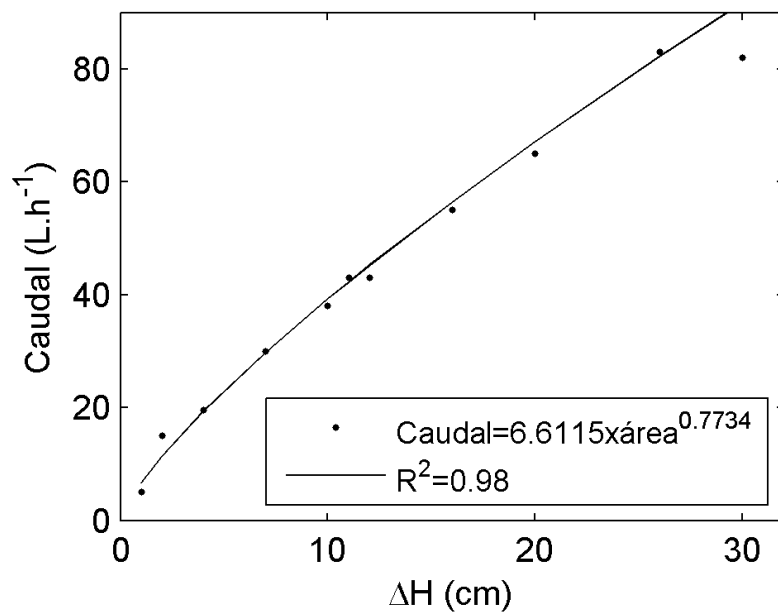


Figura A 7. Curva de calibración manómetro de aceite

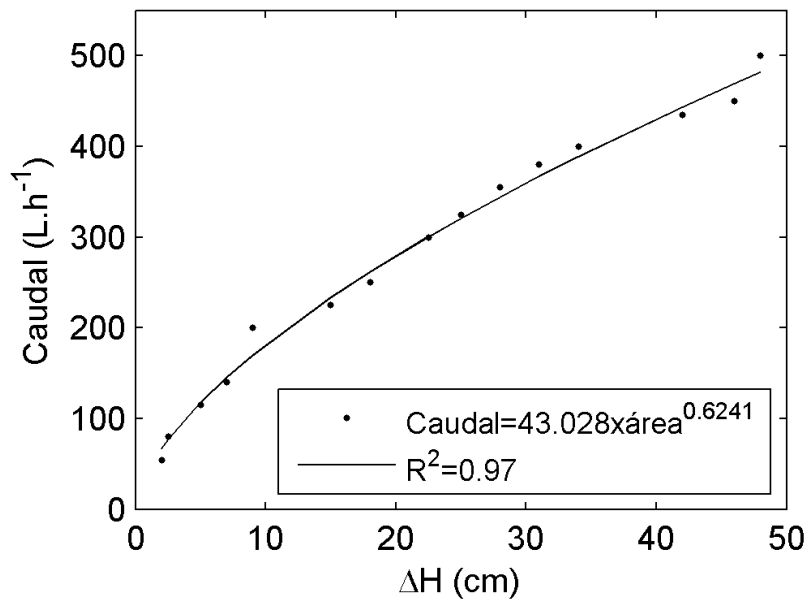


Figura A 8. Curva de calibración manómetro de mercurio

ANEXO C

CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE SOPORTE

La caracterización consiste en determinar las principales propiedades de un material haciendo algunas mediciones y la posterior aplicación de fórmulas matemáticas.

Las propiedades más representativas son: densidad aparente, densidad real, porosidad, diámetro de partícula y área superficial específica.

Densidad aparente

$$\rho_{ap} \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{W_{muestra}(g)}{V_{ocupado}(cm^3)}$$

Densidad real

$$\rho_{RE} \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{W_{muestra}(g)}{V_{mezclamaterial-agua} - V_{aguaconocido} (cm^3)}$$

Porosidad

$$\varepsilon = \frac{(\rho_{RE} - \rho_{ap}) \times 100}{\rho_{RE}}$$

Diámetro de partícula

Se define como el diámetro de una esfera que tiene el mismo volumen que la partícula. Entonces se determina la masa de una unidad de empaque (M) y aplicando la siguiente ecuación se determina el volumen.

$$V(cm^3) = \frac{1}{\rho_{ap}} \left(\frac{cm^3}{g} \right) \times M (g)$$

Una vez hallado este valor de volumen, se iguala a la ecuación para el volumen de una esfera y se despeja el diámetro.

$$V(cm^3) = \frac{\pi Dp^3}{6}$$

$$Dp (cm) = \left(\frac{6V}{\pi} \right)^{1/3}$$

Área superficial específica

El cálculo de este parámetro para los anillos plásticos se realizó mediante la medición manual del área superficial y el volumen de algunas unidades, posteriormente se determinó el área superficial específica; finalmente los resultados fueron promediados. En la espuma de poliuretano este parámetro se tomó de bibliografía. La tabla A 1 muestra los datos obtenidos.

Tabla A 1. Datos obtenidos en la caracterización de los materiales de soporte

Propiedad	Anillos plásticos (AP)	Espuma de poliuretano (PUF)
Masa (g)	147	110
V _{ocupado} (ml)	320	320
V _{mezcla} (ml)	320	320
V _{agua adicionada} (ml)	290	280
V _{real ocupado} (ml)	30	40
Masa de una unidad (g)	1.1	0.8
Esfericidad	0.84	0.81

A partir de los anteriores datos y utilizando las fórmulas se determinaron las propiedades, la tabla A 2 las resume:

Tabla A 2. Propiedades de los materiales de soporte

Propiedad	AP	PUF
Densidad aparente (g ml ⁻¹)	0.46	0.34
Densidad real (g ml ⁻¹)	4.9	2.7
Porosidad	0.91	0.81
Diámetro de partícula (cm)	1.6	1.4
Área superficial específica (m ² m ⁻³)	472	600

ANEXO D

BALANCES DE MATERIA EN TODO EL SISTEMA

Diagrama de flujo

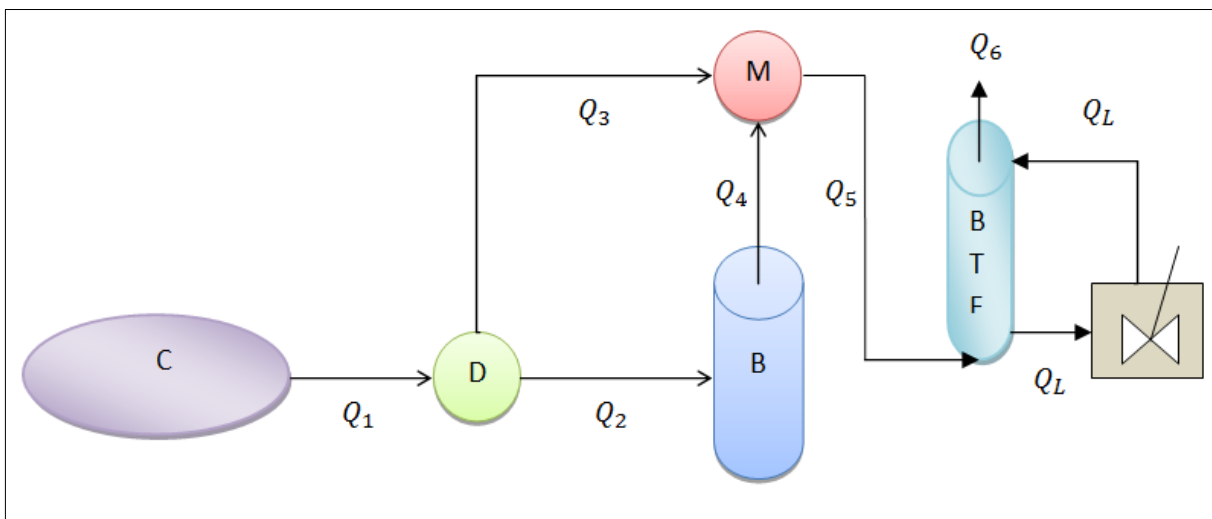


Figura A 9. Diagrama de flujo de la unidad experimental

Parámetros constantes

Presión del sistema	$18\text{psi} = 1.225\text{atm}$
Presión entrada al BTF	1atm
Temperatura burbujeador	30°C
Pureza del xileno	99.5%
Constante de los gases	$1.020 \cdot 10^{-3}\text{psim}^3\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 0.082\text{atm l mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Ecuación de Antoine

$$\text{Log}_{10}P^o = A - \frac{B}{T + C}$$

Donde P^o en mmHg y T en $^\circ\text{C}$.

A	7.00646
B	1460.183
C	214.827

Para una temperatura en el burbujeador de 30°C se obtiene una presión de vapor de xileno de $11,023\text{ mmHg}$ que es igual a 0.2132 psi .

Datos del Biofiltro

Diámetro	0.094m
Área de sección transversal	$7.238 \times 10^{-2} \text{m}^2$
Longitud	0.3m
Volumen	0.002m^3

Muestra de cálculo

Concentración	5g m^{-3}
EBTR	10s
Velocidad de solución	0.63mh^{-1}

$$Q_5 = \frac{V}{EBTR} = \frac{2.17 \text{l}}{10 \text{s}} = 0.217 \frac{\text{l}}{\text{s}} = 0.7812 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} = 13.02 \frac{\text{l}}{\text{min}}$$

$$F_5 = \frac{PQ_5}{RT} = \frac{1,157 \text{atm} \times 0.217 \text{l/s}}{0.082 \text{atm} \times \text{l}/(\text{mol} \times \text{K}) \times 303.15 \text{K}} = 0.01 \frac{\text{mol}_{\text{mezcla}}}{\text{s}} = 36.32 \frac{\text{mol}_{\text{mezcla}}}{\text{h}}$$

$$5 \text{gm}^{-3} = 1.13 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}_{\text{xileno}}}{\text{mol}_{\text{mezcla}}} = [X]$$

$$F_{5,\text{xileno}} = F_5 \times [X] = 36.32 \frac{\text{mol}_{\text{mezcla}}}{\text{h}} \times 1.13 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}_{\text{xileno}}}{\text{mol}_{\text{mezcla}}} = 0.041 \frac{\text{mol}_{\text{xileno}}}{\text{h}}$$

$$F_{4,\text{xileno}} = F_{5,\text{xileno}}$$

$$Y_{\text{sat}} = \frac{P_{\text{xileno}}^o}{P_T - P_{\text{xileno}}^o} = \frac{0.2132 \text{psi}}{18 \text{psi} - 0.2132 \text{psi}} = 0.012 \frac{\text{mol}_{\text{xileno}}}{\text{mol}_{\text{aire libre}}}$$

$$F_{4,\text{aire libre}} = \frac{F_{4,\text{xileno}}}{\text{Pureza}_{\text{xileno}} \times Y_{\text{sat}}} = \frac{0.041 \text{mol}_{\text{xileno}}/\text{h}}{0.995 \times 0.012 \text{mol}_{\text{xileno}}/\text{mol}_{\text{aire libre}}}$$

$$F_{4,\text{aire libre}} = 3.43 \frac{\text{mol}_{\text{aire libre}}}{\text{h}}$$

$$F_4 = F_{4,\text{aire libre}} + F_{4,\text{xileno}} = 3.43 \frac{\text{mol}_{\text{aire libre}}}{\text{h}} + 0.041 \frac{\text{mol}_{\text{xileno}}}{\text{h}}$$

$$F_4 = 3.47 \frac{\text{mol}_{\text{mezcla}}}{\text{h}}$$

$$F_2 = F_{2,\text{aire libre}} = F_{4,\text{aire libre}} = 3.43 \frac{\text{mol}_{\text{aire libre}}}{\text{h}}$$

$$F_3 = F_5 - F_4 = 36.32 \frac{\text{mol}_{\text{mezcla}}}{\text{h}} - 3.47 \frac{\text{mol}_{\text{mezcla}}}{\text{h}}$$

$$F_3 = 32.85 \frac{\text{mol}_{\text{aire}}}{\text{h}}$$

$$Q_2 = \frac{F_2 RT}{P} = \frac{3.43 \text{ mol/h} \times 0.082 \text{ atm} \times l/(\text{mol} \times K) \times 298.15 K}{1.225 \text{ atm}}$$

$$Q_2 = 68.5 \frac{l}{h} = 1.14 \frac{l}{min}$$

$$Q_3 = \frac{F_3 RT}{P} = \frac{32.85 \text{ mol/h} \times 0.082 \text{ atm} \times l/(\text{mol} \times K) \times 298.15 K}{1.225 \text{ atm}}$$

$$Q_3 = 655.6 \frac{l}{h} = 10.9 \frac{l}{min}$$

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 = 1.14 \frac{l}{min} + 10.9 \frac{l}{min}$$

$$Q_1 = 12.05 \frac{l}{min}$$

Resumen

Tabla A 3. Flujos de gases para EBRT de 10s

Q1 (laire/min)	11,894
Q2(laire/min)	0,499
Q3(laire/min)	11,395
Q5(lmezcla/min)	13,029
QL(lmezcla/min)	0,076

Los balances para diferentes EBTRs y concentración de xileno a la entrada del BTF de 5gm^{-3} se resumen en la tabla A 4.

Tabla A 4. Resumen de los flujos de gas para los EBRTs evaluados

Parámetro	Unidad	EBRT(s)			
	s	10	20	40	60
Q_G	l/min	13.029	6.514	4.343	2.606
Q_L	l/min	0.076	0.076	0.076	0.076
Q_1	l/min	11.897	5.948	3.966	2.379
Q_2	l/min	0.250	0.125	0.083	0.050
Q_3	l/min	11.647	5.824	3.882	2.329

ANEXO E

DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CONSTANTES DEL MODELO

CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS H Y V_L PARA EL MODELO

Cálculo de la constante de la ley de Henry (H)

Este parámetro se determinó con la metodología desarrollada por Poling et al., (2001). La constante de la ley de Henry está relacionada con la fugacidad del componente puro y el coeficiente de actividad,

$$H = \gamma_{2,1}^{\infty} \times f_2^o$$

Típicamente, f_2^o es la fugacidad de saturación,

$$f_2^o = \phi_2^s \times P_{vp2}$$

Si se omite la pequeña solubilidad del agua (1) en xileno puro (2), la actividad a_2 del xileno puro es igual a la unidad:

$$a_2 = x_2 \gamma_2 = x_2 \gamma_2^{\infty} = 1$$

Y entonces:

$$\gamma_2^{\infty} = \frac{1}{x_2}$$

A 25°C, la solubilidad de los xilenos reportada en la literatura es 0.175 g. L⁻¹ (tabla 1), que corresponde a una fracción molar de:

$$x_2 = 0.175 \frac{g_{xile\ no}}{L_{solución}} \times 1 \frac{L_{solución}}{1000 g_{solución}} \times \frac{18 g_{solución}}{1 mol_{solución}} \times \frac{1 mol_{xileno}}{106 g_{xileno}}$$

$$x_2 = 3 \times 10^{-5} \text{ fracción molar}$$

De donde:

$$\gamma_2^{\infty} = \frac{1}{3 \times 10^{-5} \text{ fracción molar}}$$

$$\gamma_2^{\infty} = 3.33 \times 10^4 (\text{fracción molar})^{-1}$$

Para determinar la presión de vapor del xileno a 25°C,

$$P_{v,2} = 10^{\left(A - \frac{B}{T+C-273.15}\right)}$$

Donde $P_{v(atm)}$ y $T(^{\circ}C)$. Para los isómeros, los valores de las constantes A, B y C son:

Tabla A 5. Constantes para la presión de vapor de los isómeros del xileno

<i>Compuesto</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
<i>o – xileno</i>	4.09789	1458.706	212.041
<i>m – xileno</i>	4.14051	1468.703	216.120
<i>p – xileno</i>	4.10494	1446.832	214.627

De tal manera que la presión de vapor de los compuestos a $25^{\circ}C$ es:

Tabla A 6. Presión de vapor de los monómeros del xileno

<i>Compuesto</i>	<i>P_v(atm)</i>
<i>o – xileno</i>	0.009
<i>m – xileno</i>	0.011
<i>p – xileno</i>	0.012

Entonces para calcular la constante de la ley de Henry se usó esta expresión:

$$H = \gamma_2^{\infty} \times P_{v,2}$$

Tabla A 7. Constante de la Ley de Henry de los monómeros del xileno en atm/frac. molar

<i>Compuesto</i>	<i>H(atm/fracción molar)</i>
<i>o – xileno</i>	300
<i>m – xileno</i>	366
<i>p – xileno</i>	400

El valor de la constante de Henry adimensional se calculó de la siguiente manera, por ejemplo para el p-xileno:

$$H = 400 \frac{atm \times mol_L}{mol_{xil,L}} \times \frac{mol_{xil,G} \times K}{0.082 atm \times L_G} \times \frac{1}{298,15K} \times \frac{18g}{1mol_L} \times \frac{1L_L}{1000g_L}$$

$$H = 0.295 \frac{mol_{xil,G} \times L_L}{L_G \times mol_{xil,L}}$$

Tabla A 8. Constantes de la Ley de Henry de los monómeros del xileno (adimensional)

<i>Compuesto</i>	<i>H(adimensional)</i>
<i>o – xileno</i>	0.223
<i>m – xileno</i>	0.281
<i>p – xileno</i>	0.295

Análisis hidrodinámico para determinar el volumen de líquido (V_L) en el BTF

Para determinar el volumen de líquido en el BTF (V_L), parámetro constante en el modelo matemático desarrollado, fue necesario determinar el tiempo de retención real del líquido en el BTF con cada uno de los dos materiales de soporte; para este fin se realizó un análisis hidrodinámico al flujo líquido. Una vez determinado cada uno de estos tiempos y con el flujo volumétrico de líquido constante utilizado en todo el estudio $2.3 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, se calculó el volumen de líquido en el BTF para cada material de soporte. En este sentido, se

realizó un análisis hidrodinámico de adición puntual de trazador; el compuesto utilizado como trazador fue azul de metileno. Previamente se desarrolló una curva de calibración a partir de una solución patrón de 1000 mg L⁻¹ de azul de metileno con la cual se prepararon soluciones de concentración conocida y posteriormente se determinó la absorbancia a cada una de estas soluciones con un espectrofotómetro a una longitud de onda de 420nm.

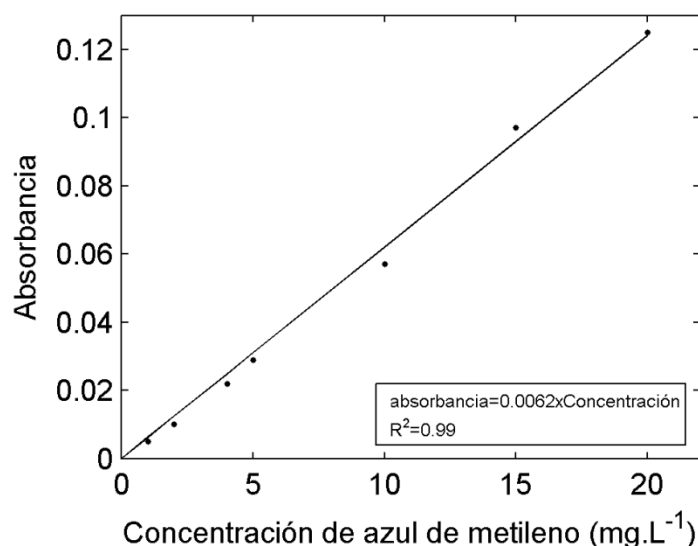


Figura A 10. Absorbancia vs. Concentración de azul de metileno

La figura A 11 muestra las concentraciones de azul de metileno obtenidas a la salida del BTF para desarrollar el análisis hidrodinámico en cada uno de los materiales de soporte.

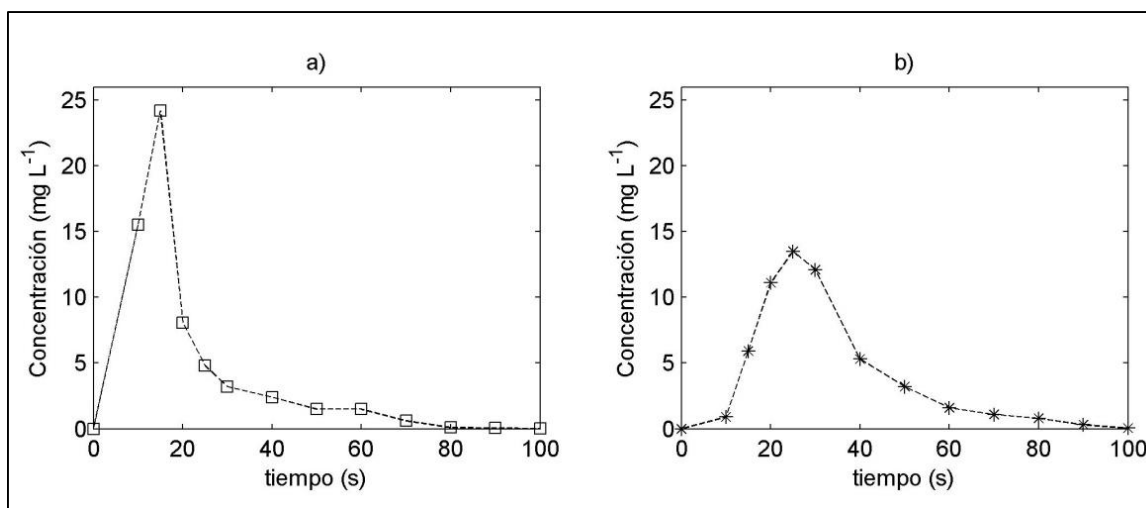


Figura A 11. Análisis hidrodinámico de la corriente líquida en el BTF empacado con cada uno de los materiales de soporte. a) cilindros plásticos; b) espuma de poliuretano

A partir de la masa del trazador adicionada(2.2mg) y las concentraciones obtenidas fue posible desarrollar el análisis termodinámico para determinar el tiempo real de retención y

posteriormente el volumen de líquido presente en el BTF para cada uno de los materiales de soporte. La tabla A 9 muestra los resultados finales del análisis hidrodinámico.

Tabla A 9. Resultados del análisis hidrodinámico

Material de soporte	Tiempo de retención real del líquido (s)	Volumen de líquido en el BFT (ml)
AP	20,7	80
PUF	33,8	130

ANEXO F

CURVA DE CALIBRACIÓN DE CROMATOGRAFÍA DE GASES

Se realizó una curva de calibración para determinar la concentración de xileno en las muestras gaseosas. Esta curva se determinó a partir de soluciones patrón de concentración conocida de xileno preparadas previamente. Estas soluciones fueron inyectadas en el equipo de cromatografía y se relacionó la concentración con el área obtenida para cada solución; finalmente se obtuvo un ajuste lineal entre estas propiedades.

A continuación se muestra la metodología empleada para preparar la solución madre, las soluciones patrón y la manera como se operó el cromatógrafo.

Materiales

- 12 viales de 650ml
- 4 viales de 110ml
- 2 viales de 15ml
- 18 tapones para viales
- 18 ágrafes para viales
- Sellador de viales
- Micropipeta de 1ml
- Jeringa para líquidos de 0,5ml
- Jeringa para gases de 5ml
- Jeringa para gases de 2,5 ml
- Ácido nítrico el 10%
- Agua destilado
- Horno a 150 °C

Condiciones atmosféricas

- Presión: 1 atmósfera
- Temperatura: 25°C

Preparación de las muestras madre

Se prepararon muestras madre para cada una de las concentraciones patrón que se utilizaron para la determinación de la curva. En este sentido, fue necesaria la preparación de 7 soluciones madre de concentración 100000 ppm en viales de 650 ml.

A continuación se muestra el procedimiento para la preparación de una muestra madre. En primera instancia fue necesario determinar las moles iniciales de aire en el vial:

$$n_{aire} = \frac{P_{atm} \times V_{vial}}{R \times T}$$

$$n_{aire} = \frac{1atm \times 0,65l}{0,0822 \frac{atm \times l}{mol \times K} \times 298,15K} = 0,0265molesdeaire$$

A partir de estas moles de aire y de la concentración de xileno en la muestra madre que se desea obtener, es posible determinar las moles de xileno que se deben adicionar, de esta manera:

$$100000ppm = \frac{100000molesdexileno}{1000000molesdesolución}$$

$$100000molesdexileno = \left(\frac{molesdexileno}{molesdexileno + 0,0265molesdeaire} \right) 1000000molesdeaire$$

Despejando se obtuvo que las moles de xileno necesarias para preparar una solución 100000ppm en un vial de 650ml son:

$$molesdexileno = 0,00294molesdexileno$$

Una vez obtenidas las moles de xileno es necesario determinar qué cantidad de xileno líquido se debe adicionar para obtener la concentración deseada en la solución madre. Hay que tener en cuenta que el xileno utilizado para este fin tiene una masa molecular de 106,16 g/mol y una densidad de 0,86 g/ml. En este sentido se obtuvo:

$$V_{xilenolíquido} = 0,00294mol \times 116,16 \frac{g}{mol} \times \frac{1ml}{0,866g}$$

$$V_{xilenolíquido} = 0,36ml$$

Esto indica que a cada uno de los 7 viales de 650ml se adicionó 0,36 ml de xileno líquido para obtener las 7 soluciones madre de concentración 1000000 ppm. Para garantizar que el xileno líquido se evapore completamente fue necesario dejar las soluciones a temperatura ambiente durante 3 días. El proceso se resume en la siguiente ilustración:

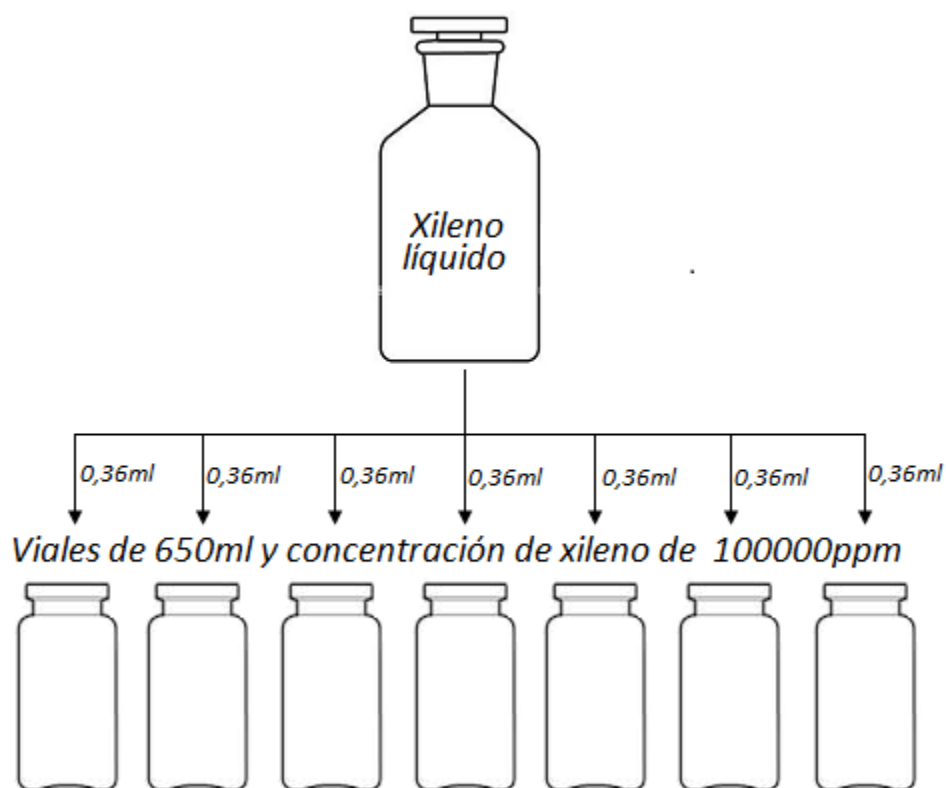


Figura A 12. Preparación de soluciones gaseosas madre de 100000 ppm

Preparación de las soluciones patrón

A partir de la solución madre se preparó una solución patrón de 1000ppm en un vial de 650ml; el volumen de solución madre adicionado al vial de 650ml para obtener una concentración de 1000 ppm se calculó de la siguiente manera:

$$V_{\text{soluciónmadre}_{100000\text{ppm}}} = \frac{V_{\text{soluciónpatrón}_{1000\text{ppm}}} \times C_{\text{soluciónpatrón}_{1000\text{ppm}}}}{C_{\text{soluciónmadre}_{100000\text{ppm}}}}$$

$$V_{\text{soluciónmadre}_{100000\text{ppm}}} = \frac{650\text{ml} \times 1000\text{ppm}}{100000\text{ppm}}$$

$$V_{\text{soluciónmadre}_{100000\text{ppm}}} = 6,5\text{ml}$$

Las soluciones patrón de 1500ppm y 2000ppm se prepararon en viales de 110ml a partir de 3 muestras madre; los cálculos se hacen de manera similar; a continuación, se muestra el resumen de los resultados:

Tabla A 10. Volúmenes requeridos para obtener las concentraciones deseadas a partir de solución madre de 100000 ppm

Concentración (ppm)	Volumen del vial (ml)	Volumen (ml) de solución 100000ppm adicionado
1000	650	6,50
1500	110	1,65
2000	110	2,20

Las soluciones patrón de 40ppm y 300ppm se prepararon en viales de 110ml, mientras que las soluciones patrón de 100 y 500ppm se prepararon en viales de 15ml; para preparar estas últimas 4 soluciones fue necesario obtener a partir de 4 soluciones madre 4 soluciones de 1000ppm y posteriormente a partir de las 4 soluciones de 1000 ppm se prepararon las soluciones requeridas. En la tabla A 11 se resumen los resultados:

Tabla A 11. Volúmenes de solución madre de 1000 ppm para obtener la concentración deseada de xileno

Concentración (ppm)	Volumen del vial (ml)	Volumen (ml) de solución 1000ppm adicionado
40	110	4,40
100	15	1,36
300	110	33,00
500	15	6,82

Procedimiento

En primera instancia fue necesario lavar los 18 viales con una solución al 10% de ácido nítrico; posteriormente se lavaron con agua destilada. Posteriormente, se colocaron en un horno a 105°C durante 2 horas para secarlos. Una vez retirados del horno fueron puestos a temperatura ambiente. Alcanzada la temperatura ambiente los viales fueron sellados con tapones y ágrafes.

A los 7 viales de 650ml requeridos para preparar las soluciones madre se les inyectó 0,36ml de xileno líquido con una jeringa de 0,5ml. Una vez inyectado el xileno, los viales fueron puestos en un horno a una temperatura de 150°C para garantizar la evaporación del soluto. Cuando se observó que el xileno se había evaporado completamente los viales fueron retirados del horno y puestos a temperatura ambiente. Se observó que con el descenso de temperatura el xileno se condensó. Debido a esto se decidió dejar los viales a temperatura ambiente y esperar a que el xileno se evapore. Se evidenció que el compuesto se evaporó a los 4 días.

Una vez evaporado el xileno se tienen las 7 soluciones madre de 100000 ppm. A partir de estas soluciones se prepararon las soluciones patrón mediante la inyección de los volúmenes de solución calculados anteriormente a los otros viales. Para inyectar estos volúmenes se utilizó jeringas para gases de 2,5 y 5 ml. El proceso se resume en la siguiente ilustración:

Viales de 650ml y concentración de xileno de 100000ppm

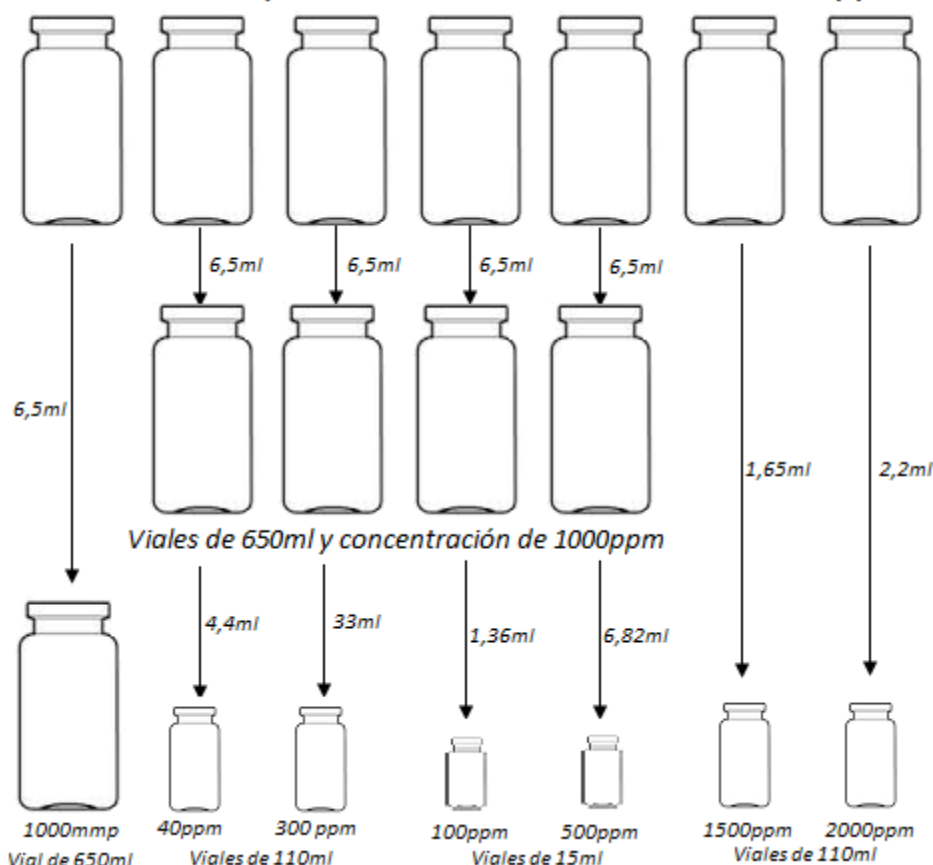


Figura A 13. Preparación de soluciones gaseosas patrón de xileno

Inyección de las soluciones patrón en el cromatógrafo

Después de preparar las soluciones madre fue posible inyectarlas en el cromatógrafo para determinar la lectura del área que se obtiene. Para este fin se utilizó el cromatógrafo de gases ubicado en el laboratorio de Química Instrumental de la Universidad del Valle. Las condiciones de operación del cromatógrafo con las siguientes:

- Temperatura del inyector: 160°C
- Temperatura del detector: 220°C
- Temperatura de la columna: 150°C
- Presión de nitrógeno: 400 Kpa
- Presión de hidrógeno: 50 Kpa
- Presión de aire: 50 Kpa
- Volumen de muestra inyectado: 1ml

Curva de calibración obtenida

La curva de calibración obtenida del área en función de la concentración de xileno muestra una relación lineal con un ajuste de 0,97. La ecuación obtenida y la curva de ajuste lineal se muestran a continuación:

$$C_{xileno_{ppm}} = 0,715 \times \text{área} - 651,3$$

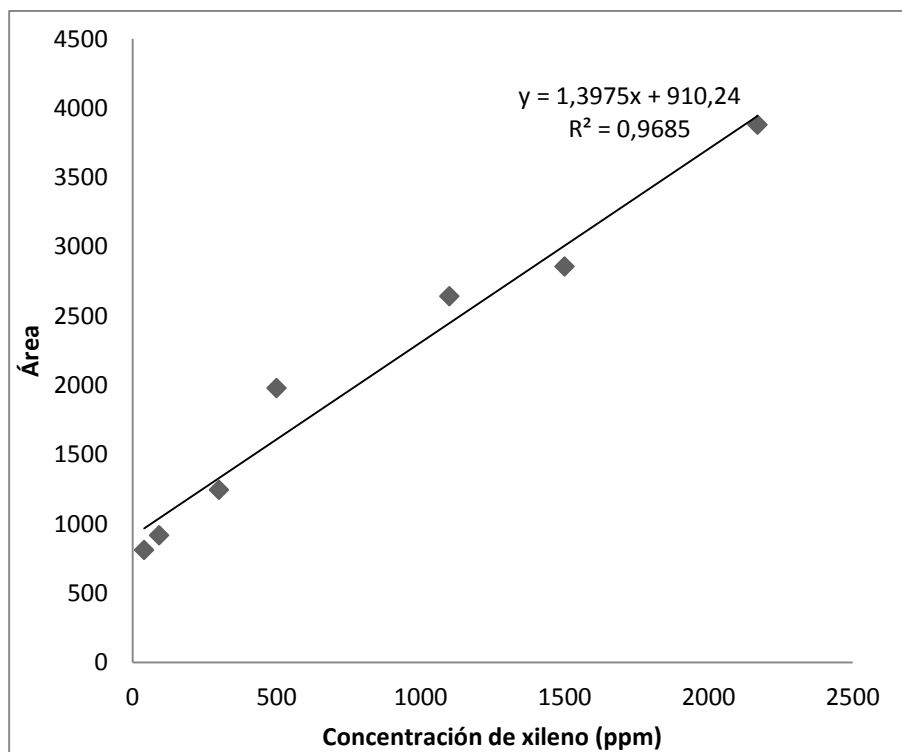


Figura A 14. Curva de calibración de cromatografía para determinar la concentración de xileno en la fase acuosa

ANEXO G

METODOLOGÍA PARA DETERMINAR LA CONCENTRACIÓN DE XILENO EN MUESTRAS LÍQUIDAS (STATIC HEADSPACE)

La concentración de xileno en la fase líquida se determinó mediante la técnica “Staticheadspace” debido a que al cromatógrafo disponible en el laboratorio de Química Instrumental de la Universidad del Valle sólo se pueden inyectar muestra gaseosas.

Para este fin se depositaron muestras líquidas de 5ml en viales de 15 ml. Una vez sellados los viales fueron sometidos a una temperatura de 40°C para lograr un rápido equilibrio de concentraciones de xileno en las fases líquida y gaseosa, el cual es controlado termodinámicamente.

Después de someter los viales con las muestras líquidas a una temperatura de 40°C por un tiempo aproximado de 2 horas se tomó muestras de la fase gaseosa las cuales se inyectaron el cromatógrafo para determinar la concentración de xileno en esta matriz.

Una vez determinada la concentración de xileno en la fase gaseosa fue posible calcular la concentración de xileno en la fase líquida por medio de la aplicación de balances de materia globales y por componente sobre los viales en diferentes volúmenes de control.

Terminología

V_v	<i>Volumen del vial</i>
V_G	<i>Volumen de la fase gaseosa</i>
V_L	<i>Volumen de la muestra líquida</i>
β	<i>Relación V_G/V_L</i>
C_o	<i>Concentración de xileno inicial en el líquido</i>
m_o	<i>Masa de xileno inicial en el líquido</i>
m_L	<i>Masa de xileno en el líquido en equilibrio</i>
m_G	<i>Masa de xileno en el gas en equilibrio</i>
C_L	<i>Concentración de xileno en el líquido en equilibrio</i>
C_G	<i>Concentración de xileno en el gas en equilibrio</i>
K	<i>Coefficiente de partición</i>

Balances de materia

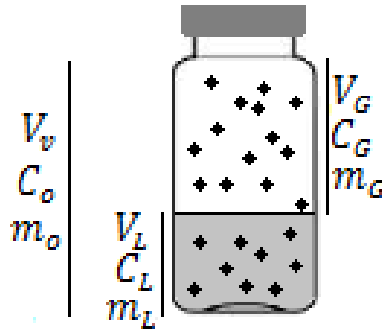


Figura A 15. Representación del equilibrio en el vial

Inicialmente se tiene un volumen de muestra líquida V_L el cual posee cierta cantidad de xileno m_o . La concentración de xileno inicial en la muestra líquida está dada por:

$$C_o = \frac{m_o}{V_L}$$

Ésta es la concentración que se quiere conocer. Una vez se vierte un volumen de muestra líquida V_L en el vial, el volumen total del vial es igual a la suma del volumen de muestra líquida más el volumen de gas. En este sentido,

$$V_V = V_L + V_G$$

Se define a β como la relación del volumen del gas y el volumen de la muestra líquida en el vial, así,

$$\beta = \frac{V_G}{V_L}$$

Una vez alcanzado el equilibrio entre las fases líquida y gaseosa dentro del vial, la concentración de xileno en cada una de las fases está dado por,

$$C_L = \frac{m_L}{V_L}$$

$$C_G = \frac{m_G}{V_G}$$

Estas concentraciones de equilibrio entre las dos fases están relacionadas por el coeficiente de partición. Este coeficiente expresa la distribución de la masa en las dos partes del sistema.

$$K = \frac{C_L}{C_G}$$

Reemplazando en esta ecuación las concentraciones en equilibrio se obtiene,

$$K = \frac{m_L \times V_G}{m_G \times V_L}$$

Reemplazando β , se tiene:

$$K = \frac{m_L}{m_G} \times \beta$$

Haciendo un balance de masa global sobre el vial se tiene,

$$m_o = m_G + m_L$$

Reemplazando de masa,

$$C_o \times V_L = C_G \times V_G + C_L \times V_L$$

Reemplazando $C_L = K \times C_G$,

$$C_o \times V_L = C_G \times V_G + K \times C_G \times V_L$$

Dividiendo todo entre V_L , factorizando C_G e incluyendo β , se tiene,

$$C_o = C_G \times (\beta + K)$$

$$C_G = \frac{C_o}{\beta + K}$$

Determinación del volumen del vial, volumen de muestra líquida y temperatura de equilibrio apropiados para determinar la concentración de xileno en el líquido

La determinación de estas condiciones de trabajo fue importante ya que condicionó la concentración de xileno en la fase gaseosa. Como se esperaba que la concentración de xileno en las muestras líquidas C_o oscile entre $0 - 20 \text{ g/m}^3$ dada la baja solubilidad del xileno, mediante la manipulación de los parámetros β y K es posible obtener una concentración de xileno de equilibrio en el gas C_G que se encuentre dentro de la curva de calibración que se obtuvo previamente. Es decir, esta concentración debe estar entre $0 - 2000 \text{ ppm}$.

Como se definió anteriormente $\beta = V_G/V_L$, así que hay que hallar unos volúmenes óptimos para este parámetro. Además, K es función de la temperatura, a mayor temperatura menor coeficiente de partición.

En este sentido, se hicieron cálculos de C_G a partir de unos volúmenes de muestra y de vial definidos, además de diferentes coeficientes de partición a ciertas temperaturas.

Cálculo de C_G con $V_L = 5ml$ $V_V = 10ml$ y temperatura de equilibrio $T = 40^\circ C$

El cálculo de C_G se realizó para la concentración máxima $C_o = 20 g/m^3$. Si con esta concentración se obtiene una C_G que se encuentre dentro de la curva de calibración, con concentraciones más bajas de C_o no se tendría ningún inconveniente. Para el xileno a una temperatura de $40^\circ C$ se obtiene un coeficiente de partición $K = 2,44$.

En este sentido se realizan los cálculos,

$$\beta = \frac{10ml}{5ml}$$

$$\beta = 2$$

$$C_G = \frac{20 g/m^3}{2 + 2,44}$$

$$C_G = 4,5 g/m^3$$

Como la curva de calibración se tiene en partes por millón se debe expresar esta concentración en esta unidad de medida.

$$C_G = 4,5 \frac{g}{m^3} \times \frac{1mol}{106,16g} \times 0,0822 \frac{atm \times L}{mol \times K} \times \frac{313,15K}{1atm} \times \frac{1000mL}{1L}$$

$$C_G = 1091ppm$$

Esto indicó que la concentración de xileno de equilibrio en la fase gaseosa se encontraba dentro del rango de concentraciones que se tenía en la curva de calibración. En este sentido, para la determinación de la concentración de xileno en las muestras líquidas se utilizaron viales de 15ml a los cuales se les inyectó 5ml de muestra. Una vez inyectadas las muestras, los viales fueron sellados y llevados a $40^\circ C$ durante dos para garantizar el equilibrio de fases. Posteriormente con una jeringa de gases se tomó 1ml de muestra que fue inyectada al laboratorio para determinar la concentración en equilibrio de xileno en la fase gaseosa. Con esta concentración se calculó la concentración de xileno en la muestra líquida.

ANEXO H

RUTINA DESARROLADA EN EL SOFTWARE MATLAB

*Ejemplo de la rutina para anillos plásticos y EBRT de 10s

Archivo 1: variable.m

En este archivo se crea una función y se define las constantes y variables del sistema y las tres ODEs

c(1): concentración de xileno en el gas que entra al BTF
c(2): concentración de xileno en el líquido que sale del BTF
c(3): concentración de xileno en el líquido que entra el BTF

```
function [dcdt]=variable(t,c,k,Qg,Vc,Cge,H,Ql,Vt,V)
    [dcdt]=[(Qg/Vc)*(Cge-c(1))-k*(c(1)-H*c(2))/H;k*(c(1)/H-c(2))+(Ql/V)*(c(3)-
c(2));(Ql/Vt)*(c(2)-c(3))];
end
```

Archivo 2: reactor.m

En este archivo se resuelve el sistema de ecuaciones diferenciales definido en el archivo variable.m con ODE45, se define la función objetivo y además se calculan los coeficientes de correlación entre los datos experimentales y los resultados del modelo.

```
function[fobj]=reactor(k)

Ql=0.00023; % flujo de líquido (m3/min)
Qg=0.012; % flujo de gas (m3/min)
Vc=0.002; % volumen empacado (m3)
Vt=0.00080; % volumen del tanque de mezcla (m3)
V=0.00008;%volumen de líquido en el BTF (m3)
Cge=5; % concentración de xileno en la corriente gaseosa que entra al BTF (g/m3)
H=0.29; la constante de la ley de Henry del xileno (adimensional)
%Valores experimentales
c1exp=[0 2.5 4.5 5.3 5.2 5.4 5.3 5.4];
c2exp=[0 4.7 7.2 11.7 13.0 16.1 16.5 16.6];
c3exp=[0 1.7 5.3 9.1 11.8 15.2 16.5 16.1];
texp=[0 10 15 20 30 60 100 120];
cexp=[c1exp;c2exp;c3exp];
%condiciones iniciales de las concentraciones
c0(1)=0;
c0(2)=0;
c0(3)=0;
c0=[c0(1) c0(2) c0(3)];
%definición del tiempo de operación para la modelación
```

```

tf=120;%tiempo final (min)
tspan=[0 tf];
%Aquí se resuelve el sistema de ecuaciones y se obtienen las concentraciones predichas por
el modelo
[t,c]=ode45(@variable,tspan,c0,[],k,Qg,Vc,Cge,H,Ql,Vt,V);
%Para poder calcular la función objetivo se utiliza la función spline que permite obtener
concentraciones predichas por el modelo al mismo tiempo de operación de las
concentraciones experimentales
for n=1:length(texp)
c1calc(n)=spline(t,c(:,1),texp(n));
c2calc(n)=spline(t,c(:,2),texp(n));
c3calc(n)=spline(t,c(:,3),texp(n));
end
%Para calcular el coeficientes de correlación
c1prom=mean(c1calc);
SSerror1=sum((c1exp-c1calc).^2);
SStotal1=sum((c1exp-c1prom).^2);
c2prom=mean(c2calc);
SSerror2=sum((c2exp-c2calc).^2);
SStotal2=sum((c2exp-c2prom).^2);
c3prom=mean(c3calc);
SSerror3=sum((c3exp-c3calc).^2);
SStotal3=sum((c3exp-c3prom).^2);
R2c1=1-SSerror1/SStotal1
R2c2=1-SSerror2/SStotal2
R2c3=1-SSerror3/SStotal3
%Definición de la función objetivo
fobj=sum(abs(c1calc-c1exp)+abs(c2calc-c2exp)+abs(c3calc-c3exp));

```

Archivo 3: optimización.m

Este es el archivo que realiza la minimización de la función objetivo a través de la rutina FMINSEARCH

```

clc, clear all, close all
k0=input('estimado inicial de k ');
k=fminsearch(@reactor,k0);
Ql=0.00023; % flujo de líquido (m3/min)
Qg=0.012; % flujo de gas (m3/min)
Vc=0.002; % volumen empacado (m3)
Vt=0.00080; % volumen del tanque de mezcla (m3)
V=0.00008;%volumen de líquido en el BTF (m3)
Cge=5; % concentración de xileno en la corriente gaseosa que entra al BTF (g/m3)
H=0.29; la constante de la ley de Henry del xileno (adimensional)
%Valores experimentales
c1exp=[0 2.5 4.5 5.3 5.2 5.4 5.3 5.4];
c2exp=[0 4.7 7.2 11.7 13.0 16.1 16.5 16.6];

```

```

c3exp=[0 1.7 5.3 9.1 11.8 15.2 16.5 16.1];
texp=[0 10 15 20 30 60 100 120];
cexp=[c1exp;c2exp;c3exp];
%condiciones iniciales de las concentraciones
c0(1)=0;
c0(2)=0;
c0(3)=0;
c0=[c0(1) c0(2) c0(3)];
%definición del tiempo de operación para la modelación
tf=120;%tiempo final (min)
tspan=[0 tf];
[t,c]=ode45(@variable,tspan,c0,[],k,Qg,Vc,Cge,H,QL,Vt,V);
%Para graficar los datos experimentales y las concentraciones predichas por el modelo
subplot(4, 3, 1); plot(t,c(:,1),'k',texp,c1exp,'k+', 'markersize',4, 'markerfacecolor','k')
xlabel('Tiempo (min)', 'FontName', 'Arial', 'FontSize',8);
ylabel('C_G_s (g m-3)', 'FontName', 'Arial', 'FontSize',8);
axis ([0 120 0 20]);
set(gca, 'FontSize',8)
subplot(4, 3, 2); plot(t,c(:,2),'k',texp,c2exp,'k*', 'markersize',4, 'markerfacecolor','k')
xlabel('Tiempo (min)', 'FontName', 'Arial', 'FontSize',8);
ylabel('C_L_s (g m-3)', 'FontName', 'Arial', 'FontSize',8);
axis ([0 120 0 20]);
set(gca, 'FontSize',8)
title('AP_1_0_s')

subplot(4, 3, 3); plot(t,c(:,3),'k',texp,c3exp,'kx', 'markersize',4, 'markerfacecolor','k')
xlabel('Tiempo (min)', 'FontName', 'Arial', 'FontSize',8);
ylabel('C_L_e (g m-3)', 'FontName', 'Arial', 'FontSize',8);
axis ([0 120 0 20]);
set(gca, 'FontSize',8)
KLa=k
%Para que la figura que genera la rutina se guarde en la misma carpeta donde están los tres
archivos anteriores, esta figura se guarda en formato .tiff
print-dtiff-r300R10stiff

```