



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

Biofiltración de metano para el control de las emisiones
generadas en reactores anaerobios municipales

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
Tania Lizet Gómez Borraz

Tutor:
Dr. Adalberto Noyola Robles
Instituto de Ingeniería

Comité tutor:
Dr. Iván Moreno Andrade
Instituto de Ingeniería-Unidad Juriquilla
Dr. Sergio Revah Moiseev
Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Cuajimalpa



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dr. Sergio Revah Moiseev
Secretario:	Dr. Frédéric Thalasso Siret
Vocal:	Dr. Armando González Sánchez
1er. Suplente:	Dr. Iván Moreno Andrade
2do. Suplente:	Dr. Adalberto Noyola Robles

Esta tesis de doctorado se realizó en el laboratorio de Ing. Ambiental del Edificio 5, del Instituto de Ingeniería de la UNAM. El **Laboratorio de Ingeniería Ambiental cuenta con certificación de la calidad ISO 9001:2008** otorgada por el Instituto Mexicano de Normalización y Certificación, A.C. (IMNC) con registro RSGC 960 de fecha 11 de enero de 2016, vigente al 11 de enero de 2019.

TUTOR DE TESIS:

DR. ADALBERTO NOYOLA ROBLES

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A Dios por su infinito amor, por la vida que me ha dado y por permitirme continuar haciendo realidad lo imposible.

A mis padres por ser el pilar de mi vida y el mejor ejemplo que pude haber tenido. Gracias por su apoyo incondicional, por ser quiénes me enseñaron que la disciplina, la constancia y sobre todo las ganas y el coraje son los elementos claves para el éxito, porque la mediocridad no tiene cabida en nuestras vidas. Los amo y saben que el éxito de uno, es el éxito de 7, vamos pa' delante.

A mis hermanos, Chui, Katy, Manollo y Violet, los mejores hermanos en este mundo. Siempre en las buenas y en las malas, gracias por acompañarme en todo momento, alegrías y tristezas, éxitos y fracasos, a pesar de la distancia, los llevo en mi corazón ahora y siempre. ¡Gracias por todo hermanitos!

A la UNAM por la oportunidad de formar parte de la máxima casa de estudios en México. Al Posgrado en Ingeniería Ambiental, y en especial a Cristina por todo el apoyo recibido. Al Laboratorio de Ing. Ambiental por permitirme el uso de sus instalaciones, y al personal por su trato amable y eficiente en todo momento.

Al CONACyT por la beca otorgada durante los estudios de doctorado. Y especialmente por el apoyo económico que permitió el desarrollo de esta investigación a través del proyecto CONACyT CB-2013-1-220217.

Al Dr. Adalberto Noyola, mi tutor, por su orientación y experiencia transmitida. Gracias por darme la oportunidad de formar parte de su grupo.

A mi comité tutorial: el Dr. Iván Moreno, por sus valiosos comentarios en cada evaluación, así como en la tesis; al Dr. Sergio Revah por todo el conocimiento transmitido y la confianza recibida.

Al Dr. Armando González, quien fue un constante pilar durante todos estos años, con sus ideas y su apoyo incondicional. Gracias infinitas por enseñarme tanto, al fin se ven los frutos de todas las horas invertidas jaja...

A mi jurado asignado (Dr. Noyola, Dr. Sergio Revah, Dr. Thalasso, Dr. Iván Moreno y Dr. Armando), muchas gracias por enriquecer esta tesis con sus valiosas aportaciones a través de sus comentarios y observaciones.

A Maggi, por absolutamente todo lo referente al II-UNAM. Por ayudarme siempre a seguir adelante y no sólo en lo académico, muchísimas gracias por el apoyo incondicional y tu amistad.

Contenido

1. INTRODUCCIÓN	15
2. MARCO TEÓRICO	17
2.1. Legislación y políticas en México para las emisiones provenientes de sistemas de tratamiento de aguas residuales	17
2.2. Metano	20
2.3. Mediciones de metano disuelto y biogás en plantas de tratamiento anaerobias de aguas residuales municipales	21
2.4. Sistemas para la desorción de gases en una fase líquida	25
2.4.1. Transferencia de masa líquido-gas	26
2.4.2. Torre empacada	29
2.4.3. Columna de burbujeo	29
2.4.4. Aireación superficial y mecánica (turbinas)	30
2.5. Tecnologías para el tratamiento del biogás (metano)	31
2.6. Factores que afectan la operación en los biofiltros	38
2.7. Empaques para biofiltración	40
2.8. Parámetros de seguimiento en los biofiltros	41
2.9. Microorganismos involucrados en el tratamiento del metano	41
3.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	45
3.2. HIPÓTESIS	46
3.3. OBJETIVOS	46
3.3.1. Objetivo general	46
3.3.2. Objetivos específicos	46
4. METODOLOGÍA	47
4.1. Descripción del sistema de biofiltración	47
4.1.1. Biofiltros y caracterización de los materiales de empaque	47
4.1.2. Operación del sistema de biofiltración (Equipos e instrumentación)	48
4.1.3. Materiales de empaque	51
4.2. Etapa de arranque	52
4.3. Estado estacionario	54
4.3.1. Operación intermitente	54
4.3.2. Operación en continuo. Efecto de la carga másica de entrada y del TRLV	54
4.3.3. Operación en continuo. Efecto de los micronutrientes	55
4.3.4. Operación en continuo y por lote. Efecto de la temperatura	55
4.4. Pruebas en microcosmos	56
4.4.1. Efecto de micronutrientes (CuSO ₄)	56

4.4.2. Efecto del metanol en la oxidación de metano.....	56
4.5. Análisis de biología molecular en las comunidades microbianas.....	58
4.5.1. Extracción del material genético (DNA).....	58
4.5.2. Amplificación del material genético.....	58
4.5.3. Electroforesis en gel de gradiente desnaturizante.....	59
4.6. Modelación del sistema.....	60
4.6.1. Simulación de la etapa de desorción de metano disuelto.....	60
4.6.2. Simulación de la etapa de biofiltración de metano.....	61
4.6.3. Simulación del biofiltro de composta como propuesta de tecnología para la mitigación de metano proveniente de reactores anaerobios.....	67
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	68
5.1. Etapa de arranque.....	68
5.1.1. Enriquecimiento de la biomasa (metanótrofas).....	68
5.1.2. Arranque de los biofiltros.....	68
5.2. Estado estacionario.....	69
5.2.1. Operación intermitente.....	70
5.2.2. Operación en continuo. Efecto de la carga másica de entrada.....	70
5.2.3. Operación en continuo. Efecto del TRLV.....	75
5.2.4. Operación en continuo. Efecto de los micronutrientes.....	77
5.2.5. Operación en continuo. Efecto de la temperatura.....	79
5.2.6. Ensayos por lote (respirometría heterogénea) para evaluar el efecto de la temperatura.....	81
5.3. Pruebas en microcosmos.....	85
5.3.1. Efecto de micronutrientes (CuSO ₄).....	85
5.3.2. Efecto del metanol en la oxidación de metano.....	86
5.4. Análisis de biología molecular en las comunidades microbianas.....	88
5.5. Modelación del sistema.....	92
5.5.1. Simulación de la etapa de desorción de metano disuelto.....	92
5.5.2. Simulación de la etapa de biofiltración de metano.....	93
5.5.3. Simulación del biofiltro de composta como propuesta de tecnología para la mitigación de metano proveniente de reactores anaerobios.....	103
CONCLUSIONES.....	105
RECOMENDACIONES.....	107
BIBLIOGRAFÍA.....	108
ANEXOS.....	118

Lista de Figuras

- Figura 2.1. Emisiones de metano por tipo de sistema de tratamiento y descarga.
- Figura 2.2. Factores de emisión estimados para los diferentes sistemas de tratamiento de aguas residuales.
- Figura 2.3. Instrumentos de las políticas para la LGCC.
- Figura 2.4. Instrumentos de política de cambio climático en los tres órdenes de gobierno.
- Figura 2.5. Concentración de metano disuelto en el equilibrio con respecto a la temperatura (metano al 80%).
- Figura 2.6. Ruta de degradación de metano vía aerobia.
- Figura 2.7. Rutas de conversión de la DQO y flujos del metano en reactores UASB.
- Figura 2.8. Representación de los puntos de muestreo para los reactores escala piloto (a) y escala real (b). Muestras de líquido (1, 1a y 1b) y muestras de gas (2 y 3).
- Figura 2.9. Gráfica de cajas para las concentraciones de metano (a) y H_2S (b) disueltos medidas en los puntos 1, 1a y 1b en el reactor piloto.
- Figura 2.10. Mecanismo de transferencia de un gas a una célula en medio líquido.
- Figura 2.11. Perfiles de concentración para la transferencia de masa gas-líquido.
- Figura 2.12. Ejemplo de una torre empacada, y los diferentes tipos de empaques comerciales.
- Figura 2.13. Configuraciones de una columna de burbujeo.
- Figura 2.14. Sistema de aireación superficial de tipo cepillo.
- Figura 2.15. Aireador de tipo turbina.
- Figura 2.16. Rangos de aplicación de las tecnologías disponibles para el tratamiento de gases.
- Figura 2.17. A) Biofiltro. B) Biofiltro de lecho escurrido. C) Biolavador.
- Figura 3.1. Sistema propuesto para el control de las emisiones de metano provenientes de pequeñas plantas municipales de tratamiento anaerobio.
- Figura 4.1. Etapas de la investigación.
- Figura 4.2. Izquierda: fotografía de los biofiltros escala laboratorio (Izquierda, biofiltro de composta; derecha, biofiltro de esponja de poliuretano, similar al de anillos raschig); derecha: medidas de los biofiltros construidos.
- Figura 4.3. Sistema de biofiltración para la remoción de metano.
- Figura 4.4. Sistema de biofiltración.
- Figura 4.5. Montaje experimental para la alimentación en lote de los biofiltros, con bolsas TEDLAR para la mezcla de alimentación y para los gases de salida de los biofiltros.
- Figura 4.6. Ultramat 23 (Siemens) con 4 detectores para CH_4 , CO_2 , H_2S y O_2 .
- Figura 4.7. a) Anillos pall usados para el modelo. b) Esquema de la torre de desorción de metano empacada con anillos Pall usada en el modelo.
- Figura 4.8. Sistema de respirometría heterogénea (RH).

Figura 5.1. Resultados de las mediciones de absorbancia en el cultivo inicial durante la aclimatación de microorganismos metanótrofos.

Figura 5.2. Montaje experimental con bolsas TEDLAR para la alimentación y toma de muestras.

Figura 5.3. Evidencia del crecimiento de biopelícula en los empaques inorgánicos: esponja de poliuretano (a) y anillos raschig (b).

Figura 5.4. Eficiencia de eliminación de metano Eficiencia de eliminación de metano (2%) con alimentación de 12h/12h (Carga másica de entrada 30.5 g/m³h).

Figura 5.5. Capacidad de eliminación de metano y producción de CO₂ en el biofiltro de composta ($T_{media} < 20$ °C). *Operación en continuo.*

Figura 5.6. Capacidad de eliminación de metano y producción de CO₂ en el biofiltro de esponja de poliuretano ($T_{media} < 20$ °C). *Operación en continuo.*

Figura 5.7. Capacidad de eliminación de metano y producción de CO₂ en el biofiltro de anillos raschig ($T_{media} < 20$ °C). *Operación en continuo.*

Figura 5.8. Valores de las temperaturas máxima y mínima (con su respectiva tendencia) registradas diariamente durante los meses de septiembre a noviembre (2014) correspondiente a la operación en continuo de los biofiltros alimentados con tres cargas orgánicas.

Figura 5.9. Capacidad de eliminación del metano y producción de CO₂ en el biofiltro de composta ($T_{media} > 20$ °C). *Operación en continuo.*

Figura 5.10. Capacidad de eliminación del metano y producción de CO₂ en el biofiltro de esponja de poliuretano ($T_{media} > 20$ °C). *Operación en continuo.*

Figura 5.11. Capacidad de eliminación del metano y producción de CO₂ en el biofiltro de anillos raschig ($T_{media} > 20$ °C). *Operación en continuo.*

Figura 5.12. Capacidad de eliminación del metano en biofiltros de esponja de poliuretano con y sin cobre como micronutriente. *Operación en continuo.*

Figura 5.13. Capacidad de eliminación del metano (Carga másica de entrada 60.5 g/m³h) y producción de CO₂ en el biofiltro de composta antes y después del control de temperatura (28 °C).

Figura 5.14. Capacidad de eliminación del metano (Carga másica de entrada 60.5 g/m³h) y producción de CO₂ en el biofiltro de esponja de poliuretano antes y después del control de temperatura (28 °C).

Figura 5.15. Capacidad de eliminación del metano (Carga másica de entrada 60.5 g/m³h) y producción de CO₂ en el biofiltro de esponja de poliuretano (Con cobre) antes y después del control de temperatura (28 °C).

Figura 5.16. Velocidades de consumo de metano a diferentes temperaturas en ensayos de RH (por lote).

Figura 5.17. Ensayo de recuperación de CE de metano después de 1 hora a 10 °C.

Figura 5.18. Ensayo de recuperación de CE de metano después de 4 horas a 10 °C.

Figura 5.19. Ensayo de recuperación de CE de metano después de 8 horas a 10 °C.

Figura 5.20. Ensayo de recuperación de CE de metano después de 12 horas a 10 °C.

Figura 5.21. Ensayo de recuperación de CE de metano después de 24 horas a 10 °C.

Figura 5.22. Efecto del sulfato de cobre en la velocidad específica de degradación de metano en pruebas en microcosmos.

Figura 5.23. Efecto de la adición previa de CH₃OH en la velocidad específica de degradación de metano en pruebas de microcosmos.

Figura 5.24. Efecto de la adición simultánea de CH₃OH en la velocidad específica de degradación de metano en pruebas de microcosmos.

Figura 5.25. Amplificación de microorganismos metanótrofos (carril 1-control positivo, carril 2-control negativo, carril 3-cultivo inicial (met. Tipo I), carril 4-composta (met. Tipo I), carril 7-cultivo inicial (met. Tipo II), carril 8-composta (met. Tipo II)).

Figura 5.26. Gel de DGGE para las muestras de los materiales de composta (C) y esponja de poliuretano (E) en las etapas inicial (i) y final (f) de la experimentación, en la parte superior de cada biofiltro (+) e inferior (-), y la parte de en medio (en) para el caso de la composta.

Figura 5.27. Ejemplo de resultados obtenidos en una prueba de respirometría.

Figura 5.28. Calibración del modelo matemático mediante un ensayo de RH con una carga másica inicial de 7 gCH₄ m⁻³ (T= 25 °C). Parámetros ajustados del modelo: OUR_{max_CH4}, OUR_{max_CH2O}, K_{s,O2}, K_{s,CH4}, K_{s,CH2O} y Y_{p,basalO2_CO2}.

Figura 5.29. Calibración del modelo matemático por respirometría heterogénea para la biofiltración de metano. Se presentan las concentraciones de metano, **oxígeno y dióxido de carbono a diferentes temperaturas** (◇ Experimental; — modelo). En el eje X se presenta el tiempo en horas y en el eje Y la concentración en g m⁻³.

Figura 5.30. Tasas de degradación máximas para metano normalizadas, a diferentes temperaturas (15 a 40°C) y el parámetro $f(T)$ ajustado (línea roja).

Figura 5.31. Resultados de la validación del modelo matemático con base en datos obtenidos durante la operación en continuo del biofiltro de composta (TRLV de 18 min, CH₄ al 4%).

Figura 5.32. Comparación entre la concentración de metano en la interfase, y el metano que el modelo predice en la primera capa (más externa) de la biopelícula a diferentes TRLVs y temperaturas.

Figura 5.33. Factor de efectividad en la biopelícula a diferentes temperaturas (15 a 40°C).

Figura 5.34. Perfiles de concentración estimada en la biopelícula de metano (a), oxígeno (b), formaldehído (c) y CO₂ (d) a 25 °C y a diferentes tiempos: 0 h, 0.16 h y 0.32 h (modo de operación como RH, por lote). La capa cero corresponde a la interfase.

Figura 5.35. Perfiles de concentración estimada en la biopelícula de metano a diferentes tiempos: 0 h (a), 0.16 h (b) y 0.32 h (c) (modo de operación como RH, por lote) y diferentes temperaturas (15 a 40 °C). La capa cero corresponde a la interfase.

Figura 5.36. Concentración estimada en la biopelícula de oxígeno (a), formaldehído (b) y CO_2 (c) a diferentes temperaturas (15 a 40 °C) al inicio (—) y al final (---) de cada corrida.

Figura 5.37. Capacidad de eliminación de metano bajo diferentes concentraciones iniciales de metano a un TRLV de 10 min.

Figura 5.38. Eficiencia de remoción de metano bajo las condiciones presentadas en la tabla 4.12.

Lista de Tablas

- Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas más importantes del metano.
- Tabla 2.2. Concentraciones y flujos del metano y sulfuro de hidrógeno en los diferentes puntos de muestreo para los reactores escala piloto y real.
- Tabla 2.3. Tasa de desorción del metano y sulfuro de hidrógeno en los reactores UASB.
- Tabla 2.4. Características técnicas de los principales sistemas para el tratamiento biológico de corrientes gaseosas.
- Tabla 2.5. Ejemplos de sistemas de tratamiento para corrientes gaseosas con metano.
- Tabla 2.6. Ejemplos de materiales de empaque en estudios de biofiltración.
- Tabla 2.7. Características generales de los principales géneros de bacterias metanótrofas.
- Tabla 2.8. Ejemplos de compuestos degradados por microorganismos metanótrofos dependiendo de la enzima metano monooxigenasa expresada.
- Tabla 4.1. Variables de operación de los biofiltros.
- Tabla 4.2. Medio mineral para el enriquecimiento de metanótrofas.
- Tabla 4.3. Caracterización de la composta.
- Tabla 4.4. Caracterización de los empaques inorgánicos (esponja y anillos raschig).
- Tabla 4.5. Variables de operación durante la etapa de arranque de los biofiltros.
- Tabla 4.6. Operación en continuo de los biofiltros (TRLV constante en 18 min).
- Tabla 4.7. Cebadores utilizados para la identificación de microorganismos metanótrofos.
- Tabla 4.8. Programas utilizados en el termociclador para la identificación de microorganismos metanótrofos.
- Tabla 4.9. Datos para el modelo de desorción de metano.
- Tabla 4.10. Balances de masa para la fase gas del respirómetro.
- Tabla 4.11. Balances de masa para la biopelícula en el material de empaque del respirómetro.
- Tabla 4.12. Reacciones estequiométricas incluidas en el modelo del respirómetro heterogéneo.
- Tabla 4.13. Modelos cinéticos que ocurren en la biopelícula incluidos en el modelo del respirómetro.
- Tabla 4.14. Valores que se alimentaron al modelo matemático.
- Tabla 4.15. Condiciones utilizadas durante la simulación.
- Tabla 5.1. Velocidades de consumo de metano a diferentes relaciones % CH_4/O_2 en ensayos de RH.
- Tabla 5.2. Resultados de secuenciación e identificación de las bandas 1 a 10 de la figura 5.26.
- Tabla 5.3. Resultados de la simulación de desorción de metano en una torre empacada, alimentada con 5 L/s de efluente anaerobio municipal.
- Tabla 5.4. Parámetros ajustados después de la primera calibración del modelo matemático utilizando ensayos en lote (RH) a 25 °C.
- Tabla 5.5. Parámetros ajustados para el segundo proceso de calibración.

Lista de abreviaciones

a	Área específica, $\text{m}^2 \text{m}^{-3}_{\text{lecho_empacado}}$
a_b	Área de la biopelícula por volumen de lecho empacado, $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
a_{g_b}	Área de la interfase gas-biopelícula por volumen de lecho empacado, $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$
$C_{b,i}$	Concentración del componente <i>i</i> en la biopelícula, g m^{-3}
$C_{b^*,i}$	Concentración del componente <i>i</i> en la interfase, g m^{-3}
C_{glm}	Concentración media logarítmica del metano en la fase gas, g m^{-3}
$C_{gin,i}$	Concentración del componente <i>i</i> en la fase gas a la entrada, g m^{-3}
$C_{gout,i}$	Concentración del componente <i>i</i> en la fase gas a la salida, g m^{-3}
$C_{g,i}$	Concentración del componente <i>i</i> en la fase gas, g m^{-3}
$C_{g_i,i}$	Concentración del componente <i>i</i> en la fase gas, g m^{-3}
$C_{g,i}^0$	Concentración del componente <i>i</i> en la fase gas al inicio de una corrida experimental, g m^{-3}
$C_{g,i}^{res}$	Concentración del componente <i>i</i> en la fase gas en el reservorio, g m^{-3}
CE_i	Capacidad de eliminación, $\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$
D	Diámetro, m
D_{aq}	Coefficiente de difusión para el componente <i>i</i> en agua, $\text{m}^2 \text{h}^{-1}$
$D_{eff,i}$	Coefficiente de difusión efectivo para el componente <i>i</i> en la biopelícula, $\text{m}^2 \text{h}^{-1}$
E_a	Energía de activación, J mol^{-1}
$f_{biomasa}$	Biomasa en la composta, kg kg^{-1}
$f(T)$	Factor de corrección por temperatura
h	Altura del lecho empacado, m
H	Entalpía, J mol^{-1}
He_i	Coefficiente de partición gas/líquido para el componente <i>i</i> , adimensional
$k_G a_{g_b}$	Coefficiente de transferencia para el gas en la biopelícula, h^{-1}
k_H	Coefficiente de partición corregido por temperatura, $\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$
k_H^0	Coefficiente de partición a 298 K, $\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$
$K_{s,i}$	Constante de saturación del componente <i>i</i> , g m^{-3}
L	Altura total del biofiltro, m
$N_{g_b,i}$	Flux másico del componente <i>i</i> de la fase gas hacia la biopelícula, $\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$
$OUR_{\max,i}$	Tasa máxima de consumo de oxígeno para el componente <i>i</i> , $\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$
OUR_{basal}	Tasa máxima de consumo de oxígeno debida a la respiración basal, $\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$
$Q_{g,in}$	Flujo volumétrico de gas en la entrada del sistema, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
Q_g^{rec}	Flujo volumétrico de gas en la recirculación, $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
q_{\max}	Tasas máximas específicas de oxidación, $\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$

R	Constante universal de los gases ideales, L atm mol ⁻¹ K ⁻¹
$R_{b,i}$	Tasa de consumo del componente i en la biopelícula, g m ⁻³ h ⁻¹
$R_{b,i}^{basal}$	Tasa de consumo de oxígeno, o producción de dióxido de carbono por mol de oxígeno consumido en la biopelícula durante la respiración basal, g m ⁻³ h ⁻¹
RH	Respirómetro heterogéneo
ER	Eficiencia de remoción, %
t	Tiempo, h
T	Temperatura, K
T^θ	Temperatura standard, 298 K
TRLV	Tiempo de retención de lecho vacío
U_z	Velocidad linear del gas, m h ⁻¹
v/v	Relación volumen/volumen, m ³ m ⁻³ o mol/mol (%)
V_{bed}	Volumen del lecho empacado, m ³
V_{bio}	Volumen de la biopelícula, m ³
V_g	Volumen del gas en el lecho empacado, m ³
V_g^{res}	Volumen total del gas en el RH, m ³
w/w	Relación peso-peso, g g ⁻¹
x	Posición en el espesor de la biopelícula, m
$Y_{C_{O_2}_i}$	Coefficiente del rendimiento de consumo del componente i , mol de O ₂ por mol de componente i consumido
$Y_{P_{O_2}_i}$	Coefficiente del rendimiento del componente i producido, mol de O ₂ por mol de componente i producido
$Y_{P_{basalO_2_CO_2}}$	Coefficiente molar del dióxido de carbono producido por mol de oxígeno consumido durante la respiración basal, mol de CO ₂ producido por mol de O ₂ consumido

Letras griegas

$\Delta_{sol}H$	entalpía de la solución, J mol ⁻¹
β	fracción de la superficie del material de empaque cubierto por biopelícula
δ	espesor de la biopelícula, m
ϵ_b	fracción del volumen ocupado por la biopelícula en el lecho empacado, m ³ m ⁻³
ϵ_g	fracción del volumen ocupado por el gas en el lecho empacado, m ³ m ⁻³
ϵ_s	fracción del volumen ocupado por la composta en el lecho empacado, m ³ m ⁻³
$\rho_{composta}$	densidad aparente de la composta, kg m ⁻³
$\rho_{biomasa_seca}$	densidad de la biomasa seca, kg m ⁻³
$\eta_{biofilm}$	factor de efectividad en la biopelícula
η_{global}	factor de efectividad global
ω	relación de biomasa seca en la biopelícula húmeda, g g ⁻¹

BIOFILTRACIÓN DE METANO PARA EL CONTROL DE LAS EMISIONES GENERADAS EN REACTORES ANAEROBIOS MUNICIPALES

RESUMEN

El tratamiento anaerobio de aguas residuales municipales es una tecnología muy utilizada en países con clima cálido, como varios en América Latina (incluido México) y la India. Aunque son sistemas robustos y requieren un menor costo de operación comparado con los sistemas anaerobios, la generación de metano que no es captado y se libera a la atmósfera, particularmente en pequeñas plantas (PTARs) constituye una problemática importante. El metano, con un potencial de calentamiento 34 veces mayor (por sus siglas en inglés, en un horizonte de 100 años: PCG_{100}) que el CO_2 , es una molécula sencilla de fácil degradación para los microorganismos metanótrofos que se encuentran en diferentes ambientes, desde sedimentos marinos y suelos, hasta sistemas biológicos de tratamiento de agua o residuos sólidos.

En este trabajo se propone el uso de la biofiltración como una opción viable técnica y económicamente para el tratamiento de las emisiones de metano generadas en pequeñas PTARs municipales. Se estudiaron 3 materiales de empaque: composta madura (de residuos de jardinería), esponja de poliuretano y anillos raschig. La composta resultó ser el mejor material de empaque, alcanzando a remover hasta un 100% del metano, con capacidades de eliminación (CE) de hasta $68 \text{ g/m}^3\text{h}$. Se probaron diferentes condiciones de operación (carga de entrada de metano, tiempo de retención de lecho vacío (TRLV) y temperatura) para comprobar su efecto en las CE de los diferentes materiales de empaque. Se observó que en el biofiltro de composta la CE aumentaba al aumentar la carga de entrada de metano, y disminuir el TRLV. Para el caso de la esponja de poliuretano, la CE se incrementa con una mayor concentración de metano, pero es afectada negativamente cuando se disminuye el TRLV, esto debido al menor tiempo de contacto. El biofiltro de anillos raschig no mostró una capacidad para oxidar metano bajo ninguna de las condiciones estudiadas debido a la baja cantidad de biomasa presente, salvo al inicio durante un régimen de operación intermitente. Por otro lado, la temperatura óptima para el mejor material de empaque, la composta, resultó estar entre 25 y 30 °C. Sin embargo, se demostró que un aumento en las concentraciones de metano y oxígeno en la fase gas, es capaz de mejorar la velocidad de consumo de metano aún a temperaturas fuera del rango óptimo.

Por último, se adaptó, calibró y validó exitosamente un modelo matemático para explicar el fenómeno de la biofiltración de metano utilizando composta como material de empaque. Los resultados de las simulaciones de este modelo permiten predecir el comportamiento del biofiltro y las concentraciones de diferentes compuestos en la fase gas (metano, oxígeno, CO_2) y en la biopelícula (metano, oxígeno, formaldehído y CO_2). Además, el modelo permite calcular los factores de efectividad global y en la biopelícula. Estos factores permitieron comprobar que el paso limitante durante la oxidación de metano en el biofiltro de composta es el transporte difusivo en la biopelícula, a diferencia de lo que convencionalmente está establecido que es el transporte externo de metano de la fase gas hacia la biopelícula.

ABSTRACT

Anaerobic treatment of municipal wastewater is a technology widely used in countries with tropical climates such as in some countries of Latin America (including Mexico) as well as India. Although they are robust systems and require less economic resources compared to aerobic systems, the generation of methane which is not captured but released into the atmosphere in these small plants (WWTPs) is considered an important problem. Methane a greenhouse gas with a warming potential 34 times higher (GWP_{100}) than CO_2 , is a simple molecule that may be easily degraded by methanotrophic microorganisms found in a variety of environments, from marine sediments and soils, to biological reactors for wastewater treatment or solid waste treatment.

This work suggests the use of biofiltration as a technically and economically viable option for the treatment of methane emissions generated in small municipal WWTPs. Three packing materials were studied: compost (from garden waste), polyurethane sponge and raschig rings. The compost was proved to be the best packing material, reaching up to 100% of the methane removal, with elimination capacities (EC) of up to 68 g/m³h. Different operating conditions (methane inlet load, empty bed residence time (EBRT) and temperature) were tested to evaluate their effect on the EC for the different packaging materials. The compost biofilter was able to increase its EC as it increased the methane inlet load, and as the EBRT decreased (to 9 minutes). For the case of the polyurethane sponge, the EC increases with a higher inlet concentration of methane, but is negatively affected when the EBRT is decreased, due to the shorter contact time. The raschig ring biofilter showed no capacity to oxidize methane under any of the conditions studied due to the limited biomass content, except at the beginning of the study, during an intermittent operation regime. On the other hand, the optimum temperature for the best packing material (compost) appeared to be between 25 and 30 °C. However, it was shown that an increase in methane and oxygen concentrations in the gas phase is capable of improving the methane consumption rate even at temperatures outside the optimum range.

Finally, a mathematical model was successfully adapted, calibrated and validated to explain the phenomenon of methane biofiltration using compost as the packing material. The results of the model simulations allow to predict the behavior of the biofilter and the concentrations of different compounds in the gas phase (methane, oxygen, CO_2) and biofilm (methane, oxygen, formaldehyde and CO_2). In addition, the model allows to calculate the effectiveness global and biofilm factors. These factors corroborated that the limiting step during diluted methane oxidation in the compost biofilter is the diffusive transport within the biofilm, unlike what is conventionally established, that is the external methane transport from the gas phase towards the biofilm.

1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento biológico del agua residual puede llevarse a cabo principalmente mediante dos tipos de procesos: aerobio y anaerobio. El proceso anaerobio ofrece algunas ventajas con respecto al aerobio como son, un menor costo en la operación debido a que no requiere energía eléctrica para la aireación, una menor producción de lodos (biomasa), y la generación de biogás que puede ser aprovechado para la producción de energía (Hegazy et al., 2011; Li et al., 2010). El biogás es una mezcla de gases, y generalmente está constituido por metano en un 60-70% y dióxido de carbono entre 30-40%, pudiendo contener trazas de sulfuro de hidrógeno, nitrógeno molecular, hidrógeno, entre otros (Constant et al., 1989). Sin embargo, estas proporciones dependen de muchas variables tales como, el tipo y la concentración de la materia orgánica biodegradable, las condiciones fisicoquímicas a las que opera el digestor anaerobio (pH, alcalinidad y temperatura principalmente), así como la presencia de sulfatos, nitratos y otros compuestos (Noyola et al., 2006). Para el caso particular de las aguas residuales domésticas, la digestión anaerobia produce un biogás que contiene aproximadamente 70-80% de metano, de 10-25% de nitrógeno y de 5-10% de dióxido de carbono; esta composición es ampliamente dependiente de la temperatura del agua dentro del reactor (Noyola et al., 1988, 2006).

Para hacer del tratamiento anaerobio un proceso con aún menor impacto ambiental, debe recuperarse el biogás (metano) para quemarlo, e idealmente, aprovecharlo en la producción de energía. Sin embargo, para poder aprovechar el biogás de cualquier forma, el metano debe estar aproximadamente en concentraciones por arriba del 30% v/v y a un flujo de entre 30-50 m³/h (Ménard et al., 2012; Nikiema et al., 2007). Es importante mencionar que por lo general, los sistemas de recolección de biogás en un relleno sanitario por ejemplo, son capaces de recuperar de entre un 40-60% del total generado, mientras que lo demás se pierde en emisiones por fugas y metano disuelto, entre otros (IPPC, 2007; Nikiema et al., 2007). En cuanto al tratamiento anaerobio de aguas residuales municipales, el biogás producido cuenta con la fracción de metano (v/v) requerida para quemarlo, aunque con flujos altamente variables y en muchas ocasiones menores a los requeridos. En tales casos, y en particular para las plantas que tratan pequeños caudales, el aprovechamiento del biogás no siempre resulta posible desde el punto de vista técnico-económico. Noyola et al. (2006) mencionan que, en la práctica, el aprovechamiento del metano (biogás) a partir del tratamiento anaerobio de las aguas residuales de tipo municipal sólo puede considerarse económica y técnicamente factible si se tratan flujos de agua superiores a 25 L/s. En consecuencia, las limitaciones técnicas asociadas a flujos muy variables y la poca producción de biogás, así como los altos costos iniciales y de mantenimiento de los sistemas de co-generación hacen este aprovechamiento no factible en tales casos (Nikiema et al., 2005; Pratt et al., 2012; Tanaka et al., 2012). Esto finalmente resulta en la liberación de emisiones de metano sin quemar a la atmósfera.

El metano es un gas de efecto invernadero con un potencial de calentamiento muy alto, 34 veces superior (GWP₁₀₀) al dióxido de carbono (Myhre et al., 2013). Además, como también ya se mencionó, es común que por las características del agua residual se produzca sulfuro de hidrógeno, el cual es indeseable, ya que genera problemas de olores y a la salud, además de su efecto corrosivo que provoca daños en las estructuras metálicas circundantes (Ramírez-Sáenz et al., 2009).

En fase gas, ambos compuestos (metano y sulfuro de hidrógeno) son en cierta fracción recuperados en el biogás para su eventual tratamiento y aprovechamiento, cuando éste existe. Aun así, parte de estos compuestos también van disueltos en el efluente, generando problemas posteriores de emisiones a la atmósfera

si no son controlados. Bajo condiciones típicas del proceso de digestión anaerobia (35°C, 60% CH₄/ 40% CO₂, v/v) puede disolverse hasta 11 mg de CH₄·L⁻¹ en el efluente tratado, lo que equivale a poco más del 25% del metano producido en aguas de baja carga orgánica (Cakir y Stenstrom, 2005; Hartley y Lant, 2006; van der Ha et al., 2011). A temperaturas inferiores (<20°C) se ha reportado que un 30% y hasta un 60% del metano producido se pierde en el efluente municipal tratado dadas las condiciones de sobresaturación de este gas que presenta el efluente anaerobio (Noyola et al., 1988; Souza et al., 2011). Por su parte, el sulfuro de hidrógeno es un gas con mal olor, tóxico y al estar en contacto con el agua llega a ser corrosivo, por lo que también llega a ser un grave problema en las plantas si no es eliminado.

Ahora bien, se sabe que en México y toda América Latina (Brasil, Colombia, Cuba, etc.) existe una importante y creciente tendencia en el número de plantas de tratamiento anaerobias de aguas residuales municipales (Monroy et al., 2000; van Haandel et al., 2006; Noyola et al., 2012). Cervantes (2010) señala que para 2010 en México, habían sido instalados más de 135 digestores anaerobios, de los cuales poco más de 50 instalaciones y puestas en marcha ocurrieron durante esa década.

En México y en la región Latinoamericana, se ha identificado un número importante de pequeñas plantas de tratamiento de aguas residuales (< 5 L/s) de tipo municipal que utilizan un proceso anaerobio, con una tendencia al aumento en su número (Noyola et al., 2012). Según Noyola et al. (2006), la mayoría de pequeñas y medianas plantas de tratamiento anaerobio de aguas residuales ubicadas en países en vías de desarrollo, no quemar y no aprovechan el biogás generado, sino que lo ventean creando problemas de emisión de gases de efecto invernadero y transfiriendo el problema de la contaminación del agua a la atmósfera. De igual forma, Noyola et al. (2012) mencionan que las pequeñas plantas de tratamiento, al no contar con los recursos humanos y económicos para operarlas adecuadamente, en muchas ocasiones no cumplen con la calidad de efluente deseado y en ese mismo contexto, pueden liberar el biogás a la atmósfera, sin quemarlo.

2. MARCO TEÓRICO

Para disminuir la emisión de gases de efecto invernadero es necesario crear estrategias que permitan reducir o recuperar (mitigar) las emisiones de biogás (metano). Como ya se explicó anteriormente, el uso de quemadores o cogeneradores no siempre es posible o viable, particularmente en las pequeñas instalaciones, y es ahí donde el uso de un sistema biológico para la oxidación biológica de los gases (en este caso metano) cobra relevancia como medida de mitigación y control de emisiones. Sin embargo, este proceso se ve limitado por la baja solubilidad del metano (en agua) que influye en la transferencia de masa de la molécula de gas, hacia el medio líquido en el cual las células pueden aprovecharlo, y por otro lado, la presencia de otros compuestos, como el sulfuro de hidrógeno, que puede afectar el metabolismo bacteriano dependiendo de la concentración en la que se encuentra presente en el biogás. Para comprender mejor esto, a continuación, se presenta una breve reseña de la importancia en el control de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), las principales características del metano, así como las bases teóricas para entender la transferencia de masa de un gas a un líquido, para después abarcar el tema de la recuperación del metano disuelto, y el tratamiento biológico del biogás recuperado.

2.1. Legislación y políticas en México para las emisiones provenientes de sistemas de tratamiento de aguas residuales

Para el caso de México, la Ley General de Cambio Climático (LGCC) es el principal ordenamiento jurídico en la temática del control y la mitigación de emisiones de GEI, así como la adaptación al cambio climático. Dentro de la ley se establece desarrollar instalaciones para el adecuado manejo de residuos, así como reducir y evitar las emisiones de metano (LGCC, 2012). Aunque se menciona que las emisiones pueden provenir a partir de residuos sólidos, es bien sabido que el tratamiento de las aguas residuales genera emisiones de GEI entre los que destaca el metano por su alto potencial de calentamiento global. Estas emisiones muchas veces son debidas al mal manejo y operación de las aguas residuales y de los sistemas para su tratamiento. Por ejemplo, se ha reportado que gran parte del metano que se emite es debido al agua residual no tratada que se descarga a cuerpos receptores como se observa en la figura 2.1 (Ramírez y Vásquez, 2012). Así mismo, el tratamiento aerobio mal operado, así como el tratamiento anaerobio donde el biogás no es recuperado, contribuyen a la contabilización de estas emisiones. Sin embargo, aunque las emisiones de metano sean, en su conjunto, mayores en los sistemas de recolección y descargas no controladas, y los sistemas de tratamiento aerobios (como se observa en la figura 2.1), los factores de emisión de los sistemas de tratamiento anaerobios son mucho más grandes y por tanto con un mayor impacto por unidad de volumen tratado en la creciente problemática del cambio climático (Figura 2.2). Un factor de emisión se define como el cociente que relaciona la tasa de actividad que produce la emisión de GEI con respecto a la cantidad del contaminante atmosférico emitido.

Se ha estimado que en México, el sistema de tratamiento de aguas residuales en conjunto, podría llegar a contribuir hasta un 25% del total de las emisiones generadas en el país (Paredes Figueroa, 2016).

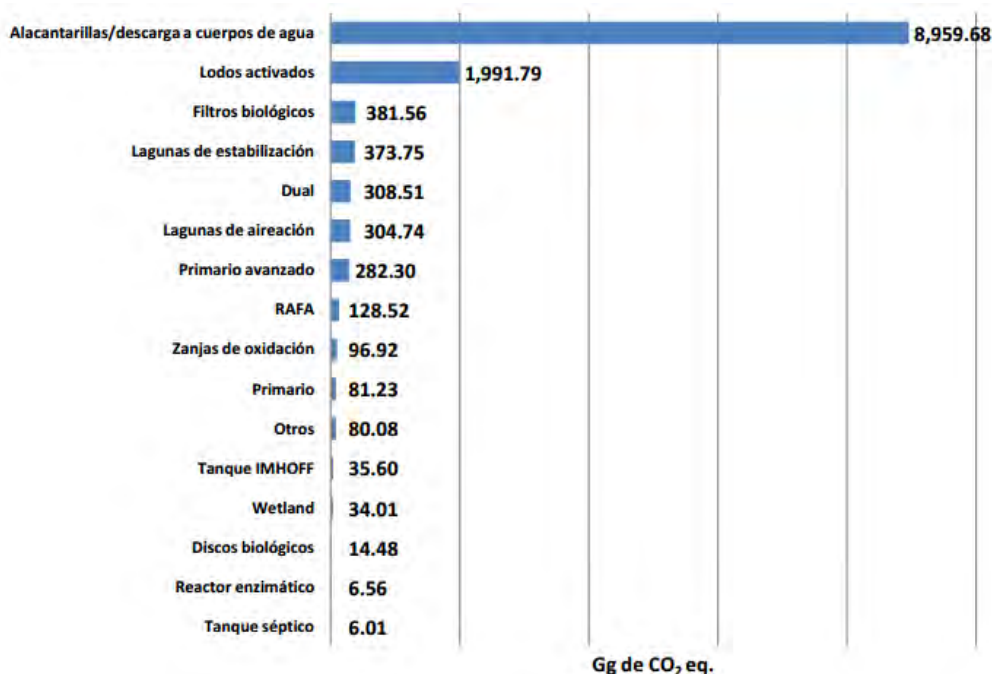


Figura 2.1. Emisiones de metano por tipo de sistema de tratamiento y descarga (Ramirez y Vásquez, 2012).

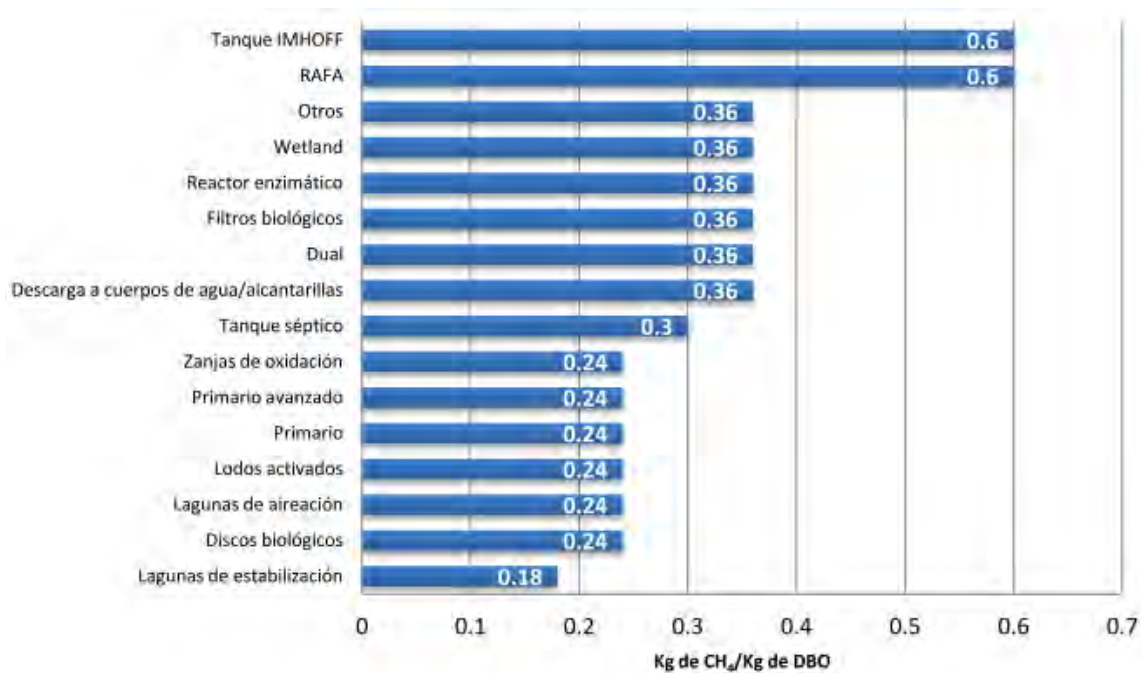


Figura 2.2. Factores de emisión estimados para los diferentes sistemas de tratamiento de aguas residuales (Ramirez y Vásquez, 2012).

La LGCC propone las herramientas necesarias para llevar a cabo la creación de programas a nivel federal, estatal y municipal de acuerdo al Plan Nacional de Desarrollo y la Estrategia Nacional, como se señala en la figura 2.3.



Figura 2.3. Instrumentos de las políticas para la LGCC (SEMARNAT, 2013).

De acuerdo con esto, la Estrategia Nacional de Cambio Climático Visión 10-20-40 (ENCC) se indican los principales ejes y estrategias a seguir en los diferentes órdenes de gobierno como se indica en la figura 2.4 a mediano y largo plazo para combatir y mitigar los efectos del cambio climático derivados de las emisiones de GEI.

NACIONAL	FEDERAL			ESTATAL	MUNICIPAL
	MARCO JURÍDICO	Ley General de Cambio Climático		Leyes estatales en materia de cambio climático existentes ¹	
PLANEACIÓN	Estrategia Nacional de Cambio Climático	Programa Especial de Cambio Climático	Programas estatales de cambio climático ²	Programas municipales en materia de cambio climático	
ARREGLOS INSTITUCIONALES	Sistema Nacional de Cambio Climático Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático	Comisión Intersecretarial de Cambio Climático Consejo de Cambio Climático	Comisiones estatales intersecretariales de cambio climático ³		
INSTRUMENTOS	Registro Nacional de Emisiones Inventario Nacional de Emisiones Atlas Nacional de Riesgos Sistema de Información	Normas Oficiales Mexicanas	Inventarios Estatales de Emisiones Atlas estatales de riesgos	Atlas de riesgos de municipios vulnerables	
EVALUACIÓN	Coordinación de Evaluación INECC	Coordinación de Evaluación INECC	Procedimientos de evaluación del programa estatal	Procedimientos de evaluación del programa municipal	
FINANCIAMIENTO	Fondo de Cambio Climático	Fondo de Cambio Climático	Fondo de Cambio Climático y Fondos Estatales	Fondo de Cambio Climático y gestión de otros recursos	

Figura 2.4. Instrumentos de política de cambio climático en los tres órdenes de gobierno (SEMARNAT, 2013).

De acuerdo con la ENCC, en los próximos años habrá de construirse infraestructura suficiente y eficiente para el adecuado tratamiento de las aguas residuales, y de esta manera prevenir y reducir las emisiones fugitivas de metano. Así mismo, dentro de los ejes estratégicos que se consideran, el quinto eje (M5) plantea las líneas de acción que podrán considerarse para la reducción de contaminantes climáticos de vida corta en donde se incluye el metano entre otros.

Hasta el momento son 16 los gobiernos estatales que ya cuentan con leyes publicadas en temática de cambio climático: Campeche, Coahuila, Distrito Federal, Durango, Guanajuato, Guerrero, Jalisco, Michoacán, Querétaro, Quintana Roo, San Luis Potosí, Tabasco, Tamaulipas, Tlaxcala, Veracruz y Yucatán.

2.2. Metano

El metano es una molécula muy sencilla (alcano) conformada por un átomo de carbono al cual están unidos cuatro átomos de hidrógeno por medio de enlaces covalentes. Sus principales características fisicoquímicas se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas más importantes del metano.

Propiedad física o química	Valor
Masa molar	16.04 g·mol ⁻¹
Punto de fusión	90.6 K
Punto de ebullición	111.55 K
Densidad líquida en el punto de ebullición	424.9 kg·m ⁻³
Densidad gaseosa, 294 K y 1 atm	0.6670 kg·m ⁻³
Gravedad específica (Aire=1)	0.56
Solubilidad en agua a 20°C **	12 mg _{CH₄} /L
$\Delta_r H^0_{\text{gas}}$	-74.87 kJ·mol ⁻¹
S ⁰ gas, 1 atm	188 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Punto de inflamabilidad	85.5 K
Límite de explosividad	5-15%

**Nota: La solubilidad expresada a 20°C es para una presión parcial de 0.8 atm.

El metano es un gas poco soluble en agua, y esta solubilidad aumenta a medida que la temperatura del agua disminuye (Figura 2.5). Diversos autores han encontrado concentraciones de metano disuelto en efluentes tratados por vía anaerobia que rebasan los coeficientes de saturación calculados a partir de la ley de Henry (Hartley y Lant, 2006; Souza et al., 2011).

Cuando el proceso de tratamiento de aguas residuales recibe aguas de baja carga orgánica, como un agua de tipo municipal, la producción de metano total por unidad de volumen tratado es mucho menor con respecto a un agua de alta carga (tipo industrial). Esto provoca que la fracción de metano disuelto tome relevancia frente a la cantidad total del gas metano generado. Debido a que esta concentración de metano disuelto aumentará hasta llegar al equilibrio y cuando sobrepase la capacidad de disolución, entonces será emitido a la atmósfera.

Aunado a esto, si el proceso se lleva a cabo a bajas temperaturas (< 20 °C), una mayor fracción del biogás producido permanecerá disuelto en el efluente debido a la mayor solubilidad.

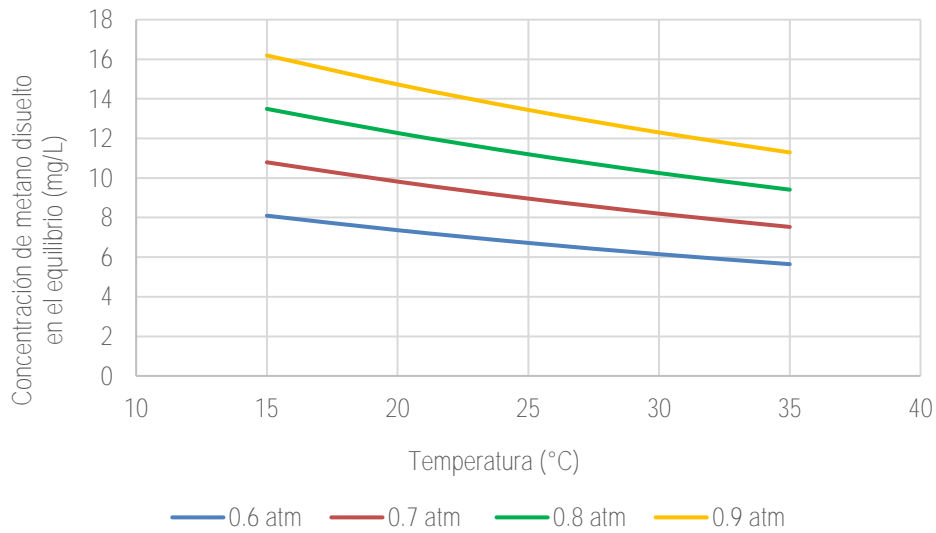


Figura 2.5. Concentración de metano disuelto en el equilibrio con respecto a la temperatura (metano del 60 al 90% en la fase gas), a 1 atm de presión atmosférica.

El balance neto para el metano en el medio ambiente involucra el balance entre dos procesos opuestos: producción de metano por arqueas metanogénicas y consumo de metano por bacterias y/o arqueas metanótrofas (Chowdhury y Dick, 2013). La oxidación biológica del metano implica que el carbono orgánico es transformado a CO₂, o bien, asimilado por los microorganismos para la conversión de biomasa (Figura 2.2). Esto representa un importante beneficio para el medio ambiente, si consideramos que el potencial de absorción de radiación del CO₂ es, como se mencionó, 34 veces menor (GWP₁₀₀) que el del metano (Myhre et al. 2013).

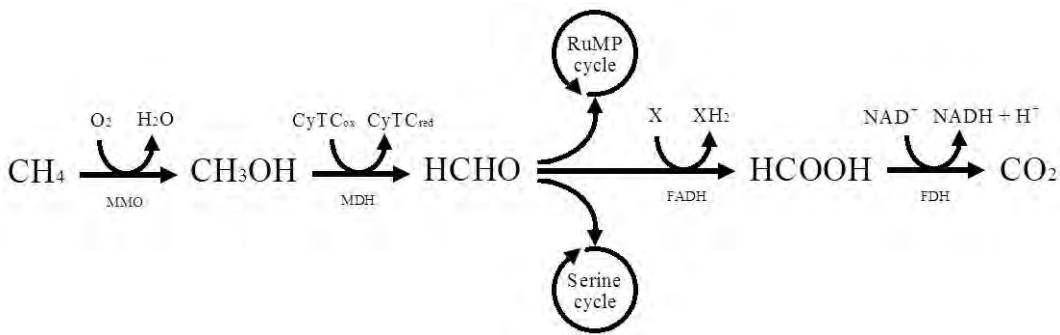


Figura 2.6. Ruta de degradación de metano por vía aerobia.

2.3. Mediciones de metano disuelto y biogás en plantas de tratamiento anaerobias de aguas residuales municipales

Cuando el proceso de tratamiento de aguas residuales recibe aguas de baja carga orgánica, como un agua de tipo municipal, la producción de metano total es mucho menor con respecto a un agua de alta carga como una de tipo industrial. Esto provoca que la fracción de metano disuelta tome relevancia frente a la cantidad total

producida. Aunado a esto, si el proceso se lleva a cabo en temperaturas por debajo de la mesofilia ($< 20^{\circ}\text{C}$), aumentará la concentración de metano disuelto en el agua, constituyendo una fracción considerable del biogás generado. En la figura 2.7 se ilustran las corrientes de materia orgánica (DQO) que se involucran en un reactor anaerobio, en este caso tipo UASB, incluyendo todos los flujos de metano.

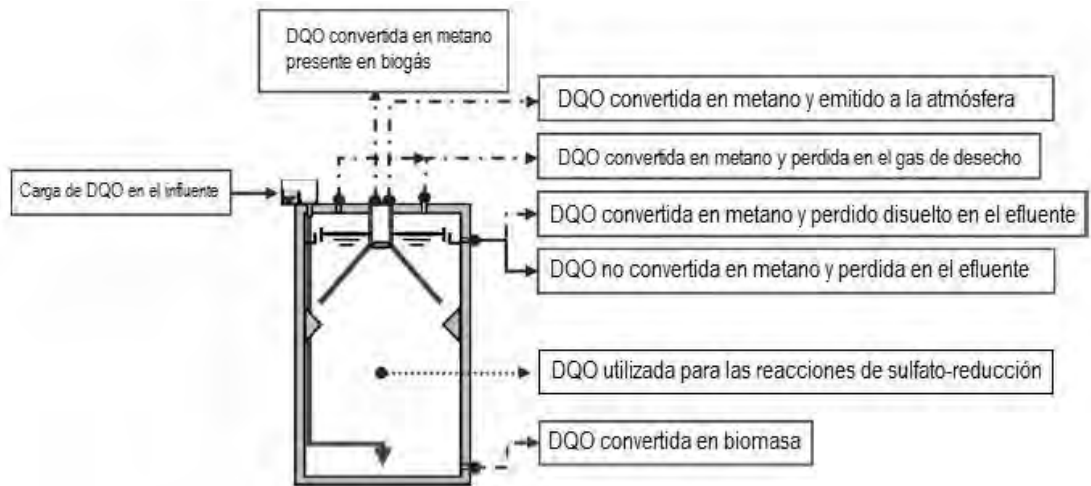


Figura 2.7. Rutas de conversión de la DQO y flujos del metano en reactores UASB (Lobato et al., 2012).

Existen estudios previos en los cuáles se ha llevado a cabo el cálculo del biogás, específicamente el metano, que puede disolverse en el efluente. Por ejemplo, Noyola et al. (1988) en un reactor anaerobio rotatorio de película fija alimentado con agua residual municipal cuantificaron el biogás producido por kg de materia orgánica removida, a 16 y 29°C . Encontraron un factor conversión de $0.10\text{-}0.11 \text{ m}^3_{\text{gas}} \cdot \text{kg}^{-1}$ DQO removida, un valor muy alejado del factor teórico de formación para el metano de $0.35 \text{ m}^3_{\text{CH}_4} \cdot \text{kg}^{-1}$ DQO removida. Estos resultados llevaron a los autores a pensar que gran parte del biogás se encontraba disuelto en el efluente. Utilizando la ley de Henry, obtuvieron que entre el 45 y 60% aproximadamente del metano total producido, podía encontrarse disuelto en el efluente. Sin embargo, aun tomando en cuenta la cantidad estimada teóricamente de metano disuelto, el factor de conversión se limitaba a $0.11 \text{ m}^3_{\text{CH}_4} \cdot \text{kg}^{-1}$ DQO removida, un valor lejos del factor teórico de formación de metano ($0.35 \text{ m}^3_{\text{CH}_4} \cdot \text{kg}^{-1}$ DQO removida). El resultado indicaba que la cantidad de metano disuelto estaba subestimada, y que probablemente existía una saturación de metano disuelto en el efluente. En el mismo sentido, Hartley y Lant (2006) publicaron que en los diferentes tipos de efluentes provenientes de reactores anaerobios, podían existir condiciones que permitieran la sobresaturación del metano en forma disuelta. Según la ley de Henry, el valor disuelto encontrado por los autores era más del doble del valor teórico de acuerdo con las condiciones del experimento.

Por lo general, la mayoría de trabajos relacionados con el cálculo o estimación del porcentaje de DQO convertido en metano y su eficiencia energética, no considera la fracción de materia orgánica utilizada para la oxidación de los compuestos del azufre ni tampoco la pérdida de metano emitida a la atmósfera, o bien, la que se encuentra disuelta en el agua residual (Lobato et al., 2012).

Souza et al. (2012) realizaron mediciones de las emisiones de metano y H_2S en reactores UASB que trataban aguas residuales municipales, dos a escala piloto (360 L) y uno escala real (14 m^3). Realizaron mediciones tanto en la fase gaseosa como en la fase líquida, en los puntos que se muestran en la figura 2.8.

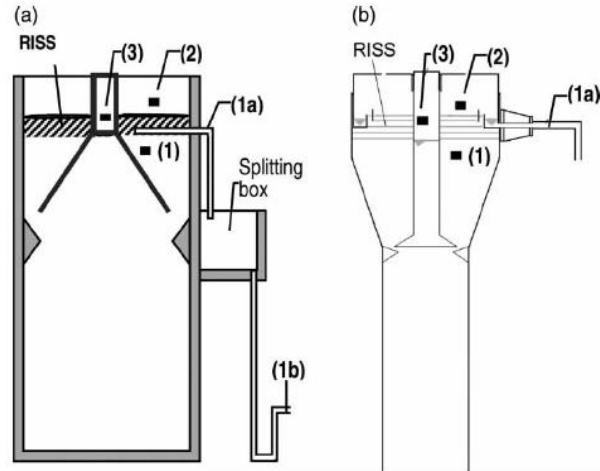


Figura 2.8. Representación de los puntos de muestreo para los reactores escala piloto (a) y escala real (b). Muestras de líquido (1, 1a y 1b) y muestras de gas (2 y 3) (Souza et al., 2012).

Los autores definieron una zona superficial de influencia (RISS por sus siglas en inglés) la cual es en realidad la superficie libre del líquido, como la región en la cual es posible que esté ocurriendo el fenómeno de transferencia de masa gas-líquido por el contacto de ambas fases, por lo que omitieron tomar muestras en esta zona.

El punto de muestreo 1 corresponde a una muestra de efluente líquido por debajo de la zona de influencia del RISS (15-40 cm por debajo de la superficie del líquido). También se colectaron muestras de líquido en la región por arriba del RISS en la conducción de salida del efluente tratado (1a), en una región en la cual teóricamente no debía existir una turbulencia significativa. También se tomaron muestras del efluente al salir del reactor UASB, en donde el líquido había sido sometido a cierta turbulencia causada por el flujo del líquido al exterior (1b). Las muestras de gas se tomaron en el interior del separador de gases GSL (3), biogás, y por encima del RISS (2), gas de desperdicio (*headspace*). Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2.9 y la tabla 2.2.

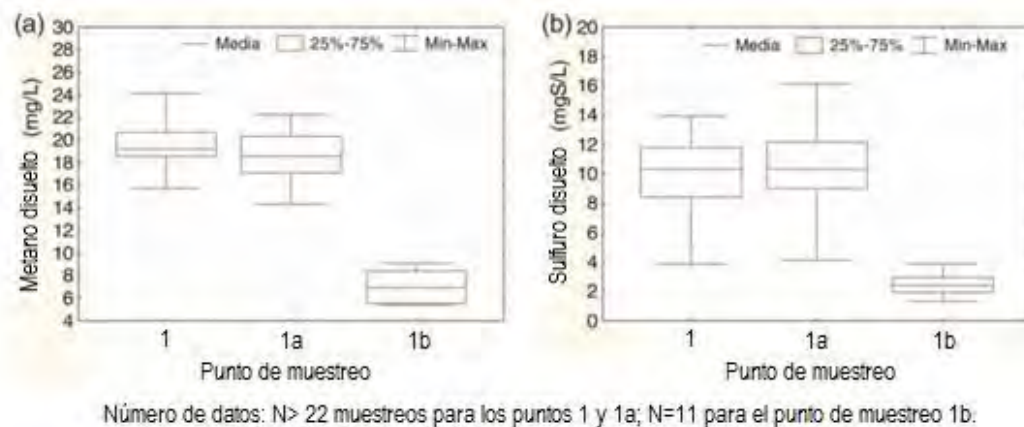


Figura 2.9. Gráfica de cajas para las concentraciones de metano (a) y H₂S (b) disueltos medidas en los puntos 1, 1a y 1b en el reactor piloto (Souza et al., 2012).

En la figura anterior se observan las mediciones realizadas por Souza et al. (2012), en donde las concentraciones de metano disuelto en el reactor piloto se encontraban entre 15 y 25 mg/L (a una temperatura de 22-28 °C) cuando el rango debió estar entre 13 y 16.5 mg/L según la presión parcial del metano reportada (62-70% en la fase gas), confirmando una sobresaturación en el efluente anaerobio. Por otro lado, en la Tabla 2.2 se muestra que la concentración de metano en el biogás colectado por el separador GSL variaba entre 60-75% (más bajo de lo que normalmente se reporta), lo cual los autores atribuyen a que es debido a la gran cantidad de nitrógeno que se desorbe del agua.

Tabla 2.2. Concentraciones y flujos del metano y sulfuro de hidrógeno en los diferentes puntos de muestreo para los reactores escala piloto y real (Souza et al., 2012).

Parámetro	Reactor	TRH (h)	Número de datos	Mediana	Media	Desv. Estándar	Flujo de CH ₄ (g CH ₄ /d)	Flujo de H ₂ S (mg H ₂ S/d)
Biogás (Punto de muestreo 3)								
<i>Producción (L/d)</i>	UASB _{piloto}	5	28	118	119	20	-	-
	UASB _{piloto}	7	18	102	104	13	-	-
	UASB _{real}	12	28	2121	2096	415	-	-
<i>Concentración de CH₄ (%)</i>	UASB _{piloto}	5	34	62.9	63.5	5.2	44.3	-
	UASB _{piloto}	7	18	69.9	69.7	1.6	42.5	-
	UASB _{real}	12	38	74.2	72.1	5.0	934.5	-
<i>Concentración de H₂S (ppm)</i>	UASB _{piloto}	5	3	1998	1592.3	1088	-	280.6
	UASB _{piloto}	7	19	1488	1518.5	289	-	180.6
	UASB _{real}	12	1	1260	1260	-	-	3180.2
Gas de desperdicio (Punto de muestreo 2)								
<i>Concentración de CH₄ (%)</i>	UASB _{piloto}	5	25	0.22	0.24	0.11	3.4	-
	UASB _{piloto}	7	19	0.18	0.20	0.06	2.6	-
	UASB _{real}	12	10	0.03	0.03	0.01	33.3	-
<i>Concentración de H₂S (ppm)</i>	UASB _{piloto}	5	9	18.0	23.7	22.0	-	69.9
	UASB _{piloto}	7	18	17.7	19.8	9.0	-	58.3
	UASB _{real}	12	6	3.2	4.1	2.1	-	642.6

Además, los autores midieron la tasa de liberación para el metano y el sulfuro de hidrógeno (flux de CH₄ y H₂S) tanto en el separador GSL como en el gas de desperdicio (Tabla 2.3). Estos valores son muy importantes debido a que no existen muchos estudios que reporten estas mediciones puntuales, y por lo tanto, sirven como referencia para posteriores trabajos, incluyendo la presente investigación.

De acuerdo con lo mencionado, se observa que la cantidad de metano que queda disuelto en los efluentes anaerobios representa una importante fracción del total de metano producido, y que, debido a su alto potencial de calentamiento global, debiera ser recuperado para su posterior tratamiento mitigando estas importantes emisiones de gases de efecto invernadero.

Tabla 2.3. Tasa de desorción del metano y sulfuro de hidrógeno en los reactores UASB (Souza et al., 2012).

Lugar de desorción	Reactor	CH ₄ liberado			H ₂ S liberado		
		g CH ₄ /g CH ₄ efl	g DQO _{CH4} /g DQO _{infi}	Flux CH ₄ g CH ₄ /m ² ·d	mg S-H ₂ S/g S-sulfuro _{0efl}	mg S-H ₂ S/g S _{infi}	Flux H ₂ S g S-H ₂ S/m ² ·d
Punto de muestreo 2	UASB _{piloto}	0.096	0.017	17.8	4.2	2.7	0.37
	UASB _{piloto}	0.087	0.017	13.9	5.2	3.1	0.31
	UASB _{real}	0.058	0.011	11.0	2.8	1.6	0.21
Punto de muestreo 3	UASB _{piloto}	1.27	0.23	5635.6	16.7	10.7	35.8
	UASB _{piloto}	1.42	0.27	5412.7	16.3	9.5	23.0
	UASB _{real}	1.63	0.31	9713.0	13.6	8.0	33.1

Para la recuperación del metano, así como para otros gases poco solubles en agua, existen diferentes sistemas que permiten la desorción del gas de un efluente anaerobio. Para comprender mejor como es que se diseñan y operan sistemas para la desorción de gases, se presenta a continuación una breve descripción de los que son comúnmente más utilizados.

2.4. Sistemas para la desorción de gases en una fase líquida

Brown (2006) realizó una investigación enfocada en establecer el mejor método para la captación de las emisiones de metano generadas por un efluente proveniente de un reactor UASB escala real que recibía agua tipo municipal. En este reactor las concentraciones del metano disuelto evaluadas fueron de entre 1.2 y 1.8 veces (22.4 a 33.8 mg/L) la concentración teórica de metano disuelto. El autor utilizó 2 sistemas de desorción: Torre empacada (9.1 x 1.1 m) y columna de burbujeo (4 subunidades de 1 x 0.5 m). Los experimentos se llevaron a cabo para cumplir dos condiciones finales: una fracción molar de 0.0125 (en la cual añadían un paso final con un oxidador térmico regenerativo), y otra entre 0.28-0.41 fracción molar, de metano en aire. De los principales resultados encontrados, señaló que todos los sistemas estudiados alcanzaron por lo menos un 97% de desorción del metano disuelto, con aireadores con eficiencias teóricas del 70%. El costo del m³ de agua "tratada" varió entre \$0.4-0.8 SEK/m³ (0.44-0.88 USD). Aunque para ambos sistemas el costo del agua tratada reflejado a 10 años de operación es equiparable, el autor señala que una torre empacada invierte más en la etapa inicial (construcción), mientras que la columna de burbujeo lo hace durante la operación (el costo energético estimado fue mucho mayor en la columna de burbujeo, de 4.6 a 20 kJ/s comparado con la torre empacada).

Bandara *et al.* (2011) encontraron grandes eficiencias en la remoción de metano disuelto en el efluente de un UASB escala laboratorio a través del uso de un módulo de membranas de fibra hueca. Este proceso es conocido como desgasificación. La membrana está compuesta por varias capas, a través de las cuales se extrae el gas disuelto (metano) utilizando una fuerza de vacío, mientras que las moléculas del líquido son retenidas.

2.4.1. Transferencia de masa líquido-gas

La fuerza impulsora para la transferencia de masa entre una fase y otra se obtiene a partir del desplazamiento provocado por un sistema fuera de su estado de equilibrio. En el caso de la desorción de metano, o bien, la oxidación del mismo en un sistema biológico, se ven involucradas al menos dos fases en el sistema: gas y líquido. La figura 2.10 presenta un esquema de cómo se lleva a cabo la transferencia de masa global, en cada una de las fases, y donde la principal resistencia se encuentra en la parte cercana a la interfase (película de **gas y película líquida, representadas con un espesor δ_G y δ_L** , respectivamente). C_G y C_L son las concentraciones del componente que se transfiere (donde debe existir una diferencia en la concentración, es decir un gradiente, para que ocurra la transferencia), en la fase gas y líquida respectivamente; mientras que C_{Li} y C_{Gi} representan las concentraciones en equilibrio a la interfase, del lado del líquido y del gas, respectivamente.

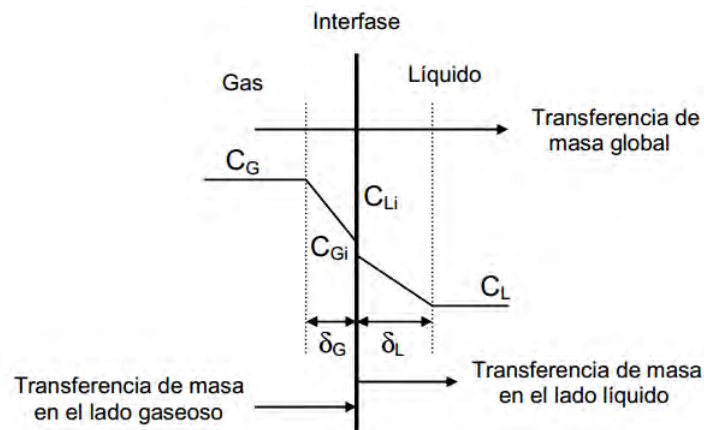


Figura 2.10. Perfiles de concentración para la transferencia de masa gas-líquido.

El transporte de masa puede ocurrir por difusión y/o convección dentro de un sistema. La difusión es provocada por un gradiente en la concentración, mientras que la convección se debe a una fuerza externa (gradientes de densidad, temperatura, entre otros). Para el caso donde el sistema presenta soluciones diluidas y de densidad constante, es posible despreciar el fenómeno convectivo y centrarnos en el flujo difusivo de la masa (Lobo-Oehmichen, 2007) como lo es en nuestro caso.

Por lo tanto, el flux (masa transferida por unidad de tiempo y unidad de área interfacial) del soluto i del lado del gas hacia la interfase ($N_{i,G}$), el cual está dado por una diferencia entre las presiones parciales, se puede expresar como:

$$N_{i,G} = k_G(p_G - p_{Gi}) \quad \text{Ec. 1}$$

Donde k_G es el coeficiente local de transferencia del lado del gas ($\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$), p_G y p_{Gi} representan las presiones parciales (en atm) del componente que se transfiere, en la fase gas y la correspondiente a la interfase del lado del gas, respectivamente. Por otro lado, en el líquido (biopelícula), la tasa de transferencia ($N_{i,L}$) está dada por una diferencia (gradiente) en la concentración como se observa en la ecuación 2, donde k_L es el coeficiente local de transferencia del lado del líquido ($\text{mol}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$), mientras que p_G y p_{Gi} representan las presiones parciales

(en atm) del componente en la fase líquida y la correspondiente a la interfase del lado del líquido, respectivamente

$$N_{i,L} = k_L(C_{Li} - C_L) \quad \text{Ec. 2}$$

Como la transferencia ocurre en estado estacionario, se dice que:

$$N_{i,L} = N_{i,G} \quad \text{y por tanto} \quad k_G(p_{Gi} - p_G) = k_L(C_{Li} - C_L) \quad \text{Ec. 3}$$

Ahora bien, dado que las condiciones en la interfase (teórica) no se pueden evaluar experimentalmente, se asume que la interfase se encuentra en equilibrio y que por tanto existe una relación de la siguiente forma:

$$p_{Gi} = He \cdot C_{Li} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde He representa el coeficiente de transferencia de masa conocido como constante de Henry. Las unidades de la constante de Henry están dadas como atm·L/mol, sin embargo, He puede tener otras unidades dependiendo de cómo se exprese la concentración del componente i . Si sustituimos esta última ecuación en la ec. 3 y simplificamos, podemos despejar la concentración del componente i que estaría presente en el líquido. Finalmente, si sustituimos esa última ecuación en la ec. 3, obtendremos una expresión para definir el flux en el líquido en términos de las concentraciones en el gas y líquido, así como también podemos observar que la resistencia total estará dada por una suma de resistencias parciales en las dos fases ($1/k_G + m/k_L$), las cuales se pueden expresar a través de un coeficiente de transferencia global (K_G o K_L , ec. 6) expresado en m/m·h .

$$N_{Li} = \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{He}{k_L}} \cdot (p_G - He \cdot C_L) \quad \text{Ec. 5}$$

$$K_G = \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{He}{k_L}} \quad \text{Ec. 6}$$

Una vez que se da la transferencia de una fase (gas) a otra (líquida → biopelícula), hay que tomar los procesos que se llevan a cabo dentro de la biopelícula. En el caso de la transferencia, el metano es transportado en el seno de la fase por difusión siguiendo la ley de Fick. En este caso el flux difusivo (ec. 7), $J_{i,x}$, se expresa en una dirección x donde δ es el espesor de la biopelícula. Así también existe una constante de proporcionalidad (entre el componente A que se difunde a través de B) conocida como coeficiente de difusión (D_{AB}) y generalmente se expresa en cm²/s. Así es como el flux difusivo se expresa en términos de la difusividad (D_{AB}), y el gradiente de la concentración (∂C) en cualquier distancia (∂z).

$$J_{i,x} = -D_{AB} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad \text{Ec. 7}$$

Para el caso de la oxidación del metano en un sistema biológico (biofiltro), la transferencia de este compuesto hacia una biopelícula puede representarse **a través de una serie de etapas y “resistencias”, tal y como se resume en los siguientes puntos, y que puede observarse gráficamente en la figura 2.11.**

1. Transferencia desde el interior de la burbuja hasta la interfase gas-líquido, en donde el gas entra en contacto con una película líquida debido a la humedad con la que viene este gas.
2. El metano llega a la interfase gas-líquido.
3. Difusión a través de la película líquida de la burbuja.
4. El componente se transfiere ya sea por difusión o convección, hasta donde se encuentra la biopelícula (agregado celular).
5. Difusión a través de la película líquida (humedad en el caso de un biofiltro, o una fase líquida en el caso de un biofiltro de lecho escurrido) del agregado celular.
6. El metano se equilibra en la interfase líquido-biopelícula.
7. Difusión del metano a través de la biopelícula.
8. El metano llega a las células donde es transformado a componentes celulares (asimilación) o CO_2 (mineralización).

A las etapas anteriores se adiciona el transporte de los gases producidos en dirección opuesta (Por ejemplo, para la oxidación del metano, el CO_2).

Como se puede ver, las etapas 1 a 7 corresponden a procesos físicos. Para el caso de los gases poco solubles en agua, la resistencia a la difusión a través de la capa líquida parece ser la etapa limitante (Kraakman et al., 2011).

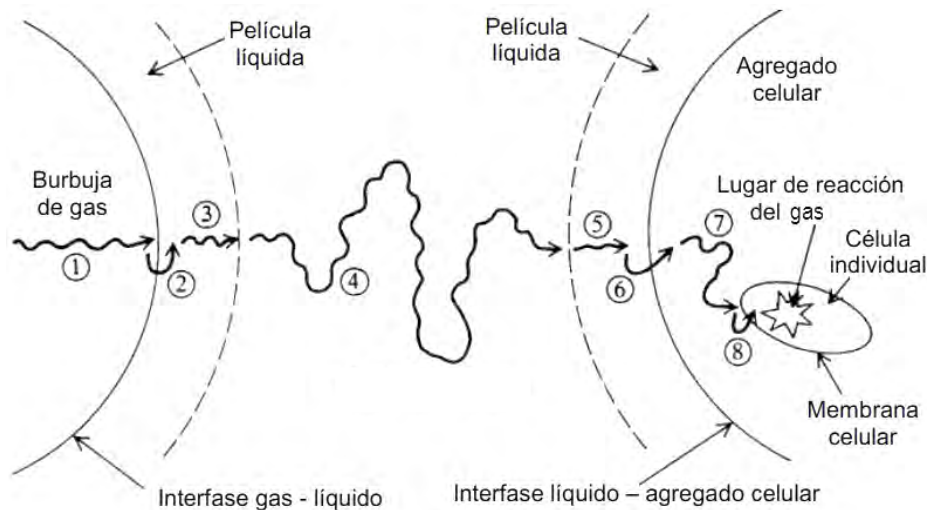


Figura 2.11. Mecanismo de transferencia de un gas a una célula en medio líquido.

2.4.2. Torre empacada

Las torres empacadas tienen muchas aplicaciones, como la absorción o la desorción de compuestos orgánicos volátiles (COVs), CO₂, sulfuro de hidrógeno, entre otros. En este tipo de sistemas, cuando se aplican a la desorción de un compuesto poco soluble o volátil (stripping), el agua “contaminada” (con el componente a eliminar), es bombeada a la parte superior de la torre hacia un distribuidor, que permite que el líquido atraviese el empaque dentro de la torre, debido a la fuerza de gravedad. En la parte inferior es bombeado aire de lavado “limpio” usualmente a contracorriente, el cual avanza a través de los espacios entre los empaques y el líquido “contaminado”. La ventaja de utilizar empaques es que éstos aumentan el área interfacial, mejorando la transferencia de masa del gas al líquido. Al final del proceso, el agua libre del “contaminante” es colectada de la parte inferior, mientras que el aire “contaminado” es recuperado por la parte superior (Figura 2.12).

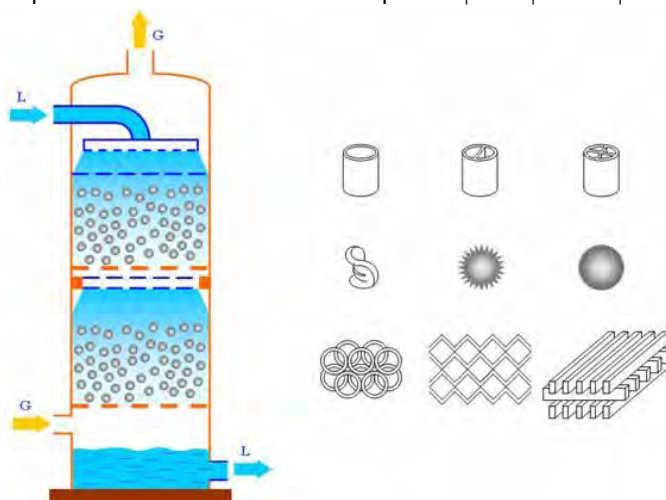


Figura 2.12. Ejemplo de una torre empacada, y diferentes tipos de empaques comerciales.

Existen diferentes tipos de torres empacadas dependiendo de la forma en que se introduce el flujo de aire. En un arreglo de flujo transversal se introduce la corriente de aire a través de la torre en un ángulo a 90° con respecto a la dirección del flujo de agua. Los sistemas de torre de cascada introducen el flujo de gas en varios puntos de la altura de la torre, usualmente a contracorriente del flujo del agua. También el agua puede introducirse directamente desde la parte superior, en contracorriente con la entrada del gas que se realiza desde la parte inferior. Una última configuración es cuando el flujo del gas y el agua se introducen por la parte superior de la torre en paralelo, y ambas corrientes se recuperan en la parte inferior, sin embargo, son pocos los casos en los que se utiliza esta configuración.

2.4.3. Columna de burbujeo

Este sistema consiste en el burbujeo de aire a través de una columna que contiene el líquido “contaminado”. Algunos de los ejemplos en los que se usa, es para la desorción de O₃, CO₂, COVs, entre otros. Aunque existen muchas variantes para la configuración de la columna como se muestra en la figura 2.13, el factor más importante para mejorar la transferencia de masa es el tipo de difusor utilizado para la aireación. Es común, por ejemplo, el uso de difusores que consisten en tubos o platos perforados en la parte inferior de la columna. En

este tipo de sistema, un parámetro de diseño importante a tomar en cuenta es el tamaño de burbuja y su distribución a lo largo de la columna, producido por el difusor.

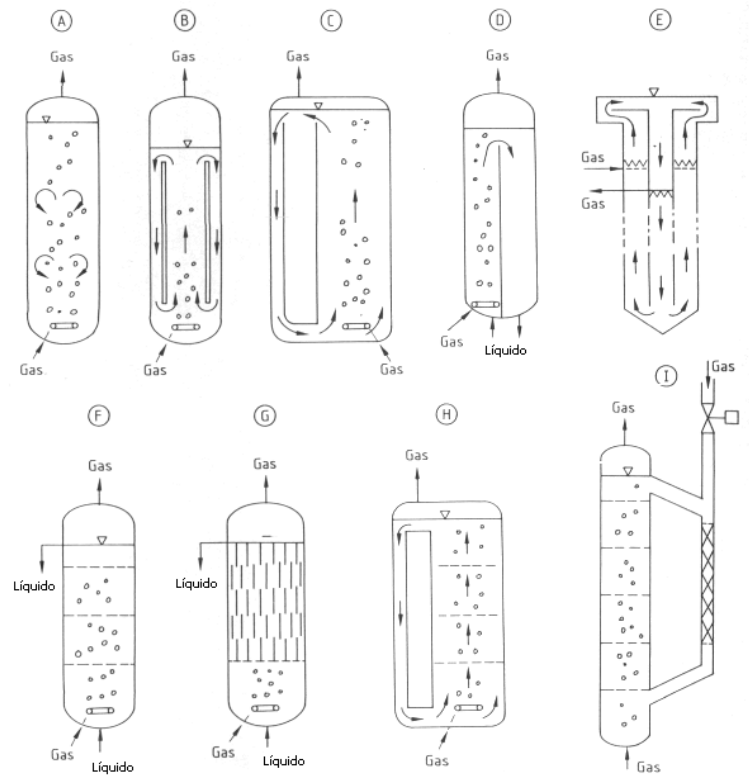


Figura 2.13. Configuraciones de una columna de burbujeo. a), e), f), g) e i) muestran diferentes configuraciones de columnas de burbujeo; b), c), d), e) y h) muestran configuraciones *airlift* (<http://biorreactores.tripod.com/C6RCBSD.htm>).

2.4.4. Aireación superficial y mecánica (turbinas)

Este sistema se emplea principalmente para la absorción de oxígeno (procesos aerobios), y la desorción de gases y compuestos volátiles, cuya eficiencia no supera el 90%. Consiste en un aireador que puede ser de tipo cepillo, el cual es un tambor rotatorio que se encuentra sumergido hasta su parte media, y ubicado en el centro de un tanque. Mientras el tambor rota, los cepillos ponen en contacto el líquido con el aire de la atmósfera (Figura 2.14).

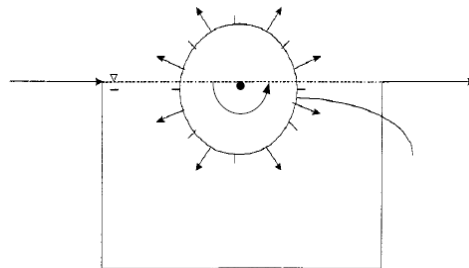


Figura 2.14. Sistema de aireación superficial de tipo cepillo.

El otro tipo es de turbina, y consiste en una propela sumergida en el centro del tanque, la cual por medio de sus alabes proyecta el líquido hacia la superficie, poniéndolo en contacto con el aire (Figura 2.15).

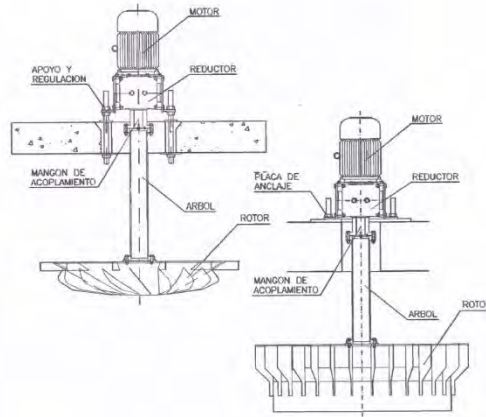


Figura 2.15. Aireador de tipo turbina (<http://hidrometalica.com/aireador-agitador>).

2.5. Tecnologías para el tratamiento del biogás (metano)

Para el tratamiento de gases existe una amplia variedad de tecnologías disponibles. La elección de una de ellas dependerá de la naturaleza del contaminante gaseoso, así como del flujo al cual es emitido este gas (Delhoménie y Heitz, 2005). En la figura 2.16 se aprecian las tecnologías disponibles y sus rangos de aplicación (Shareefdeen y Singh, 2005).

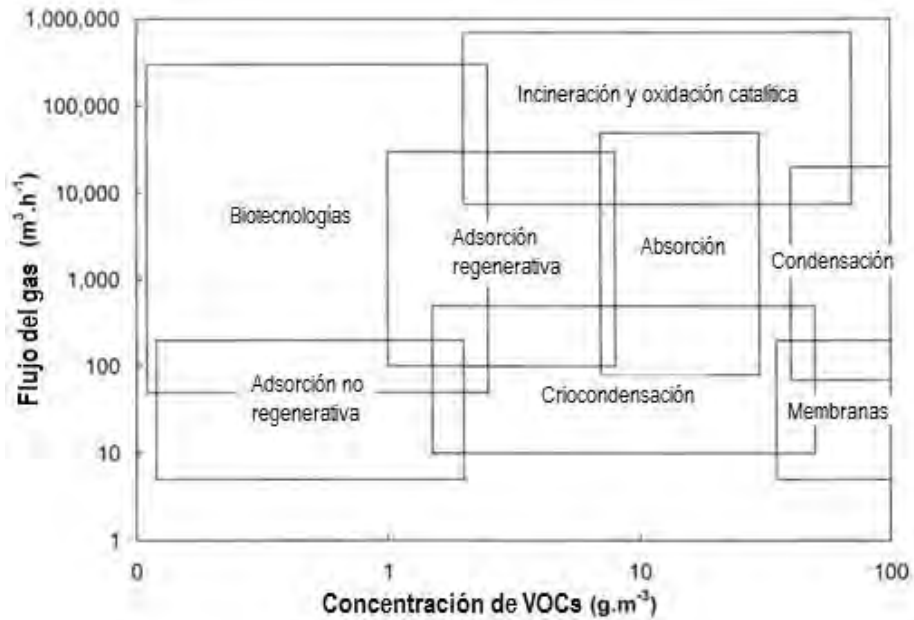


Figura 2.16. Rangos de aplicación de las tecnologías disponibles para el tratamiento de gases (Delhoménie y Heitz, 2005; Shareefdeen y Singh, 2005).

Ahora bien, para el particular caso de la purificación del biogás, es más común el uso de tecnologías fisicoquímicas, mientras que para el control de olores en el manejo de residuos sólidos o líquidos (H_2S) su campo de aplicación está mayormente del lado de los procesos biológicos (Noyola et al., 2006). Como ya se mencionó anteriormente, existen diversas limitaciones que impiden que pequeñas plantas de tratamiento anaerobio de aguas residuales municipales puedan recuperar todas sus emisiones (metano disuelto), por lo que la propuesta es desarrollar biotecnología para la eliminación de este compuesto y por tanto, el control de las emisiones. Las ventajas de los procesos biológicos por encima de los tratamientos fisicoquímicos son entre otros: los bajos costos de instalación, operación y mantenimiento, que trabajan a presiones y temperaturas ambientales, y que por lo general no generan residuos nocivos después del tratamiento (Easter et al., 2005).

Los procesos biológicos o biotecnologías, para el tratamiento de gases pueden dividirse en: biofiltros, biofiltros de lecho escurrido y biolavadores (Figura 2.17). En la tabla 2.4 se presentan las principales características técnicas.

Para el caso específico de tratamiento de metano, las biotecnologías mayormente reportadas son el uso de biofiltros y biofiltros de lecho escurrido debido a la baja solubilidad de este gas en agua (Mancebo et al., 2010; Ménard et al., 2012; Nikiema y Heitz, 2010; Veillette et al., 2012), mientras que para el sulfuro de hidrógeno, la biotecnología más apropiada son los biofiltros de lecho escurrido y biolavadores por su alta solubilidad en agua y debido a que altas concentraciones del contaminante pueden causar inhibición en un lecho empacado (Dumont et al., 2008; Gaudin et al., 2008; González-Sánchez, 2008; Kraakman, 2005). Así mismo, la cantidad de agua presente en los sistemas es mínima para el caso de los biofiltros, mediana en los lechos escurridos y alta en un biolavador (Kennes y Thalasso, 1998).

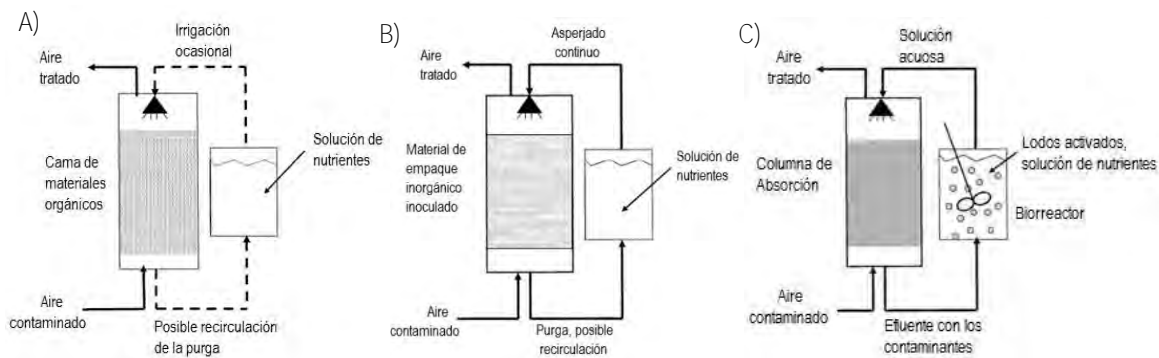


Figura 2.17. A) Biofiltro. B) Biofiltro de lecho escurrido. C) Biolavador.

Tabla 2.4. Características técnicas de los principales sistemas para el tratamiento biológico de corrientes gaseosas.

Tecnología	Microorganismos	Fase líquida	Remoción del contaminante
Biofiltro	Biomasa inmovilizada en el material de empaque	<ul style="list-style-type: none"> · Irrigación ocasional con solución de nutrientes 	<ul style="list-style-type: none"> · En los empaques · En la biopelícula
Biofiltro de lecho escurrido	Biomasa inmovilizada en el material de empaque	<ul style="list-style-type: none"> · Móvil · Irrigación frecuente · Posible recirculación 	<ul style="list-style-type: none"> · En los empaques · En la biopelícula
Biolavador	Biomasa suspendida en el biorreactor, con la solución de nutrientes	<ul style="list-style-type: none"> · Móvil · Irrigación frecuente · Recirculación 	<ul style="list-style-type: none"> · Separación del contaminante/aire en la columna de absorción · Oxidación del contaminante en el biorreactor aireado

La mayoría de artículos relacionados con la oxidación biológica del metano están orientados a procesos que ocurren en la naturaleza, como las reacciones llevadas a cabo por microorganismos del suelo (por ejemplo en los arrozales) o en sedimentos marinos (Fazli et al., 2013; Kotelnikova, 2002; Paszczynski et al., 2011; Trotsenko y Khmelenina, 2005). Para el caso de la biodegradación del sulfuro de hidrógeno, la bibliografía es extensa en cuanto a métodos de eliminación de H₂S para endulzar el biogás, o bien, para el control de malos olores, y se refleja en la amplia gama de sistemas comerciales con este propósito (Chaiyaprat et al., 2011; Gonzalez-Sanchez, 2008; Noyola et al., 2006; Ramírez-Sáenz et al., 2009; Tanaka, 2002). A continuación, en la tabla 2.5 se presenta una recopilación de algunos autores en el tema de biofiltración de metano proveniente de diversas fuentes. En la tabla se presentan los materiales de empaque y volumen empacado de cada sistema; así como el tiempo de residencia de lecho vacío, flujo, concentración inicial y la concentración del gas, salvo que se mencione otra cosa (**).

Tabla 2.5. Ejemplos de sistemas de tratamiento para corrientes gaseosas con metano.

Sistema	Empaque	TRLV	Flujo	Volumen	Conc. inicial	CE	Autores	Propósito
Biofiltro de lecho escurrido	Tubos de vidrio de 8 mm de diámetro y 10 mm de largo	15-20 minutos	0.11-0.41 L/min	3.18 L	(0.25-1%) 1.6-6.5 g/m ³	17.2-66.1 mg/h	(Sly et al., 1993)	Evaluar el efecto de la concentración de entrada de metano, la tasa de recirculación del líquido y la concentración de nitratos (0-140 mg/L) como fuente de nitrógeno.
Biofiltro	Corteza de pino compostada	20-400 min	variable	20.26 L	0.1-2.5% v/v	ER > 70% para TRLVs por arriba de 30 min	(Plessis et al., 2003)	Determinar si la corteza de pino compostada es útil como material de empaque. Desarrollar un modelo empírico para la degradación de metano, a diferentes concentraciones iniciales y flujos de gas (TRLV).
Biofiltro	Composta de 6 mm	4 min, 20 s	4.2 L/min	18 L	7000-7500 ppm, 4.6-4.9 g/m ³ , 65-70 g/m ³ h	0.14-5, 0.25-14, 0.5-24, 0.75-29, 1-27 (g/m ³ h)	(Nikiema et al., 2005)	Observar el efecto de la concentración de nitrógeno (0.14, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 g/L) en la degradación de metano.
	Material de empaque inorgánico					0.14-12, 0.25-7, 0.5-9, 0.75-13, 1-8 (g/m ³ h)		
Biofiltro	Suelo, arena, grava y arcilla porosa (en estratos)	Variable	12.33-30 L/min	15 m ³	0-247 g/m ³ h, mediana de 9.5 g/m ³ h y media de 19 g/m ³ h	3 g/h/m ² > 80 g/m ³ h	(Gebert y Groengroeft, 2006)	Analizar el comportamiento de las emisiones (flujos y concentración) de un relleno sanitario para obtener información para establecer condiciones de operación en un biofiltro.
Biofiltro	Material de empaque inorgánico	Variable	1-5.5 L/min	17.5 L	1300-12000 ppmv	26-60 g/m ³ h	(Nikiema y Heitz, 2009)	Determinar la influencia del flujo de gas en la biofiltración de metano con empaques inorgánicos

*TRLV: Tiempo de residencia de lecho vacío. *CE: Capacidad de eliminación. *ER: Eficiencia de remoción.

Continuación de la tabla 2.5. Ejemplos de sistemas de tratamiento para corrientes gaseosas con metano.

Sistema	Empaque	TRLV	Flujo	Volumen	Conc. inicial	CE	Autores	Propósito
Biofiltro de lecho escurrido	Esponja de poliuretano	4.8 min	0.21 L/min	1 L	140 g/m ³ h	24-57 g/m ³ h	(Rocha-Rios et al., 2009)	Evaluar la degradación de metano en un biofiltro con dos fases líquidas (uso de aceite de silicón)
Biofiltro	Arcilla porosa "expandida" (sometida a un tratamiento térmico)	4 min, 20 s	4.2 L/min	18 L	0.5-6.3 g/m ³ 8-90 g/m ³ h	17 g/m ³ h	(Nikiema y Heitz, 2010)	Continuar con un trabajo previo (Nikiema et al., 2005) acerca del uso de empaques inorgánicos, determinando el más eficiente (roca de 2 mm)
	Rocas de 5 mm de Ø					38 g/m ³ h		
	Rocas de 2 mm de Ø					50 g/m ³ h		
**Sistema DHS de 2 etapas (Biofiltro de lecho escurrido)	Esponja de poliuretano	0.5-2 h (TRH)	variable	4 L	50-80 mg _{COD} /L	99% de eficiencia de remoción	(Matsuura et al., 2010)	Evitar las emisiones de metano disuelto provenientes de los efluentes de reactores anaerobios mediante dos pasos: oxidación biológica de metano y recuperación de metano (<30% v/v) para su aprovechamiento y/o quemado.
**DHS (Biofiltro de lecho escurrido)	Esponja de poliuretano	1-2 h (TRH)	variable	4 L	56-66.5 mg _{COD} /L	9-48 mg _{COD} /L	(Hatamoto et al., 2011)	Evaluar la competencia por el oxígeno en un reactor DHS para oxidar metano disuelto y otros componentes en el agua residual
Biofiltro	Grava	4 min, 20 s	4.2 L/min	18 L	0.16-2.8 g/m ³ 5-28 g/m ³ h	2.3-12.5 g/m ³ h	(Girard et al., 2011)	Determinar la influencia de la concentración de metano y nitrógeno (nutriente) en la operación de un biofiltro con empaque inorgánico
Biofiltro	Composta a partir de residuos municipales	100 min	0.02 L/min	2 L	1044 g/m ² d	1035 g/m ² d	(Pawłowska et al., 2011)	Determinar la influencia de algunos parámetros fisicoquímicos sobre la capacidad de remoción de metano en diferentes materiales de empaque
Biofiltro	Rocas de 7 mm de diámetro	4 min, 20 s	4.2 L/min	18 L	4.8 g/m ³ 65-75 g/m ³ h	23-30 g/m ³ h	(Avalos Ramirez et al., 2012)	Estudiar la adición de surfactantes no iónicos para mejorar la biofiltración de metano

*TRLV: Tiempo de residencia de lecho vacío. *CE: Capacidad de eliminación. *ER: Eficiencia de remoción.

**Sistemas para el tratamiento de efluentes líquidos que contienen metano. El tiempo de retención, flujo, y las tasas de eliminación son en base al efluente líquido.

Continuación de la tabla 2.5. Ejemplos de sistemas de tratamiento para corrientes gaseosas con metano.

Sistema	Empaque	TRLV	Flujo	Volumen	Conc. inicial	CE	Autores	Propósito
Biofiltro	Perlita y suelo de un relleno sanitario	> 2 h	variable	70 L	Variable	16 g/m ³ h	(Pratt et al., 2012)	Demostrar que un sistema de biofiltración puede ser aplicado para las emisiones del efluente gaseoso proveniente de las granjas lecheras
Reactor capilar de 2 fases	Vector: Aceite de silicona	Proceso por lote (1 día)	0.05-0.15 L/min	0.007 L	32 g/m ³	1.6-3 g/m ³ h	(Rocha-Rios et al., 2013)	Determinar la factibilidad de usar biorreactores capilares de 2 fases con flujo de Taylor para el tratamiento de aire contaminado
Biofiltro	Piedra pómez y carbón activado granular	20 min	0.25 L/min	5 L	15000-58000 ppm	29-110 g/m ³ h	(Kim et al., 2013)	Comprobar si la presencia de otros compuestos orgánicos volátiles afecta el desempeño de un biofiltro para degradar metano
Reactor de biopelícula horizontal	Vector: Aceite de silicona/ Brij 35	45-52 min	16.7 L/min	18 L	13.2 g/m ³ h	2.3-8.3 g/m ³ h	(Kennelly et al., 2014)	Optimizar la fase líquida de un reactor de biopelícula utilizando un vector de transferencia (Aceite de silicona)
Biofiltro	Tobermorita	20 min	0.25 L/min	5 L	50000 ppmv	19-41 g/m ³ h	(Kim et al., 2014a)	Estudiar la tobermorita como un material que favorece el crecimiento selectivo de microorganismos metanótrofos
Biofiltro de lecho escurrido	Esponja de poliuretano	4 min	1 L/min	4 L	20000 ppmv	45 g/m ³ h	(Lebrero et al., 2015)	Utilizar un sistema de dos fases con aceite de silicón para mejorar la transferencia del metano de la fase gas a la biopelícula
**Sistema DHS de 2 etapas (Biofiltro de lecho escurrido)	Esponja de poliuretano	2 h (TRH)	420 L/día	80 L	72-76 mg _{COD} /L	57-88% de eficiencia de remoción	(Matsuura et al., 2015)	Recuperación y oxidación de metano disuelto presente en efluentes anaerobios en una operación a largo plazo y escala real
Biofiltro	Composta	18 min	0.06 L/min	1.18 L	62 g/m ³ h	30-62 g/m ³ h	(Sánchez-Rodríguez, 2015)	Evaluar el efecto del H ₂ S en la oxidación biológica del metano

*TRLV: Tiempo de residencia de lecho vacío. *CE: Capacidad de eliminación. *ER: Eficiencia de remoción.

**Sistemas para el tratamiento de efluentes líquidos que contienen metano. El tiempo de retención, flujo, y las tasas de eliminación son en base al efluente líquido.

Continuación de la tabla 2.5. Ejemplos de sistemas de tratamiento para corrientes gaseosas con metano.

Sistema	Empaque	TRLV	Flujo	Volumen	Conc. inicial	CE	Autores	Propósito
Biofiltro	Composta y Biobob	20-43 min	variable	7.85 L	1700-36000 ppmv	75 g/m ³ h	(Brandt et al., 2016)	Evaluar el efecto de la combinación de materiales de empaque orgánicos e inorgánicos para la eliminación de metano en biofiltros
	Composta y esponja de poliuretano							
	Composta y vermiculita							
Biofiltro de lecho escurrido	Anillos de polietileno	30-67 min	0.2-1 L/min	20 L	23.2 g/m ³ h	6.2 g/m ³ h	(Cáceres et al., 2016)	Caracterizar la oxidación de metano en dos biofiltros de lecho escurrido inoculados con cepas puras (respectivamente) de microorganismos metanótrofos
Biofiltro	Composta	40 min	0.1 L/min	4 L	20000 ppmv	36.6 g/m ³ h	(Lebrero et al., 2016)	Determinar la capacidad de eliminación de metano utilizando un consorcio bacteriano y fungi
Biofiltro	Composta, corteza de pino y perlita	6.5 min	variable	13.4	20.6 g/m ³ h	3.6 g/m ³ h	(Gomez-Cuervo et al., 2016)	Identificar las limitaciones durante el proceso de biofiltración (adición de agua, TRLV, conc. inicial de metano, fuente de nitrógeno) y su estabilidad a largo plazo
Biofiltro	Composta	23 min	15 L/min	340 L	60 g/m ³ h	42 g/m ³ h	(Huete et al., 2017)	Utilizar un sistema de desorción acoplado a un biofiltro para oxidar las emisiones de metano provenientes de los efluentes de un reactor UASB municipal

*TRLV: Tiempo de residencia de lecho vacío. *CE: Capacidad de eliminación. *ER: Eficiencia de remoción.

Ahora bien, hay pocos estudios que reportan la oxidación biológica de metano en efluentes anaerobios. Matsuura et al. (2010) utilizaron un reactor DHS (down-flow hanging sponge, por sus siglas en inglés) de dos etapas. En la primera recuperaban el metano disuelto, mientras que en la segunda etapa se llevaba a cabo la oxidación, por acción biológica, del metano a dióxido de carbono. Este reactor (DHS) también fue investigado por Hatamoto et al. (2010), como un proceso de una única etapa, donde hacían pasar el efluente saturado de metano a través de los soportes con biomasa para la oxidación del metano disuelto. En 2011, Hatamoto et al. Investigaron (en el mismo reactor) la competencia por el oxígeno para la oxidación de los compuestos presentes en los efluentes anaerobios y encontraron que la biomasa tiende a oxidar en primer lugar la materia orgánica y compuestos con azufre, para posteriormente llevar a cabo la oxidación del metano y en último lugar la de los compuestos nitrogenados. A pesar de que estas investigaciones recientes a nivel laboratorio demostraron buenos porcentajes de remoción del metano disuelto (alcanzando hasta el 95% de remoción total), su factibilidad de puesta en marcha en una planta real se pone en duda, debido al tamaño que tendrían que alcanzar estos reactores para tratar el volumen de agua real generado en las plantas, considerando que el tiempo de retención hidráulico (TRH) de estos sistemas es aproximadamente de una cuarta parte del TRH para un reactor anaerobio (por lo tanto 0.25 del volumen del reactor anaerobio).

Recientemente Barcón et al. (2015) propusieron un sistema de biofiltración como un método para mitigar las emisiones generadas del tratamiento de aguas residuales de la industria lechera. El tratamiento consiste en un proceso anaerobio, seguido de un proceso anóxico/aerobio donde parte del metano disuelto que viene del efluente se desorbe y la corriente generada (0.01-2.4% de CH₄ en aire) se lleva a través de un biofiltro empacado con composta, restos de madera y perlita. Debido a que la concentración de metano en la corriente gaseosa es variable, los autores obtienen de igual manera eficiencias que van desde 30 hasta un 80%.

Por otro lado, Huete et al. (2017) investigaron un proceso en dos etapas a escala piloto para la eliminación del metano disuelto que se encuentra en un efluente proveniente del tratamiento anaerobio (UASB) de aguas residuales municipales. Los resultados indicaron que se logró eliminar hasta un 70% del metano disuelto en el efluente, por medio de la desorción en una columna empacada y su posterior oxidación biológica en un biofiltro de composta. La capacidad de eliminación promedio durante la operación del sistema fue de 42 g/m³h.

2.6. Factores que afectan la operación en los biofiltros

Existen diversos estudios que permiten establecer los principales factores de los cuales depende la eficiencia en la remoción de contaminantes de una corriente gaseosa. Delhoménie y Heitz (2005) ofrecen un listado bastante completo de estos factores y son los que se mencionan a continuación:

1. *Material de empaque.* Es el soporte sobre el cual los microorganismos se desarrollarán para poder llevar a cabo la oxidación de los compuestos de interés, por lo que debe poseer características tales como un área superficial grande, alta porosidad, buena capacidad de adsorción de agua. También es deseable que posea nutrientes o bien alguna microbiota inicial para arrancar más rápidamente el proceso de biofiltración. Los autores mencionan que, por ejemplo, para el caso de la composta que presenta la mayoría de estas características, ésta es mucho menos estable que otros materiales (suelo o turba) debido a su tendencia a compactarse y, por lo tanto, aumentar las caídas de presión dentro del sistema.

2. *Flujo del gas.* El flujo determina el TRLV por lo que es muy importante su control para alcanzar una eficiente difusión del contaminante de la fase gaseosa hacia los microorganismos, y por otro lado permitir que las reacciones se lleven a cabo.
3. *Caída de presión.* Este factor es tomado en cuenta principalmente por lo que representa en costos operacionales, y depende entre otras cosas de la configuración del biofiltro (relación altura-diámetro), material de empaque (porosidad y tamaño) y biomasa (acumulación).
4. *Humedad.* Su importancia radica en que para que las reacciones biológicas puedan ocurrir debe existir un contenido de humedad adecuado para la actividad (porcentaje de humedad relativa en equilibrio con el soporte húmedo) de los microorganismos. Por otro lado, si llegase a ocurrir la desecación del lecho de empaque esto también contribuye a la formación de canales en el mismo, lo cual es indeseable.
5. *Temperatura, nutrientes y pH.* Todos estos factores son tomados en cuenta principalmente por los requerimientos de las comunidades microbianas en los sistemas de biofiltración. Dependiendo de los contaminantes a tratar serán los requerimientos óptimos para ese tipo de microorganismos.

De esto último, se presenta un ejemplo para el caso particular de la oxidación biológica de metano:

1. *Concentración de metano y oxígeno.* Debido a que el metano representa la fuente principal de carbono y energía, es muy importante que exista la presencia de cantidades suficientes de oxígeno para llevar a cabo el proceso de oxidación. Se ha reportado que dependiendo del tipo de microorganismo metanótrofo pueden existir diferentes concentraciones óptimas de metano. Por ejemplo, para el caso de las metanótrofas tipo I, se tiene que bajas concentraciones de metano (< 0.01% v/v) con respecto a altas concentraciones de oxígeno (21%) suelen ser las óptimas. Por otro lado, los microorganismos metanótrofos tipo II crecen en condiciones óptimas a mayores concentraciones de metano (> 1%) (Henckel et al., 2000; Qiang et al., 2011).
2. *Temperatura.* En cuanto a la temperatura óptima para el desarrollo de microorganismos metanótrofos, existen una gran variedad de artículos publicados cuyo rango va desde los 5°C hasta los 62°C (Kevbrina et al., 2001; Trotsenko y Khmelenina, 2002; Jugnia et al., 2012). Sin embargo, en general, la gran mayoría de biofiltros con microorganismos metanótrofos se encuentran reportados en un rango de entre 10-40°C (Qiang et al., 2011), con temperaturas óptimas entre los 25 y 30°C (Christophersen et al., 2000; Mor et al., 2006).
3. *Nutrientes.* Para el caso del metano, se han reportado principalmente estudios orientados al efecto de la fuente de nitrógeno, así como de los niveles de cobre presentes en el medio (Bodelier y Laanbroek, 2004; Cantera et al., 2016; Chidambarama-dmavathy et al., 2015; Gomez-Cuervo et al., 2016; Semrau et al., 2010). Para el caso del nitrógeno, se puede utilizar alguno de los iones amonio, nitrato o nitrito; sin embargo, hay discrepancia en la literatura acerca del óptimo para la oxidación de metano. Nikiema et al. (2005) reportaron una concentración óptima de 0.75 gN-NO₃/L para el caso de un biofiltro de empaque inorgánico, resultando en un incremento de más del doble en la capacidad de eliminación con respecto a 0.25 gN-NO₃/L. Por otro lado, Gomez-Cuervo et al. (2016) encontraron que una concentración de 0.13 gN/L utilizando el ion amonio aumentaba tanto la capacidad de eliminación como la eficiencia del sistema (biofiltro composta-perlita), que utilizando el ion nitrato; con la desventaja de que después de un tiempo de operación el biofiltro mostraba una acidificación del medio que no ocurría al usar nitrato. Ahora bien, en el caso del cobre, se sabe que este elemento es forma parte de la regulación de la expresión de los genes para las metano-oxigenasas (MMO),

así como también es necesario como cofactor de la forma particulada (p-MMO), lo cual se explica con detalle en el apartado 2.11. La concentración óptima sin embargo, para tener la mayor eliminación de metano se encuentra entre 0.1 y 0.5 μM (Semrau et al., 2010).

4. *pH*. Debido a que los microorganismos metanótrofos no generan subproductos que hagan variar el pH dentro del biofiltro, se considera que el pH óptimo debe ser el que necesitan los microorganismos para su crecimiento, el cual es muy cercano a la neutralidad (Qiang et al., 2011). Según Hanson et al. (1996), los metanótrofos pueden crecer en un pH de entre 5.5 y 8.5 con variaciones en el rendimiento del consumo de metano. Sin embargo, se ha reportado que las condiciones óptimas son a pH cercanos a la neutralidad y ligeramente ácidos 6.5-7 (Bender y Conrad, 1995; Nikiema et al., 2007; Qiang et al., 2011).

2.7. Empaques para biofiltración

En los sistemas de biofiltración, es común encontrar reportado una gran cantidad de materiales diferentes. Básicamente se les puede clasificar en materiales orgánicos e inorgánicos. Dentro de los orgánicos los más comunes son las compostas, muestras de suelos, desperdicios de jardinería o residuos vegetales, etc. Mientras que los materiales inorgánicos más comúnmente usados son los materiales plásticos de diferentes configuraciones, y distintos tipos de roca (pomex, tezontle, etc). En la tabla 2.6 se presentan algunos ejemplos de estos materiales y sus usos.

Tabla 2.6. Ejemplos de materiales de empaque en estudios de biofiltración (Andres et al., 2009).

Material	Contaminante	pH	Área superficial (m ² /g)	Composición química C/H/N (%)	Capacidad de Eliminación (g/m ³ ·h)	Referencia
Estiércol	H ₂ S	4.3	-	53.2/5.4/0.5	1	Barona et al., 2004
Lodo	H ₂ S	7.2		28.4/4.8/4.3	5	Barona et al., 2004
Suelo y algas	H ₂ S	6.9		21.1/2.7/3.1	10	Barona et al., 2004
Fibra de coco	Tolueno	-	0.75	47.3/5.7/0.5	89.9	Maestre et al., 2007
Composta	Tolueno	-	5.12	28.7/3.3/2.9	95	Maestre et al., 2007
Soporte inorgánico	CH ₄	-	-	-	29.2	Nikiema et al., 2005
Composta madura	CH ₄	-	-	-	12.5	Nikiema et al., 2005
Arcilla	CH ₄	-	-	-	17	Nikiema y Heitz, 2010
Piedra (5 mm)	CH ₄	-	-	-	38	Nikiema y Heitz, 2010
Piedra (2 mm)	CH ₄	-	-	-	50	Nikiema y Heitz, 2010

2.8. Parámetros de seguimiento en los biofiltros

En la operación de los biofiltros, uno de los parámetros más importantes es el tiempo de residencia de lecho vacío (TRLV), ecuación 8, debido a que permite establecer un volumen (V , en m^3) necesario para la degradación de un compuesto en una corriente gaseosa (F , en m^3/h) a través de un biofiltro.

$$TRLV = \frac{V}{F} \quad (\text{h ó bien, expresado en min}) \quad \text{Ec. 8}$$

Para poder evaluar el desempeño de los biofiltros, existen algunos parámetros que permiten determinar la eficiencia en la cual un compuesto (contaminante) es degradado a través del biofiltro. La capacidad de eliminación (CE) es la cantidad de contaminante que se remueve (o degrada) en el sistema, por unidad de volumen empacado de reactor (V , en m^3) y de tiempo (h o min), como lo muestra la ecuación 9.

$$CE = \frac{F * (C_i - C_f)}{V} \quad \left(\frac{g}{m^3 h}\right) \quad \text{Ec. 9}$$

Por otro lado, la eficiencia de remoción (ER) expresa el porcentaje removido del contaminante con respecto a las concentraciones inicial (C_i , en g) y final (C_f , en g) (ecuación 10).

$$ER = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i}\right) * 100 \quad (\%) \quad \text{Ec. 10}$$

Por último, otro término importante es la carga másica de entrada ($Cgin$), la cual se define como el producto de la concentración inicial del contaminante (C_i , en g) con el caudal de entrada del mismo (F , en m^3/h), de acuerdo con la ecuación 11.

$$Cgin = C_i * F \quad \left(\frac{g}{m^3 h}\right) \quad \text{Ec. 11}$$

2.9. Microorganismos involucrados en el tratamiento del metano

La oxidación biológica del metano involucra diferentes vías metabólicas, cuyas reacciones se pueden agrupar en dos conjuntos principalmente, dependiendo del ambiente en el cual se lleven a cabo: aerobio o anaerobio. La oxidación anaerobia es un proceso recientemente estudiado, y en el cual los microorganismos utilizan los sulfatos o nitratos como aceptores de electrones (Ettwig et al., 2008). Este tipo de oxidación es llevado a cabo principalmente por arqueas (Wankel et al., 2012). Por otro lado, la oxidación aerobia, ya ha sido ampliamente investigada y es la que se presenta de forma más común en la naturaleza. Este último tipo de oxidación es desarrollado por microorganismos metanótrofos, los cuales se mencionan a continuación.

Los organismos metanótrofos aerobios son un importante grupo de bacterias gram-negativas capaces de utilizar el metano como única fuente de carbono y energía. Forman parte de una subdivisión de los microorganismos metilótrofos que utilizan compuestos pequeños de carbono (un solo átomo de carbono) como el metanol, aminas metiladas, entre

otros (Jiang et al., 2010a). Su interacción con otras poblaciones de microorganismos, genera una competencia en el ambiente donde se encuentran (Ait-Benichou et al., 2009).

De acuerdo a la morfología celular, ultraestructura, filogenética y rutas metabólicas, los metanótrofos pueden subdividirse en tres grandes grupos quimiotaxonómicos (Nikiema et al., 2007):

- a) Tipo I. En este grupo se incluyen los géneros *Methylobacter*, *Methylomicrobium*, *Methylomonas*, *Methylocaldum*, *Methylosphaera*, *Methylothermus*, *Methylosarcina* y *Methylococcus*, los cuales pertenecen a **la subdivisión α de Proteobacteria**.
- b) Tipo II. Aquí se ubican los géneros *Methylocystis*, *Methylosinus*, *Methylocella* y *Methylocapsa*, de la **subdivisión γ de Proteobacteria** (Bodrossy et al., 2006; Hanson y Hanson, 1996; Murrel et al., 2008).
- c) Tipo X. El género *Methylococcus*, combina las propiedades de los tipos I y II es decir, ácidos grasos con 16 átomos de carbono y la asimilación de formaldehído a través del ciclo de ribulosa monofosfato y la ruta de la serina. Sin embargo, algunos autores consideran que este grupo de metanótrofos debe reclasificarse como un sub-grupo dentro las metanótrofas tipo I (Semrau et al., 2010).

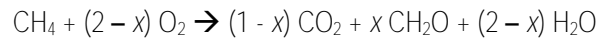
A continuación, se presenta un resumen (tabla 2.7) de las principales características de algunos géneros de bacterias metanótrofas.

Tabla 2.7. Características generales de los principales géneros de bacterias metanótrofas (Semrau et al., 2010).

Características				
Phylum	Gammaproteobactena	Alphaproteobacteria	Alphaproteobacteria	Verrucomicrobia
Familia	Methylococcaceae	Methylocystaceae	Beijerinckaceae	Methylacidiphilaceae
Género	<i>Methylobacter</i> , <i>Methylococcus</i> , <i>Methylocaldum</i> , <i>Methylohalobius</i> , <i>Methylomicrobium</i> , <i>Methylomonas</i> , <i>Methylosoma</i> , <i>Methylosarcina</i> , <i>Methylosphaera</i> , <i>Methylothermus</i> , <i>Crenothrix</i> , <i>Clonothrix</i>	<i>Methylosinus</i> , <i>Methylocystis</i>	<i>Methylocapsa</i> , <i>Methylocella</i>	<i>Methylacidiphilum</i>
Ruta RUMP	+	-	-	-
Ruta de la serina	-	+	+	+
Rubisco	Algunas pocas especies	-	-	+
sMMO	En algunas especies	En algunas especies	En algunas especies	-
pMMO	+	+	En algunas especies	+
Fijación de nitrógeno	En algunas especies	En algunas especies	+	En algunas especies

La mayoría de organismos metanótrofos crece a temperaturas que van de los 20-45°C y pH neutros (Bender y Conrad, 1995; Christophersen et al., 2000; Ménard et al., 2012; Mor et al., 2006; Scheutz y Kjeldsen, 2004).

La reacción estequiométrica que describe la reacción de oxidación biológica del metano usando oxígeno molecular para producir CO₂ y biomasa es la siguiente:

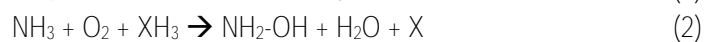
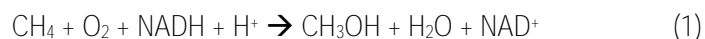


Donde x es la fracción del carbono que es asimilada para la generación de biomasa (Chowdhury y Dick, 2013).

Ahora bien, el primer paso de la oxidación de metano a CO₂ es la conversión del metano a metanol por la enzima CH₄ monooxigenasa (MMO). En la naturaleza, esta enzima se encuentra en dos formas, particulada (pMMO) en la membrana celular, o bien, soluble (sMMO) en el citoplasma. Los diferentes microorganismos metanótrofos pueden contener una o ambas formas de la enzima. Se sabe que la concentración de cobre en el medio (relación cobre-biomasa) es capaz de regular la expresión del gen para sintetizar una u otra de las formas de la enzima. Así mismo, para el caso de la forma particulada (pMMO), se ha visto que la presencia de cobre disponible puede mejorar la afinidad y la especificidad, aumentando las velocidades de consumo de metano (Choi et al., 2003; Lontoh y Semrau, 1998; Semrau et al., 2010). Al parecer la importancia del cobre para la enzima pMMO radica en que podría estar involucrado en el proceso de oxidación y/o la cadena de transporte de electrones hacia el oxígeno (Choi et al., 2003; Semrau et al., 2010), así como también este elemento se cree forma parte del sitio activo de esta enzima (Hanson et al., 1996; Semrau et al., 2010).

De acuerdo a la ruta presentada en la figura 2.6, se observa que el metanol se oxida a formaldehído por acción de una metanol deshidrogenasa (MDH), en donde puede ser aprovechado para rutas asimilativas (las rutas de la serina y RuMP). En caso de no ser aprovechado de forma asimilativa, el formaldehído continúa su ruta de oxidación hacia formiato y finalmente a dióxido de carbono (mineralización completa) mediante enzimas deshidrogenasas.

Existen diversos estudios enfocados a la habilidad de los microorganismos metanótrofos de oxidar otros compuestos en presencia de metano (co-metabolismo) (Bedard y Knowles, 1989; Chang y Criddle, 1997; Smith y McCarty, 1997; Wendlandt et al., 2010). Por ejemplo, las reacciones de oxidación del metano y NH₃ son muy similares (Hanson et al., 1996). El amonio (NH₄⁺) y el metano son moléculas muy parecidas en su estructura y tamaño. Es por esto que el amonio puede entrar en el sitio catalítico de la enzima MMO y producir la inhibición del sistema para la oxidación del metano (Veillette et al., 2011). De igual manera, el metano puede sustituir al amonio en las bacterias nitrificantes, y de esta forma inducir el co-metabolismo de ambas moléculas.



Además del amonio, se ha reportado una gran cantidad de compuestos que los organismos metanótrofos pueden degradar, desde alcanos (C-1 a C-8) hasta compuestos aromáticos y/o halogenados. A continuación, se presenta una tabla (tabla 2.8) con algunos de los principales compuestos que pueden ser degradados por co-metabolismo por microorganismos metanótrofos. La importancia de que la enzima metanooxigenasa en sus dos formas (sMMO y pMMO) no posea gran especificidad y sea capaz de degradar otros compuestos, es que recientemente existe un gran

interés por estudiar estas poblaciones microbianas para su aprovechamiento en otros procesos como la remoción de una gran variedad de contaminantes (Jiang et al., 2010; Semrau et al., 2011).

Tabla 2.8. Ejemplos de compuestos degradados por microorganismos metanótrofos dependiendo de la enzima metano monooxigenasa expresada (Semrau et al., 2010).

Compuesto	sMMO			pMMO		
	K_s (μM)	V_{max} ($\text{nmol min}^{-1} \text{mg proteina}^{-1}$)	k_i ($\text{mL min}^{-1} \text{mg proteina}^{-1}$)	K_s (μM)	V_{max} ($\text{nmol min}^{-1} \text{mg proteina}^{-1}$)	k_i ($\text{mL min}^{-1} \text{mg proteina}^{-1}$)
Metano	92	726	7.9	19	450	25
Alcanos halogenados						
Clorometano	11	15	1.4
Diclorometano	4	66	16	73	33	0.5
Dibromometano	171	45	0.3
Cloroformo	34	1100	32	ND	ND	ND
Bromoformo	ND	ND	ND
Trifluorometano	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1,2-Dicloroetano	77	130	1.7	< 0.06
1,1,1-Tricloroetano	214	48	0.2	ND	ND	ND
1-Cloropropano	2.1
1,2-Dicloropropano	0.72
1,3-Dicloropropano	1.16
1,2,3-Tricloropropano	0.14
Alquenos halogenados						
Vinil-cloruro	160	2100	13	26	42	1.6
trans-Dicloroetileno	148	662	4.5	42	61	1.5
cis-Dicloroetileno	30	364	12.1	0.8	0.12	0.15
1,1-Dicloroetileno	5	12	2.4	2.5	0.23	0.092
Tricloroetileno	145	580	4	7.9	4.1	0.52
Compuestos aromáticos halogenados						
1,2,3-Trichlorobenzene	0.0038	ND	ND	ND
1,2,4-Trichlorobenzene	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND: No detectable; ...: no está reportado.

3.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El tema de la mitigación de emisiones de gases de efecto invernadero ha cobrado gran relevancia en los últimos años debido a su relación con el cambio climático (Myhre et al., 2013; Trenberth et al., 1995). Es por esto que recientemente se ha prestado mayor atención a las emisiones generadas por los sistemas de tratamiento anaerobio de aguas residuales municipales que no son captadas (como el metano disuelto) o bien, que se liberan a la atmósfera sin ningún tratamiento (Noyola et al., 2006, 2012). Una opción viable al tratamiento de corrientes gaseosas es la oxidación mediante el uso de microorganismos capaces de degradar los compuestos en sistemas de biofiltración, debido a que esta tecnología no genera residuos secundarios tóxicos (Delhoménie y Heitz, 2005). En este trabajo se considera que esta opción puede ser eficiente y de bajo costo para tratar las emisiones producidas en reactores municipales (que tratan aguas residuales domésticas con bajas cargas orgánicas 600 a 800 mgD₅/L) y con bajos flujos de agua (< 5 L/s). En la realidad de la región Latinoamericana, el biogás no es quemado en las pequeñas PTAR (mucho menos captado y aprovechado) debido a la intermitencia en su producción, a los bajos flujos generados que no permiten mantener un sistema de quemado o captación y a la inadecuada operación de la planta Noyola et al. 2006, 2012). En estos casos, como ya se mencionó, el metano disuelto en el efluente representa del 20 al 60% del total de metano producido, aspecto sobre el cual se ha desarrollado poca investigación y es aún más escasa la aplicación de una tecnología para su recuperación, aprovechamiento o mitigación (Lobato et al., 2012; Matsuura et al., 2015; Souza et al., 2011).

Para atender esta problemática de emisiones fugitivas, en el esquema de la figura 3.1 se presenta el sistema propuesto para llevar a cabo el control de las emisiones de metano provenientes del tratamiento anaerobio de aguas residuales municipales en pequeñas instalaciones. Básicamente el objetivo del sistema es recuperar el metano presente en las corrientes gaseosa (en el caso que no se queme o aproveche) y líquida (metano disuelto en aproximadamente de 15 a 20 mg CH₄/L) mediante la desorción con aire de este metano disuelto, generando una corriente de metano diluido (< 4% v/v en aire por cuestiones de seguridad), la cual será finalmente tratada en un sistema de biofiltración.

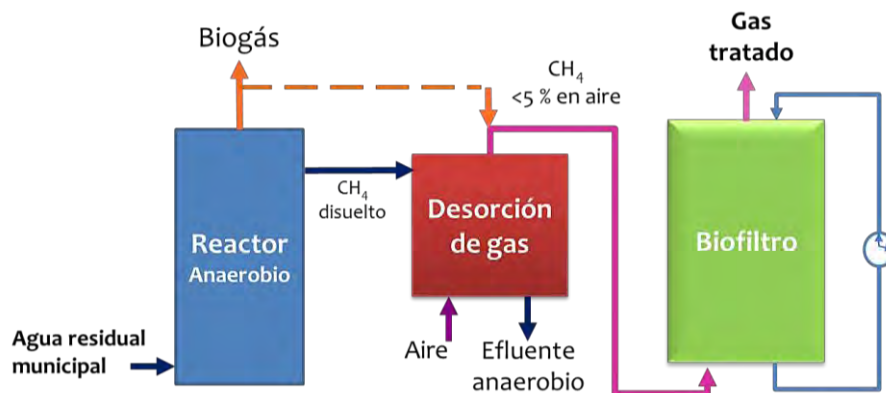


Figura 3.1. Sistema propuesto para el control de las emisiones de metano provenientes de pequeñas plantas municipales de tratamiento anaerobio.

3.2. HIPÓTESIS

Un sistema de desorción acoplado a un biofiltro permitirá mitigar las emisiones de metano (> 70%) en fase gas y en fase líquida provenientes de pequeñas (< 5 L/s) plantas de tratamiento anaerobio de aguas residuales municipales mediante la oxidación biológica de la corriente resultante de metano diluido (< 4% vol. en aire).

El transporte externo del metano en fase gas hacia la biopelícula es la etapa limitante durante la biofiltración de metano diluido (< 4% v/v en aire).

3.3. OBJETIVOS

3.3.1. Objetivo general

Evaluar un sistema para oxidar biológicamente metano diluido (< 4% vol. en aire) en biofiltros con diferentes materiales de empaques (composta, esponja de poliuretano y anillos raschig) alimentados con emisiones simuladas de la desorción de metano disuelto proveniente del efluente de una pequeña planta (<5 L/s) de tratamiento anaerobio de aguas residuales municipales.

3.3.2. Objetivos específicos

1. Identificar, mediante revisión bibliográfica y uso de un software para simulación, un proceso de desorción de metano adecuado a los efluentes anaerobios de pequeñas plantas de tratamiento, que permita obtener la corriente deseada de metano diluido (< 4% vol en aire).
2. Evaluar el desempeño de tres biofiltros escala laboratorio con diferentes materiales de empaque (composta, esponja de poliuretano y anillos raschig) seleccionados para la eliminación de metano diluido (2-4%) bajo diferentes condiciones de operación: carga másica de entrada, TRLV y nutrientes.
3. Evaluar el efecto de la temperatura sobre la eliminación de metano diluido en un biofiltro, para diferentes materiales de empaques (composta y esponja de poliuretano).
4. Modelar el funcionamiento del biofiltro identificado como la mejor opción para explicar los mecanismos de transferencia de masa (externa e interna) y conversión de sustratos (oxidación biológica de metano diluido) para determinar el paso limitante durante el proceso de biofiltración de metano.

4. METODOLOGÍA

A partir del sistema propuesto mostrado en la figura 3.1, se integró la siguiente metodología, la cual se dividió principalmente en tres etapas como se muestra en la figura 4.1, las cuales se explicarán con detalle en los siguientes apartados.



Figura 4.1. Etapas de la investigación.

4.1. Descripción del sistema de biofiltración

4.1.1. Biofiltros y caracterización de los materiales de empaque

Los biofiltros experimentales se fabricaron en tubería de PVC transparente de 5 cm de diámetro y 82 cm de altura total. Se trabajó con 3 biofiltros en paralelo: uno de composta y dos más con empaques inorgánicos, esponja de poliuretano y anillos raschig. Así mismo, después de un año de operación se decidió reemplazar el biofiltro de anillos raschig por otro de esponja de poliuretano inoculado con una biomasa que creció con un medio mineral con cobre como micronutriente como se explicará más adelante en la sección 4.1.3.

La altura del lecho empacado fue de 60 cm (con un volumen de 1.18 L), con la única diferencia que para el biofiltro de composta la altura se dividió en dos secciones separadas (Figura 4.2) por una malla plástica (polipropileno) y un espacio vacío de 2 cm, para controlar mejor la compactación del material. En la parte inferior de cada biofiltro con materiales de empaque inorgánicos (esponja de poliuretano y anillos raschig), se encontraba un volumen de almacenamiento de medio mineral (Rocha-Rios et al., 2009) para poder recircularlo hacia la parte superior del lecho empacado con los dos materiales inorgánicos.

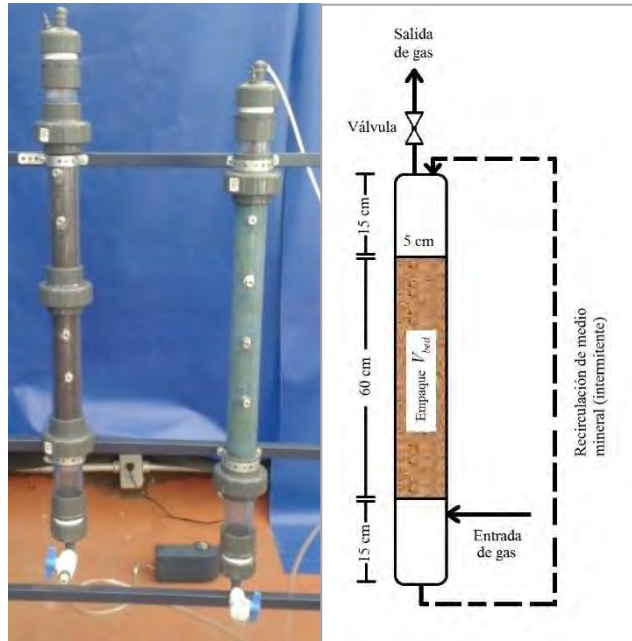


Figura 4.2. Izquierda: fotografía de los biofiltros escala laboratorio (Izquierda, biofiltro de composta; derecha, biofiltro de esponja de poliuretano, similar al de anillos raschig); derecha: medidas de los biofiltros construidos.

4.1.2. Operación del sistema de biofiltración (Equipos e instrumentación)

En la figura 4.3 se presenta un esquema del sistema experimental para llevar a cabo la oxidación biológica de metano. Los biofiltros fueron alimentados con una corriente de metano diluida (4% vol.) en aire como se indica en la tabla 4.1. La alimentación de aire se hizo a través del uso de una bomba de diafragma y un rotámetro para el control del flujo de este gas. Para suministrar el metano se contó con un tanque (99% pureza, PRAXAIR) y un regulador de flujo másico. Posteriormente, ambas corrientes pasaban a través de un mezclador-humidificador; el cual constaba de un tubo de PVC de 5 cm de diámetro, con un volumen aproximado de agua de 1 L y un TRLV de 4 minutos. Una tercera parte del volumen del mezclador-humidificador se encontraba empacado con esponja de poliuretano para favorecer el mezclado. A la salida de este se instaló un rotámetro para medir y regular el flujo total de entrada. Posteriormente, el flujo era dividido para alimentar a los biofiltros por medio de un manifold. Para un mayor control de cada uno de los flujos individuales de entrada, la corriente gaseosa pasaba a través de una bomba peristáltica y después por una válvula de aguja que permitía controlar de forma más precisa el flujo. Finalmente, el gas era introducido en la parte inferior de cada lecho empacado. El sistema de recirculación de medio mineral (presentado más adelante en la tabla 4.2) para el caso de los biofiltros con empaques inorgánicos, contaba además con un temporizador que efectuaba la irrigación 2 veces al día, 30 minutos cada vez. Para la composta, se le adicionaron manualmente aproximadamente 8 ml cada 3 semanas (repartidos en la parte superior de cada sección del biofiltro).

Tabla 4.1. Variables de operación de los biofiltros.

Variable de operación	Valor
Concentración de metano en aire	4% v/v
TRLV	18 min
Flujo (Q)	60 ml/min
Carga másica de entrada	62 g/m ³ h
Recirculación de medio mineral (esponja y anillos rasching)	30 min 2 veces al día
Irrigación con agua de la llave (composta)	8 ml una vez a la semana

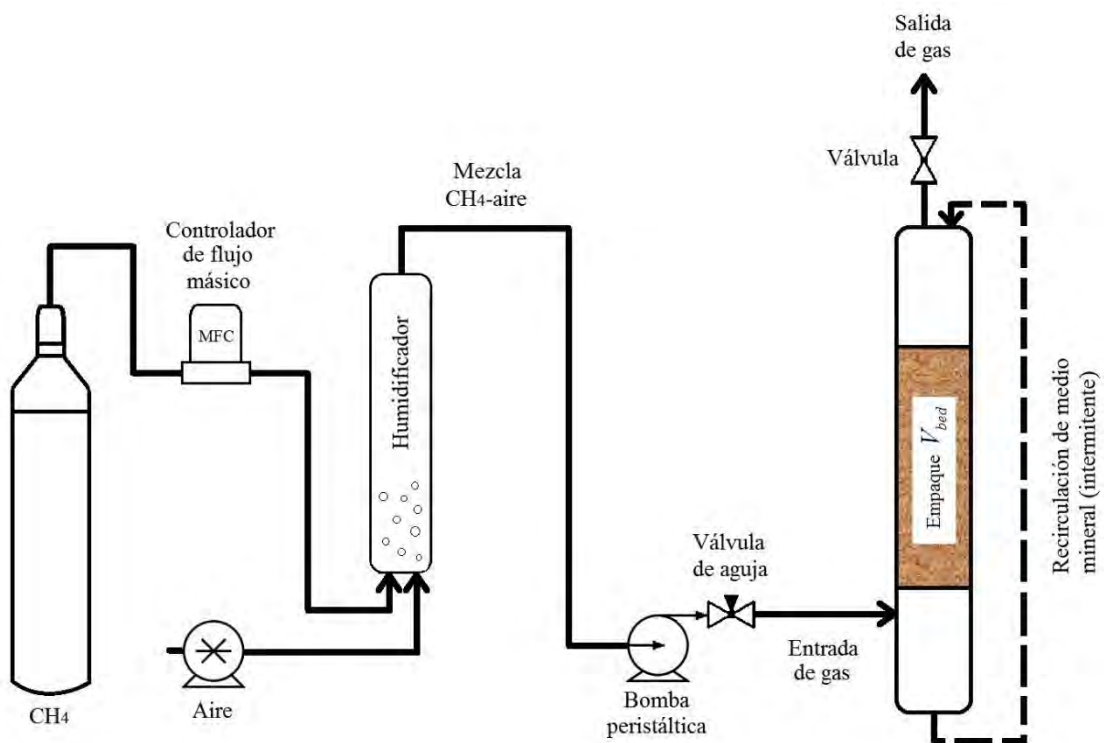


Figura 4.3. Sistema de biofiltración para la remoción de metano.

En la figura 4.4 se observa el montaje del sistema experimental, con la mayoría de sus componentes para una mejor comprensión de cómo se operaron los biofiltros.

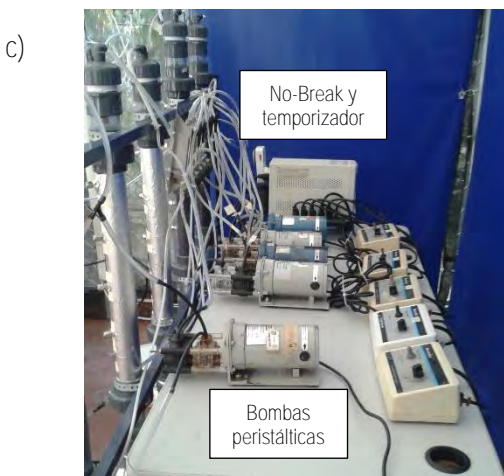


Figura 4.4. Sistema de biofiltración.

4.1.3. Materiales de empaque

4.1.3.1. Enriquecimiento de biomasa (metanótrofas) para empaques inorgánicos

Para la obtención del inóculo metanotrófico para los biofiltros con empaques inorgánicos (esponja de poliuretano y anillos raschig), se procedió a seguir la metodología propuesta por Rocha-Ríos et al. (2009). Se tomaron 4 litros de muestra de lodos activados de la PTAR Coyoacán y se dejaron sedimentar para retirar parte del líquido sobrenadante. Posteriormente, se procedió a filtrar 4 L de lodo a través de papel filtro Whatman 40 (8 μ M). El filtrado se colectó y se centrifugó (para eliminar el remanente de agua residual), y finalmente se recuperó el pellet con células, el cual se resuspendió en el medio mineral que aparece descrito en la tabla 4.2.

Un litro de la biomasa obtenida se colocó en un recipiente de 5 litros, al cual se le añadió 1 L del medio mineral (para un volumen final de 2 L de líquido). Durante 10 minutos se hizo pasar una mezcla de metano en aire al 2% vol. a través del volumen libre del recipiente, manteniendo abierta la salida y después de ese tiempo, cerrándolas a la par, para crear una atmósfera que contuviera esta mezcla. El recipiente se colocó sobre una parrilla de agitación para permitir el mezclado (300 rpm) de ambas partes (biomasa y medio), y de ambas fases (líquido y gas), y se mantuvo a temperatura ambiente (alrededor de 20°C). La atmósfera en el recipiente se renovaba para mantener 2% de metano al principio cada 2 días (primera semana), después diario (siguientes 2 semanas) y por último 2 veces al día (cuarta semana), siguiendo el procedimiento descrito. Para dar seguimiento al crecimiento de la biomasa, se midió la absorbancia de una muestra (3 ml) del medio con la biomasa a 600 nm en un espectrofotómetro (HACH DR 5000). Además, se realizó la medición de sólidos suspendidos totales (SST) en las mismas muestras, mediante la técnica propuesta por el standard methods (APHA, 2005).

Tabla 4.2. Medio mineral para el enriquecimiento de metanótrofas (Rocha-Ríos et al., 2009), y utilizado en los biofiltros de materiales inorgánicos.

REACTIVO		Concentración (g/L)
Nitrato de sodio	(NaNO ₃)	2
Sulfato de magnesio heptahidratado	(MgSO ₄ ·7H ₂ O)	0.2
Sulfato ferroso heptahidratado	(FeSO ₄ ·7H ₂ O)	1 X 10 ⁻³
Fosfato de sodio dibásico	(Na ₂ HPO ₄)	0.2
Fosfato de sodio monobásico	(NaH ₂ PO ₄)	0.09
Sulfato de cobalto pentahidratado	(CoSO ₄ ·5H ₂ O)	5 X 10 ⁻⁶
Ácido bórico	(H ₃ BO ₃)	1 X 10 ⁻⁵
Sulfato de manganeso pentahidratado	(MnSO ₄ ·5H ₂ O)	1 X 10 ⁻⁵
Sulfato de Zinc heptahidratado	(ZnSO ₄ ·7H ₂ O)	7 X 10 ⁻⁵
Trióxido de molibdeno	(MoO ₃)	1 X 10 ⁻⁵
Cloruro de potasio	(KCl)	0.04
Cloruro de Calcio	(CaCl ₂)	1.5 X 10 ⁻³

Así mismo, después de un año de operación se reemplazó el material de anillos raschig por esponja de poliuretano con biomasa con un medio mineral con cobre como micronutriente. Para esta nueva biomasa, el procedimiento de enriquecimiento fue el mismo que la biomasa anterior (sin presencia de cobre en el medio mineral), con la diferencia

de adicionar sulfato de cobre al medio mineral con una concentración final de cobre de 15 μM cada vez que se renovaba el medio.

4.1.3.2. Caracterización de materiales de empaque

La composta se obtuvo a partir de una muestra de composta madura de un biofiltro escala real para tratar las emisiones generadas de un tanque de almacenamiento de aguas residuales, en la zona de los GEOS, en la UNAM. Esta composta a su vez, fue producida por la Coordinación de áreas verdes de la UNAM, a partir de los residuos de jardinería y hojas, con estiércol de caballo en una proporción 4:1 v/v como se describe en Moreno-Gutiérrez (2008).

Las principales características de esta composta se presentan a continuación en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Caracterización de la composta.

Parámetro	Valor
Carbono orgánico total	0.218 g/g
Relación carbono-nitrógeno	20:1
Densidad aparente	1160 kg/m ³
Densidad real	590 kg/m ³
Porosidad	0.5
Humedad	52-56 %

La esponja de poliuretano consistía en cubos de 4 por 4 cm (recortados de tal forma que se acomodaron a la forma tubular del reactor). Los anillos raschig fueron de material plástico (polietileno), con un diámetro exterior (así como su altura) de 0.5 cm y un diámetro interno de 0.3 cm. Las principales características se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Caracterización de los materiales inorgánicos (esponja y anillos raschig).

Parámetro	Esponja-valor	Anillos-valor
Área específica	600 m ² /m ³	110 m ² /m ³
Densidad real	35 kg/m ³	170 kg/m ³
Porosidad	0.97	0.68

4.2. Etapa de arranque

Para los biofiltros de empaques inorgánicos se procedió a recircular 0.3 L de biomasa aclimatada y medio mineral a través de los mismos por el sistema de recirculación previsto para ello, a un caudal de 80 ml/min, primero de manera constante (5 días) y posteriormente de forma intermitente (15 min on-15 min off), para evitar el desprendimiento de la biopelícula. Así mismo, inicialmente se adicionaba metanol al medio de cultivo como una fuente adicional de carbono. Después de cada semana se procedió a recuperar la biomasa del medio mineral por medio de centrifugación (10000 g por 10 min), para resuspenderla en medio fresco y reintroducirla al sistema (con un volumen final de 1 litro). Este

procedimiento duró aproximadamente mes y medio hasta que se observó el crecimiento de una biopelícula en los empaques inorgánicos (esponja de poliuretano y anillos raschig).

Después de este período, se comenzó la alimentación en lote de metano a los biofiltros. La forma de operación consistió en alimentarlos con la mezcla de metano-aire al 20% por medio de bolsas TEDLAR de 20 L (Figura 4.5).

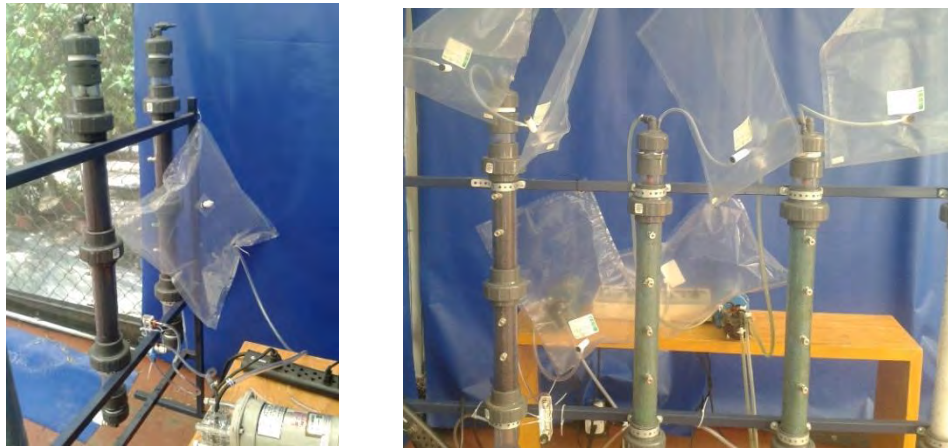


Figura 4.5. Montaje experimental en lote de los biofiltros, con bolsas TEDLAR para la mezcla de alimentación y para los gases de salida de los biofiltros.

Las condiciones de operación iniciales son las que se muestran en la tabla 4.5. Esta alimentación se hacía en forma intermitente en ciclos de 12 horas.

Tabla 4.5. Variables de operación durante la etapa de arranque de los biofiltros.

Variable de operación	Valor
Concentración de metano en aire	20% v/v
TRLV	30 min
Flujo (Q)	60 ml/min
Carga másica de entrada	20 g/m ³ h
Ciclo alimentación/paro	12h/12h

Diariamente se monitoreaba la salida de gas de cada uno de los biofiltros por medio de la recolección de muestras utilizando bolsas TEDLAR de 10 L (Figura 4.5). Las muestras de gas se midieron en un analizador de mezclas multicomponente (ULTRAMAT 23 de Siemens, Figura 4.6) el cual cuenta con 4 detectores para metano, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y oxígeno.

El período de arranque en los biofiltros, desde la inoculación con la biomasa enriquecida y hasta que se obtuvieron valores constantes en la capacidad de eliminación de los mismos, duró aproximadamente 2 meses y medio.



Figura 4.6. Ultramat 23 (Siemens) con 4 detectores para CH₄, CO₂, H₂S y O₂.

4.3. Estado estacionario

Durante la operación de los biofiltros en el estado estacionario, el recambio de medio se realizó semanalmente, con las mismas características de caudal de recirculación que se mencionaron en la etapa de arranque. Se tomaron muestras diarias de la salida de cada biofiltro, las cuales se midieron en el Ultramat 23 para conocer las concentraciones de metano, dióxido de carbono y oxígeno. Además, se monitoreó diariamente la temperatura y la humedad relativa del espacio de cabeza (fase gas) en los biofiltros por medio de un termohigrómetro. De la misma forma, la humedad en la composta se midió al menos una vez cada 3 semanas, por medio de la técnica de sólidos suspendidos totales (SST) utilizando 2 gramos de composta fresca de una muestra de la parte inferior de la segunda sección del biofiltro, lo cual representa la mitad de la altura de empaque (APHA, 2005).

4.3.1. Operación intermitente

Durante esta etapa, se mantuvo un régimen de operación intermitente con 12 horas de alimentación de una mezcla de metano diluido en aire (2% v/v), y 12 horas con aire solamente. El TRLV fue de 18 minutos y la carga másica de entrada de aproximadamente 30 g CH₄/m³h.

Este modo de operación se realizó debido a que se ha observado que periodos de alimentación intermitentes promueven una mayor tasa de consumo de los contaminantes, así también, esta intermitencia permite comprobar la robustez de un sistema que en condiciones reales podría encontrarse operando de forma intermitente si el contaminante no es suministrado todo el tiempo (San-Valero et al., 2013).

4.3.2. Operación en continuo. Efecto de la carga másica de entrada y del TRLV

Se probaron diferentes cargas másicas de entrada al variar la concentración de metano en el gas de entrada, y manteniendo constante el flujo de gas de alimentación (60 ml/min) y el TRLV (18 min). En la tabla 4.6 se resume la operación de los biofiltros.

Posteriormente, se probó el efecto del tiempo de retención de lecho vacío en la capacidad de eliminación de los biofiltros, con valores de 18 y 9 minutos, a la misma concentración de metano (4% v/v en aire) y el respectivo aumento en la carga másica de entrada de 60 a 120 g/m³h.

Tabla 4.6. Operación en continuo de los biofiltros (TRLV constante en 18 min).

Variable de operación	Valor
Etapa 1	
Concentración de metano en aire	2% v/v
Carga másica de entrada	30.5 g/m ³ h
Etapa 2	
Concentración de metano en aire	3-3.5% v/v
Carga másica de entrada	45-50 g/m ³ h
Etapa 3	
Concentración de metano en aire	4-4.5% v/v
Carga másica de entrada	61-68 g/m ³ h

4.3.3. Operación en continuo. Efecto de los micronutrientes

Se evaluó el efecto del cobre como micronutriente y cofactor para la activación de la enzima pMMO (metano monooxigenasa particulada) en el material de empaque inorgánico de esponja de poliuretano. Para esto se realizó la comparación entre dos microbiotas obtenidas de la misma fuente (lodos aerobios de la PTAR de Coyoacán) pero uno de los cultivos se aclimató con un medio mineral en ausencia de cobre (punto explicado en la sección 4.1.3), y el otro con la adición de cobre a una concentración de 15 μ M.

4.3.4. Operación en continuo y por lote. Efecto de la temperatura

Debido a que la temperatura parece ser el factor que más influye en la tasa de remoción de metano (esto debido a que se notaron cambios en las eficiencias de remoción en las diferentes temporadas del año, lo cual se verá más adelante en la sección de resultados) en los sistemas de biofiltración, se realizaron diferentes pruebas para elucidar el efecto que puede tener en los diferentes materiales de empaque. Para el control de temperatura de la columna de biofiltración se utilizó manguera plástica enrollada a su alrededor y el conjunto se cubrió con material aislante y papel aluminio. Se hizo pasar agua por la manguera a la temperatura deseada (en una primera etapa a 28°C) y se operaron los biofiltros empacados con composta, esponja de poliuretano y esponja de poliuretano con cobre a esa temperatura controlada y se compararon con los resultados anteriores a temperatura ambiente.

Adicionalmente, se realizaron pruebas en lote bajo 7 condiciones de temperatura controlada (10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 °C) para lo cual se utilizó la técnica de respirometría heterogénea (Bonilla-Blancas et al., 2015; González-Sánchez et al., 2014), como será detallado en el apartado 4.6.2.

Finalmente, se evaluó la respuesta del biofiltro empacado con composta a descensos de temperatura, buscando simular la situación de una planta real que funciona a temperatura ambiente en una ciudad de clima semejante al de la Ciudad de México, que presenta cambios de 10 o 15 °C entre la madrugada y la tarde. Para ello se colocó el sistema de control de temperatura anteriormente mencionado a 10 °C durante 1 hora y después se cambió a 20 °C monitoreando la capacidad de eliminación de metano y el tiempo de recuperación. Este esquema se repitió con

periodos de exposición a 10 °C de 4, 8, 12 y 24 horas, regresando a la temperatura de referencia (20 °C). Los datos para las concentraciones de los gases se midieron con el Ultramat 23, mientras que la temperatura se midió a través de un termopar ubicado en el centro del material de empaque y los datos se guardaron durante todo el experimento en intervalos de cada segundo.

4.4. Pruebas en microcosmos

4.4.1. Efecto de micronutrientes (CuSO_4)

Se evaluaron diferentes concentraciones de sulfato de cobre como micronutriente, con objeto de identificar la concentración óptima de cobre en el medio alimentado a los biofiltros. La prueba se realizó tomando una muestra de la biomasa libre de cada biofiltro, obtenida del medio de recirculación. La biomasa se separó por centrifugación (10000 g durante 8 min) y el pellet, con ayuda de un poco de sobrenadante, se filtró en papel Whatman 40 (8 μm), para resuspender el material retenido en medio mineral fresco.

La prueba se realizó en botellas serológicas de 160 ml. A cada una de ellas se le adicionaron 10 ml de biomasa obtenida de acuerdo con el procedimiento descrito, así como el sulfato de cobre en 5 concentraciones (1, 5, 15, 50 y 100 μM), de acuerdo a lo reportado por varios autores (Boiesen et al., 1993; J. Nikiema y Heitz, 2010b; Park et al., 1991). A cada una de estas botellas ya cerradas se les extrajo un volumen de aire (6 ml) igual al que después se adicionó de metano para crear una atmósfera de metano diluido (4%). Además, se utilizaron 2 blancos, uno que contenía únicamente el medio mineral para evaluar el metano que se encuentra en el equilibrio en la fase líquida, así como otro blanco con medio mineral y biomasa pero sin la adición de sulfato de cobre.

Se midieron los sólidos suspendidos totales (SST) para conocer la cantidad de biomasa inicial y final para cada frasco y determinar cuánto metano se había consumido para la producción de biomasa. El monitoreo del headspace de cada botella se realizó en los tiempos (h): 0, 6, 24, 48, 72 y 96. Este monitoreo consistió en tomar una muestra de 1 ml de gas, los cuales se inyectaron en un cromatógrafo de gases (GOW-MAC, columna PORAPAK Q) para la cuantificación del metano consumido y el CO_2 producido. La temperatura a la cual se realizó este experimento fue a 20 °C.

4.4.2. Efecto del metanol en la oxidación de metano

De la misma manera que la prueba en el apartado anterior, se realizó el experimento en frascos serológicos de 160 ml, a los cuales se les adicionó 10 ml de biomasa resuspendida siguiendo el procedimiento descrito, así como 2 botellas como blanco sin la adición de metanol (utilizando únicamente metano gaseoso).

Se realizaron 2 pruebas para evaluar el efecto del metanol las cuales se describen a continuación:

- a) Efecto del metanol previo a la adición de metano gaseoso. Para esta prueba, inicialmente se adicionó metanol al medio mineral en las siguientes concentraciones finales ($\text{ml}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{L}_{\text{medio mineral}}$): 10, 5, 1, 0.1 y 0.01. Posteriormente se monitoreó de forma diaria la producción de CO_2 hasta que se observó que no hubo

cambios. Se abrieron las botellas para renovar la atmósfera con más oxígeno, así como para adicionar 10 ml de medio fresco. Se cerraron los frascos y se procedió a extraer un volumen de aire (6 ml) y cambiarlo por el mismo volumen de metano para alcanzar la concentración deseada (4% vol. en aire). De la misma forma se monitoreó de forma diaria el consumo de metano y la producción de CO₂ hasta no observar cambios.

- b) Efecto del metanol en la adición simultánea de metano. En este caso, al inicio de cada prueba se adicionaron las siguientes concentraciones finales de metanol al medio mineral: 12, 15, 20, 25 y 50 mM. Se cerraron las botellas y se realizó el reemplazo del volumen de aire por metano para alcanzar una concentración aproximada del 4% vol. en aire. Se monitoreó de forma diaria el consumo de metano y la producción de CO₂, hasta que la concentración de metano llegó a cero.

El objetivo de estas pruebas fue observar si el metanol tenía un efecto positivo favoreciendo una mayor degradación del metano gaseoso, lo cual podría ser utilizado como una estrategia para escalar el experimento de botellas serológicas a los sistemas de biofiltración. La primera prueba (a) en donde se adicionó previamente una cantidad de metanol al medio fue con la intención de inducir la enzima metanol deshidrogenasa (MEDH) para la producción de nueva biomasa. Por otro lado, la segunda prueba se realizó debido a que recientemente ha sido publicado una posible relación entre la MEDH y la enzima pMMO que oxida el metano, al formarse un complejo entre ambas enzimas, y que podría estar relacionada con otras proteínas y/o componentes involucrados en la transferencia de electrones (Kalyuzhnaya et al., 2015)

4.5. Análisis de biología molecular en las comunidades microbianas

Para determinar los cambios de la comunidad microbiana en los biofiltros durante las diferentes etapas de operación se llevaron a cabo pruebas de biología molecular, las cuales se describen a continuación.

4.5.1. Extracción del material genético (DNA)

Para cada muestra, de biomasa suspendida o biopelícula, se extrajo el DNA utilizando el kit Power Soil DNA extraction (MoBio®). Sin embargo, al protocolo del fabricante se le realizó una modificación en la primera parte de la lisis de la membrana celular, al reducir el tiempo de contacto de la muestra con SDS (Solución 1 del kit) de 10 a 4 minutos: Esto debido a que el kit es para muestras de suelo con una mayor presencia de componentes distintos a DNA (ácidos húmicos, EPS, etc) y en este caso era mayormente una biopelícula. La cuantificación y determinación de la calidad de los ácidos nucleicos se realizó en un Nanodrop.

4.5.2. Amplificación del material genético

Para el estudio de la comunidad microbiana en los biofiltros, se utilizó un par de cebadores universales para bacteria: 341f-907r, para el gen 16S del ARN ribosomal. Así mismo, se estudiaron las poblaciones de los microorganismos metanótrofos con el uso de cebadores específicos para la enzima metano monooxigenasa combinada con los cebadores universales (Tabla 4.7).

Tabla 4.7. Cebadores utilizados para la identificación de microorganismos metanótrofos.

Amplificado	Cebador	Secuencia (5' a 3')	Programa No. (Tabla 6.6)	Referencia
V3-V5 del gen 16S ADNr (<i>Bacteria</i>)	BAC 341F	CCTACGGG GGCAGCAG	1	Li et al., 2009
	BAC 907R	CCGTCAATTCMTTGTGATTT		
Metanótrofos tipo I	MethT1dF	CCTTCGGGMGCYGACGAGT	2	Bodelier et al., 2005
	MethT1dR	GATTCYMTGSATGTCAAGG	3	Bodelier et al., 2005
	BAC 533F	GTGCCAGCAGCCGCGGTAA		
	BAC 907R	CCGTCAATTCMTTGTGATTT		
Metanótrofos tipo II	BAC 27F	AGAGTTTGATCMTGGCTCAG	2	Bodelier et al., 2005
	Am976R	GTCAAAGCTGGTAAGGTTC	4	Bodelier et al., 2005
	BAC 533F	GTGCCAGCAGCCGCGGTAA		
	Am976R	GTCAAAGCTGGTAAGGTTC		

Para cada reacción de amplificación se utilizaron 5 µL de PCR buffer, 4 µL (2 mM) de MgCl₂, 1.25 µL (12.5 µg) de BSA, 10 µL de betaína, 20 nM de una mezcla de desoxinucleótidos, 0.1 µM de cada cebador, 2U de Taq polimerasa, 5 µL de muestra de DNA y agua mili Q (cbp) hasta un volumen de reacción de 50 µL. Cada reacción se amplificó en

un termociclador Master Cycler (Eppendorf®) utilizando los programas que se describen en la tabla 4.8. Además, se amplificó una muestra de DNA extraído de una cepa de *Methylosinus trichosporium* para utilizarla como control positivo.

Tabla 4.8. Programas utilizados en el termociclador para la identificación de microorganismos metanótrofos.

	Paso 1	Paso 2			Paso final
	Desnaturalización inicial	Desnaturalización	Alineamiento	Extensión	Extensión
No. de ciclos	1	20			1
Programa No. 1	5 min 94 °C	1 min 94 °C	1 min 65 °C	2 min 72 °C	
		Esta temperatura se disminuyó 1 °C cada ciclo de 65 a 45 °C, seguido por 15 ciclos a la temperatura de 45 °C			
No. de ciclos	1	35			1
Programa No. 2	5 min 94 °C	1 min 94 °C	1 min 56 °C	1 min 72 °C	5 min 72 °C
No. de ciclos	1	30			1
Programa No. 3	5 min 94 °C	1 min 94 °C	1 min 60 °C	1 min 72 °C	5 min 72 °C
		Esta temperatura se disminuyó 1 °C cada ciclo de 60 a 50 °C, seguido por 10 ciclos a la temperatura de 50 °C			
No. de ciclos	1	30			1
Programa No. 4	5 min 94 °C	1 min 94 °C	1 min 58 °C	1 min 72 °C	5 min 72 °C

4.5.3. Electroforesis en gel de gradiente desnaturalizante

Las muestras amplificadas se corrieron en geles de poliácridamida al 8% en un DCode de BIORAD. El gradiente utilizado fue de 30-60% y se corrió a 60 °C y 82 v durante 15.5 horas. Después de este tiempo se dejó enfriar y se reveló en una solución de SYBR Gold durante 20 minutos. Los geles se observaron en un transiluminador y se analizaron con el software Quantity One.

El análisis de los perfiles de banda permite diferenciar entre las poblaciones microbianas presentes en distintas muestras ambientales, o bien, una muestra durante un tiempo determinado (Marzorati et al., 2008). En este caso se compararon las muestras iniciales y finales de la biomasa presente en las biopelículas de los materiales de empaque: composta y esponja de poliuretano (cada uno, tomando una muestra de la parte superior e inferior del biofiltro), los cuales operaron durante 3 años aproximadamente. Así mismo, se realizó la identificación de algunas de las bandas presentes en los geles de DGGE para corroborar la presencia de comunidades metanotróficas en los biofiltros estudiados.

4.6. Modelación del sistema

4.6.1. Simulación de la etapa de desorción de metano disuelto

Para la desorción del metano disuelto se corrieron simulaciones en el programa Berkeley Madonna, utilizando el modelo propuesto por Huete Chevez (2017). El modelo que se utilizó fue el de una columna empacada (con anillos tipo pall, los cuales son cilindros con paredes ranuradas y costillas internas como se ve en la figura 4.7a) para permitir la desorción de metano disuelto a partir de una corriente líquida (efluente anaerobio) y aire en contraflujo (Figura 4.7b) utilizando un balance de masa para los componentes, y el modelo propuesto por Onda et al. (1968) para la determinación de los coeficientes de transferencia de masa.

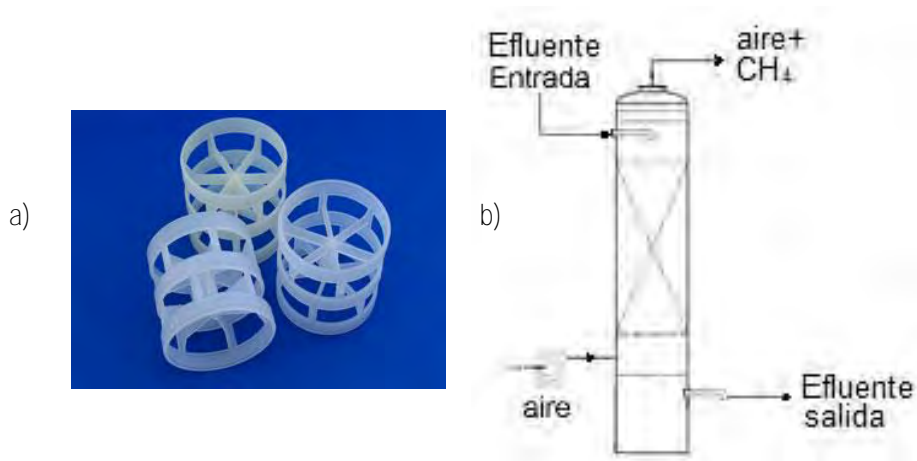


Figura 4.7. a) Anillos pall usados para el modelo. b) Esquema de la torre de desorción de metano empacada con anillos Pall usada en el modelo.

Los datos que se utilizaron para alimentar el modelo para las simulaciones son los que se muestran en la tabla 4.9. Estas simulaciones se realizaron utilizando el software de Berkeley Madonna.

Tabla 4.9. Datos para el modelo de desorción de metano.

Variable	Rango utilizado
Flujo de líquido de entrada (Efluente anaerobio tratado)	5 L/s
Concentración de metano en el líquido	CH ₄ : 14-18 mg/L
Flujo de aire de entrada	2.5-5 L/s
Tipo de empaque	Anillos tipo pall
Tamaño de la columna	3.5-6 m, 1 m de diámetro
Temperatura de entrada	20 °C
Presión de entrada	0.77 atm

El propósito del modelo es obtener los datos para un sistema que sea capaz de desorber la mayor cantidad de metano disuelto (con un 95% de eficiencia), y cuyo flujo de aire permita que, al ser mezclado con el biogás de un reactor

anaerobio pequeño (5 L/s) tratando agua residual municipal resulte en una concentración final de metano en el aire que permita ser tratado en un sistema de biofiltración evitando una limitación por oxígeno (< 9.5% v/v de metano en aire).

4.6.2. Simulación de la etapa de biofiltración de metano

Con el fin de explicar y predecir los fenómenos que ocurren durante la oxidación biológica de metano en un biofiltro, se adaptó un modelo que incluyera los mecanismos de transporte de masa y reacción biológica. Recientemente se ha propuesto el uso de una metodología conocida como respirometría heterogénea que permite evaluar estos mecanismos sin alterar la estructura (biopelícula-material de empaque) donde se lleva a cabo la oxidación (Bonilla-Blancas et al., 2015; González-Sánchez et al., 2014). Para llevar a cabo este experimento se utiliza un dispositivo denominado respirómetro (figura 4.8) el cual cuenta con una entrada y salida de gas, así como 2 válvulas que permiten abrir y cerrar el sistema completamente y trabajar de forma continua o por lote. El respirómetro utilizado contiene un volumen conocido del material de empaque (1.1 L). En este caso se utilizó composta como material de empaque.

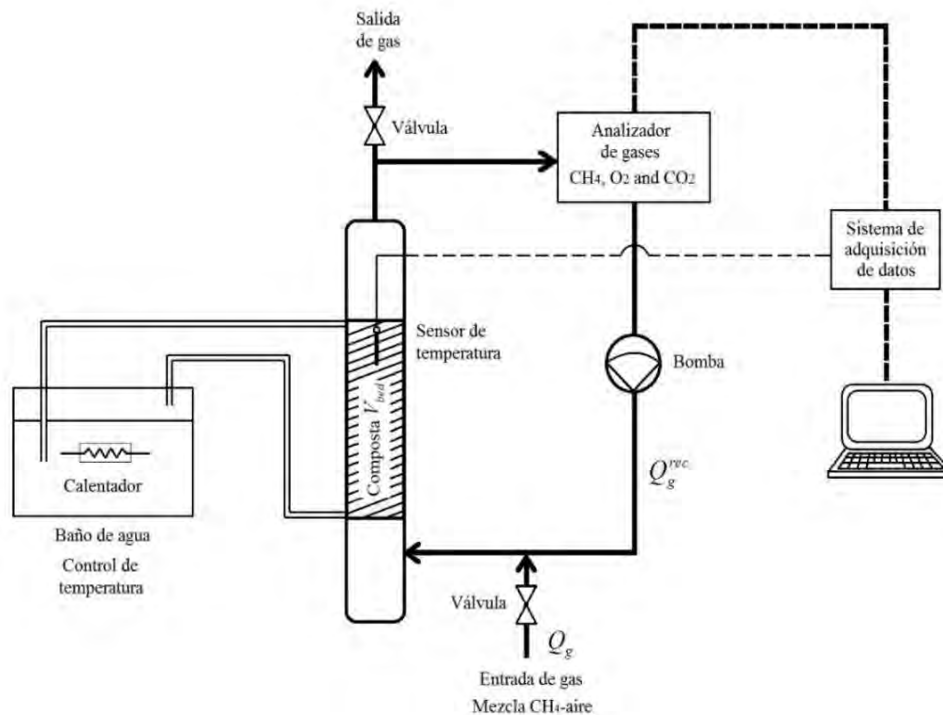


Figura 4.8. Sistema de respirometría heterogénea (RH).

Para llevar a cabo la prueba, se conectó el respirómetro a un equipo (Ultramat 23) capaz de medir los compuestos deseados, en este caso metano, oxígeno y dióxido de carbono. Su operación es como sigue: inicialmente se hace pasar una corriente de aire hasta que se equilibra el sistema, se cierran las válvulas para trabajar en ciclo cerrado y se conecta el respirómetro al Ultramat 23 el cual cuenta con una bomba de diafragma la cual permite la recirculación de la corriente gaseosa. A continuación, se inyecta un pulso de metano a través de uno de los puertos de inyección del respirómetro para alcanzar una concentración deseada de metano diluido en el tiempo cero del experimento. Inmediatamente un sistema de adquisición de datos guarda cada segundo las lecturas (Concentración en % volumen

de CH₄, O₂ y CO₂, y temperatura) que registra el equipo a través del software DAQ Factory® Express. Así mismo, el sistema cuenta con un control de temperatura (baño de agua con calentador auto regulable), y un sensor ubicado en la parte superior del biofiltro, al centro del material de empaque, cuyos datos eran de igual forma registrados cada segundo por el software.

Los datos obtenidos se integraron a un modelo matemático para biofiltración, propuesto anteriormente para la remoción de H₂S y compuestos orgánicos volátiles (Bonilla-Blancas et al., 2015; González-Sánchez et al., 2014). El modelo fue ajustado para simular la remoción de metano en este caso, tomando en cuenta tanto las ecuaciones de balance de masa entre las fases gas y biopelícula, así como la estequiometría de las reacciones principales (en este estudio se eligieron la oxidación del metano, del principal intermediario formaldehído y la respiración basal) y los respectivos modelos cinéticos para llevar a cabo la oxidación de metano hasta CO₂, los cuales fueron ecuaciones tipo Monod con doble sustrato como lo reportado por Wilshusen et al. (2004) (tablas 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13). Es importante mencionar que debido a la duración de las corridas de respirometrías (menos de una hora), no se consideró crecimiento de biomasa en la biopelícula. Así mismo, el modelo del grosor de la biopelícula (**δ**) se dividió en 6 capas para conocer la concentración a través de la misma, siendo la capa 1 la más cercana a la fase gas y la capa 6, la biopelícula adherida al soporte (composta).

Tabla 4.10. Balances de masa para la fase gas del respirómetro.

Fase gas en el volumen empacado	Ec.
$\frac{dC_{g,i}}{dt} = \frac{Q_g^{rec}}{V_{bed} \cdot \epsilon_g} (C_{g,i}^{res} - C_{g,i}) - \frac{a_{g-b}}{\epsilon_g} N_{g-b,i}$ <p style="text-align: center;">Donde i= O₂, CH₄, CO₂</p>	12
Fase gas en el volumen del reservorio	
$\frac{dC_{g,i}^{res}}{dt} = \frac{Q_g^{rec}}{V_g^{res}} (C_{g,i} - C_{g,i}^{res})$	13
Condición inicial al t=0	
$C_{g,i} = C_{g,i}^{res} = C_{g,i}^0$	14

Para determinar la cantidad de biomasa presente en el biofiltro ($f_{biomasa}$), se tomó una muestra de 0.2 g de composta, la cual se resuspendió en 2 ml de agua destilada. La muestra se agitó vigorosamente y después se centrifugó a 3000 rpm (4000 g) para separar cualquier material soluble de las células. Este procedimiento se repitió 5 veces y el pellet recuperado fue resuspendido en 10 ml de agua destilada. A la muestra se le realizó una determinación de proteínas para la medición de la biomasa, considerando que una célula es 50% peso/peso en proteína (Ettwig et al., 2009; Rocha-Rios et al., 2010).

Tabla 4.11. Balances de masa para la biopelícula en el material de empaque del respirómetro.

Biopelícula en el material de empaque		Ec.
$\frac{\partial C_{b,O_2}}{\partial t} = D_{eff,O_2} \cdot \frac{\partial^2 C_{b,O_2}}{\partial x^2} - R_{b,O_2_CH_4} - R_{b,O_2_CH_2O} - R_{b,O_2}^{basal}$		15
$\frac{\partial C_{b,CH_4}}{\partial t} = D_{eff,CH_4} \cdot \frac{\partial^2 C_{b,CH_4}}{\partial x^2} - \frac{R_{b,O_2_CH_4}}{Y_{C_{O_2_CH_4}}}$		16
$\frac{\partial C_{b,CH_2O}}{\partial t} = D_{eff,CH_2O} \cdot \frac{\partial^2 C_{b,CH_2O}}{\partial x^2} + \frac{R_{b,O_2_CH_4}}{Y_{P_{O_2_CH_2O}}} - \frac{R_{b,O_2_CH_2O}}{Y_{C_{O_2_CH_2O}}}$		17
$\frac{\partial C_{b,CO_2}}{\partial t} = D_{eff,CO_2} \cdot \frac{\partial^2 C_{b,CO_2}}{\partial x^2} + \frac{R_{b,O_2_CH_2O}}{Y_{P_{O_2_CO_2}}} + \frac{R_{b,O_2}^{basal}}{Y_{P_{basalO_2_CO_2}}}$		18
Condiciones iniciales, a t=0		
$C_{b,i} = \frac{C_{g,i}^0}{He_{,i}} \quad C_{b,CH_2O} = 0$		19
Condiciones de frontera en la interfase gas-biopelícula (x=0)		
$\frac{\partial C_{b,i}}{\partial x} = \frac{N_{g_b,i}}{D_{eff,i}}$		20
Donde		
$N_{g_b,i} = D_{eff,i} \left. \frac{dC_{b,i}}{dx} \right _{x=0}$		21
Condiciones de frontera en la interfase biopelícula-composta (x=δ)		
$\frac{\partial C_{b,i}}{\partial x} = 0$		22

Donde δ es el grosor de la biopelícula.

Un dato importante fue la estimación de la respiración basal en la composta (R_{b,O_2}^{basal}), la cual indica la cantidad de oxígeno consumido para las funciones básicas del mantenimiento de las células y no debidas a la oxidación del sustrato (metano o formaldehído). También se tomó en cuenta la cantidad de dióxido de carbono producido debido a la oxidación de otros sustratos orgánicos presentes en la composta distintos del metano y el formaldehído (R_{b,CO_2}^{basal}).

Tabla 4.12. Reacciones estequiométricas incluidas en el modelo del respirómetro heterogéneo.

No.	Sustrato	Reacción	Constante cinética incluida en el modelo
1	Metano	$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$	$OUR_{max_CH_4}$
2	Formaldehído	$CH_2O + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	$OUR_{max_CH_2O}$
3	Respiración basal	$Biomasa + O_2 \rightarrow CO_2$	OUR_{basal}

Una vez que se tienen los datos experimentales, estos se integran en corridas en el software Bekerley Madonna donde se encuentra el código con todas las ecuaciones presentadas en este apartado y se realiza la calibración del modelo matemático. En este caso, se llevó a cabo una primera calibración ajustando las tasas de respiración máximas de las reacciones para metano y formaldehído (OUR_{max_CH4} , OUR_{max_CH2O}), las constantes de saturación de Monod para todos los compuestos ($K_{s,O2}$, $K_{s,CH4}$, $K_{s,CH2O}$) y el coeficiente de la respiración basal ($Yp_{basalO2_CO2}$), con experimentos realizados a una temperatura de 25°C. Posteriormente, se realizó una segunda calibración para diferentes temperaturas: 15, 20, 25, 30, 35 y 40 °C (tabla 6.10). Para esta segunda calibración, a partir de los resultados experimentales se obtuvieron las tasas de eliminación máximas para cada ensayo a las diferentes temperaturas, y la curva obtenida se ajustó a una ecuación tipo Arrhenius (Ec. 18) para obtener los valores de las constantes A_1 , A_2 , B_1 y B_2 y así corregir las tasas de reacción en función de la temperatura a través del factor $f(T)$.

Tabla 4.13. Modelos cinéticos que ocurren en la biopelícula incluidos en el modelo del respirómetro.

Sustrato	Tasa específica de consumo de oxígeno	Ec.
Metano	$R_{b,O_2_CH4} = OUR_{max_CH4} \cdot \left(\frac{C_{b,O_2}}{K_{s,O_2} + C_{b,O_2}} \right) \cdot \left(\frac{C_{b,CH4}}{K_{s,CH4} + C_{b,CH4}} \right) \cdot f(T)$	23
Formaldehído	$R_{b,O_2_CH2O} = OUR_{max_CH2O} \cdot \left(\frac{C_{b,O_2}}{K_{s,O_2} + C_{b,O_2}} \right) \cdot \left(\frac{C_{b,CH2O}}{K_{s,CH2O} + C_{b,CH2O}} \right) \cdot f(T)$	24
Donde		
	$f(T) = A_1 \cdot \exp\left(\frac{-T}{B_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(\frac{-T}{B_2}\right)$	25
Donde T es la temperatura en grados Celsius, A_1 y A_2 son los factores preexponenciales y B_1 y B_2 son los cocientes entre la constante de los gases ideales y la energía de activación (R/E_a).		
Respiración	$R_{b,O_2}^{basal} = OUR_{basal} \cdot f(T)$	26
basal	$R_{b,CO_2}^{basal} = \frac{R_{b,O_2}^{basal}}{Yp_{basalO_2_CO_2}}$	27
Donde $Yp_{basalO_2_CO_2}$ es el cociente de la la respiración basal definido como la proporción entre las moles de oxígeno consumidas por cada mol de dióxido de carbono producido.		

Así mismo, fueron calculados los parámetros físicos dependientes de la temperatura como los coeficientes de partición y de difusión para cada componente y temperatura utilizada. Además, para el caso del coeficiente de difusividad, éste también fue corregido a través de una relación del coeficiente a una temperatura dada, para un componente en agua y para el mismo componente en una biopelícula, asumiendo una relación de ($D_{eff,i}/D_{aq}$) de 0.45 de acuerdo a las características (densidad de biopelícula) de la biopelícula en este estudio (Stewart, 1998). Para alimentar el modelo matemático fue necesario recabar datos mediante revisión bibliográfica, así como determinar algunos parámetros, los cuales se presentan en la tabla 4.14.

Los resultados de las calibraciones realizadas para las concentraciones de los gases medidas a las diferentes temperaturas se presentan en la sección de resultados. Para cada ensayo se llevó a cabo un test de Kolmogorov-Smirnov con el fin de identificar si los resultados reales y los modelados presentaban una diferencia significativa (valor $p \geq 0.05$). Finalmente, el modelo calibrado se validó a través de la comparación de las eficiencias de remoción (Ec. 3) obtenidas en el biofiltro de composta operando de forma continua a temperatura ambiente y los valores estimados por el modelo a esas condiciones. De igual manera, se llevó a cabo un análisis estadístico (prueba T de student) con un nivel de confianza del 5% para saber si existe una diferencia significativa entre ambos valores (valor $p \geq 0.05$).

Además de todo esto, el modelo calibrado permite estimar y predecir el paso limitante durante la biofiltración de metano mediante el cálculo de los factores de efectividad, los cuales se explican a continuación.

Tabla 4.14. Valores que se alimentaron al modelo matemático.

Parámetro	Valor	Referencia	Unidades
a	2880	(Morgan-Sagastume et al., 2003)	m^2 / m^3
$D_{eff,O_2} (25^\circ C)$	5.98×10^{-6}	(Cussler, 2009)	m^2 / h
$D_{eff,CH_4} (25^\circ C)$	6.27×10^{-6}	(Cussler, 2009)	m^2 / h
$D_{eff,CO_2} (25^\circ C)$	6.8×10^{-6}	(Cussler, 2009)	m^2 / h
k_H^O, O_2	0.0013	(Sander, 1999)	$mol / L atm$
k_H^O, CH_4	0.0014	(Sander, 1999)	$mol / L atm$
k_H^O, CO_2	0.035	(Sander, 1999)	$mol / L atm$
V_{bed}	1.1×10^{-3}	En este estudio	m^3
V_{bio}	1.7×10^{-5}	En este estudio	m^3
V_g	6.45×10^{-4}	En este estudio	m^3
V_g^{res}	8.3×10^{-4}	En este estudio	m^3
β	0.148	En este estudio	$m_{biopelícula}^2 / m_{lecho}^2$
δ	3.6×10^{-5}	En este estudio	m
ϵ_g	0.585	En este estudio	m_{gas}^3 / m_{lecho}^3
ϵ_b	0.015	En este estudio	$m_{biopelícula}^3 / m_{lecho}^3$
ϵ_s	0.4	(Morgan-Sagastume et al., 2003)	$m_{composta}^3 / m_{lecho}^3$
$\rho_{composta}$	590	En este estudio	kg / m^3
$\rho_{biomasa_seca}$	50	(Bonilla-Blancas et al., 2015)	kg / m^3
ω	0.05	(Bonilla-Blancas et al., 2015)	$g_{biomasa_seca} / g_{biopelícula}$

4.6.2.1. Factor de efectividad global

El factor de efectividad global determina la fracción de la resistencia total del proceso de remoción del contaminante que corresponde a los fenómenos que ocurren en la biopelícula (Lobo et al., 1999). La ecuación 28 representa el factor de efectividad global, el cual está dado por la relación entre la concentración del metano en la interfase ($He \cdot C_{b,CH_4}^*$) y la concentración del metano presente en la fase gas.

$$\eta_{global - CH_4} = \frac{He \cdot C_{b,CH_4}^*}{C_{g,CH_4}} \quad \text{Ec. 28}$$

La concentración en la interfase puede obtenerse a través de las estimaciones de la capacidad de eliminación en el biofiltro por medio de la ecuación 29. Donde el coeficiente de transferencia global del gas, se asumió a partir de lo reportado por Kim y Deshusses (2008) para un biofiltro de composta con características similares de velocidad lineal de gas, reportadas en este estudio.

$$EC = k_g a_{g-b} \cdot (C_{g,CH_4} - He \cdot C_{b,CH_4}^*) \quad \text{Ec. 29}$$

De acuerdo con el valor del factor de efectividad global se indica que cuando este valor es de cero, el proceso está completamente limitado por una transferencia externa, mientras que mientras el valor se aproxime a la unidad, entonces la limitación será debida a la biopelícula (biorreacción o transporte de masa interno).

4.6.2.2. Factor de efectividad en la biopelícula

El modelo calibrado y validado permitió la estimación de la concentración de algunos componentes en la biopelícula, como son el metano, formaldehído, oxígeno y dióxido de carbono. De esta manera se puede conocer la disponibilidad de los sustratos, así como la formación del intermediario y el producto final. Esta información es importante ya que ayuda a corroborar lo que se obtiene a través del cálculo del factor de efectividad en la biopelícula expresado en la ecuación 29. Este factor de efectividad relaciona la tasa de reacción promedio debido a la reacción 1 (tabla 6.9) en toda la biopelícula, con respecto a la tasa de reacción en la capa más cercana a la fase gas (capa 1) (González-Sánchez et al., 2014).

$$\eta_{biofilm - CH_4} = \frac{R_{b,O_2-CH_4}}{R_{b,O_2-CH_4-layer_1}} \quad \text{Ec. 30}$$

Por lo tanto, un valor de factor de efectividad superior a 0.9 representará que la biopelícula está completamente activa y no está siendo limitada por transporte interno; mientras que un valor por debajo de 0.5 indicará que la actividad de la biopelícula es debida a una limitación por difusión. Un valor intermedio (0.5-0.9) significa que hay una limitación debida a ambos fenómenos casi en la misma magnitud.

4.6.3. Simulación del biofiltro de composta como propuesta de tecnología para la mitigación de metano proveniente de reactores anaerobios

Después de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales, se determinó que el biofiltro de composta fue el que presentó las mejores tasas de remoción de metano tanto con elevadas CE, como ER. Por esta razón fue que en la sección anterior (4.6.2) se desarrolló y describió un modelo para predecir su comportamiento y definir la principal limitación durante el proceso de remoción de metano en un biofiltro de composta. Ahora bien, como se mencionará más adelante en los resultados, el biofiltro utilizado como RH estaba recuperándose de una compactación del material por lo que su eficiencia durante la calibración y validación del modelo se encontraba aproximadamente al 70% (CE de 45 g/m³h), y tuvo que retirarse el material para mezclarlo. Sin embargo, cuando el biofiltro de composta trabaja en un rango de temperatura de 22-30 °C puede llegar a presentar hasta un 100 % de ER y una CE de 62 g/m³h a un TRLV de 18 minutos. Es por esto, que se realizó una segunda calibración, y también una validación del modelo a estas condiciones a través de los valores experimentales de ER y CE. La finalidad fue realizar una simulación de un biofiltro de composta como el utilizado en este estudio, a diferentes condiciones de operación como una propuesta tecnológica para mitigar las emisiones provenientes de reactores anaerobios tratando aguas residuales municipales.

Durante el presente trabajo se demostró que el mezclado de la composta consiguió recuperar las ER y CE, por lo que se definió que los parámetros susceptibles a una segunda calibración serían el espesor de la biopelícula (δ), la fracción de área cubierta por la biopelícula (β), y las tasas máximas de consumo de oxígeno para el metano y el formaldehído (OUR_{max_CH4} y OUR_{max_CH2O}). Posteriormente la validación se hizo a través de los valores de ER y CE en el rango de temperaturas mencionado (22-30 °C).

Con el modelo calibrado y validado para estas condiciones, se realizaron simulaciones bajo las condiciones que se presentan en la tabla 4.15. Las concentraciones de metano que se probaron estuvieron dentro de un rango de 4 a 20 % v/v en aire, debido a que Matsuura et al. (2015) reporta hasta esas concentraciones de metano en corrientes desorbidas a partir de efluentes anaerobios. El rango de temperatura fue de 15 a 35 °C, tomando en cuenta un rango típico en regions tropicales donde los sistemas anaerobios son usados comúnmente para el tratamiento de las aguas residuales municipales. Finalmente se probaron 3 TRLVs de 20, 10 y 5 min (Nikiema y Heitz, 2009; Sánchez-Rodríguez, 2015). Los resultados de cada simulación fueron representados con los parámetros de ER y CE para cada corrida.

Tabla 4.15. Condiciones utilizadas durante la simulación.

No.	Concentración de metano en aire (% v/v)	Temperatura (°C)	TRLV (min)
1	4	15, 25 y 35	20, 10 y 5
2	8	15, 25 y 35	20, 10 y 5
3	12	15, 25 y 35	20, 10 y 5
4	16	15, 25 y 35	20, 10 y 5
5	20	15, 25 y 35	20, 10 y 5

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Etapa de arranque

5.1.1. Enriquecimiento de la biomasa (metanótrofas)

Como se mencionó en la metodología, se obtuvo una muestra de lodo de una planta de lodos activados, la cual se procesó según lo propuesto por Rocha-Rios et al. (2009). La biomasa así obtenida se resuspendió en medio mineral y se alimentó con metano gaseoso (2% v/v con aire) durante un mes. Los resultados de las medidas de absorbancia a 600 nm se presentan en la Figura 5.1. La concentración de SST cuando el cultivo se encontraba entre los valores de 0.05 y 0.06 de absorbancia, fue en promedio 170 mg/L de SST.

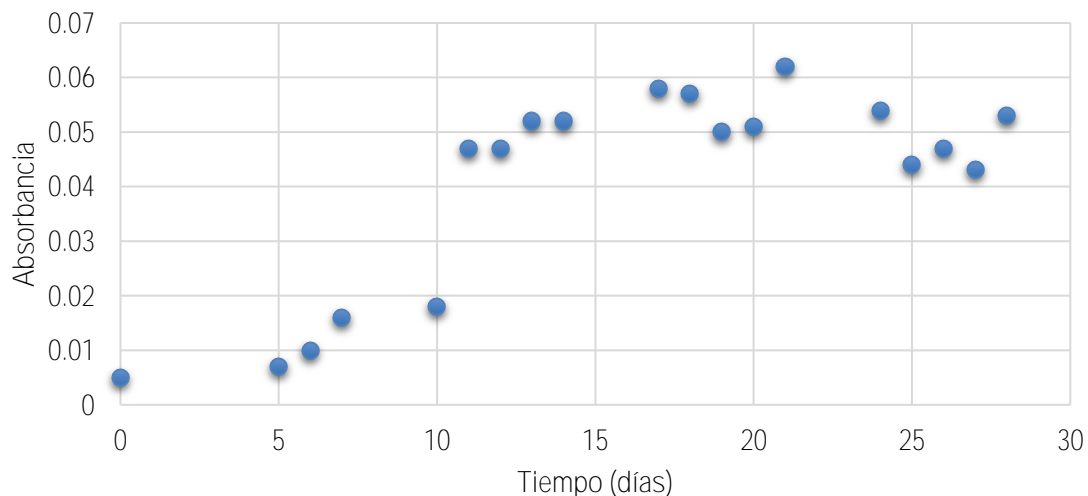


Figura 5.1. Resultados de las mediciones de absorbancia en el cultivo inicial durante la aclimatación de microorganismos metanótrofos.

Posteriormente se cambió la alimentación por metanol, con el cual se alcanzaron valores de hasta 0.45 de absorbancia y 300 mg/L de SST, momento en el cual se procedió a tomar ese cultivo para la formación de biopelícula en los empaques inorgánicos mediante recirculación de medio fresco con esta biomasa.

5.1.2. Arranque de los biofiltros

Se procedió a la formación de la biopelícula con el cultivo aclimatado para metanótrofas en los dos empaques inorgánicos: esponja de poliuretano y anillos raschig. Inicialmente el medio mineral contenía metanol para promover el crecimiento de los microorganismos, y posteriormente se procedió a cambiar la alimentación por metano gaseoso al 2% (vol. con aire) con un flujo de 0.04 L/min (TRLV=30 min). La alimentación del metano fue por lote, manteniendo la alimentación durante 12 horas con la mezcla al 2% en bolsas Tedlar de 20 L (Figura 5.2) y dejando solo un flujo de aire en las otras 12 horas del día (12 on – 12 off) (Deshusses, 1997; Phelps et al., 1990; Zhang et al., 2007).

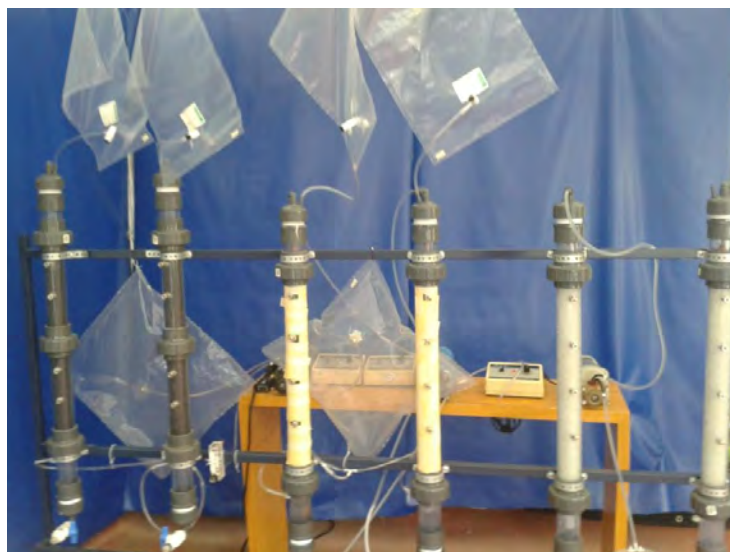


Figura 5.2. Montaje experimental con bolsas TEDLAR para la alimentación y toma de muestras.

Después de observar el crecimiento de biopelícula en los empaques de los biofiltros (Figura 5.3), se monitorearon los parámetros de eficiencia de remoción y capacidad de eliminación de metano hasta alcanzar valores casi constantes **para los diferentes materiales de empaque ($\geq 50\%$ y $12 \text{ g/m}^3\text{h}$, respectivamente)**, hecho que fue considerado como fin de la etapa de arranque.

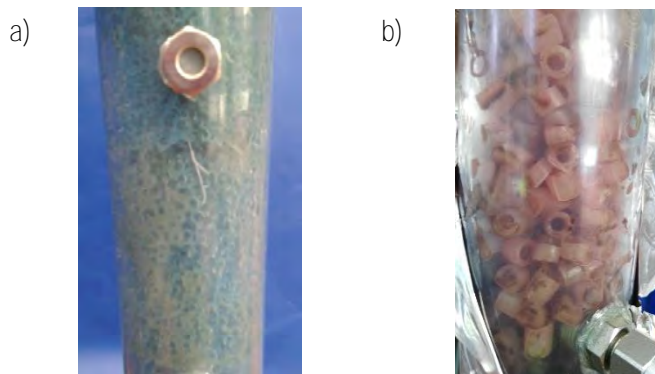


Figura 5.3. Evidencia del crecimiento de biopelícula en los empaques inorgánicos: esponja de poliuretano (a) y anillos raschig (b).

5.2. Estado estacionario

De los parámetros monitoreados, la humedad relativa en los biofiltros con empaque sintético se mantuvo entre 95 y 98%, mientras que en la composta se mantuvo en un rango de 54-56% de humedad. El pH del medio mineral (para los empaques inorgánicos) antes y después de los recambios también se mantuvo constante, cercano a la neutralidad, 6.5 a 7, de la misma forma que el pH en la composta, el cual se medía en la parte inferior y superior del biofiltro (0 y 60 cm del lecho empacado).

5.2.1. Operación intermitente

Después de la etapa de arranque de los biofiltros se procedió a alimentar a los mismos con una carga másica de entrada de $30 \text{ g/m}^3\text{h}$ (metano al 2%). Se operó el sistema de forma intermitente con 12 horas de alimentación y 12 horas sin alimentación. En la figura 5.4 se muestran los valores de la eficiencia de remoción durante el período con esta alimentación intermitente.

Para el caso del biofiltro de composta se observa un incremento en la eficiencia de remoción, probablemente debido a que la biomasa contenida se va adaptando al sustrato (metano); es este biofiltro el que presenta los valores más altos (entre 70 y 100% y entre 21 y $30 \text{ g/m}^3\text{h}$, en los días 13 a 20).

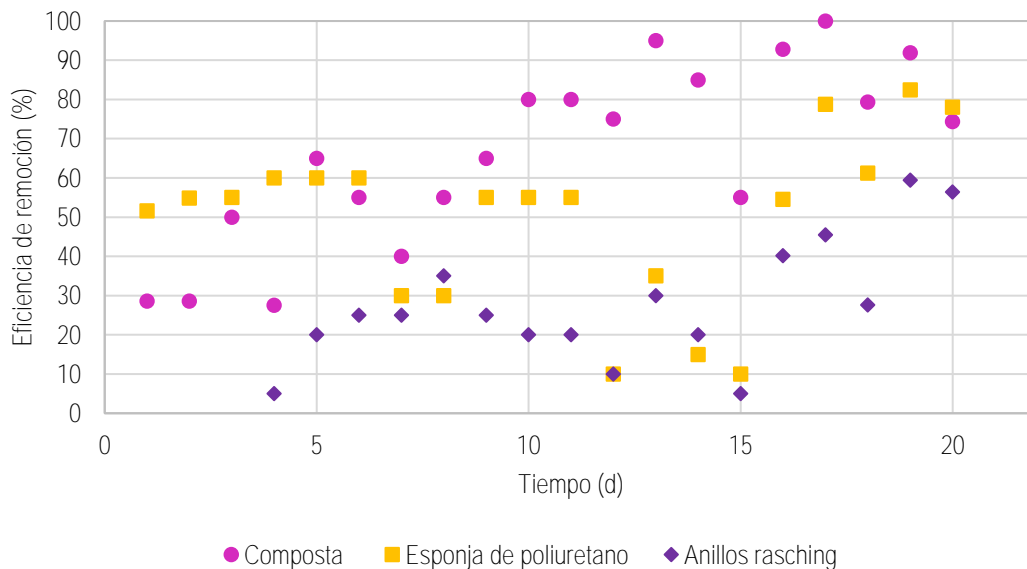


Figura 5.4. Eficiencia de eliminación de metano (2%) con alimentación de 12h/12h (Carga másica de entrada $30.5 \text{ g/m}^3\text{h}$).

Por otro lado, se observan valores más bajos para el caso de los empaques inorgánicos. Para el inicio de este período, el biofiltro de esponja de poliuretano presentaba valores de entre 50 y 60% (CE de 15 a $18 \text{ g/m}^3\text{h}$) de eficiencia de remoción de metano, mientras que los anillos raschig estaban entre 20 y 30% (CE de 6 y $9 \text{ g/m}^3\text{h}$) aproximadamente. Para la tercera semana de operación se observó un incremento en la eficiencia, llegando a alcanzar el 80 y 60% (CE de 24 y $18 \text{ g/m}^3\text{h}$, respectivamente) para los biofiltros de esponja de poliuretano y anillos raschig, respectivamente. Existen algunos estudios previos donde se ha visto que una alimentación intermitente es capaz de mejorar el consumo de un sustrato, como en el caso de Zhang et al. (2007) quienes encontraron que la alimentación por pulsos en un biofiltro con un material de empaque inorgánico, aumentaba en un 35% el consumo de TCE comparado con una operación en continuo.

5.2.2. Operación en continuo. Efecto de la carga másica de entrada

Después de equipar el sistema con un medidor de flujo másico para metano, se comenzó la alimentación continua con la misma mezcla al 2% v/v en aire ($30.5 \text{ g/m}^3\text{h}$). Cuando se empezó a alimentar a los biofiltros (figuras 5.5 a 5.7) de

forma continua, se registró un drástico descenso tanto en los valores de eficiencia de remoción como en la capacidad de eliminación en todos los biofiltros. Este comportamiento se puede observar al comparar la capacidad de eliminación de metano alcanzada al término de la etapa de alimentación intermitente y al inicio de la continua. El hecho de que un régimen intermitente de alimentación favorezca la remoción de un contaminante de baja solubilidad como el metano, se debe a que esta forma de alimentación favorece un mayor gradiente de concentración del contaminante al reiniciar la alimentación (Deshusses, 1997), lo que permite que el contaminante pueda ser solubilizado y después aprovechado en la biopelícula por los microorganismos durante el período sin alimentación hasta alcanzar un equilibrio o estado estacionario. El incremento en la transferencia de masa hacia la biopelícula no ocurre durante un período de alimentación continua ya que en tal caso el gradiente es el mismo si el sistema se encuentra en estado estacionario (con la misma cantidad de biomasa).

El biofiltro de composta recuperó los valores de capacidad de eliminación de la etapa anterior alrededor de la tercera semana de operación en continuo, donde se observó un período de adaptación entre la etapa de operación intermitente y continuo (Figura 5.5). Sin embargo, no fue lo mismo para el caso de los biofiltros con empaques inorgánicos, los cuales presentaban valores muy bajos, pero estables, de 5 y 7 g/m³h para la esponja de poliuretano y anillos raschig respectivamente (Figuras 5.6 y 5.7). Esto posiblemente se debe a que, durante la alimentación en continuo, la tasa de transporte de la fase gas hacia la biopelícula y dentro de la misma, ya no era favorecida debido a la disminución del gradiente como se explicó anteriormente. Esto aunado al hecho de que la esponja de poliuretano y los anillos raschig tienen una menor área superficial para el desarrollo de la biomasa en comparación con la composta y que, además, la irrigación del medio mineral (junto con los bajos flujos de gas con bajas tasas de evaporación de líquido) provocan que en los materiales inorgánicos el espesor de la película de líquido estancada que tiene que vencer el transporte de los gases sea mayor con respecto a la composta.

A partir de que se observó una estabilidad en los 3 biofiltros, se decidió incrementar la carga másica de entrada y evaluar su efecto, aumentando la concentración del metano en aire de 30 a 45 g/m³h (2 a 3% respectivamente). Los resultados que se obtuvieron para cada biofiltro dentro de cada una de estas etapas se muestran en las figuras 5.5 a 5.7.

Después de aumentar la concentración de metano en aire con una carga de metano en la entrada de 30 (2% v/v), 45 (3% v/v), 40 (2.5% v/v) y hasta 68 g/m³h (4.5% v/v), se observa que para los biofiltros de composta y esponja de poliuretano hay un aumento en la capacidad de eliminación de metano, mientras que el biofiltro de anillos raschig mantuvo su baja remoción. Es importante señalar que el descenso en la capacidad de eliminación entre los días 30 y 40 de las figuras 5.5 a 5.7 se debió a problemas en la alimentación del aire, que diluyó la corriente de alimentación por abajo del % v/v de metano deseado.

El aumento de la concentración de metano, aparentemente mejoró la transferencia de masa de este compuesto poco soluble al incrementar el gradiente de concentración entre la fase gaseosa y la fase líquida (biopelícula). Sin embargo, después de un tiempo, la capacidad de eliminación de metano se estabilizó aproximadamente en 30 a 35, 6 a 15 y 3 a 5 g/m³h para los biofiltros de composta, esponja de poliuretano y anillos raschig respectivamente, haciendo evidente las diferencias entre cada tipo de empaque. En todos los casos, la carga eliminada es muy inferior la alimentada (68 g/m³h), lo que hace suponer que además de la transferencia de masa existe una limitación en la biodegradación, a su vez relacionada a la cantidad de biomasa presente en los biofiltros, la temperatura ambiente durante el experimento (inferior a 20°C) o incluso a alguna posible carencia de nutrientes.

Para el caso del biofiltro de composta (figura 5.5) es claro que durante los primeros días (hasta el día 20) aún se observa un período de aclimatación y que después del día 50, ni con el aumento en la carga de entrada consigue mejorarse la capacidad de eliminación (30 g/m³h; eficiencia de eliminación del 44%) obteniéndose un estado estacionario en ese periodo. Esto último indica una saturación del sustrato en el sistema (Park et al., 2002), ya sea por la cantidad de biomasa activa o por la temperatura que también influye en los fenómenos de remoción (adsorción-desorción y biodegradación). Se calculó también el rendimiento de CO₂ con respecto al metano (Y_{CO_2/CH_4}), siendo la unidad un valor que representa completa mineralización y 0 que el metano es asimilado de forma anabólica. A partir de esto se determinó que para el inicio el rendimiento estaba en promedio en 0.6 a 0.75, y hacia el final con la carga más alta oscilaba entre 0.75 y 0.9, lo cual indica que la oxidación de metano se está llevando a cabo.

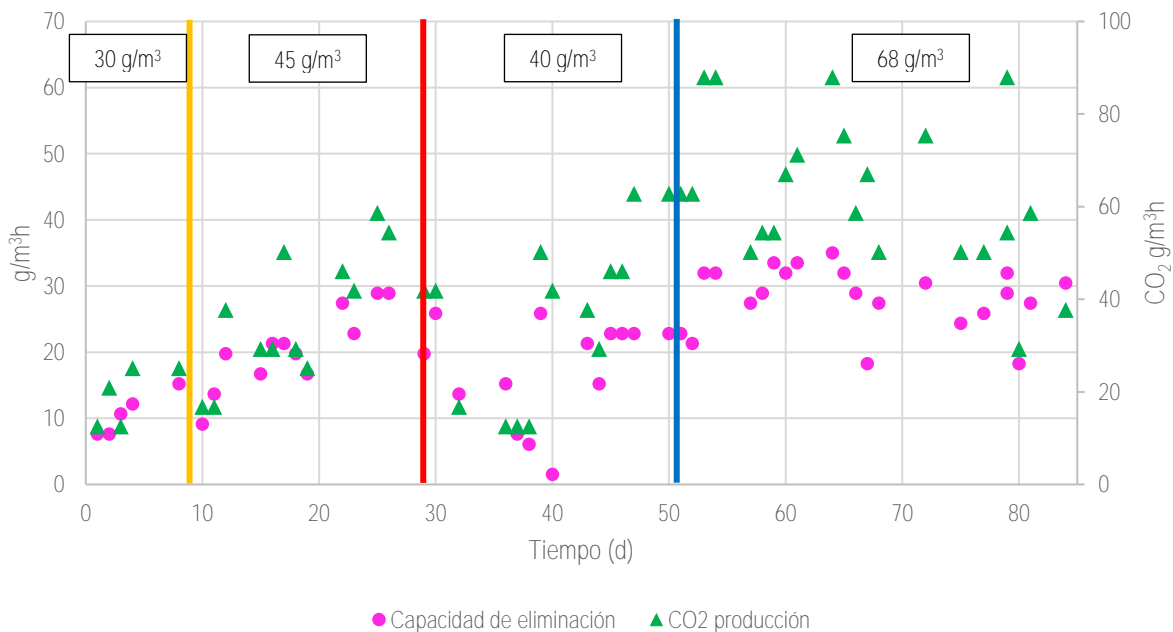


Figura 5.5. Capacidad de eliminación de metano y producción de CO₂ en el biofiltro de composta ($T_{media} < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Operación en continuo.

Por otro lado, en el caso del biofiltro empacado con esponja de poliuretano (figura 5.6) se observa un incremento en la capacidad de eliminación después del día 45. La relación Y_{CO_2/CH_4} (< 0.1) indicó que se llevaba a cabo la formación de nueva biomasa. Así mismo, para la concentración de 2.5% de metano en la fase gas (40 g/m³h) se observan las mejores remociones de metano (CE de 21 g/m³h) y las tasas de producción de CO₂ (42 g/m³h) más elevadas durante este período de experimentación. Es de notar, a partir del día 79, una tendencia hacia aumentar tanto la capacidad de eliminación de metano y en la producción de dióxido de carbono (con una relación de rendimiento entre 0.5 y 0.75), de un promedio de 8 a 17 g/m³h y de 10 a 15 g/m³h respectivamente, bajo la carga de 68 g/m³h. Este efecto puede deberse a una posible aclimatación de la biopelícula a las bajas temperaturas registradas durante este período y al incremento en el gradiente que favorece la transferencia del metano de la fase gas a la fase líquida, como se aborda más adelante.

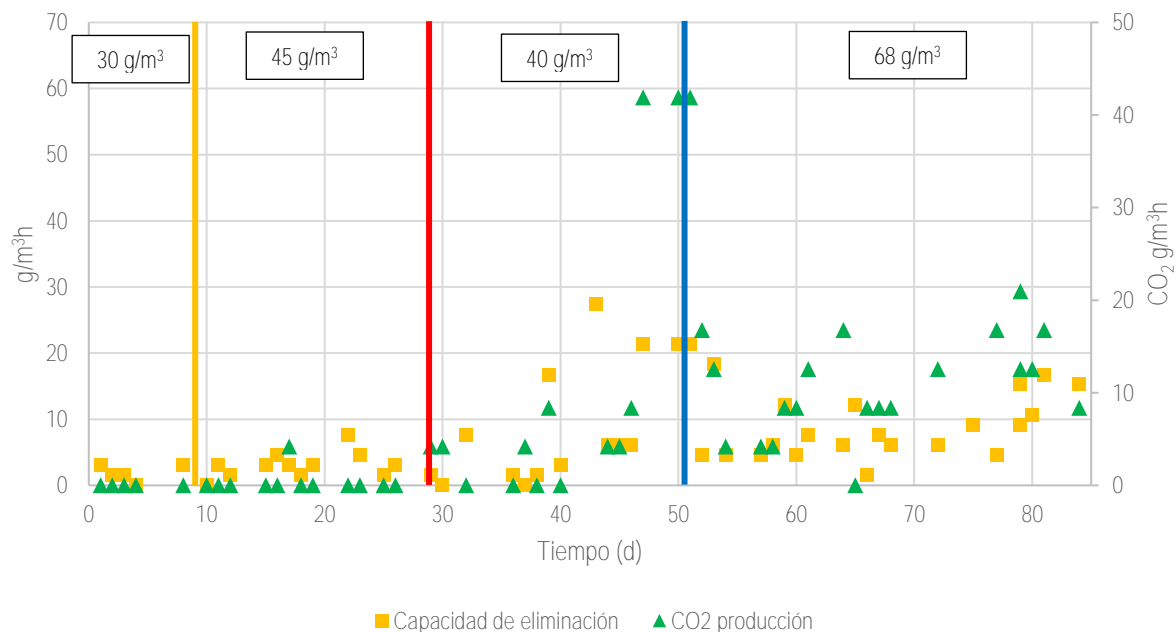


Figura 5.6. Capacidad de eliminación de metano y producción de CO₂ en el biofiltro de esponja de poliuretano ($T_{media} < 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Operación en continuo.

En el caso del biofiltro empacado con anillos raschig (figura 5.7), la capacidad de eliminación durante todo el período de experimentación se mantuvo en promedio en $5\text{ g/m}^3\text{h}$. Es evidente una falta de actividad en este biofiltro, lo cual se atribuyó a la poca cantidad de biomasa presente en el empaque, probablemente debido a la naturaleza (material) y geometría del mismo que no permitió un mejor desarrollo de la biopelícula. Generalmente, los estudios que utilizan este material de empaque son en biofiltros de lecho escurrido, lo que favorecería el crecimiento de la biomasa (Cáceres et al., 2016; Cheng et al., 2016; Liu et al., 2007).

Por otro lado, algo para destacar es que la producción de dióxido de carbono era atípicamente alta tomando en cuenta que el metano no se estaba consumiendo. Esto hizo suponer que la biomasa inicial (inóculo) estaba en fase endógena (consumo de sus reservas) o siendo consumida por otros microorganismos, y que a partir de ahí eran las mediciones de CO₂ observadas durante la operación en continuo. El cálculo del rendimiento arrojó valores por arriba de la unidad (entre 1.3 y 4.5) especialmente hacia el final de la operación de este período (día 60 en adelante). Además, se presentó un cambio en la coloración del material de empaque hacia el rosado, lo que permitiría suponer el desarrollo de una película muy fina de microorganismos responsables de tal coloración, ya que la biopelícula aparente presentaba un color café.

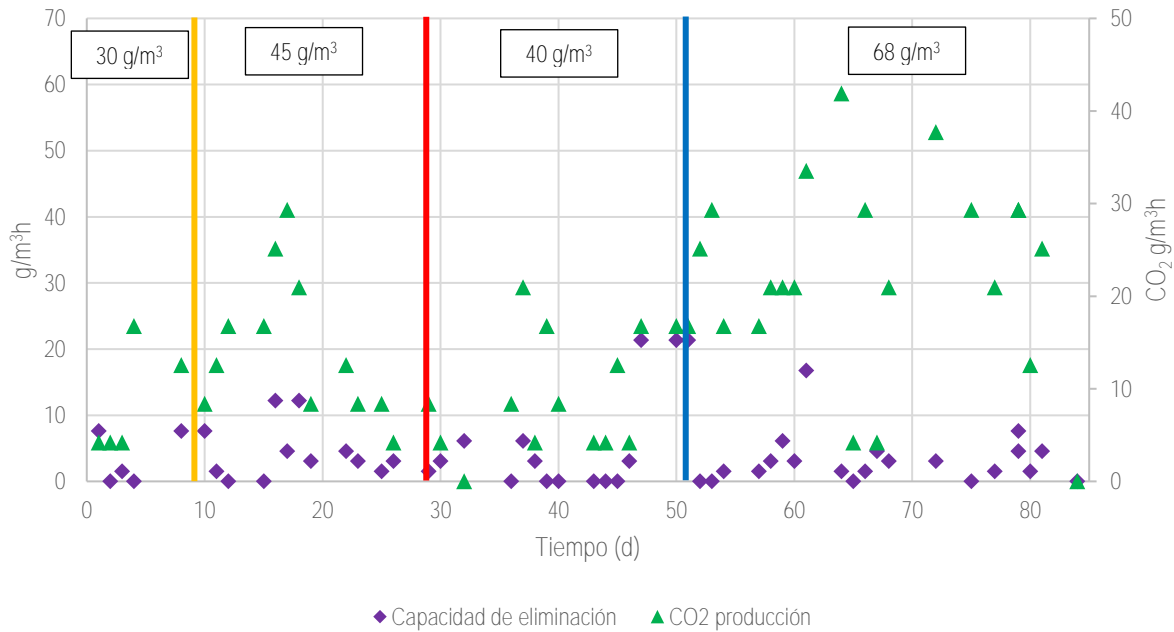


Figura 5.7. Capacidad de eliminación de metano y producción de CO₂ en el biofiltro de anillos raschig (T_{media} < 20 °C). Operación en continuo.

Una de las posibles razones de no obtener valores más altos de degradación, incluso en el biofiltro con composta, puede deberse a la baja en la temperatura ambiental. En la figura 5.8 se observa que a partir de la etapa de alimentación en continuo el registro de temperaturas se mantuvo a la baja, conservándose la mayor parte del día, generalmente, por debajo de los 20 °C. Se ha reportado que la mayoría de microorganismos metanótrofos presentan mayor actividad a temperaturas de entre 25 y 30 °C (Boeckx y Van Cleemput, 1996; Jugnia et al., 2012; Qiang et al., 2011), lo cual, como se verá, se confirma en posteriores experimentos donde queda claro el efecto de la temperatura sobre la degradación de metano.

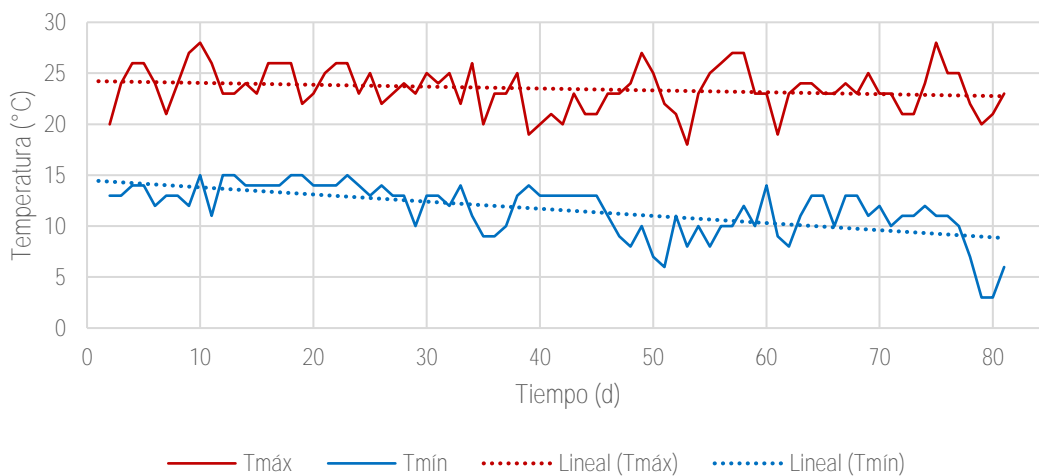


Figura 5.8. Valores de las temperaturas máxima y mínima (con su respectiva tendencia) registradas diariamente entre septiembre y noviembre (2014) correspondiente a la operación en continuo de los biofiltros alimentados con tres cargas orgánicas.

5.2.3. Operación en continuo. Efecto del TRLV

Es bien sabido que el cambio en el TRLV en los sistemas de biofiltración afectará parámetros importantes como la tasa de transferencia global del gas alimentado (K_{Ga}), pudiendo favorecer la transferencia del sustrato a la biopelícula sobre todo para el caso de compuestos hidrofóbicos como el metano. En las figuras 5.9, 5.10 y 5.11 se muestran los resultados obtenidos en la capacidad de eliminación de metano y la producción de dióxido de carbono a dos condiciones de TRLV (18 y 9 minutos) para los biofiltros de composta, esponja y anillos raschig, respectivamente.

Cabe mencionar que, durante estos experimentos, la temperatura en el sistema de biofiltración se mantuvo por arriba de 20 °C, al realizarse durante los meses de marzo y junio, alcanzando temperaturas promedio de hasta 28 °C. El aumento en la temperatura ambiente tuvo un efecto favorable en las capacidades de eliminación de los biofiltros. Este efecto fue más notorio en el biofiltro de composta, el cual alcanzó hasta un 100% de eficiencia de eliminación de metano y una CE de hasta 62 g/m³h para un TRLV de 18 minutos (flujo de 60 ml/min). Al disminuir el TRLV a 9 minutos (flujo de 120 ml/min) manteniendo la misma concentración de metano y por tanto duplicando la carga de entrada de metano, se observa que la capacidad de eliminación se incrementó hasta llegar a un promedio de 80 g/m³h, con una eficiencia de 65%. Tal comportamiento indica que, a un TRLV de 18 minutos, la parte superior del biofiltro no estaba contribuyendo en la oxidación del metano, al alcanzar 100% de eliminación. Esa porción superior recibió sustrato al disminuir el TRLV, no siendo suficiente para mantener el 100% de eliminación. A pesar de esto, entre los días 30 y 85, el rendimiento Y_{CO_2/CH_4} se mantuvo en valores cercanos a la unidad, lo que indicaba la completa conversión del metano hacia CO₂.

Así mismo, se observa que a partir del día 85 la eficiencia del biofiltro disminuyó y esto pudo deberse a la compactación de la composta que produjo cambios en la caída de presión y canales en el medio empacado que ocasionan vías preferenciales para la circulación del gas (reduciendo el área de contacto), que disminuyen el tiempo de residencia real dentro del reactor (menor tiempo de contacto gas-biopelícula) y al final reducen la eficiencia de remoción (Kristanto et al., 2015). Algunos autores también han reportado que después de largos tiempos de operación de biofiltros con microorganismos metanótrofos, éstos secretan una cantidad suficiente de sustancias poliméricas extracelulares (EPS) como para ocasionar un taponamiento en los poros de la biopelícula y el material de empaque (Streese y Stegmann, 2003; Wilshusen et al., 2004).

Durante este período donde la temperatura era más elevada se observó un aumento en la capacidad de eliminación en el biofiltro de esponja de poliuretano (figura 5.10). Ait-Benichou et al. (2009) reportaron que bajas temperaturas ocasionaron un decremento en la cantidad de biomasa en poblaciones metanótrofas, observando un efecto contrario al aumentar la temperatura. Para el biofiltro de esponja de poliuretano se alcanzaron CE hasta 38 g/m³h (hacia el final del periodo mostrado en la figura), con un valor promedio de 20 g/m³h, más del doble de lo que se encontró cuando la temperatura promedio estaba por debajo de los 20 °C. Para el biofiltro de esponja, el efecto del TRLV en la CE fue opuesto al observado en la composta, ya que su valor disminuyó de 20 a 10 g/m³h al reducir el TRLV de 18 a 9 min, y así también el rendimiento de CO₂ con respecto a metano fue errático con valores promedio por debajo de 0.5, pero alcanzando unos arriba de la unidad indicando probablemente la muerte de algunos microorganismos. Cuando se realizó el cambio en el TRLV, la biomasa se encontraba durante una fase catabólica muy activa (se observa una clara tendencia del día 30 al 55 (cuando se produjo el cambio en el TRLV), con buenos rendimientos de oxidación de entre 0.85 y 1. La disminución en el consumo de metano podría deberse entonces a un problema físico como el menor tiempo de contacto debido al aumento en la velocidad lineal del flujo. Algunos autores han observado este efecto, donde al disminuir el TRLV y aumentar la carga de entrada del contaminante, la eficiencia

del sistema de biofiltración disminuye, y esto ocurre de forma más marcada cuando la temperatura de operación es menor, de 32 a 25 °C (Yoon y Park, 2002) y cuando el sistema no cuenta con suficiente cantidad de biomasa activa para poder procesar la carga alimentada.

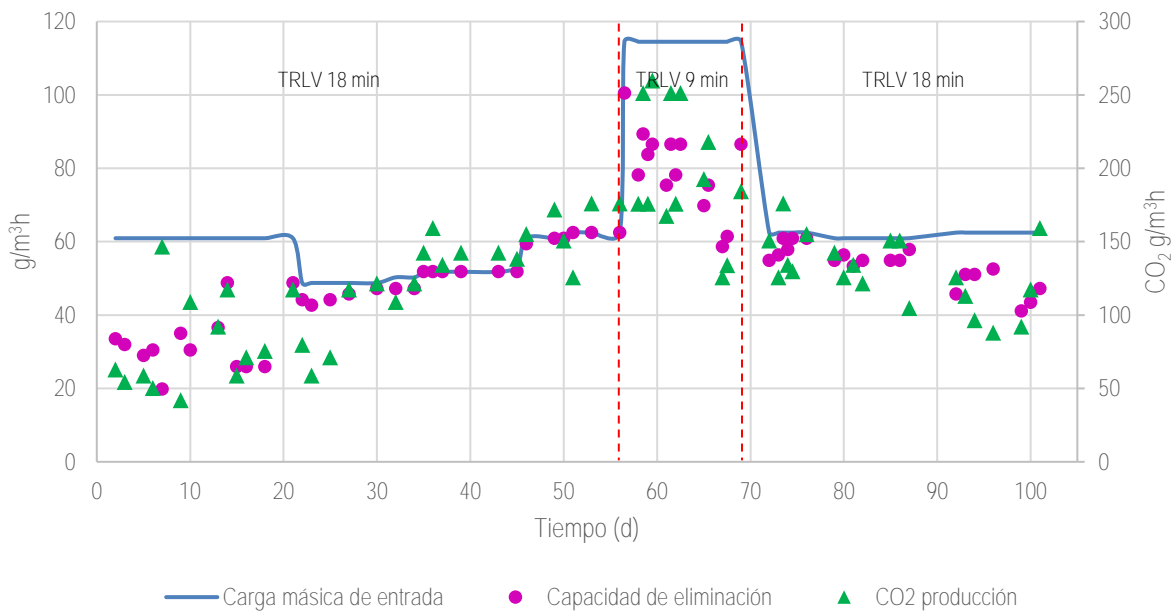


Figura 5.9. Capacidad de eliminación del metano y producción de CO₂ en el biofiltro de composta (T_{media} > 20 °C). Operación en continuo.

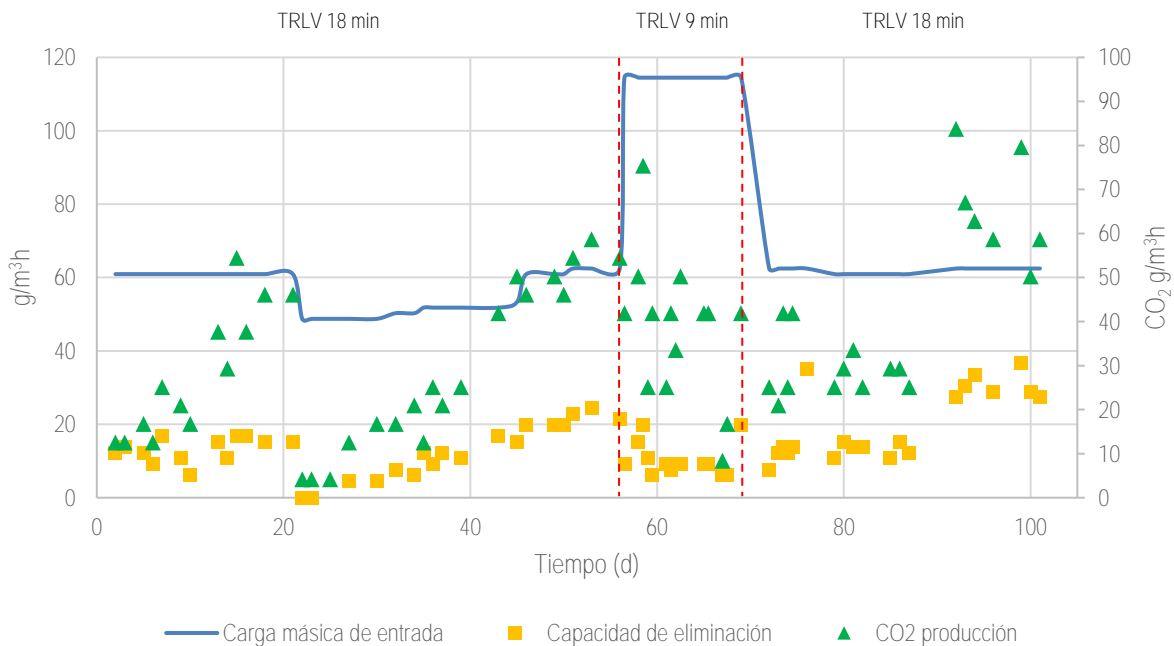


Figura 5.10. Capacidad de eliminación del metano y producción de CO₂ en el biofiltro de esponja de poliuretano (T_{media} > 20 °C). Operación en continuo.

Por último, para el caso del biofiltro empacado con anillos raschig (figura 5.11), dentro de los límites que presenta la muy baja capacidad de eliminación del sistema, se observó un aumento de entre 3 y 5 hasta 8 g/m³h al disminuir el

TRLV de 18 a 9 minutos, el cual se mantuvo cuando el sistema regresó al TRLV anterior de 18 min. Una interpretación de los datos presentados en la figura 5.11 puede avanzarse sobre bases especulativas: al inicio de la operación se tenía una mayor cantidad de biomasa inactiva incapaz de aprovechar el metano y donde la respiración endógena era la mayor contribuyente del CO₂ medido. Sin embargo, al aumentar la carga de entrada de metano (día 55), esto permitió un desarrollo y crecimiento de la biomasa activa, lo cual se observa al aumentar ligeramente los valores de CE para metano y por otro lado, disminuir la producción de CO₂ pero que conllevan a rendimientos de CO₂/metano entre 0.85 y 1 a partir del día 85, donde la actividad era mayor aunque la cantidad de biomasa aún insuficiente.

Como se observó en la sección anterior (5.2.2), este material de empaque no mejoró de forma notable su eficiencia en la remoción de metano debido a la poca cantidad de biomasa presente, por lo que se descartó su aplicación en los posteriores experimentos.

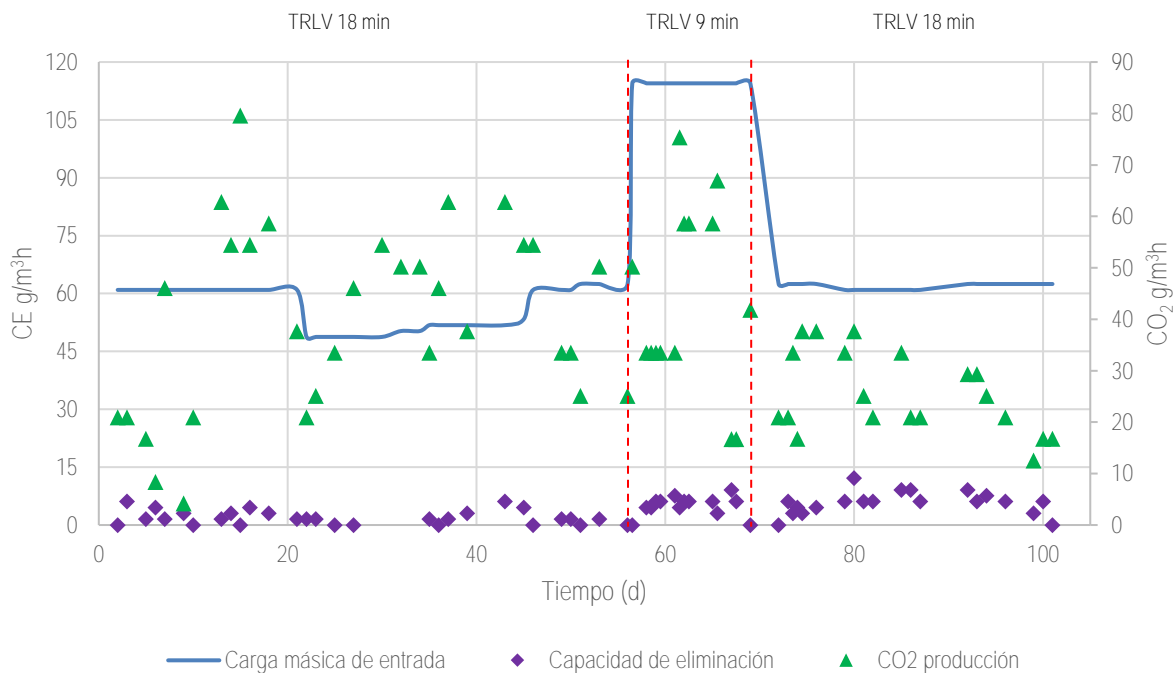


Figura 5.11. Capacidad de eliminación del metano y producción de CO₂ en el biofiltro de anillos raschig (T_{media} > 20 °C).

5.2.4. Operación en continuo. Efecto de los micronutrientes

Como se mencionó en el apartado de metodología, en la tabla 6.2 donde se muestra la composición del medio mineral para los materiales de empaques inorgánicos, se observa la ausencia de cobre como micronutriente. Al respecto, se ha reportado que este micronutriente juega un rol importante en la activación de la enzima pMMO (metano monooxigenasa particulada) la cual es capaz de oxidar el metano más eficientemente cuando se encuentra a bajas concentraciones de metano (Hanson et al., 1996; Semrau et al., 2010) y altas de oxígeno como en este estudio. Para identificar el posible efecto del cobre en la remoción del metano, se decidió reemplazar el material de empaque inorgánico de anillos raschig por esponja de poliuretano nueva. Este material se inoculó con biomasa inicial similar a

la utilizada en los otros materiales de empaque inorgánicos, pero desde el principio se acondicionó a la biomasa con un medio mineral como el reportado anteriormente, pero con la adición de cobre (CuSO_4) en una concentración de $15 \mu\text{M}$. Después de observar crecimiento de biomasa en el material de empaque nuevo, se procedió a operar el biofiltro de la misma forma que los demás (con un 4% de metano v/v y 18 min de TRLV), y se monitoreó la capacidad de eliminación del mismo. A pesar de que el biofiltro de esponja de poliuretano sin cobre llevaba operando 200 días aproximadamente, después de algunos problemas como la disminución de biomasa en el biofiltro de esponja sin cobre, y la operación del control de temperatura, las capacidades de eliminación resultaron ser muy parecidas como se observa en la figura 5.12.

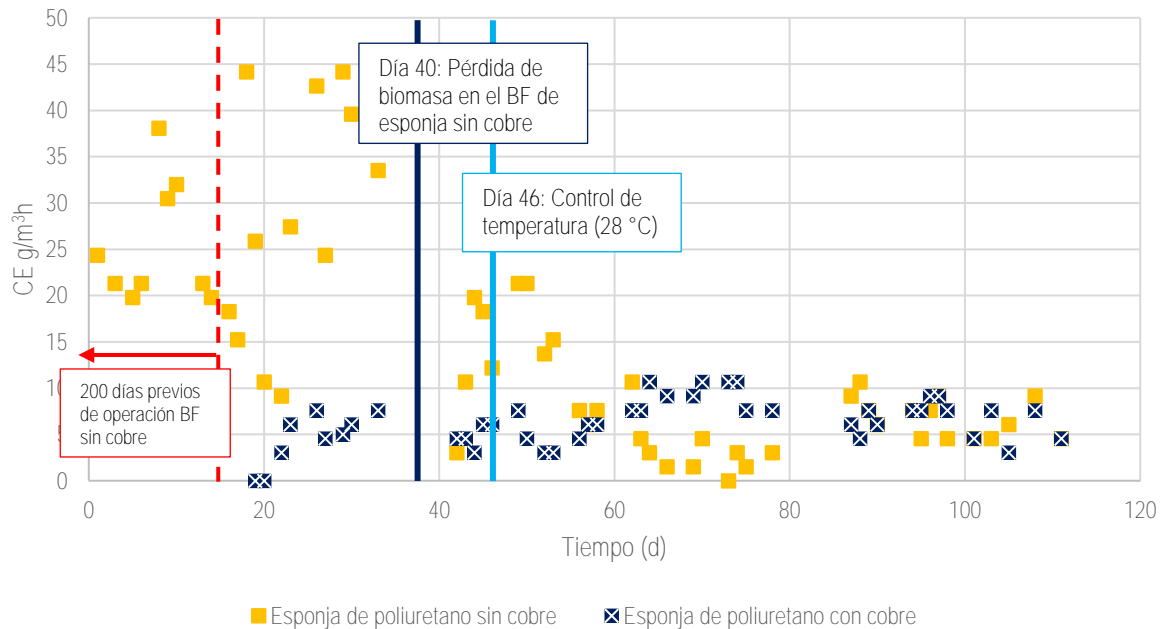


Figura 5.12. Capacidad de eliminación del metano en biofiltros de esponja de poliuretano con y sin cobre como micronutriente.

Después de observar un estado estacionario en el biofiltro con esponja de poliuretano con adición de cobre, éste mostró una capacidad de eliminación de metano promedio de $8 \text{ g/m}^3\text{h}$. Por otro lado, el biofiltro de esponja de poliuretano sin cobre, que llevaba ya un año de alimentación en continuo presentó un disturbio en su operación el día 40, debido a un problema con la bomba peristáltica de recirculación del medio líquido, lo que ocasionó que parte de la biomasa se desprendiera del material de soporte. Esto ocasionó que este biofiltro mostrara una variación muy grande (3 a $44 \text{ g/m}^3\text{h}$) en cuanto a la capacidad de eliminación, siendo esta mayor al inicio de la temporada, hasta llegar a ser menor entre los días 60 y 80, de $3 \text{ g/m}^3\text{h}$, y luego, $7 \text{ g/m}^3\text{h}$ muy similar al nuevo biofiltro de esponja a partir del día 85. A pesar de que el disturbio solo se presentó durante un día, se observa que después del día 40, hay una tendencia en la CE de metano a disminuir, al que pueden sumarse otros factores. Y es que, a partir del día 46 se colocó un sistema de control de temperatura en el biofiltro a $28 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que pudo ocasionar que la cantidad de metano disponible en la biopelícula fuera aún menor (debido a la menor solubilidad), lo cual sumado a la pérdida de biomasa hizo que la CE disminuyera hasta que el sistema llegó a operar de forma estable (días 85 a 110).

Después de observar el comportamiento en la capacidad de eliminación de ambos biofiltros, durante un tiempo prolongado en una fase estable se observa que ambos biofiltros presentan resultados similares a pesar de las

diferencias que existían en cuanto a la cantidad, la edad y el tipo de microorganismos en la biopelícula formada en ambos materiales de soporte. Esto confirma el hecho de que además de las posibles limitaciones biológicas al momento de remover metano, existieron otras limitaciones como las físicas debidas al transporte del metano (solubilidad y difusión).

5.2.5. Operación en continuo. Efecto de la temperatura

Debido a que las pruebas anteriores se realizaron a temperatura ambiente en diferentes temporadas del año, se decidió correr los ensayos de biofiltración bajo la condición de temperatura controlada (28 °C) y observar el efecto tanto en las capacidades de eliminación de metano y producción de CO₂. Los resultados para los biofiltros de composta, esponja de poliuretano y esponja de poliuretano con adición de cobre se muestran en las figuras 5.13, 5.14 y 5.15 respectivamente. Este experimento se operó a un TRLV de 18 min.

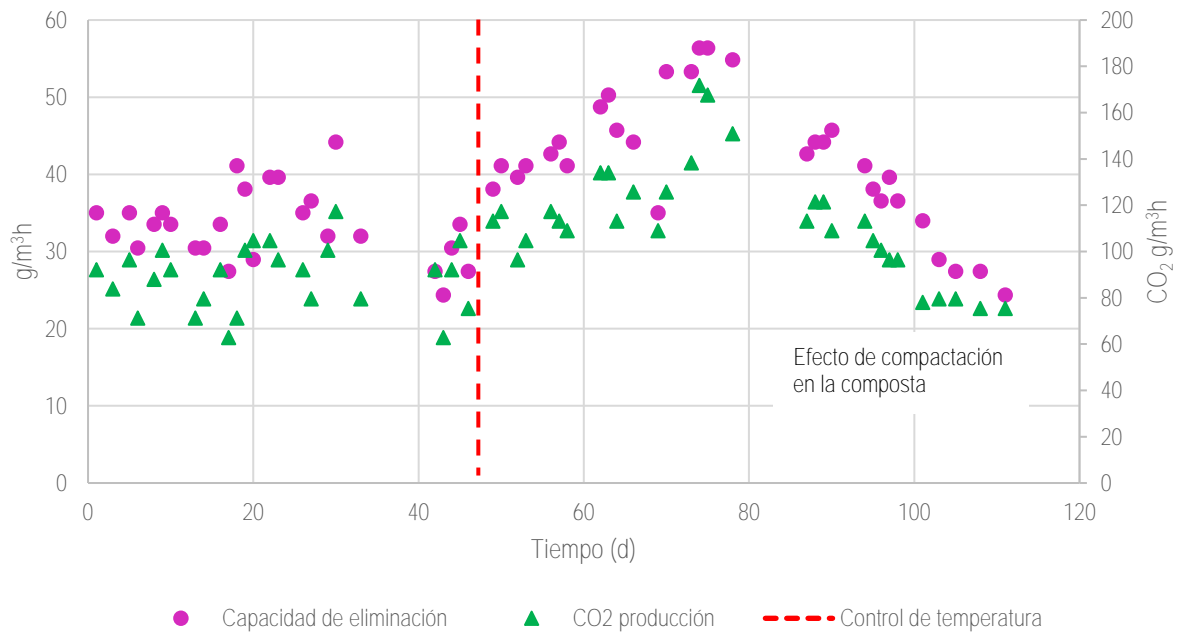


Figura 5.13. Capacidad de eliminación del metano (Carga másica de entrada 60.5 g/m³h) y producción de CO₂ en el biofiltro de composta antes y después del control de temperatura (28 °C).

Para el caso del biofiltro empacado con composta se observó al inicio del experimento con control de temperatura un incremento en la capacidad de eliminación del mismo hasta alcanzar casi el 100% de remoción, entre los días 70 y 80. Sin embargo, esta tendencia no se mantuvo y por el contrario se observó una disminución constante en la capacidad de eliminación hasta alcanzar unos 30 g/m³h de metano removido, lo que representa una eficiencia de aproximadamente el 50% en este biofiltro. Durante todo este período, el rendimiento de CO₂/metano se mantuvo cercano a la unidad, aún con las bajas eficiencias, lo que implica que aunque la biomasa estaba activa no estaba recibiendo todo el metano presente. La humedad en el medio era adecuada (54%), por lo que este deterioro pudo deberse a una compactación del material de empaque (y formación de acanalamientos que reducen el área de contacto), por lo que fue necesario removerlo del biofiltro, mezclarlo (Brandt et al., 2016; Morgan-Sagastume et al., 2003) y volverlo a introducir para los ensayos de respirometría heterogénea que serán presentados más adelante.

Durante esta etapa se estimó una caída de presión de entre 3 y 4 $\text{cm}_{\text{H}_2\text{O}} \text{m}^{-1}$, lo cual es un valor común reportado para la composta (Morgan-Sagastume et al., 2003; Veillette et al., 2012b).

Por otro lado, para el caso del biofiltro empacado con esponja de poliuretano sin adición de cobre (Figura 5.14), los resultados de producción de CO_2 indican que durante el periodo inmediato anterior al control de temperatura hubo un crecimiento de biomasa (visible en el biofiltro), tomando como base las remociones altas de metano con baja producción de CO_2 . Como se mencionó en la sección anterior, el día 40 ocurrió un desprendimiento de la biomasa y se observa como cae bruscamente la CE. Posteriormente a partir del día 46, se colocó el sistema de control de temperatura y aunque la CE presentaba una tendencia al aumento, a partir de que se instaló el control de nuevo se observó un descenso en la CE hasta que a partir del día 85 se llega a un estado estacionario con una CE de metano de $8 \text{ g/m}^3\text{h}$, con una eficiencia de remoción de aproximadamente el 13%. Sin embargo, aunque hay una relativa remoción de metano, la producción de CO_2 es la más baja de las encontradas durante este experimento. Esto puede deberse principalmente a dos factores: el crecimiento de nueva biomasa, o bien, como reporta Christophersen et al. (2000) que las bajas concentraciones de CO_2 se deben a una disolución de éste en el agua presente en el sistema (en este caso el medio mineral que se recirculaba, aproximadamente 250 ml). Sin embargo, debido a que no se observaron cambios en el pH que pudieran indicar la solubilidad del CO_2 y, por el contrario, el incremento de temperatura favorecería su desorción, entonces se refuerza la hipótesis de que se trató de un periodo de asimilación de metano para la formación de nuevas células, con rendimientos de $\text{CO}_2/\text{metano}$ por debajo de 0.1.

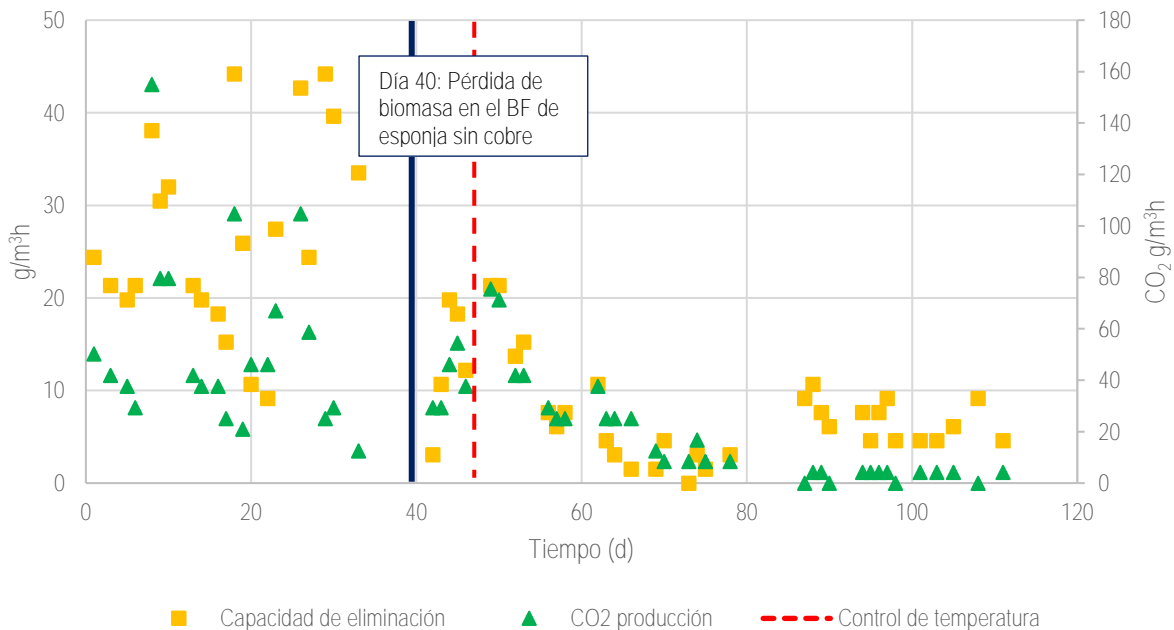


Figura 5.14. Capacidad de eliminación del metano (Carga másica de entrada $60.5 \text{ g/m}^3\text{h}$) y producción de CO_2 en el biofiltro de esponja de poliuretano antes y después del control de temperatura (28°C).

Para el biofiltro con la esponja nueva y adición de cobre al medio mineral (figura 5.15) se observa que no hay una clara tendencia de los datos tanto para la CE como para la producción de CO_2 . Antes del control de temperatura los valores de CE oscilaban entre 0 y $7.6 \text{ g/m}^3\text{h}$, mientras que después del control este rango se incrementó ligeramente entre 3 y $10.7 \text{ g/m}^3\text{h}$. Por otro lado, la producción del CO_2 se mantuvo siempre entre los 0 y $20 \text{ g/m}^3\text{h}$. Sin embargo, cabe señalar que, aunque fue poca la producción de CO_2 , ésta rebasaba lo esperado teóricamente por la remoción de metano encontrada (rendimientos mayores a 1) por lo que probablemente ocurría la lisis de algunas células, lo que explicaría la mayor producción de CO_2 en comparación con las correspondientes bajas remociones de metano en este

biofiltro. Por lo que, debido a que este biofiltro contaba con menos días de operación y la cantidad de biomasa era menor, no fue posible realizar una comparación con el otro biofiltro de esponja sin cobre, y tampoco atribuirle un efecto claro al cobre presente en el medio mineral.

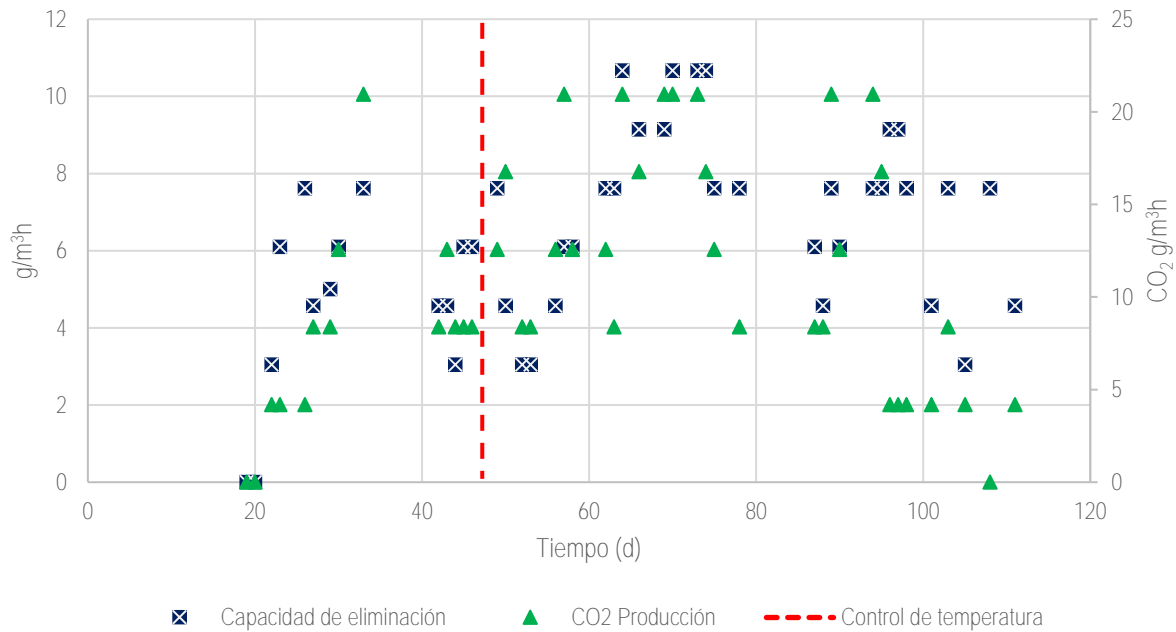


Figura 5.15. Capacidad de eliminación del metano (Carga másica de entrada 60.5 g/m³h) y producción de CO₂ en el biofiltro de esponja de poliuretano (con cobre) antes y después del control de temperatura (28 °C).

5.2.6. Ensayos por lote (respirometría heterogénea) para evaluar el efecto de la temperatura

Como se mencionó en la metodología, con el fin de conocer las velocidades de la tasa de degradación de metano para el biofiltro de composta, que fue el que consiguió los mejores resultados en cuanto a la remoción de metano, se realizaron pruebas por lote mediante ensayos de respirometría heterogénea (RH) a diferentes temperaturas. Los resultados se muestran en la figura 5.16.

Como se observa, las mayores velocidades de consumo de metano se obtuvieron para los ensayos realizados a temperaturas de 25 y 30 °C. Es interesante notar que, después de los 30 °C, para temperaturas de 35 y 40 °C, se observa una disminución en la velocidad. Lo mismo se observa a bajas temperaturas dentro del sistema de biofiltración (10, 15 y 20 °C). Esto puede deberse principalmente a dos mecanismos que están actuando de manera conjunta en el sistema y son: la cinética de la reacción debido a la acción de los microorganismos, y la transferencia de masa, ya sea de los gases hacia la fase líquida/biopelícula (transporte externo), o bien dentro de la biopelícula (difusión, transporte interno). Puede discutirse que cuando se tienen bajas temperaturas, el factor de mayor influencia sea la biorreacción, debido a que son temperaturas por debajo de la mesofilia y, por tanto, las cinéticas microbianas se llevan a cabo de manera más lenta. En sentido contrario se presenta el mecanismo de transferencia externa de masa de los gases el cual es más rápido gracias a la mayor solubilidad de los gases (principalmente metano y oxígeno), en estas condiciones. Sin embargo, el transporte difusivo también se ve afectado proporcionalmente con respecto a la

temperatura, es decir, es más lento a temperaturas más bajas. Algunos autores han reportado como la principal etapa limitante la transferencia del sustrato de la fase gas hacia la biopelícula (Avalos Ramirez et al., 2012; Estrada et al., 2014; Rocha-Rios et al., 2011). Sin embargo, también existen trabajos que reportan que aun cuando teóricamente se favorece esta transferencia mediante cambios en el coeficiente de transferencia (K_Ga) al variar la velocidad superficial del gas (variando el TRLV, lo cual no es el caso en estos experimentos por lote), o bien, con los cambios en la temperatura que afectan los coeficientes de partición, no se observa una mejora significativa en la remoción de metano en un sistema de biofiltración (Brandt et al., 2016; Estrada et al., 2014). En resumen, una mejora en la tasa de transferencia externa no favorece proporcionalmente la remoción de metano.

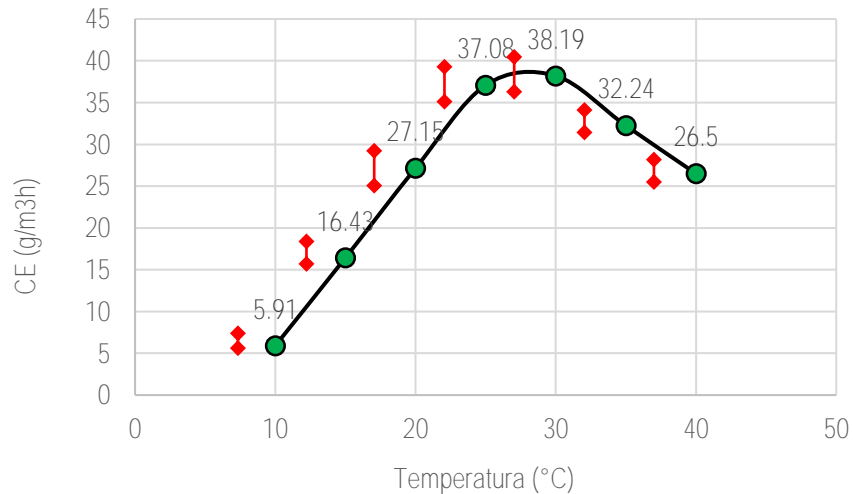


Figura 5.16. Velocidades de consumo de metano a diferentes temperaturas en ensayos de RH (por lote).

Al aumentar la temperatura por arriba de los 30 °C, se observa la tendencia hacia una menor remoción del metano, aunque en teoría la cinética de la reacción se debería ver favorecida a esas temperaturas, siendo las metanótrofas microorganismos mesófilos con temperaturas óptimas reportadas de entre 25 y 36 °C (Park et al., 2009; Veillette et al., 2012b). Es por esta razón que se presume que a mayores temperaturas el principal efecto limitante es el mecanismo de transporte externo, cuando tanto el oxígeno como el metano disminuyen su solubilidad en agua, provocando una limitación por transferencia de masa de la fase gas hacia la biopelícula.

En consecuencia, para identificar este posible efecto, se midieron de la misma forma las velocidades de degradación a temperatura de 35 °C con una concentración mayor de metano y oxígeno. Los resultados se presentan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Velocidades de consumo de metano a diferentes relaciones % CH₄/O₂ en ensayos de RH.

No.	% CH ₄	% O ₂	Vel. de consumo de metano g/m ³ h (Prom ± Desv. est)
1	4	25	58.5 ± 5.8
2	9	19	61.78 ± 4.9
3	9	25	60.3 ± 5.1

Como se observa en la tabla 5.1, el incremento en la concentración del oxígeno (corrida 1) manteniendo la misma concentración de metano que en las pruebas anteriores (tabla 5.1) aumenta la velocidad de consumo desde un 70 hasta casi un 100% del valor obtenido inicialmente (32 g/m³h). Igualmente, para el caso contrario en que la concentración de metano se incrementa, manteniendo la proporción de oxígeno en aire (19% v/v en este caso), la velocidad de consumo también aumenta a casi el doble, con valores muy cercanos para el caso 1. Lo mismo sucede cuando ambas concentraciones de metano y oxígeno se incrementan. Estos resultados indican que el aumento del gradiente en la fase gaseosa, y el resultante incremento en la tasa de transferencia externa, propicia a su vez un mayor gradiente en la biopelícula que favorece el transporte difusivo y por lo tanto la reacción en las zonas profundas de la biopelícula. Más adelante en el apartado de la modelación del sistema (5.5.1) se detallan y describen los mecanismos limitantes para la biofiltración de metano diluido a las diferentes temperaturas evaluadas en este estudio.

Por otro lado, y como se explicó en la metodología, también se evaluó el efecto de la temperatura en la operación en continuo sometiendo el sistema que se encontraba operando inicialmente a 20 °C, a una baja temperatura (10 °C) manteniendo esta temperatura por 1, 4, 8, 12 y 24 horas para después incrementar la temperatura del mismo hasta 20 °C y evaluar el tiempo que le tomaba al sistema recuperar su capacidad de eliminación inicial (a 20 °C). Es importante recordar que los muestreos de los gases no eran a través de un sistema en continuo, y en este caso se realizó la toma de muestras cada 45 a 60 minutos. Por otro lado, la temperatura sí fue monitoreada mediante un sistema de adquisición de datos que tomaba datos cada segundo. Los resultados se pueden observar en las figuras 5.17 a 5.21.

Como se observa en las figuras, a medida que se incrementa el tiempo de exposición a bajas temperaturas (10 °C) se observa un retardo en la recuperación de la capacidad de eliminación del metano. A un tiempo de exposición de 1 hora se vio que el tiempo en el que se alcanza la CE inicial (a 20 °C) es de aproximadamente dos horas desde el término de la temperatura de prueba (de 10 °C); mientras que, para 4 y 8 horas de exposición, la CE inicial demora entre 2.5 y 3 horas en recuperarse. Por otro lado, para las 12 y 24 horas de exposición se encontró que el sistema demoraba hasta 5 horas en recuperar su capacidad de eliminación inicial. Esto demuestra de nuevo el importante rol de la temperatura en la biofiltración de metano, e identifica un periodo de inhibición reversible en el metabolismo de los microorganismos metanótrofos expuestos a bajas temperaturas, capaces de recuperar su capacidad en forma relativamente rápida al incrementarse la temperatura.

Como se mencionó en la sección de la metodología, este ensayo fue realizado con el objetivo de simular una planta real trabajando en condiciones de temperatura ambiente. Los resultados indicaron por tanto que un biofiltro de composta para la remoción de metano puede responder satisfactoriamente ante las fluctuaciones de la temperatura durante el día para regiones con clima semejante al de la Ciudad de México. Con base en los resultados, se identifica que el biofiltro operaría durante el día con temperaturas de 20 °C alcanzando una **ER ≈ 70-90%** y una CE entre 40 y 55 g/m³h, mientras que **durante la noche podría trabajar a 10 °C con una ER ≈ 40-60%** y una CE de 25 a 37 g/m³h). Sin embargo, no se puede dejar de lado el hecho de que un descenso de temperatura, como en este caso de 20 a 10 °C durante un día, podrá abatir la eficiencia de remoción con respecto a su CE a la mayor temperatura, de entre un 30 a un 50% en todo ese periodo de operación. En otras palabras, el sistema estudiado presenta restricciones en su temperatura de operación, en concordancia con el reactor anaerobio al cual estaría asociado. Estas consideraciones deberán ser tomadas en cuenta a la hora de tomar una decisión sobre la aplicación de esta tecnología para la mitigación de GEI de PTAR municipales.

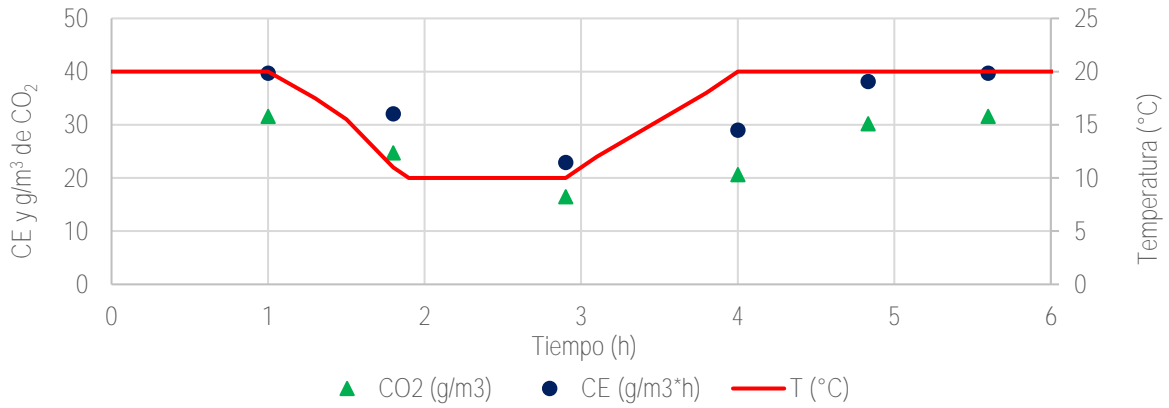


Figura 5.17. Ensayo de recuperación de CE de metano después de 1 hora a 10 °C.

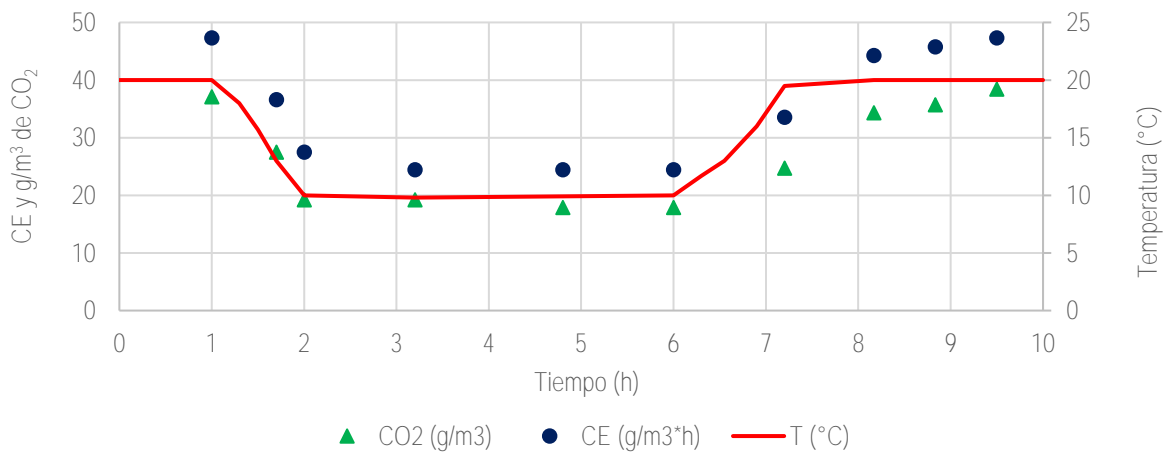


Figura 5.18. Ensayo de recuperación de CE de metano después de 4 horas a 10 °C.

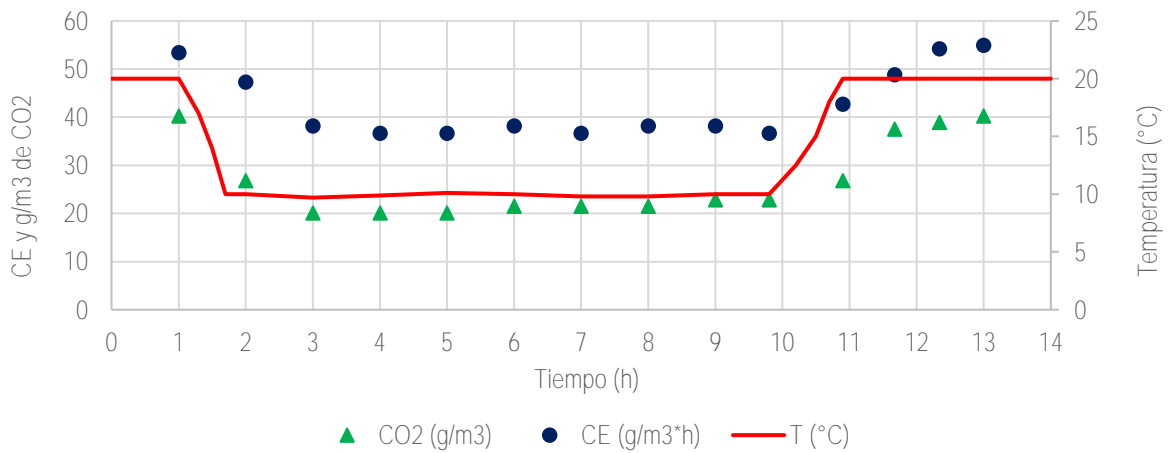


Figura 5.19. Ensayo de recuperación de CE de metano después de 8 horas a 10 °C.

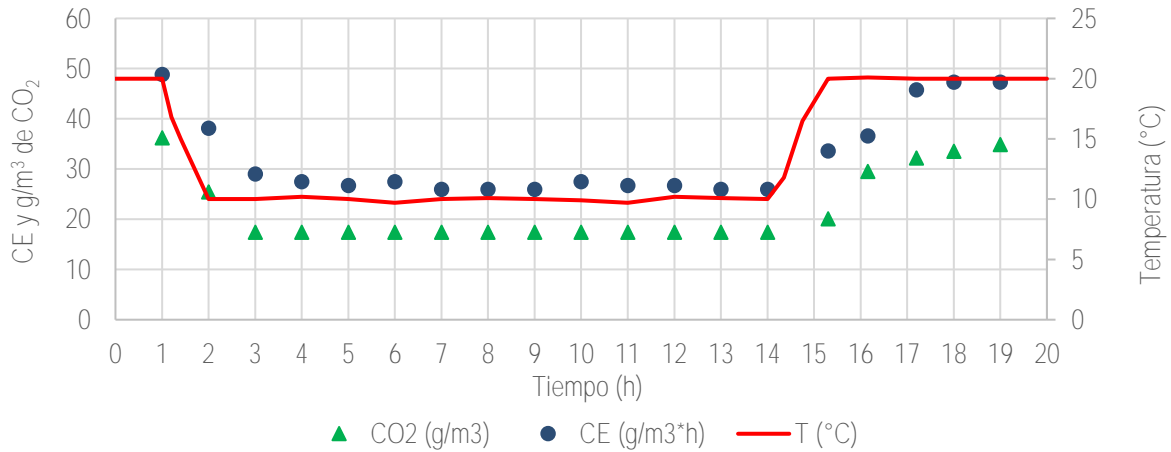


Figura 5.20. Ensayo de recuperación de CE de metano después de 12 horas a 10 °C.

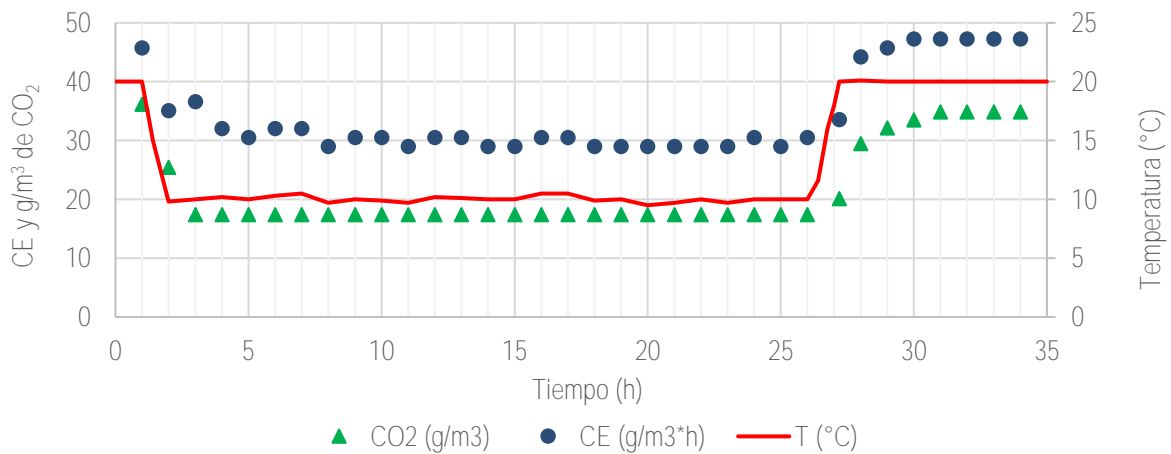


Figura 5.21. Ensayo de recuperación de CE de metano después de 24 horas a 10 °C.

5.3. Pruebas en microcosmos

5.3.1. Efecto de micronutrientes (CuSO₄)

Se realizó un experimento en lote para determinar la concentración de sulfato de cobre que favorecía la oxidación de metano en los biofiltros (Figura 5.22). Para estas pruebas se utilizó un inóculo obtenido de la biomasa libre en los biofiltros de esponja de poliuretano, el cual fue recuperado por centrifugación, después filtrado para ser finalmente resuspendido en el medio mineral fresco.

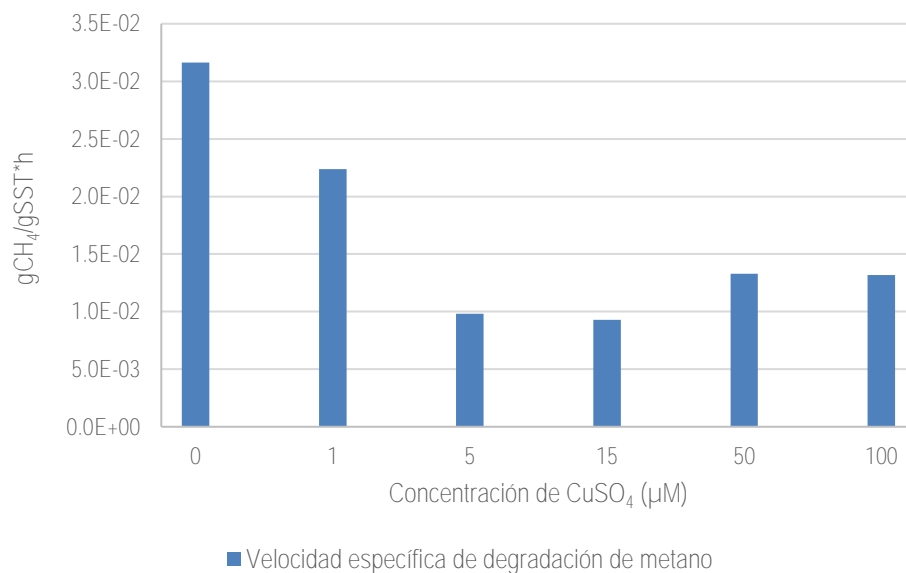


Figura 5.22. Efecto del sulfato de cobre en la velocidad específica de degradación de metano en pruebas en microcosmos.

Como se observa en la figura, el sulfato de cobre en ninguna de las concentraciones probadas favoreció la velocidad específica de degradación de metano para el cultivo aclimatado de este estudio. Se ha reportado que dependiendo del tipo de organismos metanótrofos, y a su vez del tipo de enzima metano monooxigenasa (pMMO ó sMMO), concentraciones por arriba de 50 μM pueden resultar inhibitorias para pMMO, mientras que sMMO se inhibe a concentraciones superiores a los 85 μM (Chidambarama-dmavathy et al., 2015; Fru, 2011; Semrau et al., 2010). Por otro lado, en un estudio realizado por Hakemian y Rosenzweig en 2007, se menciona que la enzima sMMO se encuentra activa a muy bajas concentraciones de cobre, < 0.8 μM, mientras que la enzima pMMO se expresa a partir de concentraciones por arriba a 4 μM en el medio de cultivo. En este caso, el control sin sulfato de cobre fue la muestra que presentó la mayor velocidad específica (3.16×10^{-2} gCH₄/gSSTh), seguido de la muestra con la menor concentración de cobre (1 μM) probada durante este experimento (2.24×10^{-2} gCH₄/gSSTh). Estos resultados sugieren la presencia de una mayor cantidad de la enzima sMMO, la cual se encuentra principalmente en algunos géneros de metanótrofos tipo II y tipo X, a diferencia de la enzima pMMO que puede ser sintetizada por la mayoría de metanótrofos (Hanson et al., 1996). Para el caso de la enzima sMMO, el hierro es el ión necesario para el centro activo, a diferencia de la pMMO que usa el ión cobre. Estos resultados encontrados podrán corroborarse a través de análisis de biología molecular específicos para cada tipo de metanótrofos (Tipo I y II).

5.3.2. Efecto del metanol en la oxidación de metano

Como se mencionó en el apartado de metodología, se realizaron 2 pruebas para elucidar el efecto que puede tener la adición de metanol durante la oxidación biológica de metano. Esto fue debido a que en la etapa inicial de la experimentación se observaron mayores remociones de metano después de la inoculación de los biofiltros, cuando se utilizó metanol como otra fuente de carbono para promover la activación de las enzimas metanol deshidrogenasas.

En el primer experimento (Figura 5.23) se adicionó una cantidad conocida de metanol (0.01, 0.1, 1, 5 y 10 ml_{CH₃OH}/L_{medio mineral}) a cada frasco y se monitoreó la producción de CO₂, haciendo un recambio de la atmósfera para prevenir una

posible limitación por oxígeno durante el consumo del metanol. Cuando ya no se observó un incremento en la producción de CO_2 (es decir que se había consumido todo el metanol), se procedió a un recambio de la atmósfera con metano al 4% en aire para observar el consumo del metano gaseoso con la biomasa activa. Se observó que la tasa de degradación específica de metano más alta se obtuvo para la biomasa que había sido alimentada con una concentración de $0.1 \text{ mL}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{L}_{\text{medio mineral}}$, siendo esta de $5.94 \times 10^{-2} \text{ gCH}_4/\text{gSSTh}$, a diferencia del control que fue de $2.3 \times 10^{-2} \text{ gCH}_4/\text{gSSTh}$.

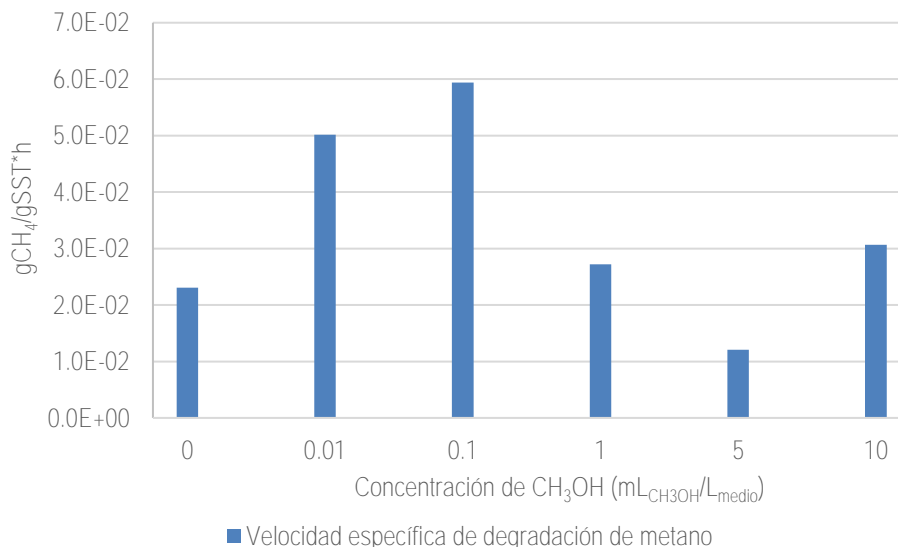


Figura 5.23. Efecto de la adición previa de CH_3OH en la velocidad específica de degradación de metano en pruebas de microcosmos.

Por otro lado, se probó también el efecto de la adición de metanol simultánea durante la oxidación de metano. Para esto se colocó una cantidad conocida de metanol (salvo en el blanco) y a la vez se adicionó metano a la atmósfera gaseosa hasta una concentración aproximada de 4% vol. en aire. Como se observa en la figura 5.24, el control (solo metano) fue el que presentó la tasa más alta ($3.45 \times 10^{-2} \text{ gCH}_4/\text{gSSTh}$) en comparación con las obtenidas con alimentación simultánea de metanol. En este experimento, la presencia de ambos sustratos no favoreció el consumo de metano gaseoso como se había esperado. La mayor afinidad de la biomasa metanótrofa por el metanol (que además se encuentra disuelto en el agua) puede explicar la baja conversión del metano presente en la atmósfera de las botellas del microcosmos.

De ambos experimentos se observa que la tasa más alta de $5.94 \times 10^{-2} \text{ gCH}_4/\text{gSSTh}$ se alcanzó en el primer experimento al adicionar previamente $0.1 \text{ mL}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{L}_{\text{medio mineral}}$. Varios autores han reportado con anterioridad que la presencia de metanol puede favorecer la oxidación de metano (Adegbola, 2008; Benstead et al., 1998; Jensen et al., 1998). Sin embargo, altas concentraciones de metanol en el medio pueden resultar inhibitorias (Jiang et al., 2010b), por lo que es necesario encontrar la concentración adecuada. La adición de metanol que permita alcanzar tasas más altas de degradación de metano puede servir como una estrategia a seguir para mejorar la oxidación de metano durante el proceso de biofiltración. De acuerdo con los resultados encontrados en este estudio, lo conveniente será utilizar primero el metanol como una medida para promover el crecimiento de la biomasa y después alimentar el metano gaseoso.

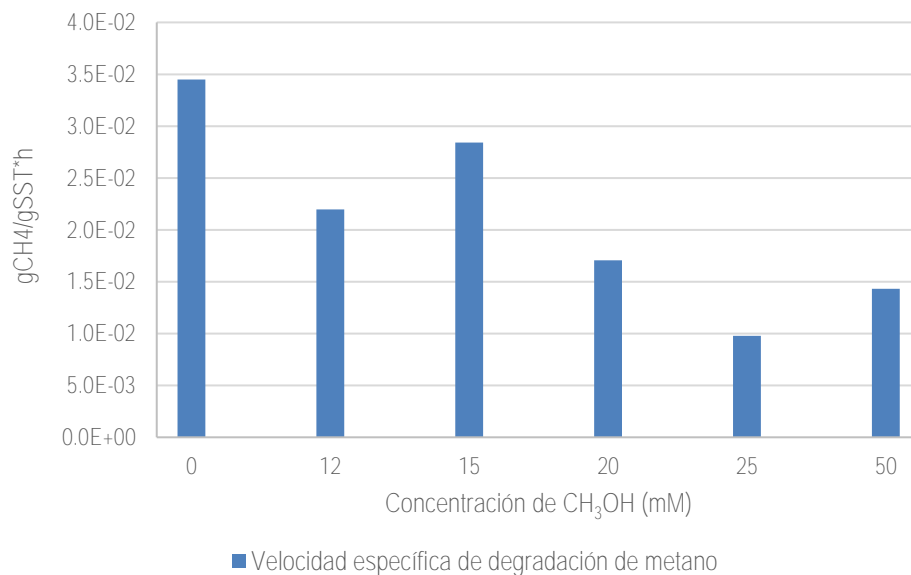


Figura 5.24. Efecto de la adición simultánea de CH₃OH y metano (4%) en la velocidad específica de degradación de metano en pruebas de microcosmos.

5.4. Análisis de biología molecular en las comunidades microbianas

Se realizaron pruebas de biología molecular (Figura 5.25) para detectar la presencia de microorganismos metanótrofos en el cultivo inicial, del cual se desarrolló la biopelícula de los empaques inorgánicos, así como en una muestra de la composta al iniciar la operación del biofiltro. Se utilizó como control positivo una muestra de una cepa de *Methylosinus trichosporium*.

Después de llevar a cabo la amplificación del material genético, se procedió a correr un gel de DGGE con un gradiente de 40-60% a 82 V durante 15.5 horas. Se observó que las muestras con amplificadas utilizando cebadores específicos para la enzima metano monooxigenasa dieron muy pocas bandas. Tomando en cuenta lo anterior, para futuros experimentos se utilizó un par de cebadores universales para bacteria (341r-907f) del gen 16S ribosomal como se explicó en el apartado de la metodología.

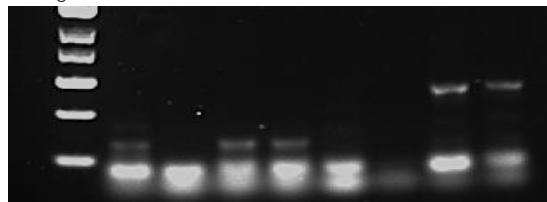


Figura 5.25. Amplificación del DNA extraído de microorganismos metanótrofos (carril 1-control positivo, carril 2-control negativo, carril 3-cultivo inicial (met. Tipo I), carril 4-composta (met. Tipo I), carril 6-sin muestra, carril 7-cultivo inicial (met. Tipo II), carril 8-composta (met. Tipo II)).

En la figura 5.26 se muestran los gels de DGGE para los diferentes materiales de empaque, en la etapa inicial y final de la experimentación.

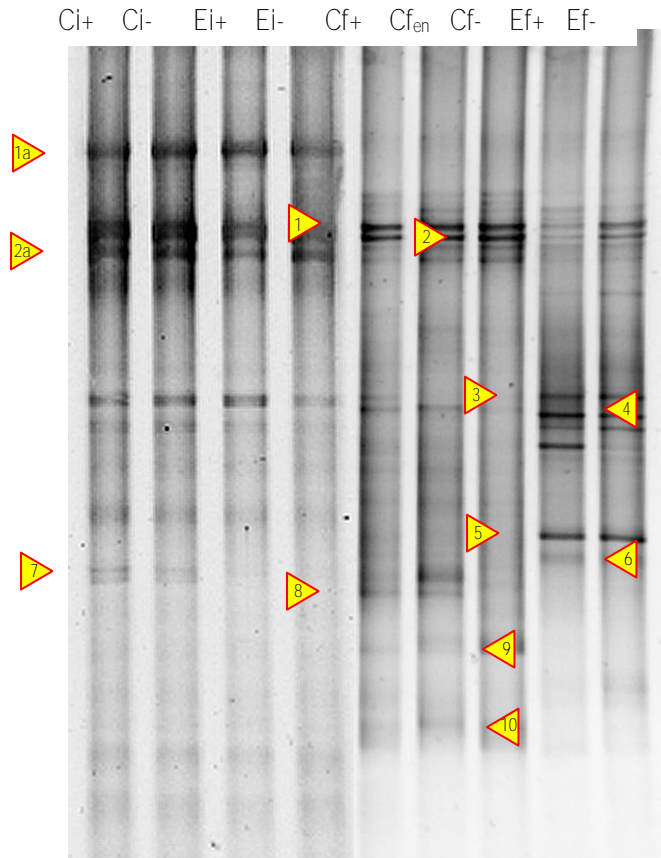


Figura 5.26. Gel de DGGE para las muestras de los materiales de composta (C) y esponja de poliuretano (E) en las etapas inicial (i) y final (f) de la experimentación, en la parte superior de cada biofiltro (+) e inferior (-), y la parte de en medio (en) para el caso de la composta.

Se observa que, durante el tiempo en que operaron los biofiltros (dos años), algunos microorganismos al parecer prevalecieron en las muestras tomadas para ambos materiales de empaque como son las bandas 1, 2 y 4. Por otro lado, la banda 1a que al inicio estaba presente en ambas biopelículas, ya no se observa en las muestras finales (Cf y Ef). Así mismo, se tiene la aparición de bandas que no estaban presentes (o al menos no con la suficiente abundancia) de los experimentos (Ci y Ei) pero que se encuentran al final de la experimentación, como la banda 8 y 9 para el caso de la composta, y las bandas 5 y 6 para la esponja de poliuretano. Finalmente, es interesante notar, el caso de la banda 3, la cual se encontraba en las muestras iniciales para ambos materiales de empaque, y que al término de la operación únicamente se muestra en el material de empaque inorgánico.

Al finalizar la visualización del gel de DGGE (muestras finales) se procedió a cortar las bandas más representativas, para mandar a secuenciar y de esta forma identificar algunos de los microorganismos involucrados en la degradación de metano. Este trabajo fue realizado dentro del grupo de investigación por una estudiante de maestría con los biofiltros de los mismos materiales que eran duplicados (con la misma biomasa inicial) y se procedió a comparar el perfil de bandas para la identificación de microorganismos (Ruiz-Ruiz, 2017). Los resultados para las bandas 1-10 se muestran en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Resultados de secuenciación e identificación de las bandas 1 a 10 de la figura 5.26 (Ruiz-Ruiz, 2017).

No. de banda	Microorganismo relacionado	No. de acceso (GenBank)	% de identidad	Referencia
1	<i>Flavobacterium</i> sp.	JX977086.1	83	Venkidusamy et al., 2016
2	Bacteria no cultivada relacionada a <i>Terrimonas</i>	KJ756922.1	96	Chouari et al., 2015
3	Bacteria no cultivada	HQ836409.1	81	Gómez-Consarnau et al., 2012
4	<i>Methylophilus</i> sp. no cultivado	KF722095.1	95	Patel et al., 2014
5	<i>Methyломicrobium agile</i>	NR_116197.1	97	Kalyuzhnaya et al., 2008
6	<i>Methylocystis</i> sp. KS12	AJ458494.1	99	Heyer et al., 2002
7	<i>Methylocystis</i> sp.	KT827743.1	98	Cal et al., 2016
8	<i>Methylocystis</i> sp. 2DA34 no cultivado	KC989548.1	97	Yun et al., 2014
9	<i>Methylocystis</i> sp. KS33	AJ458506.1	99	Heyer et al., 2002
10	<i>Streptomyces xishensis</i>	NR_109174.1	98	Xu et al., 2012

De acuerdo a los resultados de secuenciación obtenidos por Ruiz-Ruiz (2017) se encontró que de estos 10 OTUS (bandas) secuenciados, 4 de ellos al menos, son cercanos a la especie de metanótrofa *Methylocystis* sp. Este microorganismo está clasificado como un metanótrofo tipo II. Ha sido ampliamente reportada su presencia en sistemas para la oxidación de metano como son: biofiltros (Nikiema et al., 2005) biofiltros de lecho escurrido (Estrada et al., 2014; Matsuura et al., 2015), cubiertas de rellenos sanitarios (Lee et al., 2011), entre otros. Nikiema et al. (2005) identificaron a *Methylocystis parvus* como la especie predominante para el caso de un sistema de biofiltración de metano diluido (0.7-0.75 % v/v con aire) escala piloto (18 L) y empacado con un material inorgánico (el cual no especifican los autores por cuestiones de confidencialidad) inoculado con 50 g de suelo obtenido de la cubierta de un relleno sanitario, lo cual estaría de acuerdo con lo encontrado por nuestro estudio para los dos materiales de empaque utilizados (bandas 7 y 8, y 6 y 9, para composta y esponja de poliuretano respectivamente).

Las bandas 1 y 2 tienen importancia, al estar presentes durante toda la operación de los biofiltros, independientemente del material de empaque utilizados. Kim et al. (2014b) realizaron un seguimiento de las comunidades microbianas en un biofiltro de perlita para oxidar metano. Utilizaron un inóculo a partir de una muestra de un biofiltro operado anteriormente para tratar metano, y encontraron la presencia de ambos géneros de microorganismos: *Flavobacterium* y *Terrimonas*. *Flavobacterium* era el género dominante en el inóculo (20 % de las secuencias obtenidas), mientras que *Terrimonas* representaba apenas el 0.13 %. Al cabo de 108 días de operación, la población de *Flavobacterium* había disminuido hasta 1.3%, mientras que la de *Terrimonas* aumentó ligeramente a 0.4 %. Para nuestro caso se observa que, ambos géneros estuvieron igualmente presentes para los dos materiales desde el inicio y hasta que se terminó la operación, presentando al parecer una mayor proporción (de acuerdo a la intensidad en el perfil de bandas) en el biofiltro de composta, comparado con el de esponja de poliuretano.

Por otro lado, la banda 4 identificada como *Methylophilus* sp. está catalogada como un microorganismo metilótrofo facultativo, que ha sido reportada en ambientes expuestos a metano, junto con microorganismos metanótrofos (Kugo et al., 2014; Madhaiyan et al., 2009). Por ejemplo, Xia et al. (2015) encontraron su presencia en un cultivo de enriquecimiento de metanótrofas con agua de la llave y una concentración de metano al 5%. En general, este género *Methylophilus* no contribuye tanto para la oxidación de metano, como el consumo del metanol presente en el medio, lo cual puede ser la razón de que su presencia sea escasa, basándonos en el número de secuencias a partir de las

bandas (1). Además, es interesante notar que su presencia se encuentra principalmente (dada la intensidad de la banda) en las muestras finales del biofiltro empacado con esponja de poliuretano, después de dos años de operación, lo que podría significar una comunidad de microorganismos más especializada en la oxidación de metano hacia CO₂.

La banda 5 relacionada al género *Methylobacterium*, ha sido encontrada en aguas de lagos (Borrel et al., 2011), sedimentos de humedales (Hamilton et al., 2015), arrozales (Mohanty et al., 2006), lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales (Ho et al., 2013), entre otros, en donde se ha destacado su importancia en la mitigación de metano, siendo uno de los géneros pertenecientes a las metanótrofas tipo I con mayor actividad en la remoción de metano (Mohanty et al., 2006).

Por último, la banda 10 fue identificada como un organismo relacionado al género *Streptomyces*. Esta banda se observó únicamente en las muestras de composta. Se ha reportado que algunas especies de este género (*M. sp* 239), son capaces de degradar compuestos C₁, en este caso el metanol ya que no se ha reportado su capacidad de degradar directamente metano (Nobuo et al., 1977). Es por esto, que antiguamente este género era catalogado como metilótrofo (Anthony, 1982). Además, en la actualidad se ha demostrado la presencia de genes ortólogos para algunas rutas metabólicas (p.e. degradación de compuestos C₂ como acetato) a algunas especies de metilótrofos como *Methylobacterium extorquens* (Chistoserdova et al., 2003; Korotkova et al., 2002).

5.5. Modelación del sistema

5.5.1. Simulación de la etapa de desorción de metano disuelto

Como se mencionó en el apartado de metodología, se corrieron simulaciones para la desorción de metano disuelto en efluentes tratados (5 L/s) de aguas residuales municipales, por medio de reactores anaerobios. La simulación se realizó para el caso de una columna empacada con anillos Pall.

Los principales resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.3. Las corridas se realizaron variando el flujo de aire para la desorción. Así mismo, se varió el volumen empacado manteniendo 1 m de diámetro para la columna y variando la altura, considerando siempre una eficiencia de desorción de metano del efluente anaerobio, del 95%.

Tabla 5.3. Resultados de la simulación de desorción de metano en una torre empacada, alimentada con 5 L/s de efluente anaerobio municipal.

No.	Relación agua-aire	Flujo de aire (L/s)	Concentración de metano disuelto en el agua de entrada (mg/L)	% Metano en el gas desorbido	Relación altura-diámetro de la columna
1	2:1	2.5	14	4.4	1:6
2	2:1	2.5	16	5.0	1:6
3	2:1	2.5	18	5.6	1:6
4	1.5:1	3.3	14	3.3	1:4.5
5	1.5:1	3.3	16	3.9	1:4.5
6	1.5:1	3.3	18	4.4	1:4.5
7	1:1	5	14	2.3	1:3.5
8	1:1	5	16	2.6	1:3.5
9	1:1	5	18	2.9	1:3.5

Se observa en los resultados que la mayor concentración de metano en el gas desorbido se obtiene cuando se reduce el flujo de aire de entrada. Sin embargo, para conseguir el 95% de eficiencia de desorción deseado, se necesita una columna de mayor altura empacada (6 m), con respecto a las otras condiciones (3.5 y 4.5 m), pero una menor cantidad de aire (lo que se traduce en un menor gasto energético). Además, aunque el porcentaje de metano desorbido no presentaría una limitación por oxígeno en condiciones reales, si se podría tener situaciones en las cuales el gas de salida se encuentre dentro de los límites de explosividad (5-15% v/v de metano en aire), cuando la concentración de metano disuelto fuera igual o mayor a los 16 mg/L. Por otro lado, las condiciones 4 a 6 (relación agua-aire de 1.5:1) presentaron valores de metano desorbidos de 3.3 a 4.4% v/v, cercanos a los que se utilizaron durante la fase experimental. Finalmente, para una relación 1:1 de agua-aire, se tuvieron los menores porcentajes de metano en aire, pero también utilizando la menor altura empacada, y el mayor flujo de aire.

5.5.2. Simulación de la etapa de biofiltración de metano

Como se describió en la metodología, se realizaron ensayos de respirometría heterogénea (RH) en el biofiltro empacado con composta. Un ejemplo de los resultados obtenidos a través de un ensayo de RH se muestra en la figura 5.27. Como se observa, cada ensayo realizado a una temperatura constante, presenta los perfiles de remoción de metano, junto con la tasa de consumo de oxígeno y la tasa de producción de CO₂, con respecto al tiempo. Los resultados obtenidos junto con parámetros cinéticos y otros datos de la literatura se utilizaron para alimentar el modelo y así explicar los fenómenos que ocurren durante el proceso de la oxidación biológica de metano diluido en un biofiltro de composta.

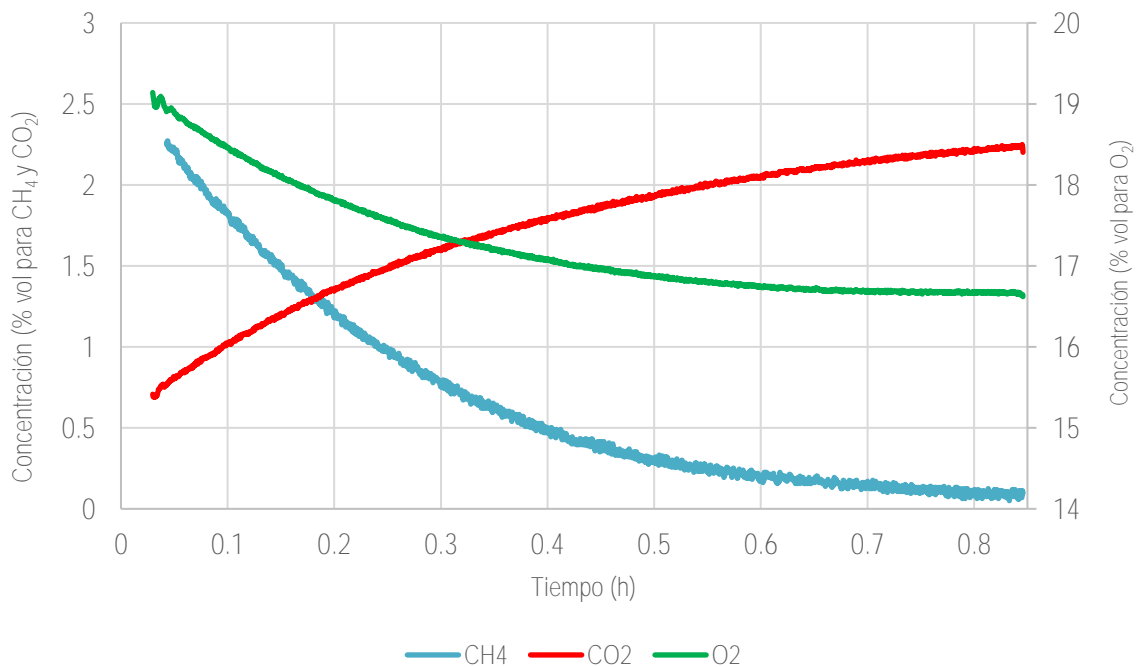


Figura 5.27. Ejemplo de resultados obtenidos en una prueba de respirometría.

5.5.2.1. Calibración del modelo matemático

Inicialmente se realizaron ensayos de RH a una temperatura controlada de 25 °C. Con esto se obtuvieron los perfiles para los 3 gases: metano, oxígeno y CO₂, cuyos resultados se presentan en la figura 5.29. Además, se determinó la tasa de respiración basal para el biofiltro de composta la cual fue de 130 gO₂/m³h. También se midió la cantidad de biomasa presente por medio de la determinación de proteínas y se obtuvo que el biofiltro contenía aproximadamente 0.8 kg_{biomasa_seca}/m³_{composta}. Con estos datos experimentales y otros parámetros obtenidos mediante una búsqueda bibliográfica (tabla 4.11) se procedió a realizar una primera calibración del modelo matemático ajustando las tasas máximas de consumo de oxígeno tanto para el metano y el formaldehído (OUR_{max_CH4}, OUR_{max_CH2O}), así como algunos parámetros cinéticos y también la tasa de producción de CO₂ a partir de la respiración basal (Yp_{basalO2_CO2}). Los resultados del ajuste con los datos experimentales se muestran con una línea roja en la figura 5.28, mientras que los valores de los parámetros ajustados se presentan en la tabla 5.3.

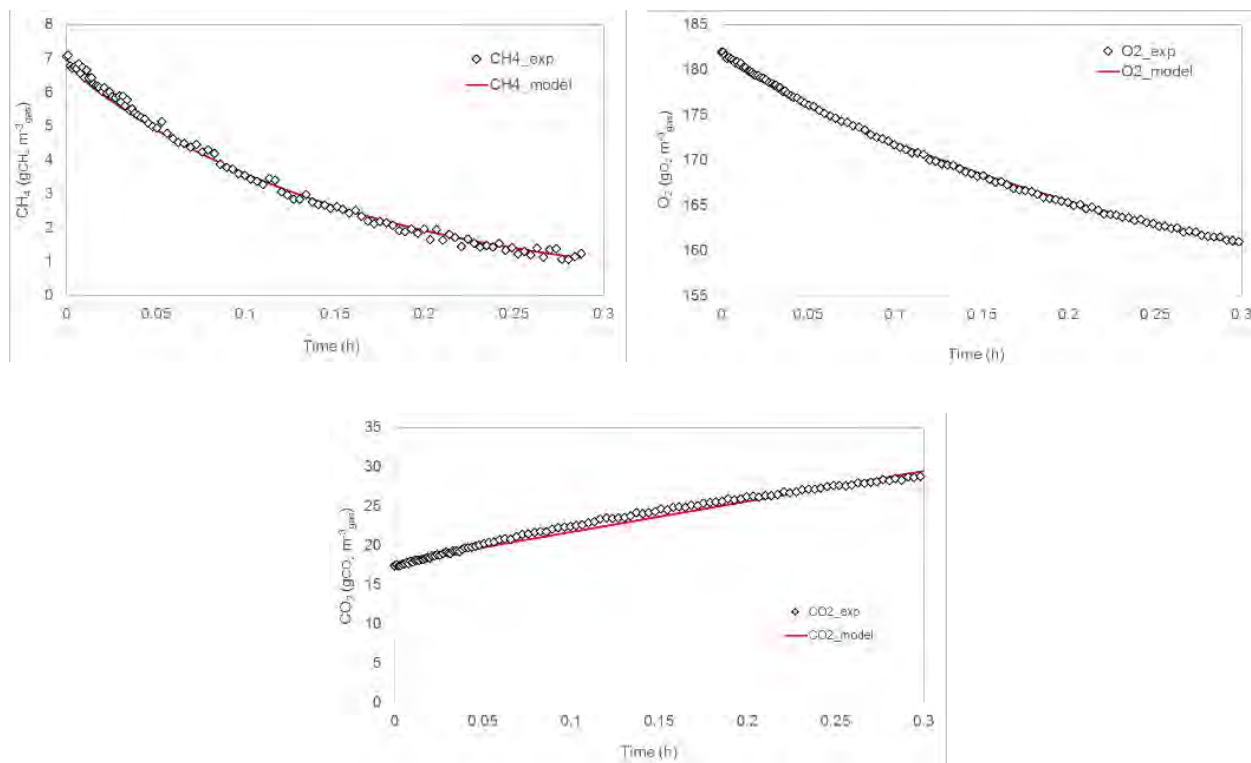


Figura 5.28. Calibración del modelo matemático mediante un ensayo de RH con una carga másica inicial de 7 gCH₄ m⁻³ (T= 25 °C). Parámetros ajustados del modelo: OUR_{max_CH4}, OUR_{max_CH2O}, K_{S,O2}, K_{S,CH4}, K_{S,CH2O} y Y_p_{basalO2_CO2}.

Como se observa en la figura 5.29, los valores de las tasas de consumo de metano y oxígeno, así como la tasa de producción de CO₂ (ver tabla 5.5) fueron predichos exitosamente por el modelo matemático lo que indica un buen ajuste del mismo. Los resultados de los análisis estadísticos entre ambas series de datos (experimentales vs modelo) demostraron que no existía una diferencia significativa.

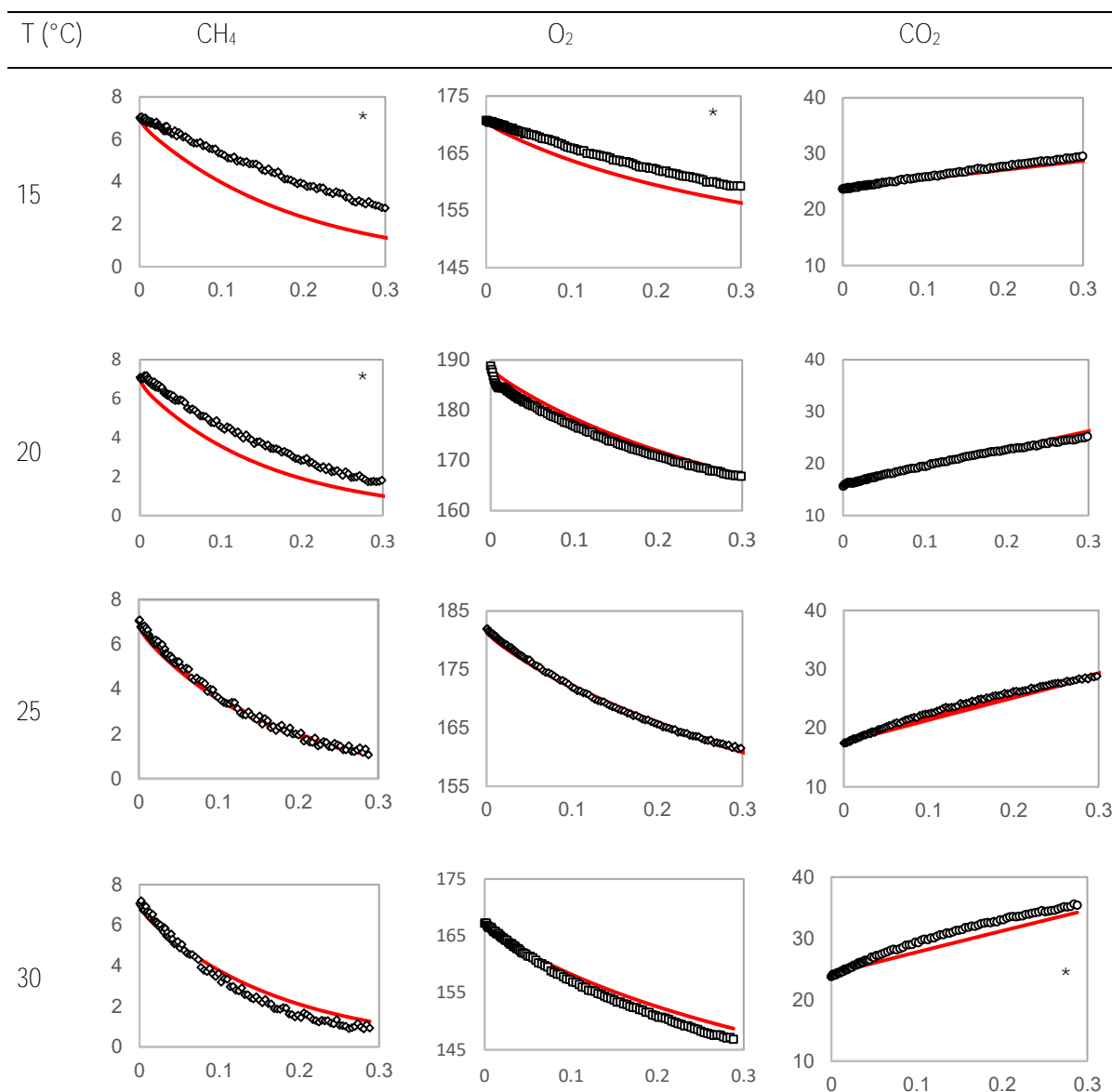
Tabla 5.5. Parámetros ajustados después de la primera calibración del modelo matemático utilizando ensayos en lote (RH) a 25 °C.

Parámetro	Valor	Unidades
OUR _{max_CH4}	39700	gO ₂ m ⁻³ _{biofilm} h ⁻¹
OUR _{max_CH2O}	17500	gO ₂ m ⁻³ _{biofilm} h ⁻¹
K _{S,CH4}	0.1	gCH ₄ m ⁻³ _{biofilm}
K _{S,CH2O}	28	gCH _{2O} m ⁻³ _{biofilm}
K _{S,O2}	0.21	gO ₂ m ⁻³ _{biofilm}
Y _p _{basalO2_CO2}	0.06	molO ₂ mol ⁻¹ _{CO2}

Los valores obtenidos de OUR para metano y formaldehído, así como las constantes de saturación (ks) de ambos compuestos así como del oxígeno, están dentro de lo reportado previamente en otros trabajos para comunidades

metanótroficas y metilotróficas (Arcangeli y Arvin, 1999; Boiesen et al., 1993; Costache et al., 2013; Habibi y Vahabzadeh, 2013; Lee et al., 2011; Rishell et al., 2004).

Posteriormente se llevó a cabo una segunda calibración del modelo con los resultados obtenidos de pruebas de respirometría a diferentes temperaturas (15, 20, 25, 30, 35 y 40 °C). Los resultados de todos los ajustes de los resultados experimentales para las concentraciones de los gases, con respecto a lo obtenido en las simulaciones se muestran en la figura 5.30.



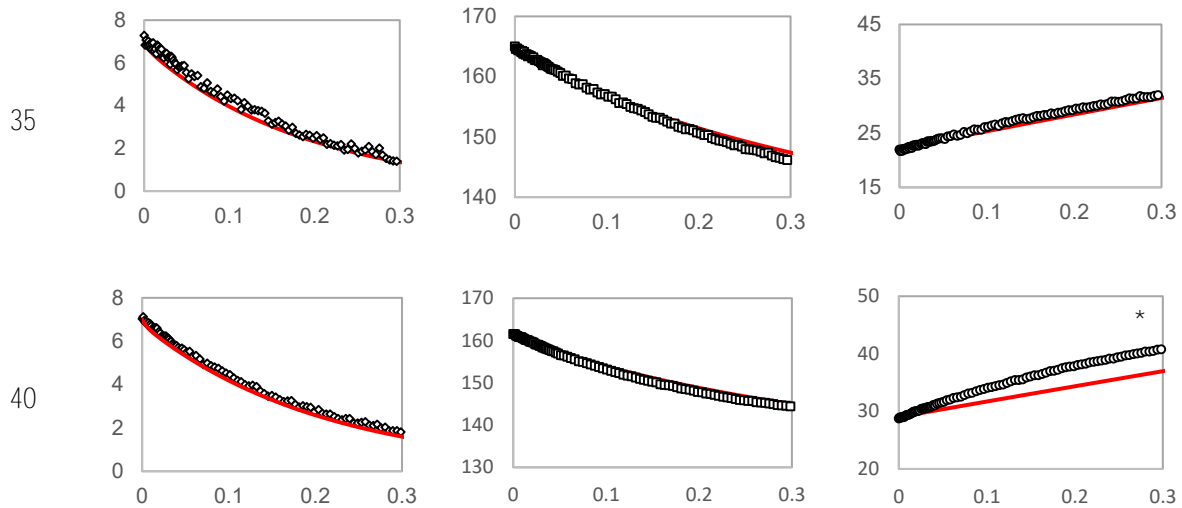


Figura 5.29. Calibración del modelo matemático por respirometría heterogénea para la biofiltración de metano. Se presentan las concentraciones de metano, oxígeno y dióxido de carbono a diferentes temperaturas (◊ Experimental; — modelo). En el eje X se presenta el tiempo en horas y en el eje Y la concentración en g m^{-3} .

Nota: El asterisco (*) muestra las figuras donde el análisis estadístico demostró que había una diferencia significativa entre los valores experimentales y los obtenidos por la simulación de acuerdo al test de Kolmogorov-Smirnov.

Los resultados del ajuste fueron satisfactorios para la mayoría de los casos. Sin embargo, las pruebas estadísticas demostraron que existía una diferencia significativa para la concentración de metano a 15 y 20 °C, el oxígeno a 15 °C y el CO_2 a 30 y 40 °C. Para el caso del metano, el modelo está sobreestimando la tasa de degradación a las temperaturas más bajas, y esto también influye a que la concentración de oxígeno hubiera sido sobreestimada a la temperatura de 15 °C. Por otro lado, para el caso de CO_2 ocurre lo contrario a las temperaturas más altas donde la producción es subestimada por el modelo, y esto puede deberse a que dentro de la composta puede estar ocurriendo la oxidación de otros compuestos orgánicos por otro tipo de microorganismos que presentan mayores actividades a estas elevadas temperaturas (30 a 40 °C). Esto es posible suponerlo debido a que las tasas de consumo para metano y oxígeno se encuentran con un buen ajuste y únicamente la producción de CO_2 es la que presenta diferencias significativas.

Con estos resultados fue posible obtener las tasas máximas de degradación de metano, las cuales se muestran en la figura 5.30. Como se explicó en la metodología, estos resultados permitieron estimar un factor de corrección por temperatura ($f(T)$).

Cabe señalar que al modelo matemático se le realizó un análisis de sensibilidad para conocer en qué medida afectaban algunos parámetro físicos como son el coeficiente de partición para el metano (H_{e,CH_4}), la difusividad del metano en la biopelícula (D_{eff,CH_4}), la fracción del área superficial de la composta cubierta por biopelícula (β), el espesor de la biopelícula (δ) y la temperatura, así como los parámetros biológicos presentados en la tabla 5.3. Los resultados del análisis de sensibilidad se encuentran en la figura A1 (ANEXOS) y demostraron que el modelo es más sensible para los parámetros de β , H_{e,CH_4} y $OUR_{max_CH_4}$.

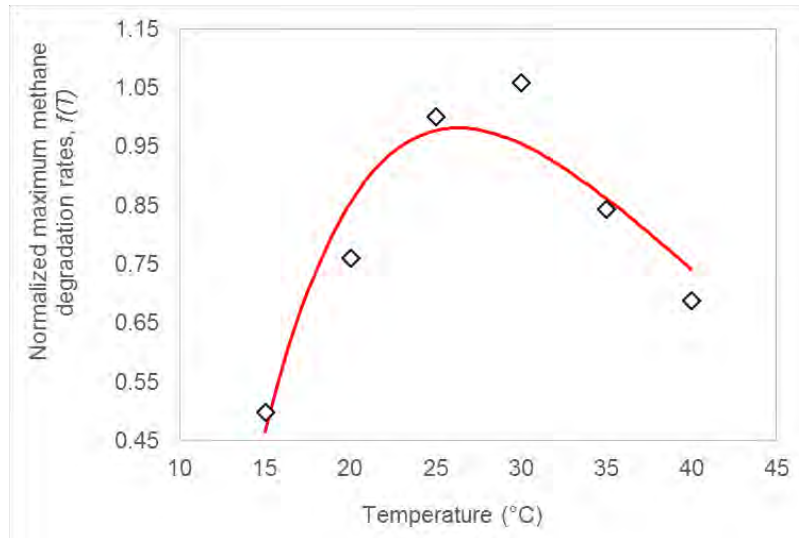


Figura 5.30. Tasas de degradación máximas para metano normalizadas a 25°C, a diferentes temperaturas (15 a 40°C) y el parámetro $f(T)$ ajustado (línea roja).

5.5.2.2. Validación del modelo matemático

En la figura 5.31 se presentan los resultados de la validación del modelo mediante la comparación de los resultados de eficiencia de remoción durante la biofiltración en continuo de metano diluido a temperatura ambiente, y los valores obtenidos después de una simulación a las mismas temperaturas. El resultado del ajuste para la validación presentó un valor p de 0.34 según una prueba T de student. En general, los resultados experimentales de la eficiencia de remoción en el sistema de biofiltración estuvieron entre el 60 y el 80% en un rango de temperatura entre 16 y 22°C. Los resultados de la simulación por otro lado, mostraron valores de eficiencia de remoción alrededor de 70%. Es importante hacer notar que durante la realización de esta corrida se observó en los días 6 y 8 una eficiencia de remoción superior, aparentemente no asociada a una variación de la temperatura, por lo que los resultados de la simulación no correspondieron a este comportamiento y ocasionaron esa diferencia estadística y disminuyeron la calidad del ajuste. En contrapartida, en los días 7 y 12 ocurrió un descenso en la temperatura, lo cual significó menores ER experimentales, que si se vieron reflejadas en los datos obtenidos por la simulación.

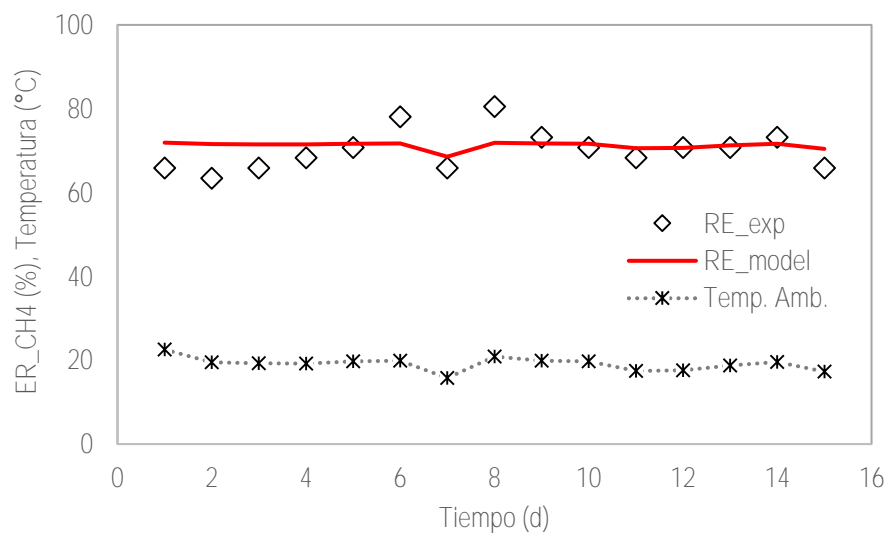


Figura 5.31. Resultados de la validación del modelo matemático con base en datos obtenidos durante la operación en continuo del biofiltro de composta (TRLV de 18 min, CH₄ al 4%).

Con el modelo calibrado y validado se procedió a evaluar el factor de efectividad (global y de la biopelícula) para determinar el principal fenómeno limitante en el proceso de remoción de metano diluido en un biofiltro de composta a diferentes temperaturas. A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

5.5.2.3. Factor de efectividad global

Como se ha mencionado, el transporte de masa externo se supone es el fenómeno que contrala la degradación de una corriente de metano diluido en un biofiltro. El modelo del RH cuenta con una función denominada factor de efectividad global (Ec. 21), el cual permite aseverar si la tasa que controla el fenómeno es el transporte de masa externo, o bien, si la limitación se encuentra en la biopelícula (biorreacción o difusión de los sustratos).

Los resultados del factor de efectividad global estimados por el modelo (para un modo de operación en continuo) arrojaron valores cercanos a la unidad ($> 0,98$), apoyando la hipótesis de que el fenómeno de limitación para todos los casos se encuentra en la biopelícula y no se debe a la transferencia externa. Para corroborar estos resultados, donde se asume que la limitación se encuentra en la biopelícula y no que es debida a la tasa de transporte externo, se calculó la concentración de metano en la interfase (por medio del modelo matemático) y se comparó con la concentración de metano en la fase gaseosa (Figura 5.32). Esto se hizo para diferentes temperaturas y TRLVs. Los resultados demuestran que la concentración en la interfase (en el equilibrio) es muy parecida a la concentración de metano en la fase gas, siendo casi la misma cuando se tienen TRLV tan altos como los que se tenían durante la operación del sistema de biofiltración (18 minutos), por lo tanto, se apoya la hipótesis de que para el caso de estudio (metano diluido y TRLV de 18 minutos) la limitación se encuentra en la biopelícula. Para comprender mejor este fenómeno, se evaluó el factor de efectividad en la biopelícula, el cual se explica a continuación.

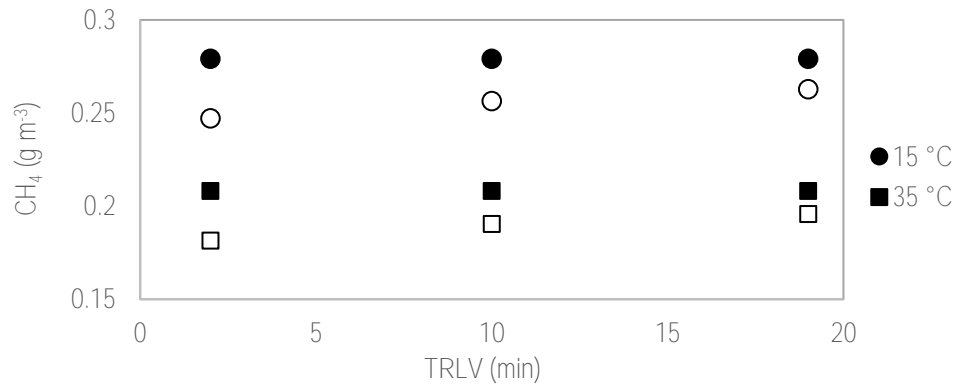


Figura 5.32. Comparación entre la concentración de metano en la fase gas C_g (símbolos rellenos), y en la interfase C_i (símbolos vacíos), siendo que C_i=H_e.C_b (dado por el equilibrio, de acuerdo a lo que predice el modelo de la concentración en la biopelícula C_b), a diferentes TRLVs y temperaturas.

5.5.2.4. Factor de efectividad en la biopelícula

El factor de efectividad en la biopelícula (Ec. 23) se evaluó utilizando el modelo del sistema de biofiltración en continuo a diferentes temperaturas. Para todos los casos, los resultados obtenidos fueron valores inferiores a 0.5 como se observa en la figura 5.33, indicando que el transporte difusional fue el paso limitante en todos los casos evaluados. Sin embargo, estos resultados se encuentran en contradicción con lo señalado en otros estudios (Avalos Ramirez et al., 2012; Estrada et al., 2014) donde asumen una limitación de transferencia de masa externa en el caso de la biofiltración de metano. Como se vio en la figura 5.32 esta limitación podría presentarse para el caso de bajos TRLV, aunque hasta el momento no se ha realizado un estudio detallado de los fenómenos que ocurren dentro de la biopelícula de un biofiltro para remover metano. Sin embargo, el modelo del RH descrito permite estimar los perfiles de concentración del metano, el intermediario (formaldehído, el cual se encuentra intracelular pero se concibe a la biopelícula como un medio homogéneo), el oxígeno y el CO₂. Los resultados de estos perfiles se presentan en el apartado 5.2.2.5.

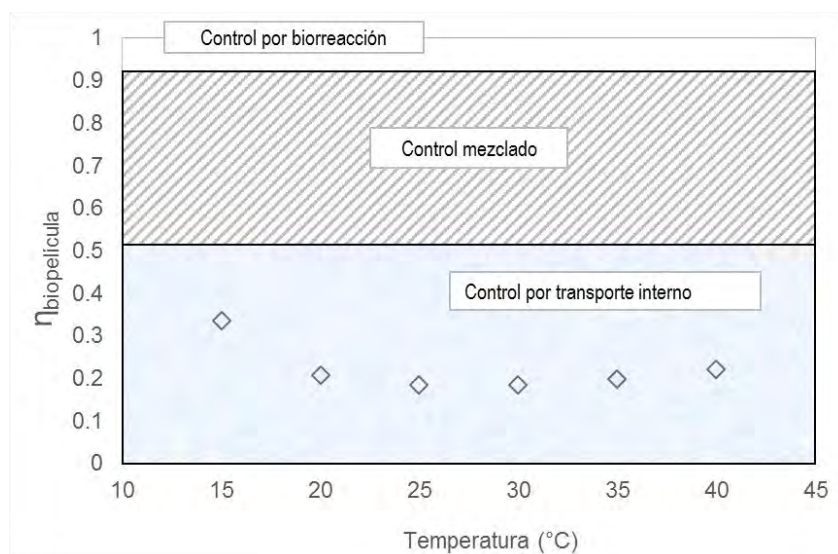


Figura 5.33. Factor de efectividad en la biopelícula a diferentes temperaturas (15 a 40 °C).

Es importante destacar que la limitación por difusión se acentuará en el caso de una biopelícula más gruesa y más aún en el caso de bajas concentraciones de metano en la fase gaseosa (emisiones de metano diluidas), debido a que esto se traducirá en bajos fluxes de metano de la fase gaseosa hacia la biopelícula.

El rendimiento de los biofiltros de composta se puede mejorar, por tanto, limitando el espesor de la biopelícula mediante una mezcla periódica a la composta. Por este medio se busca romper y redistribuir la biopelícula para así aumentar la superficie del material de empaque cubierta por biopelícula y reducir su espesor (Auria et al., 2000; Morgan-Sagastume y Noyola, 2006).

5.5.2.5. Perfiles de concentración de CH₄, CH₂O, O₂ y CO₂ en la biopelícula

Para el estudio, se llevó a cabo la estimación del espesor de la biopelícula (36 μm) y ésta se dividió en 6 capas con el mismo espesor cada una de 6 μm , considerando la capa 1 como la más externa (junto a la interfase) y la capa 6 la que se encuentra junto a la composta. Además, se identificó la interfase como la capa cero. A partir de esto, el modelo fue capaz de estimar los perfiles de concentración de metano, formaldehído, oxígeno y CO₂. En la figura 5.34 se presentan estos perfiles obtenidos de la simulación para el biofiltro de composta operando por lote, como un RH (4% v/v de metano en aire, 21 g/m³ de carga inicial) a un TRLV a 25 °C. Estos perfiles se modelaron a 3 diferentes tiempos: 0, 0.16 y 0.32 h; este último representa la duración del TRLV de 18 minutos cuando se opera en continuo.

De los perfiles obtenidos, se observa que la concentración de metano en la biopelícula (capa 1-6) se encuentra por debajo del valor de la constante de saturación para este compuesto ($K_{s,\text{CH}_4} = 0.1 \text{ g/m}^3$) con excepción de la capa 1 al tiempo 0.0 y 0.16, y la capa 2 al tiempo 0.0. De acuerdo con la simulación, no se encuentra metano disponible a partir de la capa 3 y hasta la 6 para los 3 tiempos evaluados. La ausencia de metano en las capas más internas de la biopelícula se debe a la baja tasa de transferencia de masa interna, donde interviene el bajo gradiente debido a las bajas concentraciones de metano desde la fase gas, así como a una limitación difusional. Previamente ha sido reportado que las biopelículas pueden presentar una limitación difusional debido a su estructura compleja compuesta tanto por células como por sustancias extracelulares, debris, entre otros, y que por tanto ocasionan que las biopelículas sean más densas y menos porosas en las capas más cercanas al material de soporte (Beyenal et al., 2004; Şeker et al., 1995).

Por otro lado, para todos los casos se observa que la concentración de oxígeno no es limitante y que el formaldehído aparece desde el inicio de la simulación y a diferencia del metano, penetra la totalidad de la biopelícula. La presencia de formaldehído durante la duración de la corrida se debe a que el modelo matemático establece que el formaldehído no se desorbe hacia la fase gas (en el entendido de que el intermediario permanece intracelular) sino que finalmente es transformado al producto final, en este caso CO₂. Tampoco se le atribuye un efecto de inhibición debido a que está muy por debajo de las concentraciones de inhibición reportadas en los sistemas biológicos, con concentraciones superiores a los 1000 g m⁻³ (Ebrahimi y Borghei, 2011) Por su parte, el CO₂ no se acumula en la biopelícula sino que se desorbe hacia la fase gas.

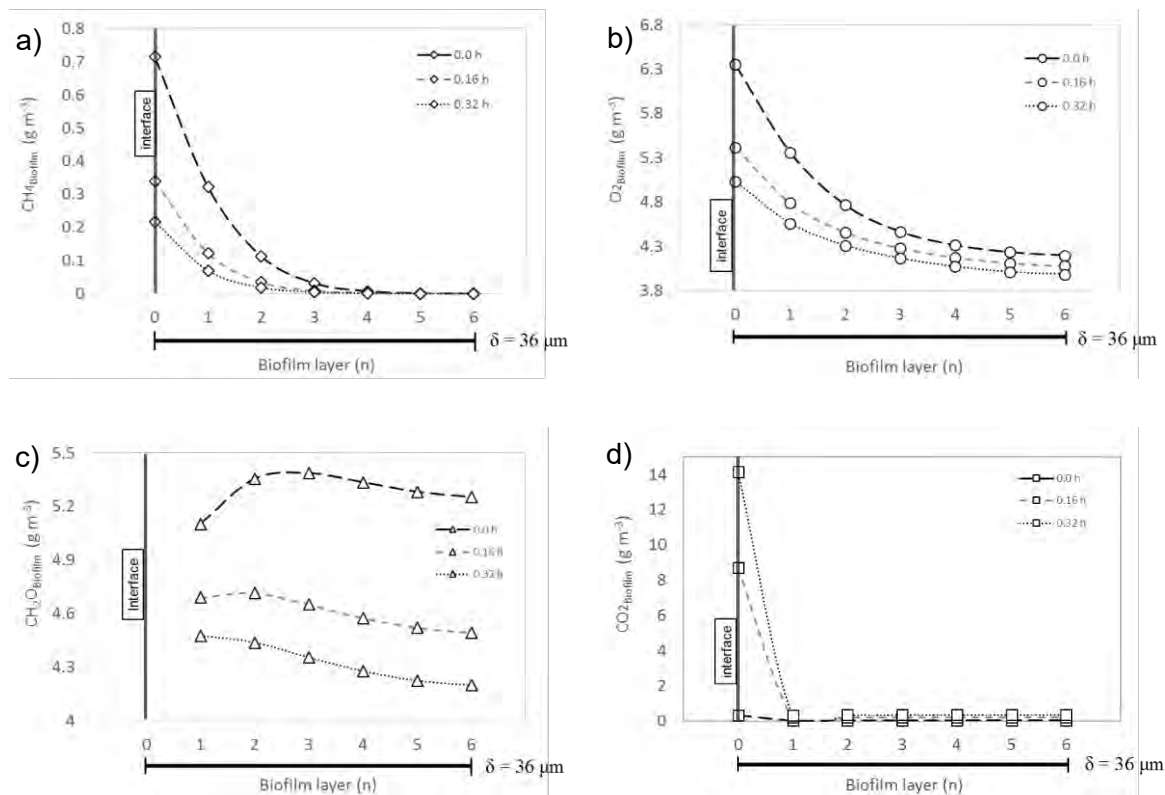


Figura 5.34. Perfiles de concentración estimada en la biopelícula de metano (a), oxígeno (b), formaldehído (c) y CO_2 (d) a 25 °C y a diferentes tiempos: 0 h, 0.16 h y 0.32 h (modo de operación como RH, por lote). La capa cero corresponde a la interfase.

Estas simulaciones para las concentraciones en la biopelícula se realizaron también a las diferentes temperaturas de 15, 20, 25, 30, 35 y 40 °C. Los resultados se presentan en las figuras 5.35 y 5.36 para el caso del metano desglosado por capas en la biopelícula, y el formaldehído, oxígeno y CO_2 , respectivamente. Se observa que el metano fue el componente cuya concentración variaba de forma importante de la capa 1 hasta la capa 6, reduciéndola hasta en más de un 90%, mientras que para los otros componentes (formaldehído, oxígeno y CO_2), la concentración a través de todas las capas de la biopelícula no variaba en más de un 30%.

Igual que para el caso a 25 °C, se observa que el oxígeno permanece disponible durante toda la corrida ($> 3.5 \text{ g/m}^3$). Así mismo, se observa la presencia de formaldehído en cantidades por debajo de su valor de K_s (28 g/m³), entre 3.8 y 6.8 g/m³ durante toda la duración de la corrida. Tanto para el caso del oxígeno como el del formaldehído, así como el metano, se observa una mayor presencia conforme la temperatura es más baja, y esto es debido a que la solubilidad de estos compuestos se incrementa. Mientras que, para el caso del CO_2 es interesante observar que la mayor presencia asociada a una mayor producción se encuentra en la temperatura óptima reportada previamente en este trabajo (25 °C).

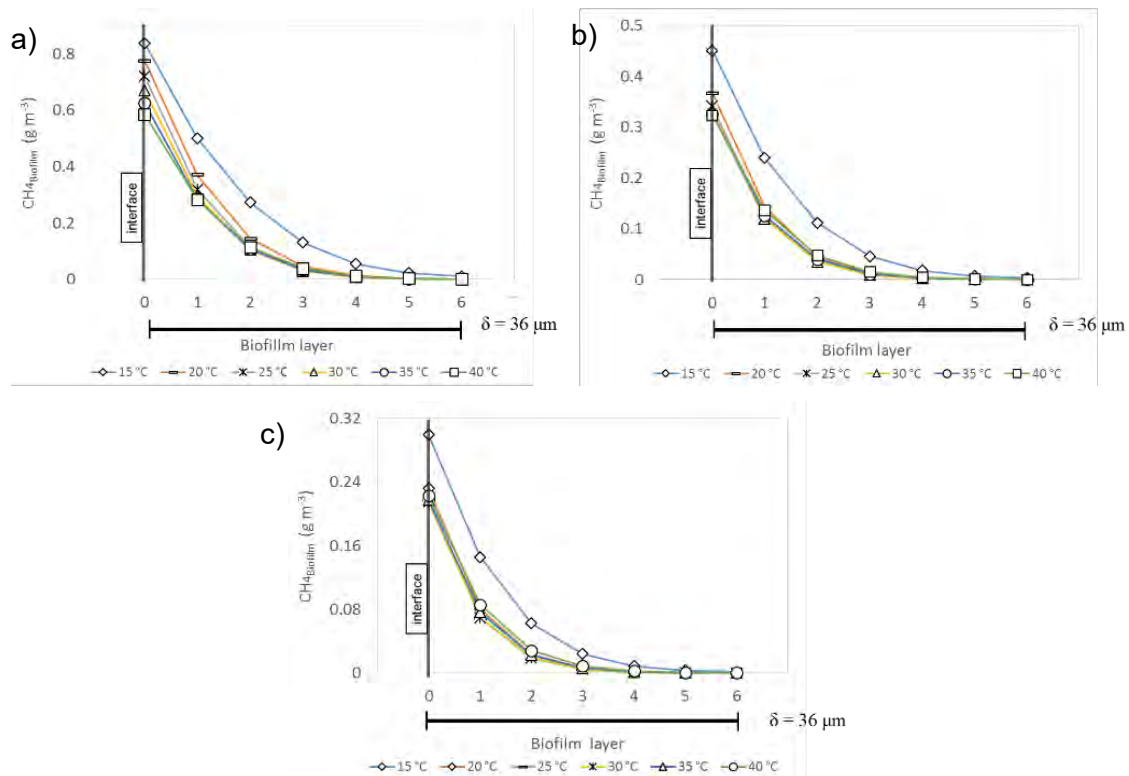


Figura 5.35. Perfiles de concentración estimada en la biopelícula de metano a diferentes tiempos: 0 h (a), 0.16 h (b) y 0.32 h (c) (modo de operación como RH, por lote) y diferentes temperaturas (15 a 40 °C). La capa cero corresponde a la interfase.

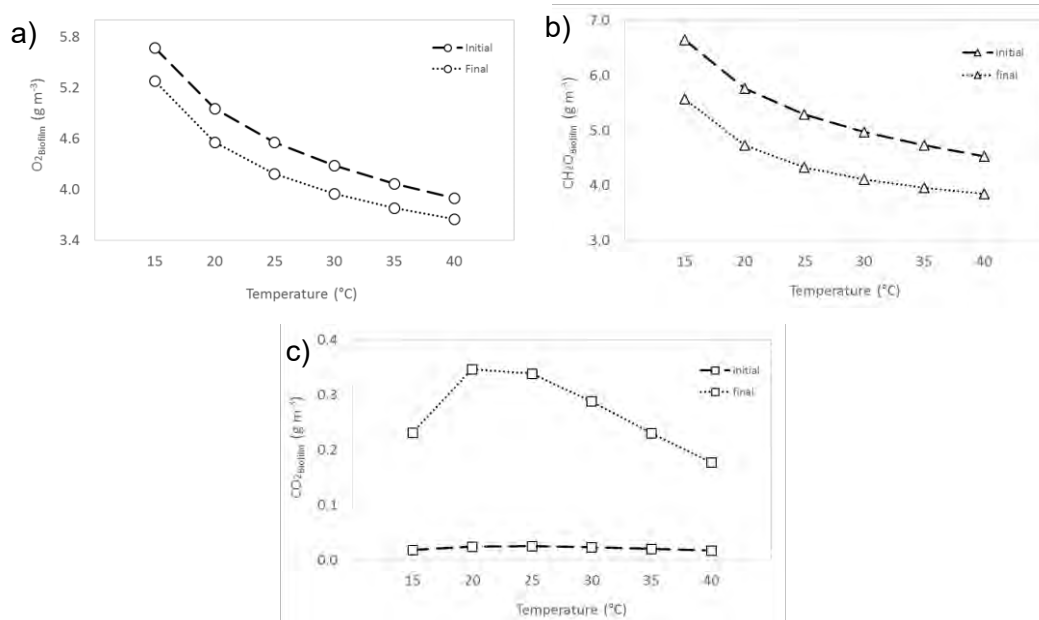


Figura 5.36. Concentración estimada en la biopelícula de oxígeno (a), formaldehído (b) y CO_2 (c) a diferentes temperaturas (15 a 40 °C) al inicio (—) y al final (···) de cada corrida.

5.5.3. Simulación del biofiltro de composta como propuesta de tecnología para la mitigación de metano proveniente de reactores anaerobios

Como se presentó en la sección 5.2, el biofiltro de composta fue el que presentó la mayor eficiencia, superior al 90%, para la remoción de una corriente de metano diluida en las condiciones estudiadas. Sin embargo, cuando se realizó la calibración y validación del modelo, su ER promedio se encontraba entre 60 y 70%. Después de las pruebas por lote con el RH, la composta se retiró y se mezcló, lo que ocasionó que la ER aumentara hasta un 100%. En este momento se procedió a realizar un segundo proceso de calibración y validación del modelo. Los resultados de la segunda calibración son los que se presentan en la tabla 5.5.

Tabla 5.6. Parámetros ajustados para el segundo proceso de calibración.

Parámetro	Valor en la 1 ^{er} cal.	Valor en la 2 ^{da} cal.	Unidades
X	0.8	0.8	kg _{DW} m ⁻³ _{composta}
δ	3.6 x 10 ⁻⁵	1.42 x 10 ⁻⁵	m
β	0.148	0.38	Adimensional
OUR _{max_CH4}	39700	125000	gO ₂ m ⁻³ _{biopelícula} h ⁻¹
OUR _{max_CH2O}	17500	45000	gO ₂ m ⁻³ _{biopelícula} h ⁻¹

Como se mencionó en la metodología, en esta segunda calibración se probaron 5 diferentes concentraciones de metano en aire (4, 8, 12, 16 y 20 % v/v en aire) a 3 temperaturas de operación (15, 25 y 35 °C) y 3 TRLVs de 5, 10 y 20 min.

En la figura 5.37 se observa el efecto de la carga inicial (Cgin) de metano (debida a los cambios en la concentración) a un TRLV de 10 minutos y a las 3 diferentes temperaturas.

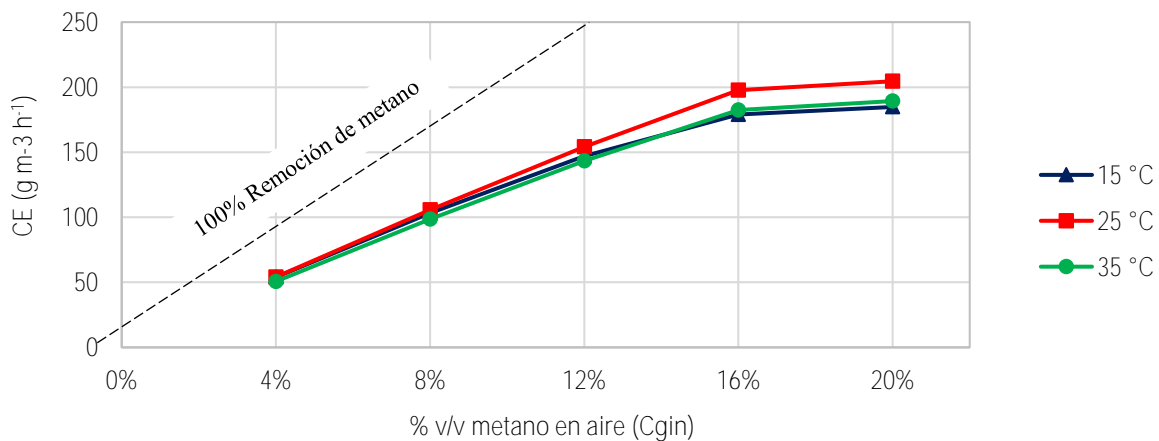


Figura 5.37. Capacidad de eliminación de metano bajo diferentes concentraciones iniciales de metano a un TRLV de 10 min.

Se observa que la CE obtenida es proporcional a la Cgin mientras que la concentración de metano se mantiene por debajo del 16% v/v en aire. Para concentraciones por arriba de eso, se encontró que la ER cayó hasta en un 70% del valor esperado. Esto puede deberse a una limitación en la biorreacción debida a la baja concentración de oxígeno (16

% v/v aprox.) presente en la mezcla con aire siendo que para la oxidación de metano la proporción molar oxígeno/metano debe ser mayor a 1. Esta misma tendencia del descenso en la ER después de tener 16 % v/v de metano, se observó para los TRLVs de 5 y 20 minutos. Por otro lado, el máximo valor de CE (550 y 560 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$) se encontró para el TRLV más bajo (5 minutos) a 25 °C y con una concentración de metano en aire de 16 % v/v.

Los resultados de la simulación para la ER de los casos presentados en la tabla 4.12 se muestran en la figura 5.38. Como se observa, para todas las concentraciones de metano evaluadas, las eficiencias más altas se obtuvieron para el TRLV de 20 minutos. Para este caso, la ER fue inversamente proporcional a la concentración de entrada. Sin embargo, no se observa una proporcionalidad directa entre el TRLV y la ER.

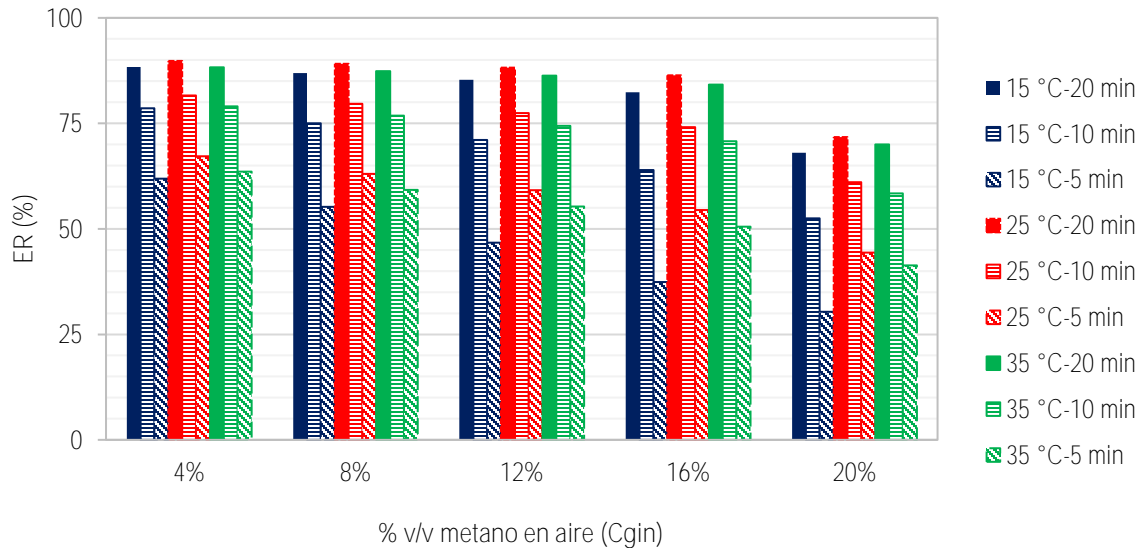


Figura 5.38. Eficiencia de remoción de metano bajo las condiciones presentadas en la tabla 4.12.

Los resultados obtenidos demuestran que el biofiltro de composta logra ER más altas a mayores TRLVs y a menores concentraciones de metano en aire (4 y 8 % v/v). La ER más alta fue para la condición de 4 % v/v y 20 min de TRLV. Por otro lado, la mayor CE se alcanzó a una concentración de metano de 16 % ($\text{CE} \approx 200 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$). Sin embargo, operar un sistema a concentraciones tan altas (>16 % v/v) implicaría problemas en cuanto a la limitación del oxígeno presente, suponiendo que la mezcla de metano se realiza con aire. Por cuestiones de seguridad (la explosividad del metano se encuentra en mezclas de 5 a 15 % v/v en aire), y con base en los resultados obtenidos, un biofiltro de composta debe operar con corrientes diluidas de metano (< 4% v/v) a TRLV relativamente altos, con el fin de lograr un compromiso entre una adecuada eficiencia de eliminación y un tamaño razonable del biofiltro. Los resultados del modelo utilizado muestran que, con ese contenido de metano, a partir de un TRLV de 10 minutos, se logran eficiencias superiores al 75% (correspondiente en ese caso preciso a una CE de $100 \text{ g}/\text{m}^3\text{h}$).

CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó una opción tecnológica para el tratamiento de las emisiones de metano provenientes de sistemas de tratamiento anaerobio de aguas residuales municipales (PTARs pequeñas que tratan <5 L/s de agua residual). El proceso sugerido, es la recuperación de las emisiones gaseosas, y líquidas (mediante un proceso de desorción), para luego ser oxidados biológicamente en un sistema de biofiltración. Para esto se probaron 3 biofiltros escala laboratorio empacados con composta, esponja de poliuretano y anillos raschig, respectivamente, a los cuales se evaluó su capacidad de eliminación y eficiencia de remoción bajo diferentes condiciones de operación. Además de las pruebas experimentales, se calibró y validó un modelo matemático para encontrar y explicar las principales limitaciones durante la biofiltración de metano.

A través de la simulación de la desorción de metano disuelto de un efluente anaerobio, y los resultados experimentales obtenidos en el biofiltro de composta, fue posible comprobar la primera hipótesis acerca de que este sistema físico-biológico es capaz de reducir las emisiones de metano generadas en una pequeña planta de tratamiento (< 5 L/s) anaerobia de aguas residuales municipales. Así mismo, el modelo desarrollado para la biofiltración de metano nos permitió identificar que el mecanismo cuya velocidad rige el proceso de oxidación de metano es la difusión del mismo dentro de la biopelícula, a diferencia de la creencia que dice que es debido a la solubilidad del metano (tasa de transferencia externa), por lo que se descarta la segunda hipótesis planteada en este trabajo.

Las principales conclusiones del trabajo desarrollado se presentan a continuación:

- * Un sistema de desorción acoplado a un biofiltro resulta ser una opción eficiente y robusta para el tratamiento de corrientes de metano fugitivas provenientes de los sistemas anaerobios de tratamiento de aguas residuales municipales. Esto se demostró tanto de forma experimental como en las simulaciones, obteniendo eficiencias de remoción de metano superiores a un 85% para el caso de la composta.
- * De los materiales de empaque utilizados, la composta demostró ser el mejor en cuanto a su capacidad de eliminación de metano, con el inconveniente de la compactación del material, el cual puede solucionarse al realizar una mezcla periódica del material de empaque. Los materiales de empaque inorgánicos como esponja de poliuretano y anillos raschig presentaron bajas eficiencias y CE durante la biofiltración de metano. Esto probablemente debido a que presentan un área superficial mucho menor con respecto a la composta (lo que no permite un mayor desarrollo de la biopelícula y además reduce el área de contacto, entre el gas y la misma). También, la irrigación del medio mineral en los empaques inorgánicos ocasiona que la película líquida estancada que se encuentra antes de la biopelícula, sea mayor en éstos, con respecto a la composta, y por lo tanto el transporte es más directo en esta última. Además, se observó que los anillos raschig de polietileno resultaron no ser un buen material para el desarrollo de una biopelícula.
- * El régimen de operación intermitente permite mejorar la degradación de metano sobre todo en materiales de empaque inorgánicos (esponja de poliuretano y anillos raschig), lo cual se ve reflejado en una mayor eficiencia de eliminación comparado con periodos de operación en continuo. Esto se debe a que ésta forma de alimentación permite que, durante los periodos sin alimentación, el sustrato presente en la biopelícula sea degradado, aumentando el gradiente del mismo al reiniciar la alimentación y de esta forma favoreciendo la solubilización del metano durante los periodos de alimentación.
- * El incremento en la carga de metano en la entrada (hasta 68 g/m³h) aumenta la CE en los biofiltros de composta y esponja de poliuretano (no se observaron cambios notorios para el de anillos raschig) siempre y cuando se

mantenga TRLV, es decir, variando la concentración de metano. Por otro lado, la disminución en el TRLV (de 18 a 9 minutos) a la misma concentración de metano (4% v/v) favoreció la capacidad de eliminación en el biofiltro de composta. Mientras que, para el caso del biofiltro de esponja de poliuretano se observó el efecto contrario, atribuyendo este comportamiento a una reducción en la transferencia de metano a la fase líquida debido al menor tiempo de contacto entre las fases gaseosa y líquida.

- * La disminución de la temperatura afecta negativamente la capacidad de eliminación en los biofiltros debido a que la actividad microbiana es menor, así como la tasa de transporte interno (debida a la difusión). Esto sugiere un control cinético y físico del proceso de biofiltración de metano a bajas concentraciones. El efecto de la temperatura en el biofiltro de composta fue medido, tanto en su operación en continuo, como en pruebas controladas por lote utilizando la técnica de respirometría heterogénea. Se encontró una temperatura de operación óptima entre 25 y 30 °C. Sin embargo, se demostró que aun a temperaturas que no están dentro del óptimo (35 °C) es posible incrementar las velocidades de consumo de metano (hasta un 100% aproximadamente) con incrementos en la concentración de metano y de oxígeno. Además, al exponer el biofiltro de composta a cambios de temperatura durante su operación en continuo, se encontró que la propensión del biofiltro para recuperar su capacidad de remoción de metano dependía del tiempo de exposición a una baja temperatura, volviéndose más largo el tiempo de recuperación mientras fuera más largo el tiempo de exposición (2.5 horas a 4 horas y 5 horas a 24 horas). Sin embargo, después de eso, el biofiltro es capaz de operar normalmente, lo que es acorde con la robustez del sistema.
- * La adición de metanol al medio líquido en pruebas por lote, favoreció el crecimiento de la biomasa, así como consiguió aumentar las tasas de degradación específicas de metano, siempre y cuando este se adicionara previamente a la operación con metano gaseoso. Caso contrario, una adición simultánea de ambos sustratos no incrementa la velocidad específica de degradación de metano. Esto se debe a que el metanol promueve la activación de las enzimas metanol deshidrogenasas (MDH), favoreciendo el consumo de metanol (el cual podría ser inhibitorio), pero cuando se encuentran ambos sustratos disponibles, la preferencia se inclina hacia el metanol. Por otro lado, para el caso de la adición de cobre (el cual puede mejorar la especificidad y la afinidad de la enzima pMMO por el metano), no se observó un efecto claro como micronutriente ni en las pruebas de biofiltración con esponja de poliuretano, ni en los experimentos por lote con biomasa suspendida del mismo biofiltro. Lo anterior contribuye a aseverar que la limitación durante la oxidación de metano puede ser atribuida mayormente a fenómenos físicos.
- * El estudio de las comunidades microbianas presentes en los biofiltros de composta y esponja de poliuretano permitió identificar algunas especies y géneros de bacterias metanótrofas y metilótrofas involucradas en la degradación de metano. Se observó una predominancia de metanótrofas tipo II con el género *Methylocystis*.
- * Se obtuvo un modelo matemático para el biofiltro el cual pudo ser exitosamente calibrado y validado para simular la oxidación de metano en un biofiltro de composta. Este modelo puede ser extrapolado a otras condiciones con una calibración sencilla de los nuevos parámetros dependiendo de las nuevas condiciones (p.e. cantidad de biomasa, grosor de la biopelícula, tasa de respiración basal, entre otros). El modelo obtenido permitió predecir las concentraciones de metano, oxígeno y CO₂ en la fase gas, así como en la biopelícula, añadiendo el formaldehído como compuesto de importancia siendo éste el principal intermediario. Las simulaciones realizadas con el modelo desarrollado, en condiciones de operación de un sistema real a diferentes TRLVs y temperaturas permitieron establecer que una opción viable es establecer biofiltros de composta para tratar corrientes diluidas de metano a TRLVs de 10 minutos, tomando en cuenta que esto permitiría un tamaño razonable de reactor.
- * El modelo matemático permitió, además, la estimación de los factores de efectividad global y en la biopelícula, los cuales indican el tipo de limitación durante un proceso biológico. En este trabajo, el factor de efectividad global

indicó que la limitación para el caso de la biofiltración de metano diluido utilizando composta, se encontraba principalmente en la biopelícula, contrario a lo presentado en otros estudios de que es debida a la tasa de transferencia externa del metano de la fase gas hacia la biopelícula. Así pues, con base en el factor de efectividad en la biopelícula calculado, se identifica que la tasa de transporte difusivo es la que gobierna la velocidad de la remoción de metano para el caso estudiado ($\text{CH}_4 < 4\%$ v/v en aire, TRLV de 18 minutos).

RECOMENDACIONES

Durante el desarrollo de este trabajo se comprobó que la composta es un material muy eficiente para la oxidación de metano. Sin embargo, presenta algunos inconvenientes tales como la compactación del medio por lo que se hacen las siguientes recomendaciones:

- ✓ Incluir como parte de la metodología, el mezclado y homogenización periódica (al menos cada 6 meses) de la composta fuera del biofiltro para volver a introducirla.
- ✓ Verificar regularmente (al menos una vez al mes) la caída de presión en la cama, así como la altura del lecho empacado.

Para futuros trabajos se recomienda investigar una mezcla de materiales de preferencia orgánicos como residuos de madera) incluyendo la composta como principal medio para el desarrollo de biopelícula, con el fin de brindar un mayor soporte a la misma y evitar la compactación y el acanalamiento en el material de empaque.

Así también, se recomienda profundizar en la investigación de los coeficientes de transferencia, partición y difusión del metano en los diferentes materiales de empaque y la biopelícula.

BIBLIOGRAFÍA

- Adegbola, O., 2008. High cell density methanol cultivation of *Methylosinus trichosporium* OB3b. Queen's University.
- Ait-Benichou, S., Jugnia, L.-B., Greer, C.W., Cabral, A.R., 2009. Methanotrophs and methanotrophic activity in engineered landfill biocovers. *Waste Manag.* 29, 2509–17. doi:10.1016/j.wasman.2009.05.005
- Andres, Y., Dumont, E., Gerente, C., 2009. Characterization techniques of packing material colonization in gas biofiltration processes This article is one of a selection of papers published in this Special Issue on Biological Air Treatment. *Can. J. Civ. Eng.* 36, 1895–1902. doi:10.1139/L09-143
- Anthony, C., 1982. The biochemistry of methylotrophs, *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Physiology.* doi:10.1016/0300-9629(83)90116-0
- APHA, 2005. Standard Methods for the examination of water and wastewaters, 21° Editio. ed.
- Arcangeli, J.P., Arvin, E., 1999. Modelling the growth of a methanotrophic biofilm: Estimation of parameters and variability. *Biodegradation* 10, 177–191. doi:10.1023/A:1008317906069
- Auria, R., Frere, G., Morales, M., Acuña, M.E., Revah, S., 2000. Influence of mixing and water addition on the removal rate of toluene vapors in a biofilter. *Biotechnol. Bioeng.* 68, 448–55. doi:10.1002/(sici)1097-0290(20000520)68:4<448::aid-bit10>3.0.co;2-2
- Avalos Ramirez, A., García-Aguilar, B.P., Jones, J.P., Heitz, M., 2012. Improvement of methane biofiltration by the addition of non-ionic surfactants to biofilters packed with inert materials. *Process Biochem.* 47, 76–82. doi:10.1016/j.procbio.2011.10.007
- Barcón, T., Hernández, J., Gómez-Cuervo, S., Garrido, J.M., Omil, F., 2015. Characterization and biological abatement of diffuse methane emissions and odour in an innovative wastewater treatment plant. *Environ. Technol.* 36, 2105–2114. doi:10.1080/09593330.2015.1021859
- Barona, A., Elías, A., Arias, R., Cano, I., González, R., 2004. Biofilter response to gradual and sudden variations in operating conditions. *Biochem. Eng. J.* 22, 25–31. doi:10.1016/j.bej.2004.07.006
- Bedard, C., Knowles, R., 1989. Physiology, biochemistry and specific inhibitors of CH₄, NH₄⁺, and CO oxidation by methanotrophs and nitrifiers. *Microbiol. Rev.* 53, 68–84.
- Bender, M., Conrad, R., 1995. Effect of CH₄ concentrations and soil conditions on the induction of CH₄ oxidation activity. *Soil Biol. Biochem.* 27, 1517–1527.
- Benstead, J., King, G.M., Williams, H.G., 1998. Methanol Promotes Atmospheric Methane Oxidation by Methanotrophic Cultures and Soils. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 1091–1098.
- Beyenal, H., Donovan, C., Lewandowski, Z., Harkin, G., 2004. Three-dimensional biofilm structure quantification. *J. Microbiol. Methods* 59, 395–413. doi:10.1016/j.mimet.2004.08.003
- Bodelier, P.L., Laanbroek, H.J., 2004. Nitrogen as a regulatory factor of methane oxidation in soils and sediments. *FEMS Microbiol. Ecol.* 47, 265–277. doi:10.1016/S0168-6496(03)00304-0
- Bodelier, P.L.E., Meima-Franke, M., Zwart, G., Laanbroek, H.J., 2005. New DGGE strategies for the analyses of methanotrophic microbial communities using different combinations of existing 16S rRNA-based primers. *FEMS Microbiol. Ecol.* 52, 163–174. doi:10.1016/j.femsec.2004.11.004
- Boeckx, P., Van Cleemput, O., 1996. Methane Oxidation in a Neutral Landfill Cover Soil: Influence of Moisture Content, Temperature, and Nitrogen-Turnover. *J. Environ. Qual.* 25, 178–183. doi:10.2134/jeq1996.00472425002500010023x
- Boiesen, A., Arvin, E., Broholm, K., 1993. Effect of mineral nutrients on the kinetics of methane utilization by methanotrophs. *Biodegradation* 4, 163–170.
- Bonilla-Blancas, W., Mora, M., Revah, S., Baeza, J.A., Lafuente, J., Gamisans, X., Gabriel, D., González-Sánchez, A., 2015. Application of a novel respirometric methodology to characterize mass transfer and activity of H₂S-oxidizing

- biofilms in biotrickling filter beds. *Biochem. Eng. J.* 99, 24–34. doi:10.1016/j.bej.2015.02.030
- Borrel, G., Jézéquel, D., Biderre-Petit, C., Morel-Desrosiers, N., Morel, J.-P., Peyret, P., Fonty, G., Lehours, A.-C., 2011. Production and consumption of methane in freshwater lake ecosystems. *Res. Microbiol.* 162, 832–47. doi:10.1016/j.resmic.2011.06.004
- Brandt, E.M.F., Duarte, F. V., Vieira, J.P.R., Melo, V.M., Souza, C.L., Araújo, J.C., Chernicharo, C.A.L., 2016. The use of novel packing material for improving methane oxidation in biofilters. *J. Environ. Manage.* 182, 412–420. doi:10.1016/j.jenvman.2016.07.075
- Brown, N., 2006. Lokalt reningsverk för Hammarby Sjöstad , etapp 1 Methane Dissolved in Wastewater Exiting UASB Reactors : Concentration Measurement and Methods for Neutralisation Methane Dissolved in Wastewater Exiting UASB Reactors :
- Cáceres, M., Dorado, A.D., Gentina, J.C., Aroca, G., 2016. Oxidation of methane in biotrickling filters inoculated with methanotrophic bacteria. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1–11. doi:10.1007/s11356-016-7133-z
- Cakir, F.Y., Stenstrom, M.K., 2005. Greenhouse gas production: a comparison between aerobic and anaerobic wastewater treatment technology. *Water Res.* 39, 4197–203. doi:10.1016/j.watres.2005.07.042
- Cal, A.J., Sikkema, W.D., Ponce, M.I., Franqui-Villanueva, D., Riiff, T.J., Orts, W.J., Pieja, A.J., Lee, C.C., 2016. Methanotrophic production of polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate with high hydroxyvalerate content. *Int. J. Biol. Macromol.* 87, 302–307. doi:10.1016/j.ijbiomac.2016.02.056
- Cantera, S., Lebrero, R., García-Encina, P.A., Muñoz, R., 2016. Evaluation of the influence of methane and copper concentration and methane mass transport on the community structure and biodegradation kinetics of methanotrophic cultures. *J. Environ. Manage.* 171, 11–20. doi:10.1016/j.jenvman.2016.02.002
- Cervantes, F.J., 2010. Tratamiento anaerobio de las aguas residuales en México. *Ide@s CONCYTEG* 5, 554–559.
- Chaiprapat, S., Mardthing, R., Kantachote, D., Karnchanawong, S., 2011. Removal of hydrogen sulfide by complete aerobic oxidation in acidic biofiltration. *Process Biochem.* 46, 344–352. doi:10.1016/j.procbio.2010.09.007
- Chang, W.K., Criddle, C.S., 1997. Experimental evaluation of a model for cometabolism: Prediction of simultaneous degradation of trichloroethylene and methane by a methanotrophic mixed culture. *Biotechnol. Bioeng.* 56, 492–501. doi:10.1002/(SICI)1097-0290(19971205)56:5<492::AID-BIT3>3.0.CO;2-D
- Cheng, Y., He, H., Yang, C., Zeng, G., Li, X., Chen, H., Yu, G., 2016. Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds. *Biotechnol. Adv.* 34, 1091–1102. doi:10.1016/j.biotechadv.2016.06.007
- Chidambarama-dmavathy, K., Obulisamy P., K., Heimann, K., 2015. Role of copper and iron in methane oxidation and bacterial biopolymer accumulation. *Eng. Life Sci.* 0, 1–13. doi:10.1002/elsc.201400127
- Chistoserdova, L., Chen, S.-W., Lapidus, A., Lidstrom, M.E., Chen, S., 2003. MINIREVIEW: Methylophily in *Methylobacterium extorquens* AM1 from a Genomic Point of View. *J. Bacteriol.* 185, 2980–2987. doi:10.1128/JB.185.10.2980
- Choi, D., Kunz, R.C., Boyd, E.S., Jeremy, D., Antholine, W.E., Han, J., Zahn, J. a, Boyd, J.M., Mora, A.M. De, Dispirito, A. a, Semrau, J.D., 2003. The Membrane-Associated Methane Monooxygenase (pMMO) and pMMO-NADH : Quinone Oxidoreductase Complex from *Methylococcus capsulatus* Bath The Membrane-Associated Methane Monooxygenase (pMMO) and pMMO-NADH : Quinone Oxidoreductase Complex from *Methylococc*. *J. Bacteriol.* 185, 5755–5764. doi:10.1128/JB.185.19.5755
- Chouari, R., Dardouri, W., Sallami, F., Rais, M. Ben, Le Paslier, D., Sghir, A., 2015. Microbial Analysis and Efficiency of Biofiltration Packing Systems for Hydrogen Sulfide Removal from Wastewater Off Gas. *Environ. Eng. Sci.* 32, 121–128. doi:10.1089/ees.2014.0290
- Chowdhury, T.R., Dick, R.P., 2013. Ecology of aerobic methanotrophs in controlling methane fluxes from wetlands. *Appl. Soil Ecol.* 65, 8–22. doi:10.1016/j.apsoil.2012.12.014
- Christophersen, M., Linderod, L., Jensen, P.E., Kjeldsen, P., 2000. Methane oxidation at low temperatures in soil exposed to landfill gas. *J. Environ. Qual.* 7, 1989–1997. doi:10.2134/jeq2000.00472425002900060036x

- Constant, M., Naveau, H., Ferrero, G.-L., Nyns, E.-J., 1989. Biogas: End-use in the European community.
- Costache, T.A., Gabriel Acien Fernandez, F., Morales, M.M., Fernandez-Sevilla, J.M., Stamatina, I., Molina, E., 2013. Comprehensive model of microalgae photosynthesis rate as a function of culture conditions in photobioreactors. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97, 7627–7637. doi:10.1007/s00253-013-5035-2
- Cussler, E.L., 2009. *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*, 3rd Ed. ed. Cambridge University Press.
- Delhoménie, M.-C., Heitz, M., 2005. Biofiltration of air: a review. *Crit. Rev. Biotechnol.* 25, 53–72. doi:10.1080/07388550590935814
- Deshusses, M.A., 1997. Transient behavior of biofilters: Start-up, carbon balances, and interactions between pollutants. *J. Environ. Eng.* 123, 563–568.
- Dumont, E., Andrés, Y., Le Cloirec, P., Gaudin, F., 2008. Evaluation of a new packing material for H₂S removed by biofiltration. *Biochem. Eng. J.* 42, 120–127. doi:10.1016/j.bej.2008.06.012
- 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. *Chem. Eng. J.* 113, 93–104. doi:10.1016/j.cej.2005.04.007
- Ebrahimi, S., Borghei, M., 2011. Formaldehyde biodegradation using an immobilized bed aerobic bioreactor with pumice stone as a support. *Sci. Iran.* 18, 1372–1376. doi:10.1016/j.scient.2011.01.001
- 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. *Chem. Eng. J.* 253, 385–393. doi:10.1016/j.cej.2014.05.053
- Ettwig, K.F., Shima, S., van de Pas-Schoonen, K.T., Kahnt, J., Medema, M.H., Op den Camp, H.J.M., Jetten, M.S.M., Strous, M., 2008. Denitrifying bacteria anaerobically oxidize methane in the absence of Archaea. *Environ. Microbiol.* 10, 3164–73. doi:10.1111/j.1462-2920.2008.01724.x
- Ettwig, K.F., van Alen, T., van de Pas-Schoonen, K.T., Jetten, M.S.M., Strous, M., 2009. Enrichment and molecular detection of denitrifying methanotrophic bacteria of the NC10 phylum. *Appl. Environ. Microbiol.* 75, 3656–62. doi:10.1128/AEM.00067-09
- Fazli, P., Man, H.C., Shah, U.K., Idris, A., 2013. Characteristics of Methanogens and Methanotrophs in Rice Fields : A Review. *J. Mol. Biol. Biotechnol.* 21, 3–17.
- Fru, E.C., 2011. Copper Biogeochemistry: A Cornerstone in Aerobic Methanotrophic Bacterial Ecology and Activity? *Geomicrobiol. J.* 28, 601–614. doi:10.1080/01490451.2011.581325
- Gaudin, F., Andres, Y., Le Cloirec, P., 2008. Packing material formulation for odorous emission biofiltration. *Chemosphere* 70, 958–66. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.08.014
- Gebert, J., Groenigroeft, A., 2006. Passive landfill gas emission - Influence of atmospheric pressure and implications for the operation of methane-oxidising biofilters. *Waste Manag.* 26, 245–51. doi:10.1016/j.wasman.2005.01.022
- Girard, M., Ramirez, A.A., Buelna, G., Heitz, M., 2011. Biofiltration of methane at low concentrations representative of the piggery industry—Influence of the methane and nitrogen concentrations. *Chem. Eng. J.* 168, 151–158. doi:10.1016/j.cej.2010.12.054
- Gómez-Consarnau, L., Lindh, M. V., Gasol, J.M., Pinhassi, J., 2012. Structuring of bacterioplankton communities by specific dissolved organic carbon compounds. *Environ. Microbiol.* 14, 2361–2378. doi:10.1111/j.1462-2920.2012.02804.x
- Gomez-Cuervo, S., Hernandez, J., Omil, F., 2016. Identifying the limitations of conventional biofiltration of diffuse methane emissions at long-term operation. *Environ. Technol.* 37, 1947–1958. doi:10.1080/09593330.2015.1135996
- González-Sánchez, A., 2008. Alkaline biofiltration of H₂S odors. ... *Sci. Technol.* 42, 7398–7404.
- González-Sánchez, A., Arellano-García, L., Bonilla-Blancas, W., Baquerizo, G., Hernández, S., Gabriel, D., Revah, S., 2014. Kinetic Characterization by Respirometry of Volatile Organic Compound-Degrading Biofilms from Gas-

- Phase Biological Filters. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 19405–19415. doi:10.1021/ie503327f
- Habibi, A., Vahabzadeh, F., 2013. Degradation of formaldehyde in packed-bed bioreactor by kissiris-immobilized *Ralstonia eutropha*. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 18, 455–464. doi:10.1007/s12257-012-0200-5
- Hakemian, A.S., Rosenzweig, A.C., 2007. The biochemistry of methane oxidation. *Annu. Rev. Biochem.* 76, 223–41. doi:10.1146/annurev.biochem.76.061505.175355
- Hamilton, R., Kits, K.D., Ramonovskaya, V.A., Rozova, O.N., Yurimoto, H., Iguchi, H., Khmelenina, V.N., Sakai, Y., Dunfield, P.F., Klotz, M.G., Knief, C., Op den Camp, H.J.M., Jetten, M.S.M., Bringel, F., Vuilleumier, S., Svenning, M.M., Shapiro, N., Woyke, T., Trotsenko, Y.A., Stein, L.Y., Kalyuzhnaya, M.G., 2015. Draft Genomes of Gammaproteobacterial Methanotrophs Isolated from Terrestrial Ecosystems: TABLE 1. *Genome Announc.* 3, e00515-15. doi:10.1128/genomeA.00515-15
- Hanson, R.S., Hanson, T.E., Hanson, R.S., 1996. Methanotrophic bacteria. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 60, 439–471.
- Hartley, K., Lant, P., 2006. Eliminating Non-Renewable CO₂ Emissions From Sewage Treatment : An Anaerobic Migrating Bed Reactor Pilot Plant Study. *Biotechnol. Bioeng.* 95, 384–398. doi:10.1002/bit
- Hatamoto, M., Miyauchi, T., Kindaichi, T., Ozaki, N., Ohashi, A., 2011. Dissolved methane oxidation and competition for oxygen in down-flow hanging sponge reactor for post-treatment of anaerobic wastewater treatment. *Bioresour. Technol.* 102, 10299–304. doi:10.1016/j.biortech.2011.08.099
- Hatamoto, M., Yamamoto, H., Kindaichi, T., Ozaki, N., Ohashi, A., 2010. Biological oxidation of dissolved methane in effluents from anaerobic reactors using a down-flow hanging sponge reactor. *Water Res.* 44, 1409–18. doi:10.1016/j.watres.2009.11.021
- Hegazy, T.A., Abdel-Magied, M.A., Al-Asmar, A., Ibrahim, M.S., 2011. Environmental Studies of Domestic Wastewater Treatment Using Integrated Anaerobic/Aerobic System. *J. Am. Sci.* 7, 485–492.
- Henckel, T., Roslev, P., Conrad, R., *Mikrobiologie, È.*, 2000. Effects of O₂ and CH₄ on presence and activity of the indigenous methanotrophic community in rice field soil. *Environ. Microbiol.* 2, 666–679.
- Heyer, J., Galchenko, V.F., Dunfield, P.F., 2002. Molecular phylogeny of type II methane oxidizing bacteria isolated from various environments. *Microbiology* 148, 2831–2846. doi:10.1099/00221287-148-9-2831
- Ho, A., Vlaeminck, S.E., Ettwig, K.F., Schneider, B., Frenzel, P., Boon, N., 2013. Revisiting methanotrophic communities in sewage treatment plants. *Appl. Environ. Microbiol.* 79, 2841–6. doi:10.1128/AEM.03426-12
- Huete, Á., de los Cobos-Vasconcelos, D., Gómez-Borraz, T., 2017. Control of dissolved CH₄ in a UASB reactor effluent from municipal wastewater treatment. *Environ. Manage.*
- Huete Chevez, Á.F., 2017. Eliminación biológica de metano y sulfuro de hidrogeno provenientes del tratamiento anaerobio de agua residual municipal.
- IPPC, 2007. Guidance for the Treatment of Landfill Leachate (part 1), Sector Guidance Note IPPC S5.03.
- Jensen, S., Prieme, A., Bakken, L., 1998. Methanol Improves Methane Uptake in Starved Methanotrophic Microorganisms. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 1143–1146.
- Jiang, H., Chen, Y., Jiang, P., Zhang, C., Smith, T.J., Murrell, J.C., Xing, X.-H., 2010a. Methanotrophs: Multifunctional bacteria with promising applications in environmental bioengineering. *Biochem. Eng. J.* 49, 277–288. doi:10.1016/j.bej.2010.01.003
- Jiang, H., Chen, Y., Jiang, P., Zhang, C., Smith, T.J., Murrell, J.C., Xing, X.-H., 2010b. Methanotrophs: Multifunctional bacteria with promising applications in environmental bioengineering. *Biochem. Eng. J.* 49, 277–288. doi:10.1016/j.bej.2010.01.003
- Jugnia, L.-B., Mottiar, Y., Djuikom, E., Cabral, A.R., Greer, C.W., 2012. Effect of compost, nitrogen salts, and NPK fertilizers on methane oxidation potential at different temperatures. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 93, 2633–43. doi:10.1007/s00253-011-3560-4
- Kalyuzhnaya, M.G., Khmelenina, V., Eshinimaev, B., Sorokin, D., Fuse, H., Lidstrom, M., Trotsenko, Y., 2008. Classification of halo(alkali)philic and halo(alkali)tolerant methanotrophs provisionally assigned to the genera

- Methylomicrobium and Methylobacter and emended description of the genus Methylomicrobium. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 58, 591–596. doi:10.1099/ijs.0.65317-0
- Kalyuzhnaya, M.G., Puri, A.W., Lidstrom, M.E., 2015. Metabolic engineering in methanotrophic bacteria. *Metab. Eng.* 29, 142–152. doi:10.1016/j.ymben.2015.03.010
- Kennelly, C., Gerrity, S., Collins, G., Clifford, E., 2014. Liquid phase optimisation in a horizontal flow biofilm reactor (HFBR) technology for the removal of methane at low temperatures. *Chem. Eng. J.* 242, 144–154. doi:10.1016/j.cej.2013.12.071
- Kennes, C., Thalasso, F., 1998. Review Waste Gas Biotreatment Technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72, 303–319. doi:10.1002/(SICI)1097-4660(199808)72:4<303::AID-JCTB903>3.0.CO;2-Y
- Kevbrina, M. V., Okhapkina, a a, Akhlynin, D.S., Kravchenko, I.K., Nozhevnikova, a N., Gal'chenko, V.F.,** 2001. Growth of mesophilic methanotrophs at low temperatures. *Mikrobiologiya* 70, 444–51. doi:10.1023/A:1010417724037
- Kim, S., Deshusses, M. a., 2008. Determination of mass transfer coefficients for packing materials used in biofilters and biotrickling filters for air pollution control. 1. Experimental results. *Chem. Eng. Sci.* 63, 841–855. doi:10.1016/j.ces.2007.10.011
- Kim, T.G., Jeong, S.-Y., Cho, K.-S., 2014a. Characterization of tobermorite as a bed material for selective growth of methanotrophs in biofiltration. *J. Biotechnol.* 173, 90–7. doi:10.1016/j.jbiotec.2014.01.010
- Kim, T.G., Jeong, S.-Y., Cho, K.-S., 2014b. Functional rigidity of a methane biofilter during the temporal microbial succession. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 98, 3275–86. doi:10.1007/s00253-013-5371-2
- Kim, T.G., Lee, E.-H., Cho, K.-S., 2013. Effects of nonmethane volatile organic compounds on microbial community of methanotrophic biofilter. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97, 6549–59. doi:10.1007/s00253-012-4443-z
- Korotkova, N., Chistoserdova, L., Kuksa, V., Lidstrom, M.E., 2002. Glyoxylate regeneration pathway in the methylotroph *Methylobacterium extorquens* AM1. *J. Bacteriol.* 184, 1750–1758. doi:10.1128/JB.184.6.1750-1758.2002
- Kotelnikova, S., 2002. Microbial production and oxidation of methane in deep subsurface. *Earth-Science Rev.* 58, 367–395. doi:10.1016/S0012-8252(01)00082-4
- Kraakman, B., 2005. Biotrickling and Bioscrubber Applications to Control Odor and Air Pollutants : Developments , Implementation Issues and Case Studies, in: *Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*. pp. 355–379.
- Kraakman, N.J.R., Rocha-Rios, J., van Loosdrecht, M.C.M., 2011. Review of mass transfer aspects for biological gas treatment. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 91, 873–86. doi:10.1007/s00253-011-3365-5
- Kristanto, G.A., Raissa, S.M., Novita, E., 2015. Effects of compost thickness and compaction on methane emissions in simulated landfills. *Procedia Eng.* 125, 173–178. doi:10.1016/j.proeng.2015.11.025
- Kugo, T., Kitagawa, W., Shimomura, Y., Yamagishi, T., Tanaka, M., Sone, T., Asano, K., 2014. Draft Genome Sequence of Methanol-Utilizing *Methylophilus* sp. Strain OH31 , Isolated from Pond Sediment in Hokkaido , Japan. *Genome Journals ASM* 2, 4–5. doi:10.1128/genomeA.00274-14.
- Lebrero, R., Hernández, L., Pérez, R., Estrada, J.M., Muñoz, R., 2015. Two-liquid phase partitioning biotrickling filters for methane abatement: Exploring the potential of hydrophobic methanotrophs. *J. Environ. Manage.* 151, 124–131. doi:10.1016/j.jenvman.2014.12.016
- Lebrero, R., Lopez, J.C., Lehtinen, I., Perez, R., Quijano, G., Muñoz, R., 2016. Exploring the potential of fungi for methane abatement: Performance evaluation of a fungal-bacterial biofilter. *Chemosphere* 144, 97–106. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.08.017
- Lee, E.H., Yi, T., Moon, K.E., Park, H., Ryu, H.W., Cho, K.S., 2011. Characterization of methane oxidation by a methanotroph isolated from a landfill cover soil, South Korea. *J. Microbiol. Biotechnol.* 21, 753–756. doi:10.4014/jmb.1102.01055
- LGCC, 2012. Ley General de Cambio Climático, Dof 06-06-2012.
- Li, H., Zhang, Y., Li, D., Xu, H., Chen, G., Zhang, C., 2009. Comparisons of different hypervariable regions of rrs genes for fingerprinting of microbial communities in paddy soils. *Soil Biol. Biochem.* 41, 954–968.

doi:10.1016/j.soilbio.2008.10.030

- Li, P., Wang, Y., Wang, Y., Liu, K., Tong, L., 2010. Bacterial community structure and diversity during establishment of an anaerobic bioreactor to treat swine wastewater. *Water Sci. Technol.* 61, 243–52. doi:10.2166/wst.2010.807
- Liu, Q., Deng, Y., Arowolo, E.B., 2007. Improvement of trickling biofilter purification performance on treating chlorobenzene in waste gases using surfactant. *J. Shanghai Univ.* 11, 607–612.
- Lobato, L.C.S., Chernicharo, C. a L., Souza, C.L., 2012. Estimates of methane loss and energy recovery potential in anaerobic reactors treating domestic wastewater. *Water Sci. Technol.* 66, 2745–53. doi:10.2166/wst.2012.514
- Lobo-Oehmichen, R., 2007. *Principios de Transferencia de Masa*, 2nd. editi. ed, Operaciones Unitarias.
- Lobo, R., Revah, S., Viveros-García, T., 1999. An analysis of a trickle-bed bioreactor: Carbon disulfide removal. *Biotechnol. Bioeng.* 63, 98–109. doi:10.1002/(SICI)1097-0290(19990405)63:1<98::AID-BIT10>3.0.CO;2-8
- Lontoh, S., Semrau, J.D., 1998. Methane and trichloroethylene degradation by *Methylosinus trichosporium* OB3b expressing particulate methane monooxygenase. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 1106–1114.
- Madhaiyan, M., Poonguzhali, S., Kwon, S.W., Sa, T.M., 2009. *Methylophilus rhizosphaerae* sp. nov., a restricted facultative methylophilic bacterium isolated from rice rhizosphere soil. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 59, 2904–2908. doi:10.1099/ijs.0.009811-0
- Maestre, J.P., Gamisans, X., Gabriel, D., Lafuente, J., 2007. Fungal biofilters for toluene biofiltration: evaluation of the performance with four packing materials under different operating conditions. *Chemosphere* 67, 684–92. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.11.004
- Mancebo, U., Hettiaratchi, J.P. a, Hurtado, O., 2010. Compost as a Growth Medium of Methanotrophic Bacteria, in: *Proceedings of the International Conference on Waste Technology & Management*. pp. 751–761.
- Marzorati, M., Wittebolle, L., Boon, N., Daffonchio, D., Verstraete, W., 2008. How to get more out of molecular fingerprints: practical tools for microbial ecology. *Environ. Microbiol.* 10, 1571–81. doi:10.1111/j.1462-2920.2008.01572.x
- Matsuura, N., Hatamoto, M., Sumino, H., Syutsubo, K., Yamaguchi, T., Ohashi, A., 2015. Recovery and biological oxidation of dissolved methane in effluent from UASB treatment of municipal sewage using a two-stage closed downflow hanging sponge system. *J. Environ. Manage.* 151, 200–209. doi:10.1016/j.jenvman.2014.12.026
- Matsuura, N., Hatamoto, M., Sumino, H., Syutsubo, K., Yamaguchi, T., Ohashi, a, 2010. Closed DHS system to prevent dissolved methane emissions as greenhouse gas in anaerobic wastewater treatment by its recovery and biological oxidation. *Water Sci. Technol.* 61, 2407–15. doi:10.2166/wst.2010.219
- Ménard, C., Ramirez, A.A., Nikiema, J., Heitz, M., 2012. Biofiltration of methane and trace gases from landfills : A review. *Environ. Rev.* 20, 40–53. doi:10.1139/A11-022
- Mohanty, S.R., Bodelier, P.L.E., Floris, V., Conrad, R., 2006. Differential effects of nitrogenous fertilizers on methane-consuming microbes in rice field and forest soils. *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 1346–1354. doi:10.1128/AEM.72.2.1346
- Monroy, O., Famá, G., Meraz, M., 2000. Anaerobic digestion for wastewater treatment in Mexico: state of the technology. *Water Res.* 34, 1803–1816.
- Mor, S., De Visscher, A., Ravindra, K., Dahiya, R.P., Chandra, a., Van Cleemput, O., 2006. Induction of enhanced methane oxidation in compost: Temperature and moisture response. *Waste Manag.* 26, 381–388. doi:10.1016/j.wasman.2005.11.005
- Moreno-Gutiérrez, A., 2008. Efecto de la carga másica y altura del medio filtrante sobre la remoción de H₂S mediante biofiltración. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Morgan-Sagastume, J.M., Noyola, A., 2006. Hydrogen sulfide removal by compost biofiltration: Effect of mixing the filter media on operational factors. *Bioresour. Technol.* 97, 1546–1553. doi:10.1016/j.biortech.2005.06.003
- Morgan-Sagastume, J.M., Noyola, A., Revah, S., Ergas, S.J., 2003. Changes in physical properties of a compost biofilter treating hydrogen sulfide. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 53, 1011–1021.

doi:10.1080/10473289.2003.10466249

- Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F.-M., Collins, W., Fuglestedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J.-F., Lee, D., Mendoza, B., Nakajima, T., Robock, A., Stephens, G., Takemura, T., Zhan, H., 2013. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing, *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. doi:10.1017/CBO9781107415324.018
- Nikiema, J., Bibeau, L., Lavoie, J., Brzezinski, R., Vigneux, J., Heitz, M., 2005. Biofiltration of methane: An experimental study. *Chem. Eng. J.* 113, 111–117. doi:10.1016/j.cej.2005.04.005
- Nikiema, J., Brzezinski, R., Heitz, M., 2007. Elimination of methane generated from landfills by biofiltration: a review. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology* 6, 261–284. doi:10.1007/s11157-006-9114-z
- Nikiema, J., Heitz, M., 2010. The use of inorganic packing materials during methane biofiltration. *Int. J. Chem. Eng.* 2010, 1–8. doi:10.1155/2010/573149
- Nikiema, J., Heitz, M., 2009. The influence of the gas flow rate during methane biofiltration on an inorganic packing material. *Can. J. Chem. Eng.* 87, 136–142. doi:10.1002/cjce.20131
- Nobuo, K., Kazuko, T., Ohashi, H., Yoshiki, T., Ogata, K., 1977. Two Assimilation Pathways of C1-Compound in *Streptomyces* 239 during Growth on Methanol should be possible in the organism. During the growth on methanol, the maximum activity activity of hexose phosphate synthase appeared at the middle of logarithmic ph. *Agric. Biol. Chem.* 41, 29–34. doi:http://doi.org/10.1271/bbb1961.41.29
- Noyola, A., Capdeville, B., Roques, H., 1988. Anaerobic treatment of domestic sewage with a rotating-stationary fixed-film reactor. *Water Res.* 22, 1585–1592. doi:10.1016/0043-1354(88)90172-8
- Noyola, A., Morgan-Sagastume, J.M., López-Hernández, J.E., 2006. Treatment of Biogas Produced in Anaerobic Reactors for Domestic Wastewater: Odor Control and Energy/Resource Recovery. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technology* 5, 93–114. doi:10.1007/s11157-005-2754-6
- Noyola, A., Padilla-Rivera, A., Morgan-Sagastume, J.M., Güereca, L.P., Hernández-Padilla, F., 2012. Typology of Municipal Wastewater Treatment Technologies in Latin America. *Clean - Soil, Air, Water* 40, 926–932. doi:10.1002/clen.201100707
- Onda, K., Sada, E., Takeuchi, H., 1968. Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns. *J. Chem. Eng. Japan* 1, 56–62.
- Paredes Figueroa, M.G., 2016. Estimation of the CH₄ emission factors for the three most representative municipal wastewater treatment processes in Mexico.
- Park, S., Brown, K.W., Thomas, J.C., 2002. The effect of various environmental and design parameters on methane oxidation in a model biofilter. *Waste Manag. Res.* 20, 434–444. doi:10.1177/0734242X0202000507
- Park, S., Hanna, L., Taylor, R.T., Droege, M.W., 1991. Batch cultivation of *Methylosinus trichosporium* OB3b. I: Production of soluble methane monooxygenase. *Biotechnol. Bioeng.* 38, 423–33. doi:10.1002/bit.260380412
- Paszczynski, A.J., Paidisetti, R., Johnson, A.K., Crawford, R.L., Colwell, F.S., Green, T., Delwiche, M., Lee, H., Newby, D., Brodie, E.L., Conrad, M., 2011. Proteomic and targeted qPCR analyses of subsurface microbial communities for presence of methane monooxygenase. *Biodegradation* 22, 1045–59. doi:10.1007/s10532-011-9462-4
- Patel, V., Munot, H., Shouche, Y.S., Madamwar, D., 2014. Response of bacterial community structure to seasonal fluctuation and anthropogenic pollution on coastal water of Alang-Sosiya ship breaking yard, Bhavnagar, India. *Bioresour. Technol.* 161, 362–370. doi:10.1016/j.biortech.2014.03.033
- Pawłowska, M., Rożej, A., Stępniewski, W., 2011. The effect of bed properties on methane removal in an aerated biofilter--model studies. *Waste Manag.* 31, 903–13. doi:10.1016/j.wasman.2010.10.005**
- Phelps, T.J., Niedzielski, J.J., Schram, R.M., Herbes, S.E., White, D.C., 1990. Biodegradation of Trichloroethylene in continuous-recycle expanded-bed bioreactors. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 1702–1709.
- Plessis, C., Strauss, J., Sebatpalo, E., Riedel, K., 2003. Empirical model for methane oxidation using a composted pine

- bark biofilter★. *Fuel* 82, 1359–1365. doi:10.1016/S0016-2361(03)00040-1
- Pratt, C., Walcroft, A.S., Tate, K.R., Ross, D.J., Roy, R., Reid, M.H., Veiga, P.W., 2012. Biofiltration of methane emissions from a dairy farm effluent pond. *Agric. Ecosyst. Environ.* 152, 33–39. doi:10.1016/j.agee.2012.02.011
- Qiang, H., Qiang, Z., Nazim, C., Danny, M., 2011. Biofilter: a promising tool for mitigating methane emission from manure storage. *J. Arid Land* 3, 61–70. doi:10.3724/SP.J.1227.2011.00061
- Ramírez-Sáenz, D., Zarate-Segura, P.B., Guerrero-Barajas, C., García-Peña, E.I., 2009. H₂S and volatile fatty acids elimination by biofiltration: clean-up process for biogas potential use. *J. Hazard. Mater.* 163, 1272–81. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.129
- Ramirez, N., Vásquez, C., 2012. Estudio de políticas, medidas e instrumentos para la mitigación de gases de efecto invernadero en el sector aguas residuales en México.
- Rishell, S., Casey, E., Glennon, B., Hamer, G., 2004. Characteristics of a methanotrophic culture in a membrane-aerated biofilm reactor. *Biotechnol. Prog.* 20, 1082–90. doi:10.1021/bp049902k
- Rocha-Rios, J., Bordel, S., Hernández, S., Revah, S., 2009. Methane degradation in two-phase partition bioreactors. *Chem. Eng. J.* 152, 289–292. doi:10.1016/j.cej.2009.04.028
- Rocha-Rios, J., Kraakman, N.J.R., Kleerebezem, R., Revah, S., Kreutzer, M.T., van Loosdrecht, M.C.M., 2013. A capillary bioreactor to increase methane transfer and oxidation through Taylor flow formation and transfer vector addition. *Chem. Eng. J.* 217, 91–98. doi:10.1016/j.cej.2012.11.065
- Rocha-Rios, J., Muñoz, R., Revah, S., 2010. Effect of silicone oil fraction and stirring rate on methane degradation in a stirred tank reactor. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85, 314–319. doi:10.1002/jctb.2339
- Rocha-Rios, J., Quijano, G., Thalasso, F., Revah, S., Muñoz, R., 2011. Methane biodegradation in a two-phase partition internal loop airlift reactor with gas recirculation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 86, 353–360. doi:10.1002/jctb.2523
- Ruiz-Ruiz, P.E., 2017. Dinámica microbiana en biofiltros para el control de emisiones de CH₄ y H₂S de efluentes anaerobios municipales. Universidad Nacional Autónoma de México.
- San-Valero, P., Penya-Roja, J.M., Sempere, F., Gabaldón, C., 2013. Biotrickling filtration of isopropanol under intermittent loading conditions. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 36, 975–984. doi:10.1007/s00449-012-0833-y
- Sánchez-Rodríguez, A.D., 2015. Biofiltración de metano y sulfuro de hidrógeno diluido. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Sander, R., 1999. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry [WWW Document]. Database.** doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Scheutz, C., Kjeldsen, P., 2004. Environmental Factors Influencing Attenuation of Methane and Hydrochlorofluorocarbons in Landfill Cover Soils. *J. Environ. Qual.* 33, 72–79. doi:10.2134/jeq2004.7200
- Şeker, Ş., Beyenal, H., Tanyolaç, A., 1995. The effects of biofilm thickness on biofilm density and substrate consumption rate in a differential fluidized bed biofilm reactor (DFBBR).** *J. Biotechnol.* 41, 39–47. doi:10.1016/0168-1656(95)00050-Z
- SEMARNAT, 2013. Estrategia Nacional de Cambio Climático Visión10-20-40.
- Semrau, J.D., DiSpirito, A. a, Vuilleumier, S., 2011. Facultative methanotrophy: false leads, true results, and suggestions for future research. *FEMS Microbiol. Lett.* 323, 1–12. doi:10.1111/j.1574-6968.2011.02315.x
- Semrau, J.D., DiSpirito, A. a, Yoon, S., 2010. Methanotrophs and copper. *FEMS Microbiol. Rev.* 34, 496–531. doi:10.1111/j.1574-6976.2010.00212.x
- Shareefdeen, Z., Singh, A., 2005. *Biotechnology for Odor and Air Pollution Control*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg. doi:10.1007/b138434
- Sly, L.I., Bryant, L.J., Cox, J.M., Anderson, J.M., 1993. Development of a biofilter for the removal of methane from coal mine ventilation atmospheres. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 39, 400–404.

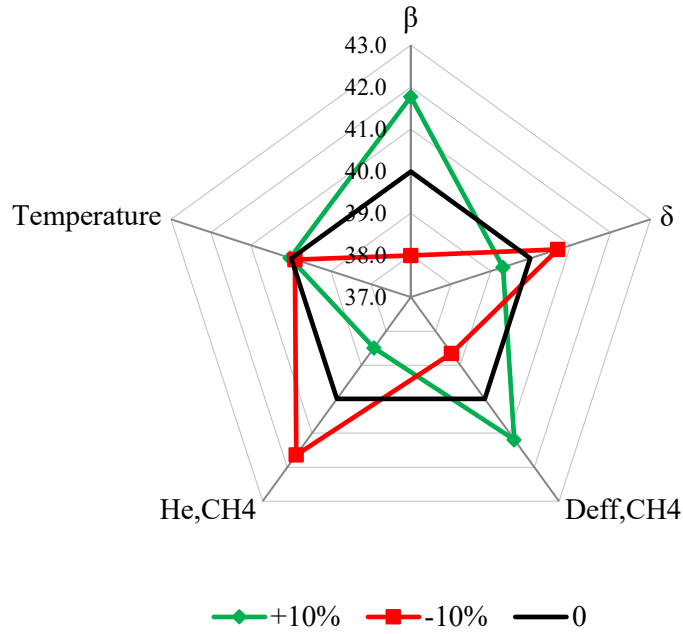
- Smith, L.H., McCarty, P.L., 1997. Laboratory evaluation of a two-stage treatment system for TCE cometabolism by a methane-oxidizing mixed culture. *Biotechnol. Bioeng.* 55, 650–9. doi:10.1002/(SICI)1097-0290(19970820)55:4<650::AID-BIT7>3.0.CO;2-G
- Souza, C.L., Chernicharo, C. a L., Aquino, S.F., 2011. Quantification of dissolved methane in UASB reactors treating domestic wastewater under different operating conditions. *Water Sci. Technol.* 64, 2259–64. doi:10.2166/wst.2011.695
- Souza, C.L., Chernicharo, C. a L., Melo, G.C.B., 2012. Methane and hydrogen sulfide emissions in UASB reactors treating domestic wastewater. *Water Sci. Technol.* 65, 1229–37. doi:10.2166/wst.2012.854
- Stewart, P.S., 1998. A review of experimental measurements of effective diffusive permeabilities and effective diffusion coefficients in biofilms. *Biotechnol. Bioeng.* 59, 261–272. doi:10.1002/(SICI)1097-0290(19980805)59:3<261::AID-BIT1>3.0.CO;2-9
- Streese, J., Stegmann, R., 2003. Microbial oxidation of methane from old landfills in biofilters. *Waste Manag.* 23, 573–580. doi:10.1016/S0956-053X(03)00097-7
- Tanaka, H., Takahashi, M., Yoneyama, Y., Syutsubo, K., Kato, K., Nagano, a, Yamaguchi, T., Harada, H., 2012. Energy saving system with high effluent quality for municipal sewage treatment by UASB-DHS. *Water Sci. Technol.* 66, 1186–94. doi:10.2166/wst.2012.297
- Tanaka, Y., 2002. A dual purpose packed-bed reactor for biogas scrubbing and methane-dependent water quality improvement applying to a wastewater treatment system consisting of UASB reactor and trickling filter. *Bioresour. Technol.* 84, 21–8.
- Trenberth, K.E., Houghton, J.T., Meihra filho, L.G., 1995. *Climate Change 1995. The Science of Climate Change, Contribution of Working Group I to the second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Trotsenko, Y. a, Khmelenina, V.N., 2005. Aerobic methanotrophic bacteria of cold ecosystems. *FEMS Microbiol. Ecol.* 53, 15–26. doi:10.1016/j.femsec.2005.02.010
- Trotsenko, Y. a, Khmelenina, V.N., 2002. Biology of extremophilic and extremotolerant methanotrophs. *Arch. Microbiol.* 177, 123–31. doi:10.1007/s00203-001-0368-0
- van der Ha, D., Bundervoet, B., Verstraete, W., Boon, N., 2011. A sustainable, carbon neutral methane oxidation by a partnership of methane oxidizing communities and microalgae. *Water Res.* 45, 2845–54. doi:10.1016/j.watres.2011.03.005
- van Haandel, A., Kato, M.T., Cavalcanti, P.F.F., Florencio, L., 2006. Anaerobic Reactor Design Concepts for the Treatment of Domestic Wastewater. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 5, 21–38. doi:10.1007/s11157-005-4888-y
- Veillette, M., Girard, M., Viens, P., Brzezinski, R., Heitz, M., 2012a. Function and limits of biofilters for the removal of methane in exhaust gases from the pig industry. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 94, 601–11. doi:10.1007/s00253-012-3998-z
- Veillette, M., Girard, M., Viens, P., Brzezinski, R., Heitz, M., 2012b. Function and limits of biofilters for the removal of methane in exhaust gases from the pig industry. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 94, 601–11. doi:10.1007/s00253-012-3998-z
- Veillette, M., Girard, M., Viens, P., Brzezinski, R., Heitz, M., 2012c. Function and limits of biofilters for the removal of methane in exhaust gases from the pig industry. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 94, 601–611. doi:10.1007/s00253-012-3998-z
- Veillette, M., Viens, P., Ramirez, A.A., Brzezinski, R., Heitz, M., 2011. Effect of ammonium concentration on microbial population and performance of a biofilter treating air polluted with methane. *Chem. Eng. J.* 171, 1114–1123. doi:10.1016/j.cej.2011.05.008
- Venkidesamy, K., Megharaj, M., Marzorati, M., Lockington, R., Naidu, R., 2016. Enhanced removal of petroleum hydrocarbons using a bioelectrochemical remediation system with pre-cultured anodes. *Sci. Total Environ.* 539, 61–69. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.08.098

- Wankel, S.D., Adams, M.M., Johnston, D.T., Hansel, C.M., Joye, S.B., Girguis, P.R., 2012. Anaerobic methane oxidation in metalliferous hydrothermal sediments: influence on carbon flux and decoupling from sulfate reduction. *Environ. Microbiol.* 14, 2726–40. doi:10.1111/j.1462-2920.2012.02825.x
- Wendlandt, K.-D., Stottmeister, U., Helm, J., Soltmann, B., Jechorek, M., Beck, M., 2010. The potential of methane-oxidizing bacteria for applications in environmental biotechnology. *Eng. Life Sci.* 10, 87–102. doi:10.1002/elsc.200900093
- Wilshusen, J.H., Hettiaratchi, J.P. a, De Visscher, A., Saint-Fort, R., 2004. Methane oxidation and formation of EPS in compost: effect of oxygen concentration. *Environ. Pollut.* 129, 305–14. doi:10.1016/j.envpol.2003.10.015
- Xia, F., Zou, B., Shen, C., Zhu, T., Gao, X.H., Quan, Z.X., 2015. Complete genome sequence of *Methylophilus* sp. TWE2 isolated from methane oxidation enrichment culture of tap-water. *J. Biotechnol.* 211, 121–122. doi:10.1016/j.jbiotec.2015.07.023
- Xu, Y., He, J., Tian, X.P., Li, J., Yang, L.L., Xie, Q., Tang, S.K., Chen, Y.G., Zhang, S., Li, W.J., 2012. *Streptomyces glycovorans* sp. nov., *Streptomyces xishensis* sp. nov. and *Streptomyces abyssalis* sp. nov., isolated from marine sediments. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 62, 2371–2377. doi:10.1099/ijs.0.035386-0
- Yoon, I.K., Park, C.H., 2002. Effects of gas flow rate, inlet concentration and temperature on biofiltration of volatile organic compounds in a peat-packed biofilter. *J. Biosci. Bioeng.* 93, 165–169. doi:10.1016/S1389-1723(02)80009-3
- Yun, J., Ju, Y., Deng, Y., Zhang, H., 2014. Bacterial Community Structure in Two Permafrost Wetlands on the Tibetan Plateau and Sanjiang Plain, China. *Microb. Ecol.* 68, 360–369. doi:10.1007/s00248-014-0415-4
- Zhang, Y., Liss, S.N., Allen, D.G., 2007. Enhancing and modeling the biofiltration of dimethyl sulfide under dynamic methanol addition. *Chem. Eng. Sci.* 62, 2474–2481. doi:10.1016/j.ces.2007.01.035

ANEXOS

ANEXO 1. Análisis de sensibilidad.

a)



b)

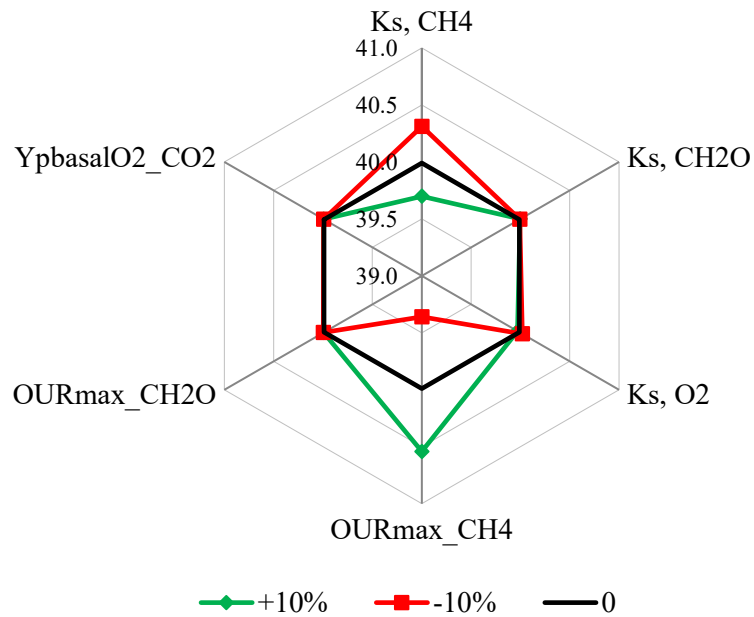


Figura A1. Análisis de sensibilidad para parámetros físicos (a) y biológicos (b) utilizando el modelo de biofiltración en continuo para metano ($T=25^{\circ}C$).

El análisis de sensibilidad muestra lo que un 10% de variación en los valores (+10% y -10% de su valor base) de los parámetros mostrados en la figura A1 afectarán el resultado (valor) de la capacidad de eliminación de metano. De los parámetros físicos se observa que el coeficiente de partición del metano (H_{e,CH_4}) y la fracción del área cubierta por la **biopelícula (β) son los que tienen una mayor influencia aumentando en un 13% el valor de la CE cuando se disminuye el primero (-10%) y se aumenta el segundo (+10%).**

La temperatura, el grosor de la biopelícula (δ) y la difusividad del metano presentaron una menor influencia en la CE ($\leq 10\%$ de su valor). Por otro lado, para los parámetros biológicos, la tasa máxima de consumo de oxígeno para la oxidación de metano ($OUR_{max_CH_4}$) es la que influye más en el valor de la CE (4%) al aumentar 10% su valor base. Por lo tanto, como era de esperarse, la variación en los parámetros físicos demuestra ser los que mayormente influirán en la CE. Sin embargo, ninguno de los parámetros demostró ser lo suficiente sensible (con variaciones $\geq 50\%$ de la CE) como para demostrar un error en los valores propuestos para el modelo.

ANEXO 2. Productos generados de la investigación.

Operación de un sistema de biofiltración de metano para la mitigación de emisiones de efecto invernadero a la atmósfera. Sánchez-Rodríguez, D., Gómez-Borraz, T., González-Sánchez, A., Noyola, A. (*Modalidad Oral*). 2do. Congreso Nacional de la Asociación Mexicana de Ingeniería, Ciencia y Gestión Ambiental. Puebla, Puebla, México (2015). Reconocido con el 1er. Lugar como mejor Presentación Oral.

Respirometric characterization of mass transfer and biological activity in a biofilter treating diluted methane emissions. Gómez-Borraz, T., Sánchez-Rodríguez, D., González-Sánchez, A., Noyola, A. (*Modalidad Póster*). The 6th International Conference on Biotechniques for air pollution control. Ghent, Bélgica (2015).

Biological methane oxidation in a biofilters by a mixed methanotrophic culture under different operational conditions. Gómez-Borraz, T., Sánchez-Rodríguez, D., Revah, S., Noyola, A. (*Modalidad Oral*). 14th World Congress on Anaerobic Digestion. Viña del Mar, Chile (2015).

Assessing the limits of methane biofiltration as mitigating technology for GHG emissions. Gómez-Borraz, T., González-Sánchez, A., Revah, S., Noyola, A. (*Modalidad Oral*). 15th World Congress on Anaerobic Digestion. Beijing, China (2017).

ANEXO 3. Artículo aceptado.

Gómez-Borraz, T., González-Sánchez, A., Bonilla-Blancas, W., Revah, S., Noyola, A. 2017. Characterization of the biofiltration of methane emissions from municipal anaerobic effluents. *Process Biochemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jprocbio.2017.08.011>, (in press).

Characterization of the biofiltration of methane emissions from municipal anaerobic effluents

Tania Linet Gómez-Borrás^a, Armando González-Sánchez^{a, *}, Wenceslao Bonilla-Blanco^a, Sergio Revah^b, Adalberto Noyola^{a, c}

^a Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad de México, Ciudad Universitaria, 04510, Ciudad de México, México

^b Departamento de Procesos y Tecnología, Universidad Autónoma Metropolitana Cuajalajara, Ciudad de México, México

^c Facultad de Estudios Superiores de Ecatepec, Ecatepec de Morelos, México

ARTICLE INFO

Keywords:

Biofilm modeling

Mass transport

Heterogeneous systems

Methane oxidation

Diffusion

Diffusion

ABSTRACT

Atmospheric methane emissions from anaerobic effluents represent a source of greenhouse gases that can be mitigated by biofiltration. This study performs a comprehensive analysis on methane biofiltration using complex modeling to determine the limiting phenomenon. A mathematical model calibrated by heterogeneous comprehensive profiles of the temperature effects (15–40 °C) on the kinetics of mass transport and biological reaction in a mesophilic biofilter. It was validated through experimentation from steady state-continuous runs (dilution rates ranging from 25 to 80 g m⁻² h⁻¹ with removal efficiencies of 52–80%). Results from model validation showed no significant differences (p -value > 0.05) between the experimental methane elimination capacities and those predicted by the model at inlet 21 g m⁻² h⁻¹ (4% volume in air, at 20 °C and 0.7% aqr). To assess the limiting phenomena, the global and biofilm effectiveness factors were evaluated. This analysis demonstrated a biofilm limitation, specifically due to methane diffusion within the biofilm at the conditions tested (1.9 min of empty bed residence time). Even if the optimal temperature for methane oxidation activity was between 25 and 30 °C, the lower reaction rates at other temperatures did not limit the methane biofiltration in the applied interval.

Nomenclature

a	Specific surface area, m ² m ⁻³
A_b	Area of the biofilms per volume of bed, m ² m ⁻³
$A_{g,b}$	Interfacial area gas–biofilm per volume of bed, m ² m ⁻³
C_i	Concentration of component i in the biofilm, g m ⁻³
$C_{i,g}$	Interfacial concentration of component i in the biofilm, g m ⁻³
$C_{g,m}$	Logarithmic mean methane concentration in the gas phase, g m ⁻³
$C_{i,g,i}$	Concentration of component i in the gas phase at the inlet, g m ⁻³

$C_{i,g,o}$	Concentration of component i in the gas phase at the outlet, g m ⁻³
$C_{i,g}$	Concentration of component i in the gas phase, g m ⁻³
$C_{i,g,i}$	Gaseous concentration of component i in the gas–biofilm interface, g m ⁻³
$C_{i,g,i}$	Concentration of component i in the gas phase at the initial of the run, g m ⁻³
$C_{i,g}$	Concentration of component i in the gas phase in the reservoir, g m ⁻³
D	Diameter, m
$D_{w,i}$	Diffusion coefficient for component i in pure water, m ² h ⁻¹
$D_{e,i}$	Effective diffusion coefficient for component i in the biofilm, m ² h ⁻¹

* Corresponding author.

E-mail addresses: agomez@iingen.unam.mx (A. González-Sánchez), noyola@iingen.unam.mx (A. Noyola).

<https://doi.org/10.1016/j.procbio.2017.08.011>

Received 4 April 2017; Received in revised form 2 August 2017; Accepted 18 August 2017

Available online xxx

1219–1228 / © 2017.