

Guía práctica de desulfuración biológica de biogás

Criterios de diseño, arranque y operación para sistemas con microaireación y con biofiltro percolador



Programa Aprovechamiento Energético de Residuos Urbanos en México



Programa Aprovechamiento Energético de Residuos Urbanos: Av. Insurgentes Sur 813, oficina 1301 Col. Nápoles, CP 03810 Ciudad de México, México

Ejecutado por: GIZ México

Por encargo de: Ministerio Federal de Cooperación Económica y Desarrollo (BMZ) de Alemania

Autores: Jorge Edgardo López Hernández IBTech® México
Carolina Bayer Gomes Cabral Rotaria do Brasil
Juan Manuel Morgan-Sagastume Instituto de Ingeniería/UNAM
Bruno Eduardo dos Santos Silva Rotaria do Brasil
Christoph Platzer Rotaria do Brasil
Carsten Linnenberg AD Solutions
Benly Liliana Ramírez Higareda IBTech® México

Trabajo en campo: Rolando Ramírez Albino IBTech® México
Jordán Nigenda IBTech® México
Sebastian Rosenfeldt Rotaria do Brasil

Análisis de información, diseño y coordinación editorial: Leticia Llamas De la Torre, México

Fotografías de Forros: IBTech® México y Rotaria do Brasil

Fecha de publicación: ©2019

Las opiniones expresadas en este documento no necesariamente representan la opinión de la GIZ. Se autoriza la reproducción parcial o total, siempre y cuando sea sin fines de lucro y se cite a la fuente de referencia.

Guía práctica de desulfuración biológica de biogás

Criterios de diseño, arranque y operación para sistemas
con microaireación y con biofiltro percolador

ENRES

Programa Aprovechamiento Energético de Residuos Urbanos en México

La presente publicación fue elaborada como parte del Programa Aprovechamiento Energético de Residuos Urbanos (EnRes). Su objetivo es introducir, como opción tecnológica, el aprovechamiento energético en la gestión de residuos urbanos y lodos provenientes de plantas de tratamiento de agua residual en México.

El Programa EnRes fue parte de una colaboración técnica bilateral entre México y Alemania, ejecutada por la Cooperación Alemana al Desarrollo (GIZ) a través del encargo del Ministerio Federal Alemán de Cooperación Económica y Desarrollo (BMZ)

Esta guía presenta las características esperadas del biogás según su origen, establece los requisitos que debe cumplir en función de su uso final y da los fundamentos teóricos para seleccionar y llevar a cabo una eficiente desulfuración biológica del mismo, ya sea por medio de sistemas de microaireación o de biofiltros percoladores. Además, despliega dichos procedimientos y comparte resultados obtenidos durante el arranque y operación de sistemas de desulfuración biológica a escala real en diversos casos de estudio. La información teórica-práctica contenida es referencia para analizar, controlar y operar con seguridad la desulfuración del biogás y puede ser utilizada para impulsar un uso más extendido y eficiente de este valioso recurso energético.

CONTENIDO

SIGLAS Y SÍMBOLOS.....	7
PRÓLOGO.....	11
1. CARACTERÍSTICAS Y REQUISITOS DE CALIDAD DEL BIOGÁS SEGÚN SU USO.....	13
1.1. Características del biogás.....	13
1.1.1. Características del biogás producido por agua residual municipal o lodos de PTAR.....	13
1.1.2. Características del biogás producido por rellenos sanitarios.....	15
1.1.3. Características del biogás producido por residuos agroindustriales.....	15
1.1.4. Composición típica de biogás con distintos tipos de residuos.....	17
1.2. Requisitos de calidad del biogás según su uso.....	17
1.2.1. Calidad de biogás para uso en calderas y motores estacionarios en una PTAR.....	19
1.2.1.1. Recomendaciones para uso de biogás en calderas.....	20
1.2.1.2. Recomendaciones para uso de biogás en motores estacionarios a gas.....	20
1.2.2. Calidad de biogás para uso en microturbinas de gas.....	21
1.2.3. Calidad de biogás para generación de biometano.....	21
2. FUNDAMENTOS DE LA DESULFURACIÓN DE BIOGÁS.....	23
2.1. Características del H ₂ S.....	23
2.2. Distribución de especies del H ₂ S.....	24
2.3. Tecnologías para la remoción de H ₂ S (desulfuración).....	26
2.3.1. Procesos o tratamientos fisicoquímicos para la oxidación del H ₂ S.....	27
2.3.2. Procesos o tratamientos biológicos para la oxidación del H ₂ S.....	27
2.3.2.1. Desulfuración biológica por microaireación.....	31
2.3.2.2. Desulfuración biológica en biofiltro percolador.....	31
2.3.3. Tratamientos con proceso combinado fisicoquímico-biológico.....	32
2.4. Selección del proceso de desulfuración más conveniente.....	36
3. DESULFURACIÓN INTERNA MEDIANTE MICROAIREACIÓN EN BIODIGESTORES ANAERÓBICOS Y GASÓMETROS.....	39
3.1. Descripción del proceso de microaireación, ventajas y desventajas.....	39
3.2. Requisitos mínimos de diseño para los sistemas <i>in situ</i> de desulfuración interna por microaireación.....	42
3.2.1. Sistema de aireación.....	43
3.2.2. Suministro de O ₂	44
3.2.3. Área para la fijación de los microorganismos.....	47
3.2.4. Suministro de nutrientes para los microorganismos.....	50
3.2.5. Tiempo de residencia del biogás.....	51
3.3. Aspectos, condiciones y procedimientos de operación de los sistemas de desulfuración por microaireación.....	52
3.3.1. Automatización y control de la microaireación.....	52
3.3.2. Influencia y mantenimiento de la temperatura.....	52
3.3.3. Operación y control de procesos de mezcla del biodigestor para optimizar el crecimiento de microorganismos.....	52
3.3.4. Análisis de parámetros para la verificación del proceso de oxidación y concentraciones residuales.....	53
3.3.5. Relación H ₂ S gaseoso y disuelto e influencia del pH.....	53
3.3.6. Limpieza de paredes y tuberías.....	54
3.3.7. Procedimiento de arranque.....	56
3.3.8. Aspectos básicos de seguridad.....	56
3.3.8.1. Procedimientos técnicos de protección.....	56
3.3.8.2. Procedimientos organizativos de seguridad.....	58
3.3.8.3. Especificaciones de seguridad con respecto al mantenimiento de las estructuras.....	60
3.3.8.4. Posibles fallas durante la operación.....	60
3.4. Casos de estudio de desulfuración interna de biogás con microaireación.....	61
3.5. Desulfuración interna de biogás en gasómetro de una PTAR de Brasil.....	61
3.5.1. Desulfuración interna de biogás en biodigestor de una granja en Estados Unidos de América.....	65
3.5.2. Desulfuración interna de biogás en dos biodigestores de una hacienda en Alemania.....	67
4. DESULFURACIÓN CON BIOFILTRO PERCOLADOR PARA SISTEMAS MEDIANOS Y DE GRAN ESCALA.....	69
4.1. Microorganismos para la desulfuración.....	69
4.2. Medio de enriquecimiento.....	70
4.2.1. Condiciones de oxigenación.....	70
4.2.2. Producción de biomasa.....	71
4.2.3. Otras fuentes de nutrientes.....	73
4.3. Ejemplo de producción de biomasa sulfoxidante a nivel laboratorio.....	74
4.3.1. Experimento con medio basal original.....	74
4.3.1.1. Reactor de laboratorio para el proceso de enriquecimiento.....	74
4.3.1.2. Materiales y reactivos.....	75
4.3.1.3. Medición de pH.....	75
4.3.1.4. Cuantificación de SO ₄ ²⁻	75
4.3.1.5. Resultado de medición de pH y cuantificación de SO ₄ ²⁻	76

4.4. Experimento con medio de producto fertilizante comercial como fuente de nutrientes.....	81
4.4.1. Materiales y Reactivos.....	81
4.4.2. Cuantificación de SO_4^{2-}	87
4.4.2.1. Producción de biomasa.....	87
4.4.3. Resultados de medición de pH.....	88
4.4.4. Resultado de la cuantificación de SO_4^{2-}	88
4.4.5. Resultados de producción de biomasa.....	89
4.5. Ejemplo de producción de biomasa sulfoxidante para inoculación de sistema a escala real.....	91
4.5.1. Materiales.....	91
4.5.2. Etapa de enriquecimiento de biomasa.....	92
4.5.3. Instalación del sistema de inoculación.....	93
4.5.3.1. Tanques para medio de reacción.....	93
4.5.3.2. Sistema de aireación.....	95
4.5.3.1. Sistema de dosificación de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	95
4.5.3.4. Control de la temperatura en caso de que sea necesario.....	96
4.5.4. Protocolo para proceso de producción de biomasa sulfoxidante.....	97
4.5.4.1. Procedimiento para el sistema de proliferación de biomasa sulfoxidante.....	97
4.5.4.2. Preparación de la solución de tiosulfato de sodio pentahidratado.....	98
4.5.5. Técnica de respirometría.....	99
4.5.6. Procedimiento de respirometría empleado en la PTAR a escala real.....	99
4.6. Caso de estudio de desulfuración con biofiltro percolador en PTAR municipal a escala real.....	101
4.6.1. Puesta en marcha del biofiltro percolador.....	103
4.6.2. Control de la operación del biofiltro percolador.....	105
4.6.3. Resultados de la fase inicial de arranque.....	108

5. LECCIONES APRENDIDAS.....	111
-------------------------------------	------------

REFERENCIAS.....	113
-------------------------	------------

TABLAS

TABLA 1.1. Composición típica del biogás generado en biodigestores anaeróbicos con agua residual municipal o lodos de PTAR.....	14
TABLA 1.2. Características fisicoquímicas de los sustratos con mayor potencial de metano para la digestión anaeróbica en México.....	16
TABLA 1.3. Composición típica del biogás generado en biodigestores anaeróbicos con distintos tipos de residuos.....	17
TABLA 1.4. Principales características fisicoquímicas de algunos tipos de gas.....	18
TABLA 1.5. Requisitos de calidad del biogás según su uso en una PTAR.....	19
TABLA 2.1. Algunas características de procesos importantes en la remoción y transformación del sulfuro de hidrógeno.....	28
TABLA 2.2. Algunos microorganismos importantes asociados con la oxidación del H_2S a S^0	30
TABLA 3.1. Valores característicos y parámetros del proceso para la desulfuración biológica en el biodigestor.....	42
TABLA 4.1. Coeficientes relativos a las ecuaciones de producción de biomasa en función del estado del azufre.....	71
TABLA 4.2. Medio basal de Morris.....	72
TABLA 4.3. Composición de la Nitrofoska® Foliar SL.....	73
TABLA 4.4. Concentración de sulfatos durante el ensayo con medio mineral original.....	77
TABLA 4.5. Tasas de formación de sulfatos y rendimientos de oxidación de tiosulfato.....	79
TABLA 4.6. Fórmula descrita de la Nitrofoska® Special 12-12-17 (2-8).....	81
TABLA 4.7. Comparación de propiedades de microorganismos sulfoxidantes.....	82
TABLA 4.8. Evaluación de proporciones de bicarbonato y tiosulfato con respecto al sodio por un litro.....	83
TABLA 4.9. Cantidades de reactivos en la primera etapa del ensayo con Nitrofoska®.....	84
TABLA 4.10. Masas molares de especies presentes en la Nitrofoska®.....	84
TABLA 4.11. Masas molares de especies presentes en el medio mineral original.....	86
TABLA 4.12. Masas de elementos traza en Nitrofoska® y en medio mineral original.....	87
TABLA 4.13. Concentración de proteína en el ensayo inicial con Nitrofoska®.....	89
TABLA 4.14. Condiciones para selección de biomasa sulfoxidante.....	92
TABLA 4.15. Requerimiento de reactivos para propagación de biomasa para arranque.....	104
TABLA 4.16. Análisis para control del proceso de desulfuración en el biofiltro percolador.....	106



GRÁFICOS

GRÁFICO 1.1.	Tratamientos requeridos para el biogás o el biometano según su uso final.....	18
GRÁFICO 2.1.	Distribución de especies del H ₂ S en función del pH.....	24
GRÁFICO 2.2.	Concentración de H ₂ S en el gas, en función de la temperatura y de la concentración de SO ₄ ²⁻ en H ₂ O.....	25
GRÁFICO 2.3.	Tecnologías para la eliminación del H ₂ S del biogás.....	26
GRÁFICO 2.4.	Esquema de un biofiltro percolador.....	32
GRÁFICO 2.5.	Biofiltro percolador de una PTAR en Augsburg, Alemania.....	33
GRÁFICO 2.6.	Proceso Thiopaq™.....	33
GRÁFICO 2.7.	Proceso mexicano para desulfuración de biogás de la planta CCU, en Santiago de Chile.....	35
GRÁFICO 2.8.	Referencia para selección de tecnologías de desulfuración.....	36
GRÁFICO 3.1.	Biodigestor con desulfuración interna por microaireación.....	39
GRÁFICO 3.2.	Gasómetro con desulfuración interna por microaireación.....	40
GRÁFICO 3.3.	Métodos posibles de inyección para la microaireación en un biodigestor.....	43
GRÁFICO 3.4.	Flujo mínimo exigido de O ₂ o aire, de acuerdo con la concentración de H ₂ S, por m ³ de biogás.....	45
GRÁFICO 3.5.	Flujo mínimo exigido de O ₂ o aire, de acuerdo con la concentración de H ₂ S, por porcentaje de volumen de biogás.....	45
GRÁFICO 3.6.	Flujo mínimo exigido (aire u O ₂), de acuerdo con el flujo de biogás, según su concentración de H ₂ S.....	46
GRÁFICO 3.7.	Flujo mínimo exigido de O ₂ o aire, de acuerdo con el flujo de biogás, para una concentración media de H ₂ S de 2500 ppmv.....	47
GRÁFICO 3.8.	Red de nylon utilizada como área adicional de fijación para microorganismos en un gasómetro externo al biodigestor.....	48
GRÁFICO 3.9.	Distribución de la exigencia mínima de inyección de O ₂ , en medio líquido y gaseoso.....	49
GRÁFICO 3.10.	Área de superficie necesaria para convertir 1 ppmv de H ₂ S.....	51
GRÁFICO 3.11.	Requerimiento teórico de O ₂ para microaireación.....	54
GRÁFICO 3.12.	Azufre elemental (S ⁰) depositado dentro del biodigestor.....	55
GRÁFICO 3.13.	Azufre elemental (S ⁰) depositado en el <i>headspace</i> del biodigestor.....	55
GRÁFICO 3.14.	Azufre elemental (S ⁰) depositado en la red del biodigestor.....	55
GRÁFICO 3.15.	Inoculación de la red.....	56
GRÁFICO 3.16.	Tuberías, válvulas y accesorios de seguridad de la estación de bombeo, y válvulas de cierre en la empresa DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum.....	57
GRÁFICO 3.17.	Plataforma de trabajo entre dos tanques y dispositivos de alivio de presión en la empresa MT-ENERGIE GMBH.....	57
GRÁFICO 3.18.	Tubería de gas con compresor de aire en la empresa DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum.....	58
GRÁFICO 3.19.	Sinopsis de las zonas de riesgo en las plantas de biogás.....	59
GRÁFICO 3.20.	Clasificación por zonas EX.....	59
GRÁFICO 3.21.	Proceso de montaje del gasómetro en la PTAR Jacuípe II, en Brasil.....	62
GRÁFICO 3.22.	Muestra de mediciones del indicador de flujo del compresor de diafragma.....	64
GRÁFICO 3.23.	Pantalla de interacción del PLC (Marca Wago).....	64
GRÁFICO 3.24.	Bomba de microaireación.....	65
GRÁFICO 3.25.	Biodigestores anaeróbicos con desulfuración interna por microaireación.....	67
GRÁFICO 4.1.	Diagrama molecular del ion S ₂ O ₃ ²⁻	72
GRÁFICO 4.2.	Reactor empleado para el proceso de enriquecimiento.....	74
GRÁFICO 4.3.	Curvas de cambio de pH durante el ensayo con medio mineral original.....	76
GRÁFICO 4.4.	Acumulación progresiva de SO ₄ ²⁻ durante el ensayo con medio mineral original.....	77
GRÁFICO 4.5.	Curvas de cambio de pH durante el ensayo inicial con Nitrofoska®.....	88
GRÁFICO 4.6.	Concentración de sulfatos durante el ensayo inicial con Nitrofoska®.....	89
GRÁFICO 4.7.	Acumulación progresiva de biomasa durante el ensayo inicial con Nitrofoska®.....	90
GRÁFICO 4.8.	Tanque contenedor del medio para enriquecimiento de biomasa.....	93
GRÁFICO 4.9.	Sistema de propagación de biomasa sulfoxidante.....	94
GRÁFICO 4.10.	Sistema de enriquecimiento de biomasa sulfoxidante en una PTAR municipal.....	94
GRÁFICO 4.11.	Difusor de aire fabricado con tubería de PVC.....	95
GRÁFICO 4.12.	Resistencia para calentamiento de tanques de propagación.....	96
GRÁFICO 4.13.	Calentador de gas y serpentín de cobre que recibe el agua caliente que este genera.....	96
GRÁFICO 4.14.	Algunas vistas de la secuencia para el sistema de proliferación de biomasa sulfoxidante.....	98
GRÁFICO 4.15.	Gráficas de respirometría en proceso de generación de biomasa sulfoxidante.....	101
GRÁFICO 4.16.	Biodigestores anaeróbicos de la PTAR municipal.....	101
GRÁFICO 4.17.	Biofiltro percolador Biogasclean™ de la PTAR municipal.....	102
GRÁFICO 4.18.	Tiempo estimado de arranque del biofiltro percolador Biogasclean™.....	105
GRÁFICO 4.19.	Eficiencia de remoción de H ₂ S en el Biogasclean™ a 45 días de operación.....	108

SIGLAS Y SÍMBOLOS

ΔG^0	Energía libre de Gibbs
$^{\circ}\text{C}$	Grados centígrados
B	Boro
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cloruro de bario
BaSO_4	Sulfato de bario / Barita
BMZ	Ministerio Federal Alemán de Cooperación Económica y Desarrollo
BTF	Biofiltro percolador (<i>Bio-Trickling Filter</i>)
Ca	Calcio
CaCl_2	Cloruro de calcio
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de calcio / Yeso
cfpm	Pies cúbicos por minuto (<i>cubic feet per minute</i>)
CH_4	Metano
CHP	Cogeneración de energía eléctrica y térmica (<i>Combined Heat and Power</i>)
CIU	Clasificación Industrial Internacional Uniforme de todas las actividades económicas
Cl	Cloro
CN	Cianuro
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
COV	Compuestos orgánicos volátiles
Cu	Cobre
F	Flúor
Fe	Hierro
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloruro férrico hexahidratado
FeO	Óxido de hierro
FeS_2	Pirita
FORSU	Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos
GEI	Gases de efecto invernadero
GIZ	Cooperación Alemana al Desarrollo
GNV	Gas natural vehicular
g	Gramos
H_2	Hidrógeno molecular
H_2O	Agua
H_2S	Sulfuro de hidrógeno
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorhídrico
HCO_3^-	Ion bicarbonato
HEL	Límite superior de explosividad (<i>Higher Explosive Level</i>)
HS^-	Ión bisulfuro

HX	Haluros de hidrógeno
K	Potasio
K ₂ O	Óxido de potasio
K _a	Constante de disociación ácida
KH ₂ PO ₄	Fosfato diácido de potasio
kWh/Nm ³	Combustibles gaseosos / unidad de combustible
L	Litro
LEL	Límite inferior de explosividad (<i>Lower Explosive Level</i>)
LO-CAT™	Tecnología patentada para la recuperación de solución de fierro en la eliminación de sulfuros
m ²	Metro cuadrado
m ³	Metro cúbico
mbar	Milibar / unidad de presión
MgCl ₂ ·6H ₂ O	Cloruro de magnesio hexahidratado
MgO	Óxido de magnesio
MgSO ₄ ·nH ₂ O	Sulfato de magnesio hidratado
mg	Miligramos
Mg	Magnesio
Mn	Manganeso
MnCl ₂	Cloruro de manganeso
Mo	Molibdeno
N ₂	Nitrógeno molecular
Na ₂ HPO ₄	Fosfato ácido de sodio
Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	Fosfato ácido de sodio heptahidratado
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	Tiosulfato de Sodio pentahidratado
Na ₂ SO ₄	Sulfato de sodio
NaHCO ₃	Bicarbonato de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio / Sosa cáustica
NH ₃	Amoníaco
NH ₄ Cl	Cloruro de amonio
Nm ³	Metro cúbico normal
O ₂	Oxígeno molecular
OD	Oxígeno disuelto
OH ⁻	Ion hidroxilo (hidróxido)
ORP	Potencial de oxidación-reducción / Potencial redox (<i>Oxidation Reduction Potential</i>)
OUR	Tasa de consumo de oxígeno de la biomasa (<i>Oxygen Uptake Rate</i>)
P	Fósforo
P ₂ O ₅	Óxido de fósforo
PbS	Sulfuro de plomo
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior



PEAD	Polietileno de alta densidad
pH	Medida de acidez o alcalinidad de una solución
PID	Controlador proporcional integral derivativo (<i>Proportional-Integral-Derivative</i>)
pK_a	Valor pH al cual se disocia un ácido débil
pK_b	Valor pH al cual se disocia una base débil
PLC	Controlador lógico programable (<i>Programmable Logic Controller</i>)
ppb	Partes por billón
ppmv	Partes por millón por volumen
PSA	Absorción por oscilación de presión (<i>Pressure Swing Absorption</i>)
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
PVC	Policloruro de vinilo
Q	Caudal
S	Azufre elemental
S₂O₃²⁻	Ion tiosulfato
Si_nO_n	Siloxanos
SiO₂	Sílice
Si_xO_y	Silicatos
SO₄⁻²	Ion sulfato
t	Tonelada
UASB	Sistema de tratamiento con reactores anaeróbicos de flujo ascendente (<i>Upflow Anaerobic Sludged Blanket</i>)
V	Volumen
Zn	Zinc
ZnS	Sulfuro de Zinc
Zona EX	Zona de riesgo de explosión / clasificación por Directiva ATEX, aplicable en la Unión Europea

PRÓLOGO

La concentración de todo tipo de actividades humanas, tanto en las ciudades como en las áreas rurales, genera una gran cantidad de desechos orgánicos, que incluyen una amplia mezcla de productos vegetales y animales. Los desarrollos tecnológicos han permitido el desarrollo de procesos eficientes para recuperar una fracción importante de la energía contenida en la descomposición natural de la materia orgánica creando las condiciones para que el biogás sea producido y valorizado económicamente.

Esta *Guía práctica de desulfuración biológica de biogás* editada para el Programa Aprovechamiento Energético de Residuos Urbanos, implementado en México por la Cooperación Alemana al Desarrollo (GIZ) a través del encargo del Ministerio Federal Alemán de Cooperación Económica y Desarrollo (BMZ), es un recurso invaluable, ya que la valorización del biogás requiere su depuración para eliminar las sustancias que reducen la vida de los equipos de transformación en energía y que producen gases de combustión contaminantes, como es el caso de los sulfuros orgánicos e inorgánicos.

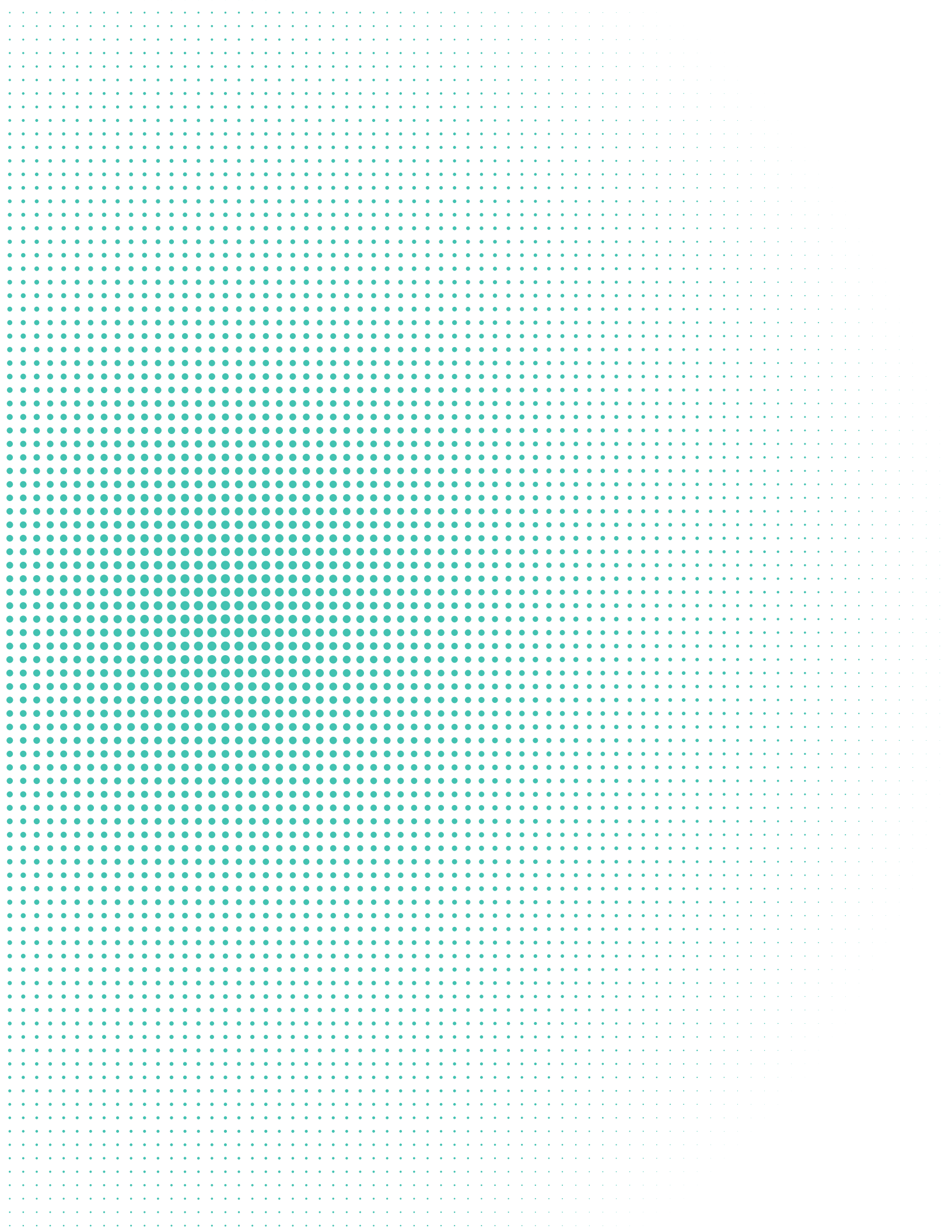
Este volumen, además de presentar las características esperadas del biogás según su origen, establece los requisitos que debe tener en función de su uso final.

Esta guía también contiene una parte práctica y de gran utilidad para los interesados en el tema, en ella se presentan los principales criterios de diseño y operación para sistemas con microaireación y con tratamiento con biofiltro percolador.

En resumen, esta publicación aporta información significativa para el análisis, la operación, el control y la seguridad para la desulfuración del biogás y puede ser utilizada para impulsar un uso más extendido y eficiente de este valioso recurso energético.

Dr. Sergio Revah Moiseev

Premio Nacional en Ciencias y Artes en
Tecnología, Innovación y Diseño, México, 2010.
Catedrático, investigador y académico
de la Universidad Autónoma Metropolitana.



El biogás generado de manera natural por la descomposición anaeróbica de material orgánico biodegradable puede convertirse en un producto o subproducto si se maneja en condiciones controladas. Este hecho ha cobrado gran importancia, principalmente por estas razones:

- Al evitar la liberación del biogás a la atmósfera se disminuye en gran medida la concentración de gases de efecto invernadero (GEI).
- El considerable contenido energético del biogás puede derivar en beneficios económicos significativos si se comercializa.
- El control y aprovechamiento del biogás es una opción que disminuye los costos asociados con la remediación del medio ambiente (agua, suelo, aire), incluidos los que se originan por problemas de salud de la población derivados de la contaminación.

Además, el biogás puede ser empleado como biocombustible vehicular, industrial o residencial. Esto está ampliamente documentado en publicaciones científicas. También, cabe destacar que la conversión de su energía química puede ser aprovechada en energía eléctrica o térmica, e incluso ambas al mismo tiempo, ya sea para generar electricidad de autoconsumo en una PTAR, para calentar un biodigestor de lodos con el fin de elevar la eficiencia del proceso de digestión anaeróbica o para secar y reducir el volumen de los lodos digeridos antes de su disposición final, por mencionar algunas aplicaciones.

1.1. Características del biogás

Diversas actividades antropogénicas involucran procesos de digestión anaeróbica identificados como los principales generadores de biogás, por ejemplo:

- Tratamiento de aguas residuales municipales e industriales.
- Tratamiento de lodos de purga en plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR).
- Compostaje de residuos orgánicos.
- Tratamiento de estiércol en la industria agroalimentaria.
- Tratamiento de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU).
- Concentración de residuos orgánicos al aire libre, como en los rellenos sanitarios.

Los procesos citados producen biogás con altas concentraciones de metano (CH_4), usualmente entre el 35 y el 75 % en volumen, y también de dióxido de carbono (CO_2), usualmente entre el 20 y el 45 %. El biogás también puede contener otros compuestos gaseosos en menor concentración, tales como: sulfuro de hidrógeno (H_2S), diversos compuestos sulfurados, nitrógeno (N_2), hidrógeno (H_2), oxígeno (O_2), vapor de agua (H_2O), amoníaco (NH_3), siloxanos (Si_nO_n), así como compuestos orgánicos volátiles (COV), cuya presencia y concentración dependen del tipo de sustrato a partir del cual el biogás fue generado.

1.1.1. Características del biogás producido por agua residual municipal o lodos de PTAR

El biogás proveniente de la digestión anaeróbica de aguas residuales municipales generalmente posee un alto contenido de CH_4 (70 a 80 % v/v) y comparativamente una menor concentración de CO_2 , debido a la gran solubilidad de este compuesto gaseoso en el líquido (Van Haandel and Lettinga, 1994). El menor contenido de CO_2 indica que la mayor parte de ese gas permanece en el efluente como ion bicarbonato (HCO_3^-). En cambio, para biodigestores anaeróbicos de lodos con elevadas concentraciones

de materia orgánica, el contenido de CO₂ suele ser más elevado (20 a 35 %) y la fracción de N₂ más pequeña (cerca del 2 %) (Agrawal *et al.*, 1997). Mínimas concentraciones de otros compuestos también están presentes en este tipo de biogás, como se muestra en la TABLA 1.1.

TABLA 1.1. Composición típica del biogás generado en biodigestores anaeróbicos con agua residual municipal o lodos de PTAR

Componente	Unidad	Biogás de aguas residuales municipales	Biogás de lodo
Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	ppmv	1000 – 5000	500 – 1500
Azufre total (S)	mg/Nm ³		20 – 2500
Halógenos	mg/Nm ³		0 – 100
Cloro (Cl)	mg/Nm ³		1 – 5
Flúor (F)	mg/Nm ³		1 – 5
Total de compuestos orgánicos con silicio	mg/Nm ³		< 40
Compuestos aromáticos	mg/Nm ³		< 10 en 100 % CH ₄
Humedad relativa	%		90 – 100
Contenido de oxígeno (O ₂)	% en volumen	0 – 2	0 – 1
Metano (CH ₄)	% en volumen	60 – 85	60 – 70
Dióxido de carbono (CO ₂)	% en volumen	5 – 15	20 – 40
Monóxido de carbono (CO)	% en volumen	0 – 0.3	-
Nitrógeno (N ₂)	% en volumen	2 – 25*	0 – 2
Hidrógeno (H ₂)	% en volumen	0 – 3	0 – 1.5
Amoníaco (NH ₃)	% en volumen		< 0.05
Número de metano			> 100
Poder calorífico superior (PCS)	kWh/Nm ³	6.6 – 9.4	6.6 – 7.7
Poder calorífico inferior (PCI)	kWh/Nm ³	6.0 – 8.5	6.0 – 7.0
Índice de Wobbe	kWh/Nm ³	7.0 – 13.4	7.0 – 9.1

* Esta elevada fracción se debe al N₂ disuelto en las aguas residuales municipales influentes al reactor.

FUENTE: López-Hernández *et al.* (2017).



El biogás de aguas residuales municipales o lodos también puede contener siloxanos; estos se forman a partir de la degradación anaeróbica de materiales comúnmente encontrados en cosméticos, desodorantes, aditivos de alimentos y algunos jabones.

Durante la combustión del biogás el contenido de siloxanos puede formar depósitos de sílice (SiO_2) o silicatos (Si_xO_y) e incluso de calcio (Ca), azufre (S), zinc (Zn) y fósforo (P), que pueden provocar incrustaciones de varios milímetros de espesor y que deben ser removidas por medio de métodos físicos, químicos o mecánicos (Chernicharo and Stuetz, 2008).

1.1.2. Características del biogás producido por rellenos sanitarios

Un relleno sanitario es un lugar para la disposición de los residuos sólidos municipales, en el que sus diferentes componentes se degradan a tasas dispares y sin una regla; por ejemplo, es común que los alimentos se descompongan más rápido que los residuos de papel, sin embargo, se suele encontrar materia orgánica que se resiste a la degradación.

Hay factores que determinan el tiempo que se requiere para que los residuos se degraden en el relleno sanitario y se produzca el biogás, estos son: la cantidad de microorganismos presentes, los nutrientes, la temperatura, el pH, la humedad, la cobertura y la densidad de compactación. (Colmenares, W., Santos K., 2007).

En la composición típica del biogás que se genera en un relleno sanitario con distintos tipos de residuos el CH_4 y el CO_2 son los principales y hay otros gases generados en pequeñas proporciones, que incluyen contaminantes atmosféricos peligrosos y compuestos orgánicos volátiles (COV) (Colmenares, W., Santos K., 2007).

En teoría, la cantidad de biogás que se genera de una tonelada de carbono biodegradable corresponde a 1868 Nm^3 . En países industrializados, la cantidad teórica es de 370 Nm^3 de biogás por cada tonelada de basura depositada. La evidencia empírica en los países desarrollados ha demostrado que la biodegradación ocurre en forma disparea e imperfecta, por lo que se considera que la generación de biogás se aproximaría más a los 200 Nm^3 por cada tonelada de basura depositada. (Colmenares, W., Santos K., 2007).

1.1.3. Características del biogás producido por residuos agroindustriales

La agroindustria es la subserie de actividades de manufacturación mediante las cuales se elaboran materias primas y productos intermedios derivados del sector agrícola, la actividad forestal y la pesca (FAO, 1997).

Las actividades de manufactura que integran la producción agroindustrial, de acuerdo a la clasificación tradicional del documento *Clasificación Industrial Internacional Uniforme de todas las Actividades Económicas (CIIU)* de las Naciones Unidas, involucran la fabricación de diversos productos, como alimentos, bebidas o productos de tabaco, textiles, cuero, madera, caucho o papel, además de actividades de edición e impresión (FAO, 1997).

Los subproductos y residuos provenientes de diferentes agroindustrias contienen cantidades importantes de biomasa rica en celulosa, hemicelulosa, lignina, glucósidos y ácidos grasos, todos sustratos potencialmente útiles cuando se les transforma mediante tratamientos químicos o microbiológicos para la producción de bioenergéticos (Mejías, N., Orozco, E. y Galán, N., 2016).

Empresas del sector pecuario (ganado bovino, porcino, avícola y otros) en su producción primaria, *feedlot*, como explotaciones avícolas o establecimientos de cría y engorda de cerdos, generan diariamente cantidades importantes de residuos sólidos y semilíquidos con significativa carga orgánica y bacteriana (Mejías, N., Orozco, E. y Galán, N., 2016).

Por su parte, la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU), así como diversos residuos alimenticios generados por restaurantes, comedores industriales, hoteles y centros comerciales, también cuentan con un potencial interesante para generar energía vía la digestión anaeróbica.

En la TABLA 1.2., se observa la composición típica del biogás generado a partir de residuos agroindustriales.

TABLA 1.2. Características fisicoquímicas de los sustratos con mayor potencial de metano para la digestión anaeróbica en México

Tipo de residuo	Materia seca (% ST)	Fracción de sólidos volátiles (SV/ST)	Relación C/N (kg/tonST)	N total (kg/tonST)	Contenido típico de metano en biogás (%)	Potencial de metano (rendimiento promedio)		
						(N-m ³ CH ₄ /tonSV)	(N-m ³ CH ₄ /ton biomasa fresca)	
AGRÍCOLA	Nopal	5.7 - 6.5	0.91	48	22	60 - 65	410 - 517 (460)	22.4 - 28.2 (25.1)
	Lirio acuático	18	0.86	25	15	55 - 75	340	52.6
	Pulpa de café	22.2 - 23.3	0.92 - 0.97	25 - 31	17.6	48 - 60	350 - 670 (450)	76 - 146 (100)
ESTIÉRCOL DE GRANJAS	Ganaderas	4 - 15	0.74 - 0.80	6.2 - 10.6	10.1	50 - 58	210 - 330 (270)	16.2 - 25.4 (20.8)
	Lecheras	8.0 - 12.0	0.85	06 - 20	90	55	124 - 216 (136)	N/D
	Avícolas	a) 80.6 b) 29.9	a) 0.607 b) 0.653	9.5	16	65 - 70	a) 159 b) 170 - 181 (175)	a) 77.6 b) 33.2 - 35.3 (35.3)
	Porcinas	10 - 20	0.64 - 0.80	10	70	47.0 - 68.0	244 - 343 (300)	25.6 - 36.0 (31.5)
INDUSTRIAL	Vinaza (caña de azúcar)	7.8 (2.1 - 14.0)	0.75	10 - 25	0.6	65 (58 - 68)	N/D	200
	Suero de queso	5.9	0.7	8.7	2.2	58	109 - 383 (246)	N/D
	Pesca	38.5	0.94	4.1	115	50 - 75	280 - 390 (335)	101.3 - 147.1 (121.2)
	Nejayote (aguas residuales de la nixtamalización del maíz)	2.2 - 2.3	0.8	13.9	0.3	58 - 79	370	6.5
	Corriente verde (rastros)	10.0 - 50.7	0.87 - 0.95	6.2 - 35.9	60	55 - 74	250 - 1076	45 - 193
	Corriente roja (rastros)	1% (TSS: 270 - 6400 mg/L) (COD: 29 - 131 g/L)	0.45 - 0.66	5.3 - 6.2	0.25	50 - 60	300 - 900	N/D
	Tierra gastada del proceso del aceite comestible	84.16 (solo) 17.4 (mezcla)	0.355 0.973	256	(N: 0.8)	65 - 67	310	52.5
COMERCIAL	Grasas y aceites	1.3 - 22	0.86 - 0.98	22.1 - 39	33	50 - 69	400 - 1100 (600)	36 - 100 (54)
	Alimentos (restaurantes)	18.1 - 30.9	0.85 - 0.94	11 - 24	15	48 - 65	310 - 530 (400)	69.8 - 119.2 (90)
	Mercados	18 - 31	0.85 - 0.95	20 - 36.4	110	55 - 65	367	82.5
URBANO	FORSU	16.0 - 46.3	0.61 - 0.94	11 - 27	5.4	58 - 69	255 - 579 (400)	57.4 - 130.3 (90)
	Lixiviados (rellenos sanitarios)	1.1 - 39.0	0.23 - 0.72	11 - 30	0.8 - 3	52 - 85	181 - 239 (210)	N/D
	Lodos de PTAR	5 - 9 (LP) 0.8 - 1.2 (LS)	0.60 - 0.80 (LP) 0.59 - 0.80 (LS)	20 - 30	20	60 - 65	230 - 430 (400)	N/D

FUENTE: adaptado de DEA, Clúster de Biogás (CEMIE-Bio), II-UNAM, IBTech® (2019). Base de datos de sustratos potenciales para generación de biogás en México. Programa México-Dinamarca en Energía y Cambio Climático 2017-2020.

1.1.4. Composición típica de biogás con distintos tipos de residuos

Para una visualización general de lo antes expuesto, la TABLA 1.3. presenta la comparación de diferentes calidades de biogás de acuerdo a diversos residuos digeridos por vía anaeróbica.

TABLA 1.3. Composición típica del biogás generado en biodigestores anaeróbicos con distintos tipos de residuos

Componente	Residuos agrícolas y ganaderos	Lodos de PTAR	Residuos industriales	Rellenos sanitarios
Metano (CH ₄)	50 – 80 %	50 – 80 %	50 – 70 %	45 – 65 %
Dióxido de carbono (CO ₂)	30 – 50 %	20 – 50 %	30 – 50 %	34 – 55 %
Nitrógeno (N ₂)	0 – 1 %	0 – 3 %	0 – 1 %	0 – 20 %
Oxígeno (O ₂)	0 – 1 %	0 – 1 %	0 – 1 %	0 – 5 %
Hidrógeno (H ₂)	0 – 2 %	0 – 5 %	0 – 2 %	0 – 1 %
Monóxido de carbono (CO)	0 – 1 %	0 – 1 %	0 – 1 %	Trazas
Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	100 – 7000 ppmvv	0 – 1 %	0 – 8 %	0.5 – 100 ppmvv
Amoníaco (NH ₃)	Trazas	0 – 1 %	Trazas	Trazas
Vapor de agua	Saturación	Saturación	Saturación	Saturación
Orgánicos volátiles	Trazas	Trazas	Trazas	Trazas

FUENTE: MINERGIA-GIZ (2012).

1.2. Requisitos de calidad del biogás según su uso

El biogás puede recuperarse y tratarse hasta el nivel exigido para ser usado de acuerdo a diversos fines:

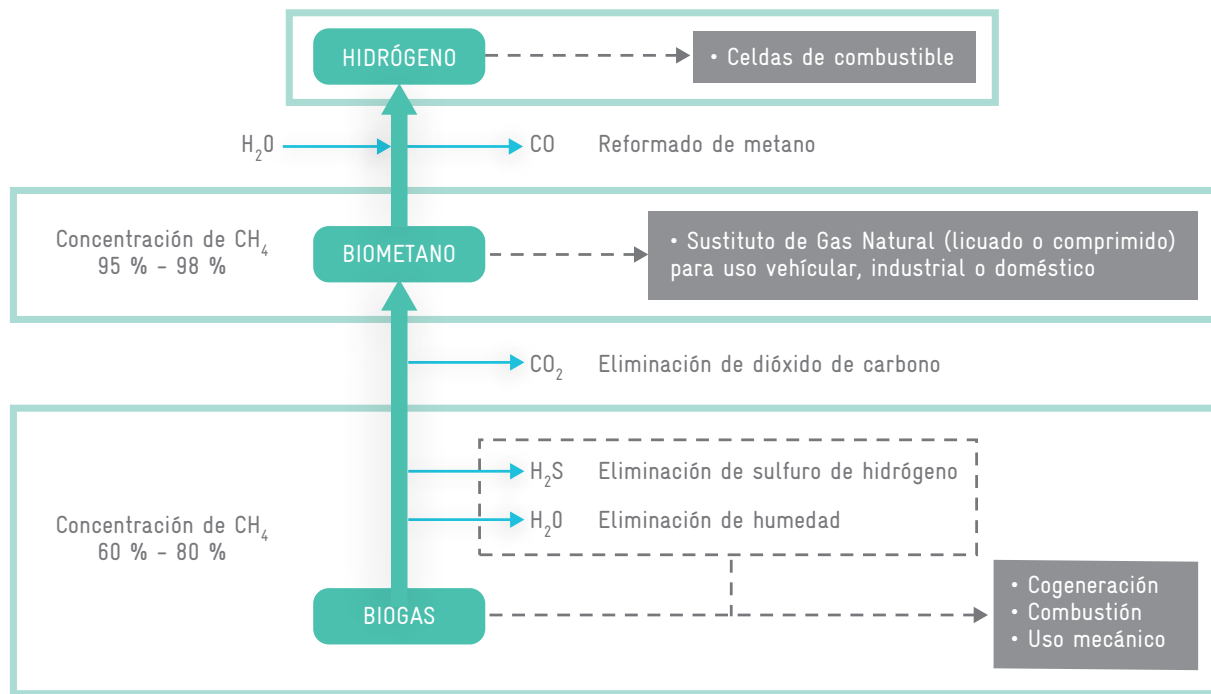
- Calderas, hornos o estufas, en sustitución de otros tipos de combustibles.
- Vehículos.
- Generación de electricidad para uso local.
- Generación de electricidad para venta a la red de la empresa de energía.
- Cogeneración de electricidad y calor.
- Alimentación a la línea de gas natural.

Cuando la calidad del biogás crudo no cumple los requisitos para su aprovechamiento energético, es preciso algún tipo de tratamiento, ya sea sencillo, como la combustión directa, en la que prácticamente sólo se requiere la remoción de condensados, o muy complejo, si se desea reusar como biometano.

Hay diferencias muy claras en los requisitos para la utilización del biogás y del biometano. Para el primero, se remueven las principales impurezas, como humedad, siloxanos y muy marcadamente el H₂S, antes de que pueda usarse para la producción de energía eléctrica y térmica en un equipo de cogeneración de energía eléctrica y térmica, conocido como CHP por sus siglas en inglés (*Combined Heat and Power*), por ejemplo, para calentar un biodigestor o secar lodo digerido. En cambio, para el biometano se requiere de una purificación mucho más exigente que le permitirá ser usado como sustituto de gas natural vehicular.

En el GRÁFICO 1.1., se observan los tratamientos requeridos para el biogás o para el biometano, en función del uso final que se les dará.

GRÁFICO 1.1. Tratamientos requeridos para el biogás o el biometano según su uso final



FUENTE: IBTech®.

Al seleccionar la tecnología ideal para el aprovechamiento de biogás, además de su poder calorífico y su composición, es necesario considerar sus niveles de humedad, presión, contaminantes, gases inertes y gases ácidos, ya que estos últimos son responsables de la eventual corrosión de los equipos y de la emisión de contaminantes.

En la TABLA 1.4., se presentan las principales características fisicoquímicas de un biogás con 60% de CH₄, comparadas con las del gas natural y el gas de síntesis.

TABLA 1.4. Principales características fisicoquímicas de algunos tipos de gas

Parámetro	Unidades	Gas natural	Gas de síntesis	Biogás (60% CH ₄)
Poder calorífico inferior (Calor de combustión menos el calor de vaporización del vapor de agua presente en el gas)	MJ/m ³	31.80	16.10	21.50
	kcal/m ³	7600	3846	5134
Densidad	kg/m ³	0.82	0.51	1.21
Índice de Wobbe (Inferior)	MJ/m ³	39.90	22.5	19.50
Velocidad máxima de llama	m/s	0.39	0.70	0.25
Requisito teórico de aire	m ³ aire/m ³ gas	9.53	3.83	5.71
Concentración máxima de CO ₂ después de la combustión	% (v)	11.90	13.10	17.80
Punto de condensación	°C	59	60	60 - 160

FUENTE: López-Hernández *et al.* (2017).

1.2.1. Calidad de biogás para uso en calderas y motores estacionarios en una PTAR

En una PTAR, el biogás generalmente se aprovecha para calentar el propio biodigestor anaeróbico por medio de calderas, así como para producir electricidad y calor con motores estacionarios. La TABLA 1.5. muestra la calidad de biogás que se requiere para cada caso.

TABLA 1.5. Requisitos de calidad del biogás según su uso en una PTAR

Componente	Quema para la generación de calor en calderas	Operación de máquinas estacionarias a gas	
		Motor a gas (CHP) con catalizador	Motor a gas
Azufre total (S)	< 1000 ppmv	No especificado	No especificado
Sulfuro de hidrógeno (H ₂ S)	-	< 560 ppm/10 kWh	< 8 ppm/10 kWh
Halógenos	-	< 100 mg/10 kWh	< 20 mg/10 kWh
Cloro (Cl)	-	< 50 mg/10 kWh	N.E.
Flúor (F)	-	< 50 mg/10 kWh	N.E.
Polvo/partículas (< 10 µm)	Libre desde el punto de vista técnico	Sin sólidos	Sin sólidos
Total de compuestos orgánicos con silicio	-	< 5 - 10 mg/Nm ³	0 mg/Nm ³
Compuestos aromáticos	-	No especificado	No especificado
Humedad relativa	< Punto de rocío	50 - 80 %	< 50 %
Contenido de oxígeno (O ₂)	< 3 % en volumen	No especificado	No especificado
Metano (CH ₄)	> 50 % en volumen	> 45 % en volumen	> 45 % en volumen
Número de metano	Sin requisitos	Especificación del fabricante	Especificación del fabricante
Poder calorífico superior (PCS)	Sin requisitos	No especificado	No especificado
Poder calorífico inferior (PCI)	> 5 kWh/Nm ³	4.5 - 7 kWh/Nm ³	4.5 - 7 kWh/Nm ³
Amoníaco (NH ₃)	-	< 50 mg/10 kWh	< 50 mg/10 kWh
Temperatura del gas	-	< 40 °C	< 40 °C
Presión operacional	8-25 mbar	> 20 - 80 mbar	> 20 - 80 mbar
Hidrógeno (H ₂)	-	No especificado	No especificado

NOTA: Variable en consonancia con los requisitos de los fabricantes de las tecnologías de conversión energética. Los valores de la tabla sólo son indicativos.

Fuente: López-Hernández *et al.* (2017).

El biogás que no podrá ser aprovechado se debe disponer de manera segura (incineración) con el fin de evitar atmósferas inseguras en los alrededores de su emisión y, sobre todo, evitar la emisión de un gas de efecto invernadero (GEI) muy potente.

1.2.1.1. Recomendaciones para uso de biogás en calderas

En general, las calderas son apropiadas para el uso de biogás como combustible; aún así se debe revisar que cumplan algunas condiciones operacionales, por ejemplo, la temperatura mínima de la caldera y la de la operación deben estar por encima del punto de rocío.

Para que el biogás ingrese a una caldera debe contener un mínimo de 50 % de CH_4 y se recomienda que el contenido de compuestos de azufre se reduzca hasta que sea inferior a 1000 ppmv.

1.2.1.2. Recomendaciones para uso de biogás en motores estacionarios a gas

Los requisitos para el uso del biogás como biocombustible en motores a gas son esencialmente semejantes; sólo varían ligeramente de acuerdo al fabricante.

La temperatura máxima del biogás para alimentar a un motor estacionario no debe exceder los 40°C , para no perjudicar la vida útil de las válvulas de la línea de control y regulación de gas y para no afectar la temperatura de la mezcla de aire y gas, así como, consecuentemente, el desempeño del motor.

El poder calorífico inferior del biogás debe estar situado entre 4.5 kWh/Nm^3 y 7 kWh/Nm^3 (45 % a 70 % de CH_4 y el porcentaje restante como CO_2), aunque es posible compensar las oscilaciones del poder calorífico inferior en un $\pm 1 \%$ /30s (de acuerdo con el fabricante) mediante sistemas de regulación. En caso de variaciones porcentuales menores de dicho poder calorífico, son admisibles mayores variaciones en cuanto al intervalo de tiempo citado.

Si en una planta hay —o están planeadas— diferentes fuentes de generación de biogás con calidad heterogénea, debe consultarse a los fabricantes de los motores sobre el intervalo permitido de variación y la oscilación de la calidad admisible a lo largo del tiempo.

La humedad relativa del biogás no debe sobrepasar un 80 % para garantizar una distancia segura por arriba del punto de rocío. Esa diferencia, respecto de ese punto, ha de ser respetada de manera especial en la línea de control y regulación de gas para evitar la condensación. La remoción del condensado debe ser adecuada para que no penetre en partes críticas del sistema, como en la línea de control y regulación de gas o en el compresor.

Si el biogás contiene gases nocivos y concentraciones significativas de H_2S puede dar como resultado la formación de ácido sulfúrico (H_2SO_4) en el bloque del motor, lo que ocasionaría la corrosión de los cojinetes de deslizamiento y la reducción de la vida útil del aceite.

Hay que recordar que se deben respetar los valores límite para determinados componentes del gas especificados por los fabricantes de los motores. Para un convertidor catalítico es indispensable mantener los valores más bajos señalados en la **TABLA 1.5**.

Aunque los valores límite más comunes se presentaron en la **TABLA 1.5**, hay diferencias significativas en los valores límite admisibles, lo cual debe considerarse en la fase de planeación, ya que esto puede afectar considerablemente los costos operativos y de inversión.

La presión exigida en la línea de biogás es de 20 a 80 mbar, según las pérdidas de presión de la tubería. En muchos casos es posible prescindir de la presurización después del gasómetro de baja presión, por medio de la selección y regulación de una línea de biogás con un diámetro lo suficientemente grande para evitar importantes caídas de presión en el sistema. Se debe priorizar la selección de diámetros grandes en lugar de la instalación de equipos de compresión, ya que estos presentan altos costos de inversión y de operación, además de que conllevan riesgos adicionales.



Las oscilaciones de presión deben estar limitadas a 10 mbar/s con 80 mbar de presión de admisión.

Por otro lado, los sistemas sin presión no tienen la posibilidad de prescindir de la instalación de compresores de biogás.

1.2.2. Calidad de biogás para uso en microturbinas de gas

Generalmente, las microturbinas de gas deben cumplir requisitos específicos respecto al combustible que usan, los cuales deben ser observados durante la operación con biogás. Para empezar, la temperatura del biogás no puede exceder los 50 °C y ha de suministrarse a la microturbina con una presión y poder calorífico inferior adecuados, según el contenido de CH₄, para que la potencia de combustión sea constante (DWA-M 361, 2011). El poder calorífico superior (PCS) debe estar entre 3.8 y 8.3 kWh/Nm³, aunque son admisibles variaciones de ±10 % (DWA-M 361, 2011). De esta forma, el biogás utilizado en las microturbinas de gas puede presentar un contenido de CH₄ de 35 % a 75 % y una variación de concentración de ±5 %. Si los valores del CH₄ fluctúan más que esos intervalos admisibles, es necesario indicar un nuevo índice de combustible para la microturbina a gas.

El biogás no debe presentar contenido de humedad (vapor de agua) superior a 1.6 % en volumen (temperatura = 50 °C, 70 % de CH₄). El condensado debe ser completamente eliminado antes de la inyección en la microturbina y el contenido de CO₂ no debe sobrepasar el 50 % en volumen.

Otros valores que deben cumplirse incluyen: polvo, partículas (<10 µm, 20 ppmv en peso), siloxanos (5 ppb en volumen), H₂ (1 a 2 % en volumen) y contenido de aceite (2 ppmv en masa) (DWA-M 361, 2011).

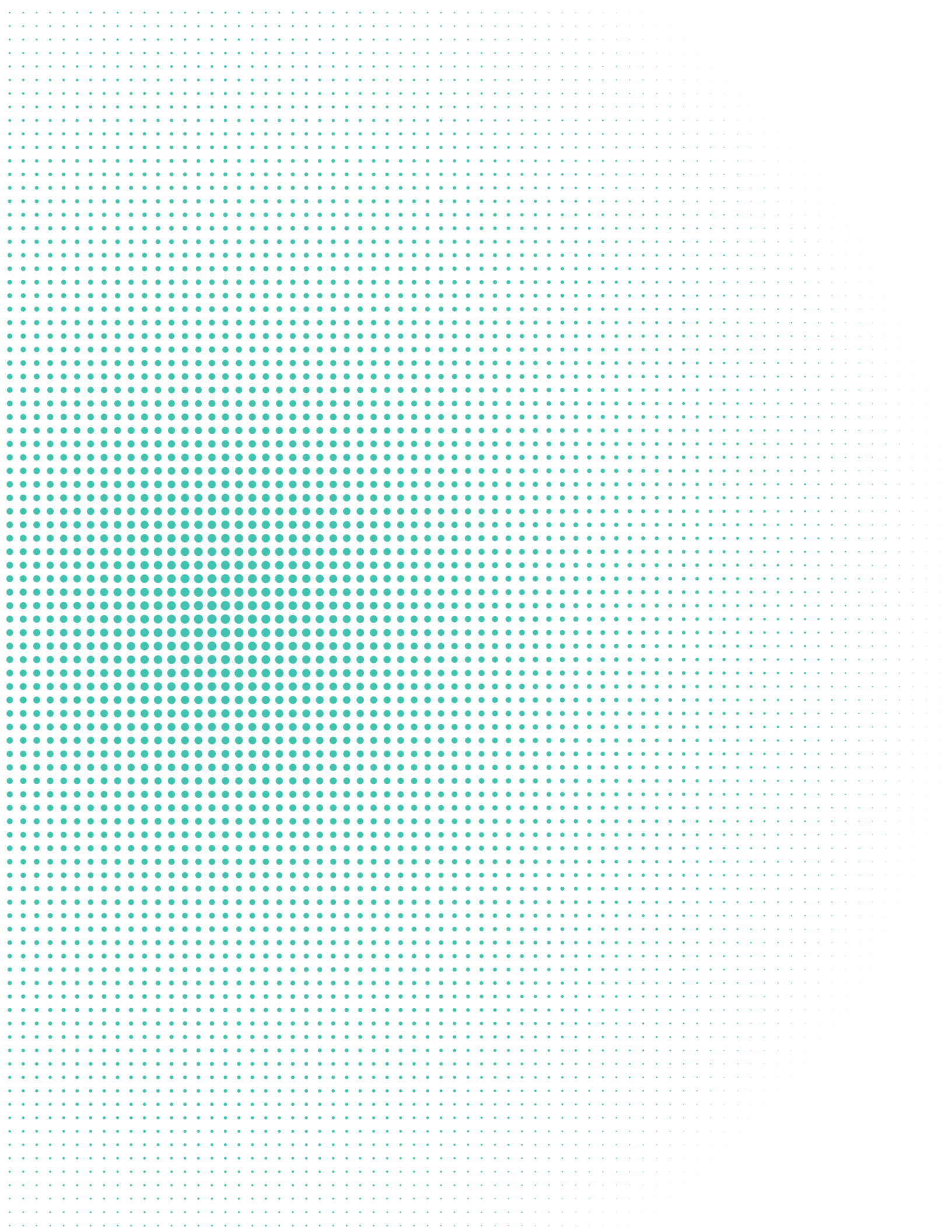
Cada fabricante tiene una recomendación específica en cuanto a los valores límite de siloxanos. Hay proveedores que prescriben su remoción completa y otros afirman que, debido a diferencias estructurales (turbina con cámara de combustión), sus turbinas toleran los niveles usuales de siloxanos contenidos en el biogás, ya que los productos residuales de la combustión se precipitan sólo en la parte del escape (en el silenciador, por ejemplo), de manera que pueden ser removidos mediante limpiezas regulares.

Altas concentraciones de H₂S no afectan las microturbinas de gas; sin embargo, para los compresores y el sistema de escape de la turbina se estipula un valor máximo de admisión. En Alemania, por ejemplo, ese contenido corresponde a 200 ppmv de H₂S, en consonancia con la regulación alemana para control de la calidad del aire (Alemanha, 2002).

1.2.3. Calidad de biogás para generación de biometano

Independiente de la generación del biometano, se recomienda mejorar la calidad del biogás mediante la remoción de impurezas (humedad, CO₂, H₂S y siloxanos) con el fin de evitar problemas de corrosión e incrustación en los equipos. Expertos sugieren las siguientes etapas para la remoción de compuestos del biogás (Urban *et al.*, 2009):

- a) Remoción gruesa del H₂S.
- b) Remoción de concentraciones traza de H₂S.
- c) Separación de CO₂ y otros componentes del biogás.
- d) Remoción de la humedad del biogás; esta etapa se realiza antes de la separación del CO₂, cuando la tecnología de remoción de este componente utiliza un proceso seco.



La reacción del H_2S con H_2O , en presencia de O_2 , produce ácido sulfúrico. En las PTAR municipales, el biogás contiene H_2S en una concentración típica de hasta 7000 ppmv, lo que exige que sus componentes tengan una elevada resistencia a la corrosión. Adicionalmente, para aumentar la durabilidad del sistema y cumplir los requisitos de calidad de los fabricantes de plantas de cogeneración y calderas es necesario que la concentración de H_2S sea reducida en el biogás.

2.1. Características del H_2S

El azufre es importante para los seres vivos como parte constitutiva de su organismo y se encuentra en el medio ambiente de manera predominante como:

- Sulfuros (S^{2-} , Galena-PbS, Sulfuro de Zinc-ZnS, o pirita- FeS_2).
- Sulfatos (SO_4^{2-} , yeso- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, barita- BaSO_4 , sulfato de magnesio nativo- $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).
- Azufre elemental (S^0).

El azufre circula permanentemente en la naturaleza debido a su continua oxidación y reducción, así como a procesos de asimilación y desasimilación dentro de lo que se llama el ciclo biológico del azufre. Las plantas y muchos de los organismos aerobios (bacterias, hongos y demás) llevan a cabo la asimilación del sulfato (SO_4^{2-}) a través de su reducción con fines de biosíntesis, mientras que la desasimilación la ejecutan para la obtención de bioenergía para su metabolismo. Como resultado de esta actividad biológica se produce el H_2S y el sulfuro de dimetilo (CH_3) $_2\text{S}$, que son los compuestos reducidos más abundantes que escapan a la atmósfera (Buisman, 1998).

El H_2S posee las siguientes características y efectos (Merck Index, 1996):

- Inflamable y venenoso perceptible en el aire a concentraciones de 0.02-0.13 ppmv.
- Altamente tóxico y puede ser fatal.
- La exposición del ser humano a bajas concentraciones puede causar dolores de cabeza, náusea e irritación de ojos y garganta, así como rinitis, queratoconjuntivitis, fotofobia, tos intensa y bronconeumonía.
- La exposición a altas concentraciones puede causar parálisis del sistema respiratorio, que resulta en la pérdida del conocimiento y la muerte.
- Concentraciones que exceden el 0.2% (2000 ppmv) pueden ser fatales en seres humanos a una exposición de pocos minutos.
- Su mezcla con H_2O y O_2 es corrosiva y ataca a diferentes materiales (hierro, cobre, cemento etcétera).
- Su mezcla con H_2O y O_2 es dañina para los cultivos y la vegetación en general.

El H_2S es emitido a la atmósfera en cantidades considerables debido a diversas actividades comerciales e industriales, entre ellas, la petroquímica, la alimentaria, la papelera, el procesamiento fotográfico, los ingenios azucareros y el tratamiento del gas natural. Debido a su alta toxicidad, propiedades corrosivas, mal olor y demanda de O_2 surge la necesidad de desarrollar tecnologías para remover el H_2S (Janssen *et al.*, 1995).

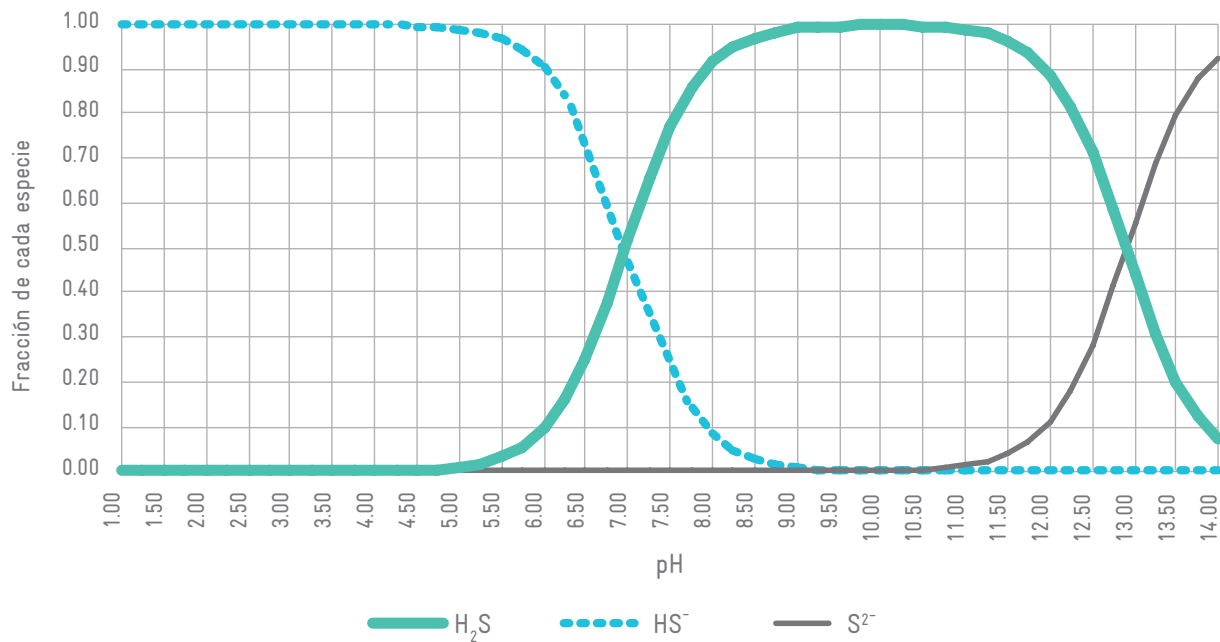
2.2. Distribución de especies del H₂S

Un aspecto importante para remover el H₂S es conocer la distribución de especies que este compuesto presenta en función del pH, es decir, los equilibrios parciales en disolución acuosa que se presentan en las siguientes ecuaciones:



En el GRÁFICO 2.1., es posible observar que prácticamente todo el azufre se encuentra como H₂S a un pH por debajo de 6. La fuerza motriz para el transporte del H₂S del líquido al gas es la diferencia en la presión parcial de H₂S al equilibrio con el líquido y la que en realidad hay en el gas. Cuando el H₂S es transferido a la fase gas, el equilibrio de disociación entre el H₂S y el HS⁻ es favorecido a la formación de más H₂S.

GRÁFICO 2.1. Distribución de especies del H₂S en función del pH



FUENTE: IBTech®.

La concentración de un gas disuelto en un líquido está en función del tipo del gas y de la presión parcial del gas en equilibrio que se encuentre adyacente al líquido.

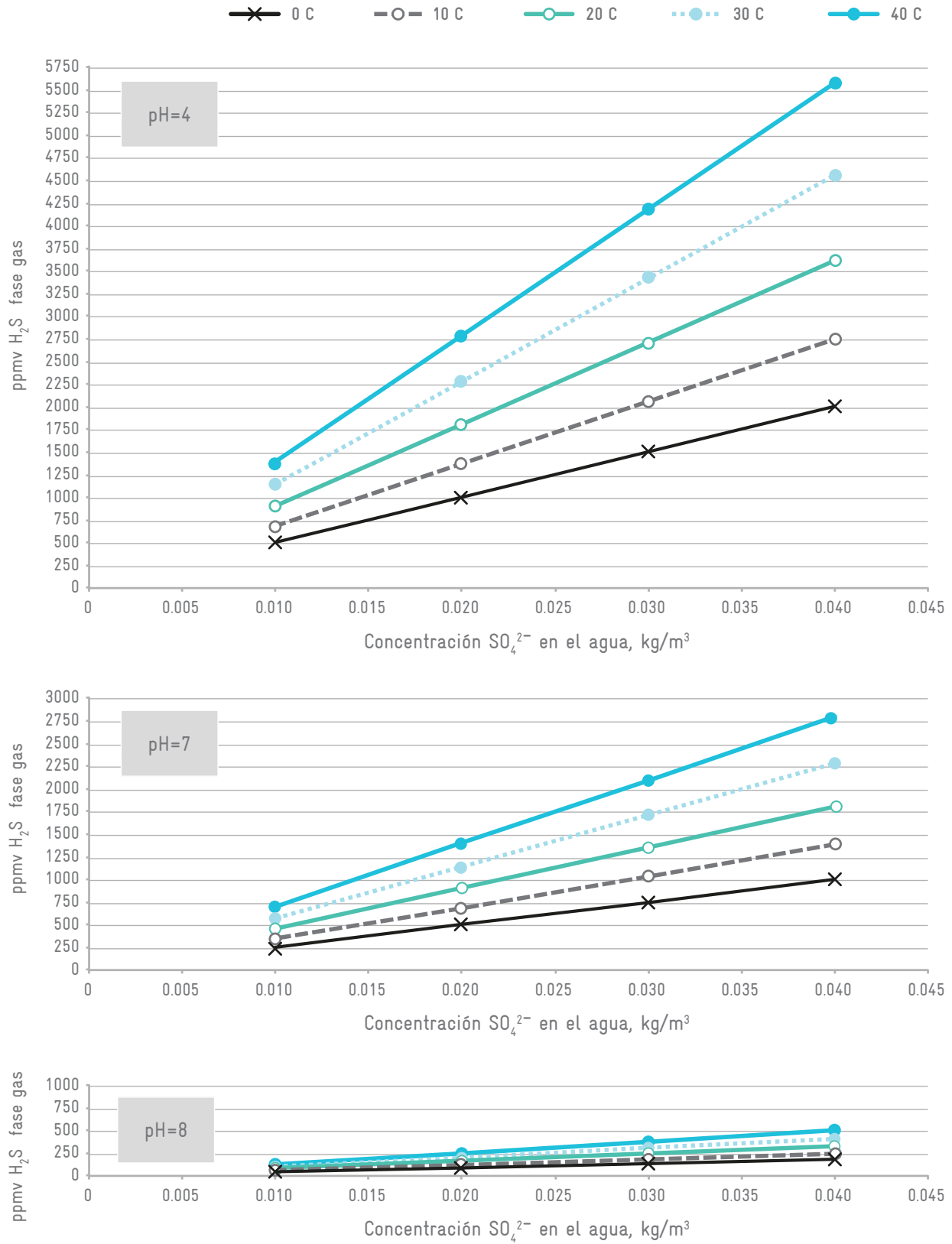
La relación entre la presión parcial del gas en equilibrio con el líquido y la concentración del gas en el líquido (a concentraciones bajas) está descrita por la Ley de Henry representada por la siguiente ecuación:

$$P_j = H_{j,i} x_j \quad \text{ECUACIÓN 2.3.}$$

donde:

- i : H₂O
- j : H₂S
- P_j : presión parcial del H₂S en el aire, atm
- $H_{i,j}$: constante de la ley de Henry del sistema H₂O-H₂S
- x_j : fracción molar de H₂S disuelto al equilibrio en H₂O: $x_{H_2S} = \text{molH}_2\text{S} / (\text{molH}_2\text{S} + \text{molH}_2\text{O})$
mol H₂O: 55.6 gmol/L (concentración del agua en agua)

GRÁFICO 2.2. Concentración de H₂S en el gas, en función de la temperatura y de la concentración de SO₄²⁻ en H₂O



NOTA: Valores típicos para aguas residuales municipales, suponiendo una reducción del 100% a un pH de 4, de 7 y de 8.

FUENTE: IBTech®.

En el **GRÁFICO 2.2.**, se presenta un ejercicio con base en la Ley de Henry para calcular la concentración de H₂S en la fase gas, en función de la concentración de sulfatos en el medio acuoso, de la temperatura y de un pH de 4, de 7 y de 8; considerando un sistema cerrado con dos componentes, H₂O y H₂S. La relación estequiométrica para la reducción biológica de SO₄²⁻ a H₂S es unimolar. La concentración de SO₄²⁻ supuesta es la típica encontrada en aguas residuales municipales (Metcalf & Eddy Inc, 2004).

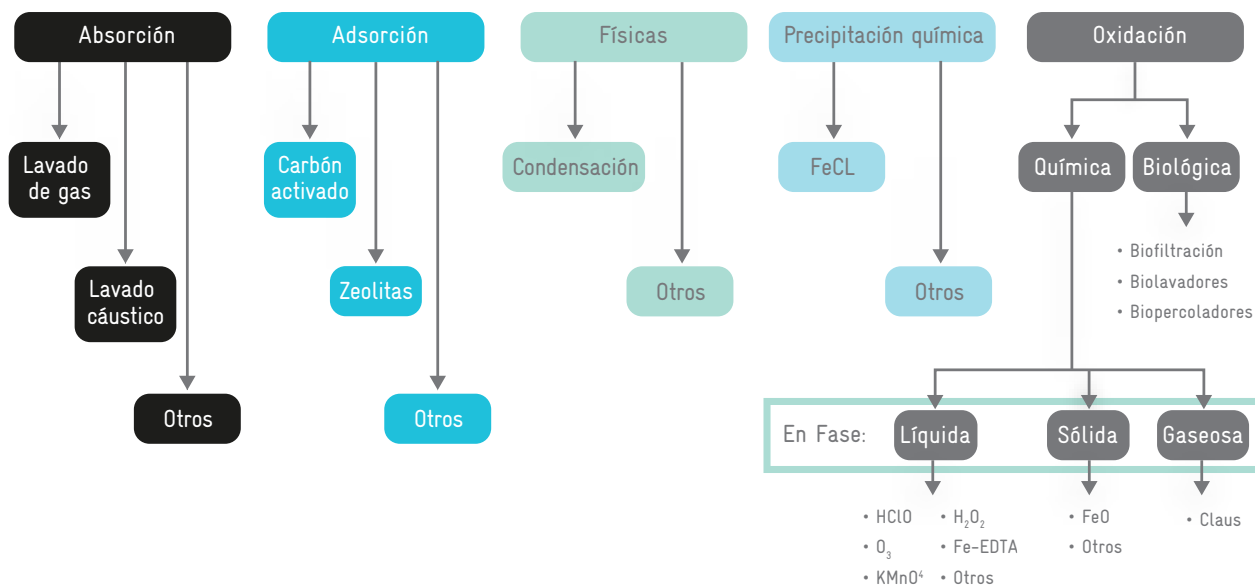
Las concentraciones de H₂S en la fase gas (1 % = 10 000 ppmv) abarcan el intervalo de concentraciones donde el H₂S es altamente tóxico y, aunque en esas concentraciones de SO₄²⁻ no se alcanza el intervalo de explosividad del H₂S, es fácil entrar en él a concentraciones superiores a 0.11 kg/m³ de SO₄²⁻ a 20 °C y pH = 4 [Límite inferior de explosividad (LEL, *Lower Explosive Level*) del H₂S = 4 %. Límite superior de explosividad (HEL, *Higher Explosive Level*) del H₂S = 44 %]. De allí la necesidad del manejo adecuado del H₂S producido en plantas de tratamiento de todas las aguas residuales, ya sea en el peor de los casos su dilución con aire a través de una adecuada ventilación o con la instalación de un sistema de tratamiento de gases y control de olores (Morgan-Sagastume *et al.*, 1999).

2.3. Tecnologías para la remoción de H₂S (desulfuración)

Los procesos de remoción de H₂S, también llamados de desulfuración, pueden ser biológicos, químicos o físicos. La elección del proceso o su combinación se define en función del uso destinado para el biogás tratado. Cuando la separación de H₂S es gruesa, la desulfuración puede ser aplicada dentro del propio biodigestor, en el gasómetro o en un sistema propio para este fin. Cuando la desulfuración requerida es fina (hasta alcanzar concentraciones traza), entonces se necesita un proceso externo más complejo y costoso.

Los principales procesos de remoción de H₂S se muestran en el **GRÁFICO 2.3.** (Morgan-Sagastume *et al.*, 2001).

GRÁFICO 2.3. Tecnologías para la eliminación del H₂S del biogás.



FUENTE: Morgan-Sagastume *et al.* (2001).

Los tratamientos fisicoquímicos para la remoción de H₂S han sido utilizados con amplitud, sobre todo en corrientes de gas con altas concentraciones de H₂S (mayores a 3500 ppmv) (van Groenestijn *et al.* 1993). Sin embargo, al cabo de investigaciones orientadas al desarrollo de procesos eficaces y eficientes en la transformación y remoción del H₂S, se ha apuntado a los tratamientos biológicos, sobre todo en corrientes de gas con altos flujos y bajas concentraciones de H₂S.

Muchos investigadores coinciden en afirmar que los tratamientos fisicoquímicos son más costosos que los biológicos y, cuando se trata de gases con bajas concentraciones de H₂S y altos flujos de gas, esta diferencia se ve incrementada. Básicamente, es por esto que se tiende a favorecer los procesos biológicos sobre los procesos fisicoquímicos.

Una de las ventajas más importantes de los tratamientos biológicos sobre los procesos fisicoquímicos es que pueden llevarse a cabo a temperaturas y a presiones cercanas a las del medio ambiente, lo que elimina la necesidad de uso de energía para el calentamiento y la compresión.

Se pueden destacar como ventajas que los procesos biológicos transforman los contaminantes en sustancias no peligrosas sin acumulación de subproductos o desechos de difícil manejo, tienen costos de operación bajos y poseen un balance energético adecuado (Revah y Noyola, 1996).

2.3.1. Procesos o tratamientos fisicoquímicos para la oxidación del H₂S

En la TABLA 2.1., se presentan las reacciones y los compuestos utilizados en algunos procesos fisicoquímicos importantes relacionados con el tratamiento de H₂S.

El proceso más utilizado para la oxidación del H₂S a S⁰ se llama Claus y se emplea predominantemente en refinerías de petróleo y en plantas de tratamiento de gas natural. Generalmente, como paso previo al proceso Claus se aplica un sistema de lavado del gas para la absorción-desorción del H₂S.

Por otro lado, se pueden encontrar procesos que oxidan el H₂S a S⁰ con la característica común que regeneran el catalizador de la reacción. Estos casos son representados por el proceso LO-CAT™ y por procesos que utilizan óxidos de hierro como oxidantes. Aunque estos procesos se comercializan básicamente para el tratamiento de una corriente gaseosa contaminada con H₂S y no tanto para la producción de S⁰, como es el caso del proceso Claus, llegan a representar una alternativa viable en este aspecto.

Por último, están los procesos que, con base en oxidantes fuertes, transforman el H₂S a S⁰ pero no regeneran el reactivo e incurrir en altos costos de operación y mantenimiento, aspectos que van en detrimento del uso de estos sistemas.

2.3.2. Procesos o tratamientos biológicos para la oxidación del H₂S

Se han desarrollado procesos biológicos para la transformación y tratamiento de H₂S como alternativa técnico-económica a los procesos fisicoquímicos y se han utilizado en mayor grado tres procesos de tratamiento: la biofiltración, los biolavadores y los biofiltros percoladores (Morgan-Sagastume *et al.*, 1999). Los más usados son los biofiltros percoladores, por la facilidad de controlar las variables fundamentales.

Los tres procesos antes mencionados se refieren a la forma en que el microorganismo es retenido en el medio, a su manutención a través del suministro de sustrato, nutrientes y O₂ y a la forma en que operan las principales variables de control del proceso (humedad para biofiltración, caída de presión, pH, temperatura, etcétera) y no a su microbiología.

La biofiltración, los biolavadores y los biofiltros percoladores son aplicables no sólo para la remoción de H₂S, sino también para mezclas de gases con compuestos inorgánicos y orgánicos volátiles. En este sentido, es claro que para este tipo de procesos es posible utilizar varios tipos de microorganismos a la vez; sin embargo, al ver en un alcance más amplio estos aspectos, los requerimientos de los microorganismos determinarán en definitiva el diseño y el tipo de procesos a utilizar y, en un número no despreciable de casos, los procesos antes mencionados no serán aplicables como en los reactores fotolitotróficos, por ejemplo.

En la TABLA 2.2., se resumen las características de los principales microorganismos utilizados para la oxidación del H₂S.

Dentro de los microorganismos capaces de oxidar el H₂S, el género *Thiobacillus* parece ser el más aceptado, debido a su alta eficacia, su requerimiento de nutrientes y su resistencia a sustancias tóxicas y a la viabilidad que tiene en un amplio intervalo de pH.

Los microorganismos más usados logran una oxidación directa del sulfuro a azufre y sulfatos mediante O₂ suministrado por el aire. En otros casos (*Thiobacillus denitrificans*) la reducción de nitrato a nitrógeno permite la oxidación del sulfuro a SO₄²⁻.

El *Thiobacillus ferrooxidans* en particular, plantea un proceso de tratamiento de H₂S muy simple y eficaz en el cual se regenera el oxidante a través de la intervención del microorganismo, lo que viene a disminuir costos y a incrementar su viabilidad.

TABLA 2.1. Algunas características de procesos importantes en la remoción y transformación del sulfuro de hidrógeno

Componente	Quema para la generación de calor	Operación de máquinas estacionarias a gas
Lavado de gas	<ul style="list-style-type: none"> • Monoetilaminas • Dietilenaminas • Diglicolamina • Metildietanolamina • Etanolamina • Diisopropanolamina con tetrahidrotiofeno "sulfinol" • N-metilpirolidina "purisol" Reacción: $R_2NH + H_2S \leftrightarrow R_2NH_2HS + \text{Calor}$	<p>Hay distintos tipos de absorbentes cuya característica es ser básicos y, dentro del proceso de lavado del gas, se regenera el absorbente.</p> <p>Como producto de lavado se descarga de nueva cuenta H₂S y CO₂. La energía de la reacción exotérmica en la absorción permite el precalentamiento del absorbente en la desorción. La torre de absorción trabaja en frío para que el equilibrio se desplace a la derecha mientras que la torre de desorción trabaja en caliente para que el equilibrio se desplace a la izquierda y se desorba el H₂S.</p>
Lavado cáustico	NaOH 50% en peso, pH > 12	<p>En la desulfuración con sosa cáustica, el biogás que será tratado es introducido a contraflujo en el interior de una columna de lavado, o 'scrubber', llena con medio soporte. La solución de lavado contiene sosa cáustica diluida (50%), que reacciona con el sulfuro de hidrógeno (H₂S) para formar sulfito o sulfato de sodio (Na₂SO₃ y Na₂SO₄, respectivamente). La sosa cáustica, además de eliminar el sulfuro de hidrógeno, elimina parcialmente el dióxido de carbono (CO₂) por medio de la formación de carbonatos y bicarbonatos. Ese proceso es utilizado cuando se tratan concentraciones elevadas de H₂S, ya que su eficacia ha sido comprobada ampliamente en la industria. La sosa cáustica es una sustancia corrosiva y, por lo tanto, deben cumplirse las normas relativas a la manipulación de productos peligrosos. El absorbente no se regenera, lo que implica un consumo alto de reactivo.</p> <p>Este es uno de los métodos fisicoquímicos más utilizados por su elevada eficiencia para la eliminación de H₂S del biogás.</p>
Precipitación química	FeCl ₂ Reacción: $Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS + 2H^+$	<p>La corriente gaseosa con H₂S se introduce a una torre absorbidora para disolver el H₂S y, ya en fase acuosa, se precipita como FeS al adicionar Fe²⁺. Esto supone un consumo importante de FeCl₂ el cual no se regenera en el proceso. Adición directa al biodigestor.</p> <p>La dosificación de los compuestos de hierro puede ser en la forma sólida o como sal en solución acuosa. Los compuestos comúnmente utilizados son cloruros de hierro (FeCl₂ o FeCl₃), sulfatos de hierro [FeSO₄ o Fe₂(SO₄)₃], o hidróxido de hierro [Fe(OH)₃]. Durante la reacción del hierro con el sulfuro de hidrógeno se forman sulfuros no solubles que son removidos del biodigestor junto con el lodo. La adición de compuestos de hierro se presta a la desulfuración primaria o gruesa, una práctica ampliamente diseminada y frecuentemente aplicada en los casos en que no puede haber entrada de aire en el biogás.</p>
Oxidación con cloro	$HS^- + OCl^- \rightarrow S^0 + OH^- + Cl^-$ a pH < 7.5 $HS^- + 4OCl^- \rightarrow SO_4^{2-} + H^+ + 4Cl^-$ a pH > 7.5	<p>La corriente gaseosa con H₂S se introduce a una torre absorbidora para disolver el H₂S y ya en fase acuosa se oxida con hipoclorito de sodio para producir azufre elemental o sulfato, según sea el pH de la disolución. Esto supone un consumo importante de OCl⁻, el cual no se regenera en el proceso. En la presencia de compuestos orgánicos la cloración no es atractiva debido a la formación de compuestos organoclorados indeseables.</p>



Oxidación con ozono	$\text{HS}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{S}^0 + \text{OH}^- + \text{O}_2$ $\text{HS}^- + 4\text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{O}_2 + \text{H}^+$	La corriente gaseosa con H ₂ S se introduce a una torre absorbidora para disolver el H ₂ S y, ya en fase acuosa, se oxida con ozono, que es un poderoso oxidante pero costoso. La oxidación del sulfuro es prácticamente instantánea y debido a la inestabilidad del ozono éste se debe generar in situ.
Oxidación con permanganato de potasio	$3\text{H}_2\text{S} + 2\text{KMnO}_4 \rightarrow 3\text{S}^0 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$ a pH < 7.5 $3\text{H}_2\text{S} + 8\text{KMnO}_4 \rightarrow 8\text{MnO}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH}$ a pH > 7.5	La corriente gaseosa con H ₂ S se introduce a una torre absorbidora para disolver el H ₂ S y, ya en fase acuosa, se oxida con permanganato de potasio. El uso de este oxidante resulta no ser atractivo debido a su alto costo y a la generación de óxido de manganeso que debe ser dispuesto. Además, las reacciones al depender del pH generan distintos compuestos con azufre.
Oxidación con Fe ³⁺ (LO-CAT™)	$\text{H}_2\text{S} + 2[\text{Fe}^{3+}] \rightarrow \text{S}^0 + 2[\text{Fe}^{2+}] + 2\text{H}^+$ $2[\text{Fe}^{2+}] + 0.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Fe}^{3+}] + 2\text{OH}^-$	Tanto el ion férrico como el ferroso se encuentran complejados con EDTA para evitar la precipitación como FeOH o FeS. Ello permite la regeneración del ion férrico a través de la inyección de aire (O ₂). Tanto la reacción de oxidación del H ₂ S como la regeneración del reactivo se llevan a cabo al mismo tiempo y en el mismo equipo (Thomson, 1980).
Oxidación con peróxido de hidrógeno	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$ a pH < 8.5 $2\text{H}_2\text{O}_2 + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ a pH > 8.5	La corriente gaseosa con H ₂ S se introduce a una torre absorbidora para disolver el H ₂ S y, ya en fase acuosa, se oxida con peróxido de hidrógeno. Generalmente, la reacción entre el H ₂ S y el H ₂ O ₂ sucede en un período de 10 a 15 minutos.
Oxidación con FeO	<p>Oxidación</p> $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ <p>Regeneración</p> $\text{FeO} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{S}^0$ $\text{FeS} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{S}^0$	<p>Este tratamiento se lleva a cabo mediante la interacción del gas contaminado con H₂S con un lecho sólido de óxido de Hierro. Como productos de la oxidación se forman sulfuros de Hierro. El óxido de Hierro se regenera a través de su oxidación con aire (O₂). El sulfuro de hidrógeno (H₂S) reacciona fácilmente con el óxido ferroso (FeO), el óxido férrico (Fe₂O₃) y el hidróxido de hierro (III) (Fe(OH)₃), formando sulfuro ferroso (FeS) y sulfuro férrico (Fe₂S₃), respectivamente.</p> <p>El óxido férrico también es capaz de reaccionar con mercaptanos según la reacción siguiente (Kohl and Nielsens, 1997).</p> $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{RSH} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{RS})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ <p>Esta necesidad de agua está asociada a una reacción exotérmica, como se observa en las siguientes reacciones:</p> $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{calor}$ $2\text{Fe}_2\text{S}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{S}^0 + \text{calor}$ <p>La tecnología de eliminación de óxido de hierro es simple y eficaz (hasta 99.98%). Las concentraciones de salida de H₂S < 1 ppmv (relacionadas con 1000 ppmv de H₂S en la corriente de gas crudo) son posibles. Sus inconvenientes generales son que el proceso es altamente químico intensivo, el costo de operación puede ser alto, y se acumula un flujo continuo de material de desecho. Además, es difícil automatizar la fase de regeneración y/o eliminación y esto puede ser problemático si el calor de la regeneración no se disipa adecuadamente.</p>
Claus	$\text{H}_2\text{S} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{calor}$ $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow 3\text{S}^0 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{calor}$	Un tercio del H ₂ S es quemado con aire para formar SO ₂ y éste último reacciona con el H ₂ S restante para oxidarlo a S ⁰ . La segunda reacción es un equilibrio y no es posible obtener un 100% de conversión de H ₂ S a S ⁰ , por lo que se requieren múltiples etapas de oxidación (generalmente de 3 a 4). El S ⁰ se obtiene como líquido. Este proceso es uno de los más utilizados para la producción de S ⁰ en el mundo (Bruce, 1992).

FUENTE: adaptado de Morgan-Sagastume *et al.* (2001).



TABLA 2.2. Algunos microorganismos importantes asociados con la oxidación del H₂S a S⁰

Nombre	Comentarios
<i>Chlorobium limicola thiosulfatophilum</i>	$2\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{S}^0 + (\text{CH}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O}$ <p>Microorganismo anaerobio autótrofo que utiliza como fuente de energía la luz lo que es una fuerte desventaja por los costos asociados con ello; sin embargo, llega a representar una alternativa interesante al proceso Claus. El sistema no depende del oxígeno, pues la oxidación del H₂S se lleva en un medio anaeróbico en presencia de CO₂. El sistema por si solo favorece únicamente el crecimiento del <i>Chlorobium</i> debido a las altas concentraciones de H₂S en el medio, el cual funciona como un bactericida inhibiendo el crecimiento de otras bacterias anaerobias que compitan con la <i>Chlorobium</i> tal como las metanogénicas. Se menciona que la mayor ventaja que puede tener este proceso es la obtención de azufre y material orgánico reusable a partir de H₂S y CO₂. (Cork y Ma, 1982).</p>
<i>Xanthomonas sp. Cadena DY44</i>	<p>Microorganismo aerobio quimioheterótrofo reportado por primera vez por Cho <i>et al.</i>, (1992). El producto de la oxidación del H₂S es identificado como un polisulfuro y se obtuvo una tasa máxima de remoción de H₂S de 3.92 mmol (H₂S)g⁻¹ (células secas) h⁻¹. El H₂S puede ser removido en presencia de otros contaminantes como metanotiol, sulfuro de dimetilo y disulfuro de dimetilo, aunque éstos dos últimos afectan significativamente la remoción de H₂S. Las principales ventajas del uso de este microorganismo estriban en que posee tasas de crecimiento elevadas, lo que facilita el arranque y control de la población en un reactor, no se produce SO₄²⁻, lo que evita la disminución del pH y la consecuente afectación microbiana, y puede tratar otro tipo de compuestos azufrados. Sin embargo, poseen tasas de oxidación más bajas que el <i>Thiobacillus</i> spp.</p>
<i>Thiobacillus denitrificans</i>	<p>Microorganismo facultativo quimioautótrofo. Su uso es ventajoso para la remoción de H₂S, debido a su simple requerimiento nutricional. Se muestra que este tipo de microorganismo puede crecer sin que las condiciones heterótrofas lo afecten. La utilización de estos microorganismos está asociada a dos desventajas: la tasa de crecimiento del microorganismo es lenta (comparada con los valores teóricos calculados debido a efectos limitantes ocasionados por la transferencia de masa de los nutrientes a las células bajo altas concentraciones de biomasa) y la producción de sulfatos al oxidar el H₂S, el cual se acumula en el medio, y a altas concentraciones, el sulfato inhibe al microorganismo debido a problemas de fuerza iónica. (Oncharit <i>et al.</i>, 1990).</p>
<i>Thiobacillus thioparus</i> <i>T. versutus</i> <i>T. neopolitanus</i> <i>T. thiooxidans</i>	<p>Estos microorganismos han sido utilizados en plantas piloto ofreciendo características similares en su comportamiento. No ofrecen una ventaja clara sobre la utilización del <i>Thiobacillus denitrificans</i>, por el contrario, ofrecen tasas de crecimiento menores y una baja utilización de amoníaco (Cadenhead y Sublette, 1990).</p>
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	<p>La oxidación del H₂S a S⁰ se lleva a cabo con sulfato férrico según la reacción (Satoh <i>et al.</i>, 1988):</p> $\text{H}_2\text{S} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{S}^0 + 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ <p>El sulfato férrico, puede ser regenerado a partir del sulfato ferroso usando <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> y como sigue:</p> $2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>El reactivo regenerado puede ser reutilizado para la oxidación del H₂S. La primera reacción es altamente cuantitativa evitando la descarga de gas con H₂S. Este proceso posee las siguientes ventajas: el azufre elemental formado puede ser recuperado fácilmente debido a sus buenas características hidrofóbicas, como subproducto de las reacciones solamente se forma agua y hay regeneración del reactivo sin subproductos (lo cual disminuye costos de inversión y operación). En general, se calcula que el costo de operación de este proceso llamado BIO-SR llega a una tercera parte de los costos de operación de procesos convencionales. El proceso BIO-SR evita los fuertes problemas asociados a otros procesos microbiológicos para la oxidación de H₂S, pues el H₂S no tiene efectos inhibitorios sobre el <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> y el SO₄²⁻ no se acumula en el medio.</p>
Mezcla de <i>Thiobacillus</i> y heterótrofos	<p>En el proceso BIOCYD (Torres <i>et al.</i>, 1993, Revah <i>et al.</i>, 1995) el aire contaminado pasa por un reactor biológico relleno de un empaque inerte en el cual se ha desarrollado una película mixta de bacterias sulfoxidantes y heterótrofas. Las reacciones son, en un inicio, una oxidación parcial del sulfuro al azufre:</p> $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>Si los niveles de oxígeno son altos y el azufre no es removido del reactor, se continua la reacción hasta sulfato:</p> $2\text{S}^0 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$ <p>Se han diseñado y construido sistemas para tratar hasta 750 m³/min. Se han desarrollado sistemas capaces de tratar bajas concentraciones, como las encontradas en olores de planta de tratamiento de agua, y otros para altas concentraciones en donde operan dos reactores consecutivos. Estos sistemas operan, además, para otros azufrados como el CS₂ y para compuestos orgánicos volátiles, incluyendo halogenados.</p>

FUENTE: adaptado de Morgan-Sagastume *et al.* (2001).



2.3.2.1. Desulfuración biológica por microaireación

La microaireación de biodigestores anaeróbicos se realiza por medio de inyección de aire en condiciones controladas. Se trata de un método barato y eficiente para reducir concentraciones de H_2S en el biogás, por lo que es muy popular en plantas agrícolas que lo usan como recurso energético. Esa técnica se basa en la oxidación biológica aerobia de H_2S a S^0 y SO_4^{2-} , en función de la temperatura y del pH.

La mayoría de los microorganismos que oxidan sulfuro usan el CO_2 para suplir sus necesidades de carbono. Tales microorganismos crecen en la superficie del lodo o en la estructura del biodigestor y no necesitan inoculación o adición de nutrientes, puesto que existen en cantidad suficiente con el O_2 necesario suministrado por la inyección de aire utilizando un ventilador o un pequeño compresor. El proceso exige la dosificación exacta de aire, a pesar de que el flujo de gas crudo sea variable. Por ello, la alimentación de aire en el sistema debe ser controlada automáticamente para que no se alcancen condiciones que ofrezcan riesgo de explosión ni concentraciones que comprometan posibles usos en función de la presencia de O_2 en el biogás.

En caso de que la desulfuración se realice en la parte superior del biodigestor de lodo, hay que cuidar que las condiciones anaeróbicas se mantengan para evitar la inhibición del proceso de digestión. Como variable de control de esa alimentación de aire puede utilizarse la medición del contenido de H_2S . Debido a que los ácidos generados en el proceso pueden causar corrosión en el gasómetro, se exige el empleo de materiales adecuados.

En general, las condiciones básicas de esa técnica son:

- Oxígeno (por inyección de aire).
- Superficie de fijación para las bacterias.
- Tiempo de retención y turbulencia suficientes en la zona de desulfuración.
- Disponibilidad de nutrientes (en la superficie de contacto con el sustrato).

Casi siempre la calidad del biogás obtenida por este tratamiento es adecuada para su uso en motores estacionarios de gas, siempre que no haya grandes oscilaciones en las concentraciones de H_2S .

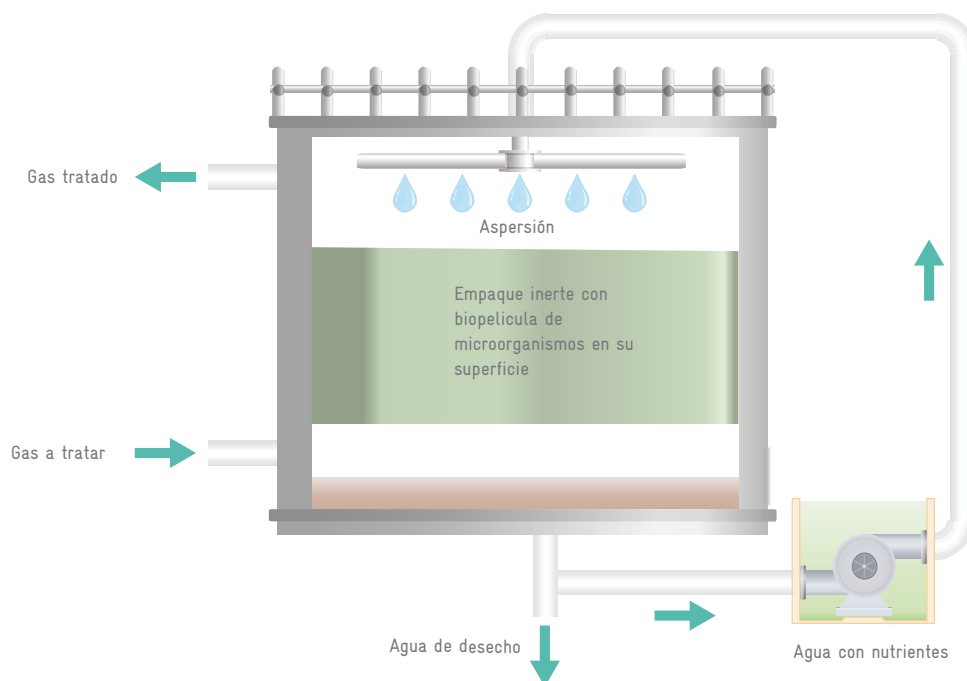
2.3.2.2. Desulfuración biológica en biofiltro percolador

En general, los biofiltros se utilizan para sistemas de control de malos olores, en los que se usa composta como medio de eliminación del H_2S y cuando su concentración es baja (menor a 200 ppmv).

En cambio, los biofiltros percoladores son unos de los equipos más usados para eliminar H_2S del biogás, por la facilidad de controlar las variables fundamentales. También son aplicables para mezclas de gases con compuestos inorgánicos y orgánicos volátiles y pueden ser considerados como intermediarios entre los biofiltros y los biolavadores.

En los biofiltros percoladores, el gas es puesto en contacto con material inerte en cuya superficie se ha desarrollado una biopelícula. El agua escurre continuamente a través del empaque (por ello, también se les nombra biofiltros de lecho escurrido), lo que facilita el control del proceso; sin embargo, en contraste con los biolavadores, el proceso de absorción de los gases y su degradación sucede en un mismo equipo. Algunos factores que afectan la remoción de contaminantes del gas son el tipo de contaminante, el material y la configuración del empaque, patrones de flujo del líquido y del gas, el tiempo de retención del gas, la tasa de recirculación del líquido, la adición de nutrientes y el pH. En el **GRÁFICO 2.4.**, se muestra un esquema de este proceso.

GRÁFICO 2.4. Esquema de un biofiltro percolador



FUENTE: IBTech®.

Por lo general, el área específica del empaque (área de contacto por unidad de volumen de columna) es relativamente baja (100 a $300 \text{ m}^2/\text{m}^3$) y se prefieren volúmenes vacíos altos (90 a 95%) para minimizar la caída de presión en la columna y el riesgo de que el espacio vacío sea obstruido por el crecimiento microbiano. Los empaques son generalmente plásticos estructurados o aleatorios. En los filtros se alcanzan valores de densidad de microorganismos de hasta $60 \text{ kg SST}/\text{m}^3$ (sólidos suspendidos totales) lo que incrementa sensiblemente la eficiencia de remoción volumétrica. Estos equipos son muy recomendados cuando los compuestos resultantes de la oxidación no son volátiles y se acumulan en la fase líquida. Este es el caso de los sulfatos, nitratos y cloruros (generados, entre otros, por la oxidación de sulfuros, amoníaco y organoclorados) que, además de disminuir el pH durante la degradación, son inhibitorios para los microorganismos en concentraciones elevadas.

Según sea el caso, la inoculación de este tipo de sistemas es posible mediante el enriquecimiento de lodo diluido o filtrado, o lodo estabilizado anaeróbicamente, obtenido de un biodigestor de lodo. Se utilizan microorganismos del género *Thiobacillus* (*Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans*), bacterias que utilizan el CO_2 como fuente de carbono y, en la presencia de O_2 , son capaces de oxidar el H_2S en SO_4^{2-} y otros compuestos de azufre. La demanda de O_2 es suplida por el aire ambiental, el cual puede ser inyectado por un soplador de velocidad controlada. En el GRÁFICO 2.5., se muestra una imagen típica de un sistema de este tipo.

2.3.3. Tratamientos con proceso combinado fisicoquímico-biológico

Se han desarrollado tecnologías biológicas interesantes, cuyo fin es lograr un proceso que permita eliminar el H_2S en forma de S^0 (la opción más sostenible desde el punto de vista ecológico) y utilizando la vía fisicoquímica para la captura del H_2S , esencialmente mediante una torre de absorción que utiliza un reactivo químico alcalino como la sosa cáustica.

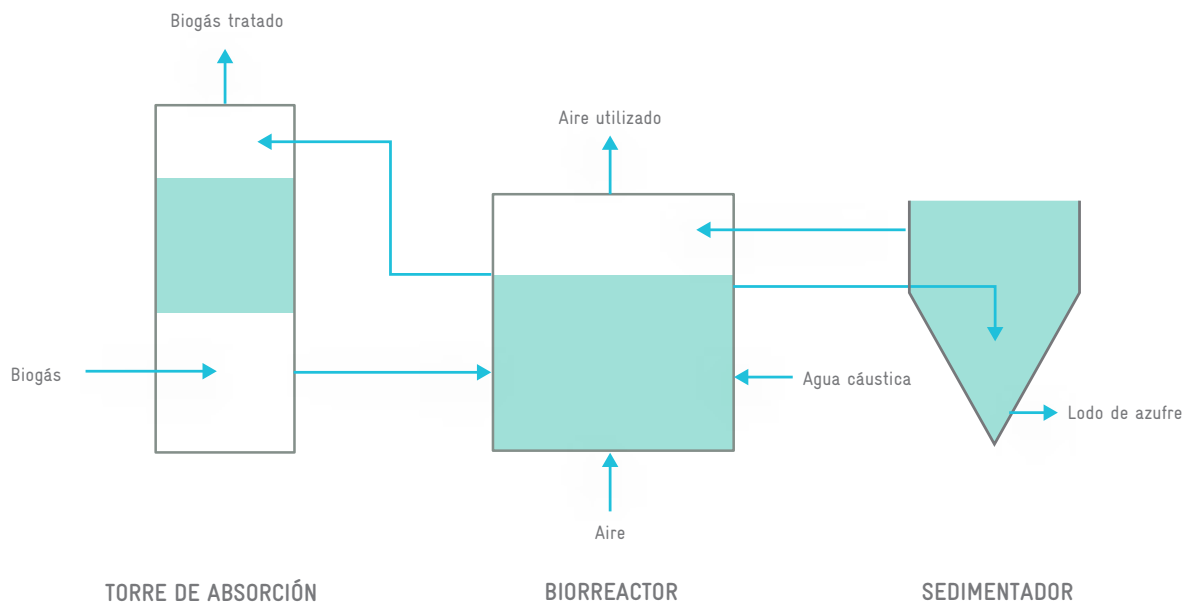
La empresa holandesa Paques Bv ha patentado un proceso fisicoquímico-biológico, con alrededor de 100 sistemas instalados con éxito (Van Zessen, 2010), en el que la masa de H_2S que ha de eliminarse no es tan elevada como para requerir procesos totalmente fisicoquímicos, como la absorción con aminas. Este proceso se denomina comercialmente Thiopaq™ y el GRÁFICO 2.6., muestra su proceso: el biogás es capturado en una torre de absorción utilizando un agente alcalino y el líquido rico en sulfuros pasa a un bioreactor, donde los sulfuros son oxidados a azufre elemental, el cual se recupera después por decantación.

GRÁFICO 2.5. Biofiltro percolador de una PTAR en Augsburg, Alemania



FUENTE: Rotária do Brasil.

GRÁFICO 2.6. Proceso Thiopaq™



FUENTE: Van Zessen (2010).

La diferencia principal es que en el proceso biológico los sulfuros capturados usualmente con sosa cáustica diluida se oxidan de forma parcial, mientras que en el biofiltro percolador la oxidación de los sulfuros se lleva normalmente hasta sulfatos que se descargan del biofiltro en una corriente líquida.

Según Van Zessen, el proceso se lleva a cabo utilizando mayormente bacterias del género *Hallothiobacillus*, por lo que el sistema puede operar con alta salinidad para incorporar el ion sodio al utilizar sosa cáustica en la solución secuestrante del H_2S (Van Zessen, 2010).

El éxito del proceso se basa en una disminución de costos, ya que en el reactor biológico el ion OH^- se recupera, por lo que el consumo de sosa cáustica es limitado (unos 3 kg de $NaOH/kgS$ eliminado), lo cual lo hace hasta cinco veces más económico en la operación que la simple absorción alcalina.

Por otro lado, en México, la empresa de ingeniería y consultoría IBTech®, junto con investigadores de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) han desarrollado un proceso similar de bajo costo que ya se ha aplicado con éxito en escala real utilizando bacterias incoloras del azufre del género *Thiobacillus* a un pH y salinidad algo menores a las que opera el proceso Thiopaq™. La experiencia de arranque de este proceso acoplado fisicoquímico-biológico se detalla por González Sánchez y colaboradores (González Sánchez *et al.*, 2013). Esencialmente, se lleva a cabo en una torre de absorción con sosa cáustica seguida de un filtro sumergido aireado, donde mediante oxidación biológica en un medio autótrofo los sulfuros se llevan a S^0 y a sulfatos.

La forma de recirculación de los iones OH^- recuperados hacia la torre de absorción se realiza con el sobrenadante de un clarificador y no desde el reactor biológico, como se hace en el proceso Thiopaq™. El proceso es controlado por respirometría y para su arranque se usa tiosulfato de sodio y bicarbonato de sodio para la propagación de las bacterias sulfoxidantes, obtenidas casi siempre de los lodos aerobios generados en un reactor de lodos activados.

Las reacciones en la torre de absorción son las siguientes:

Absorción de H_2S	$H_2S + OH^- \rightarrow HS^- + H_2O$	Consumo de OH^-
Absorción de H_2S	$H_2S + CO_3^{2-} \rightarrow HS^- + HCO_3^-$	
Absorción de CO_2	$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$	Consumo de OH^-
Formación de carbonato	$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$	Consumo de OH^-

Las reacciones en el filtro aeróbico sumergido son las siguientes:

Producción de azufre	$HS^- + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow \frac{1}{8} S_8 + OH^-$	Producción de OH^-
Producción de sulfato	$HS^- + 2O_2 + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$	
Descomposición de carbonato	$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^-$	Producción de OH^-
Descomposición de bicarbonato	$HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^-$	Producción de OH^-

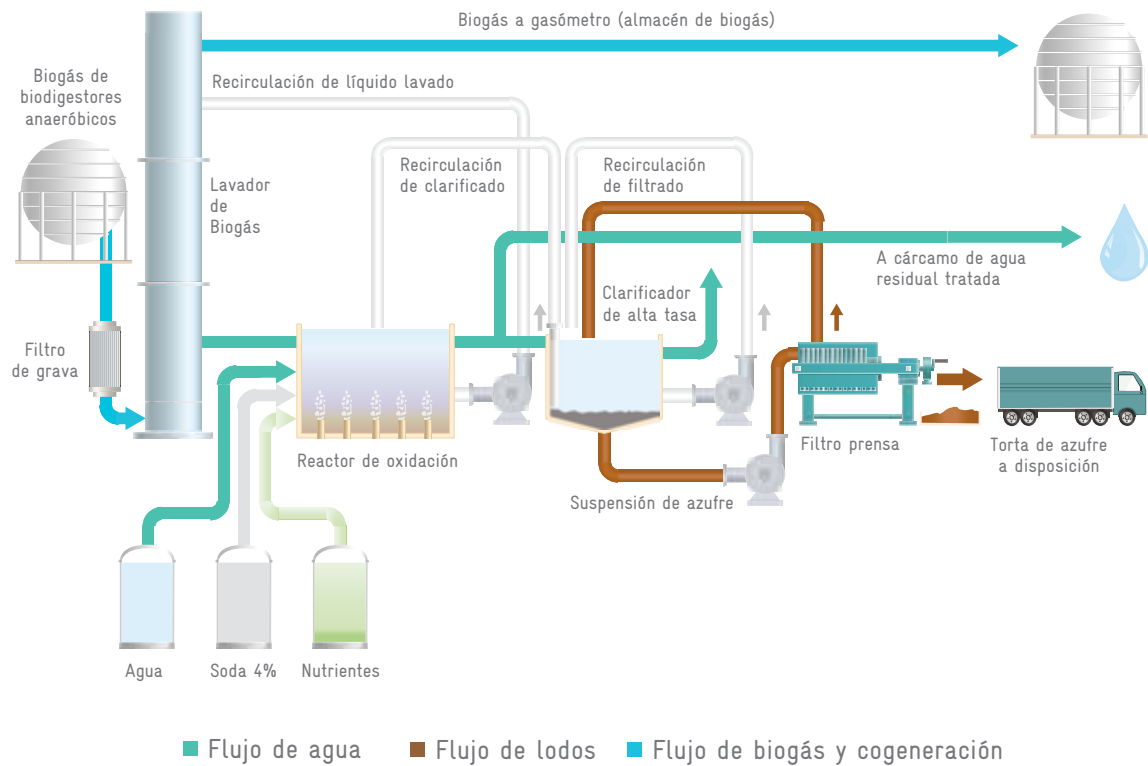
En el GRÁFICO 2.7., se muestran la vista y el diagrama del proceso fisicoquímico-biológico para la eliminación de H_2S en el biogás recientemente descrito y empleado en la planta de la Compañía Cervecerías Unidas, S.A. (CCU) en Santiago de Chile, Chile.

GRÁFICO 2.7. Proceso mexicano para desulfuración de biogás de la planta CCU, en Santiago de Chile

a) Vista de la instalación.



b) Diagrama del proceso.



FUENTE: IBTech®.

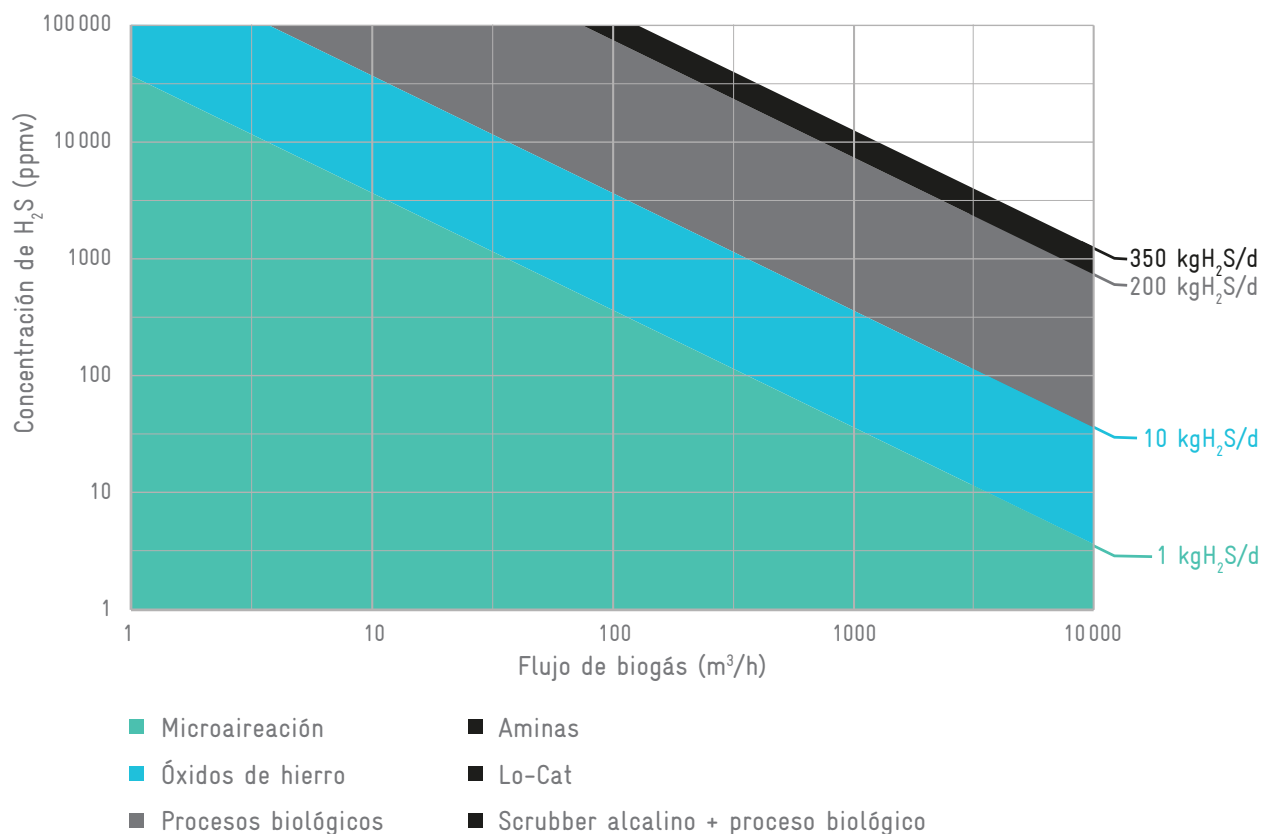
2.4. Selección del proceso de desulfuración más conveniente

En la experiencia de los autores de esta publicación, para países en América Latina la selección de los procesos más convenientes deberá realizarse en función de la masa total de H_2S que hay que eliminar del biogás.

La masa total de biogás por supuesto depende del flujo volumétrico y de la concentración de este componente. Para casos prácticos, es conveniente estimar la masa de H_2S promedio con base en un historial de mediciones lo más amplio posible en el sitio de generación de biogás.

A modo de referencia, se puede utilizar el **GRÁFICO 2.8.**, para optar por un proceso en particular, el cual refleja las condiciones económicas de países de América Latina en cuanto al costo de inversión y operación de los distintos procesos usualmente utilizados en la región. Cada línea de dicho gráfico representa la frontera recomendada entre una tecnología y otra.

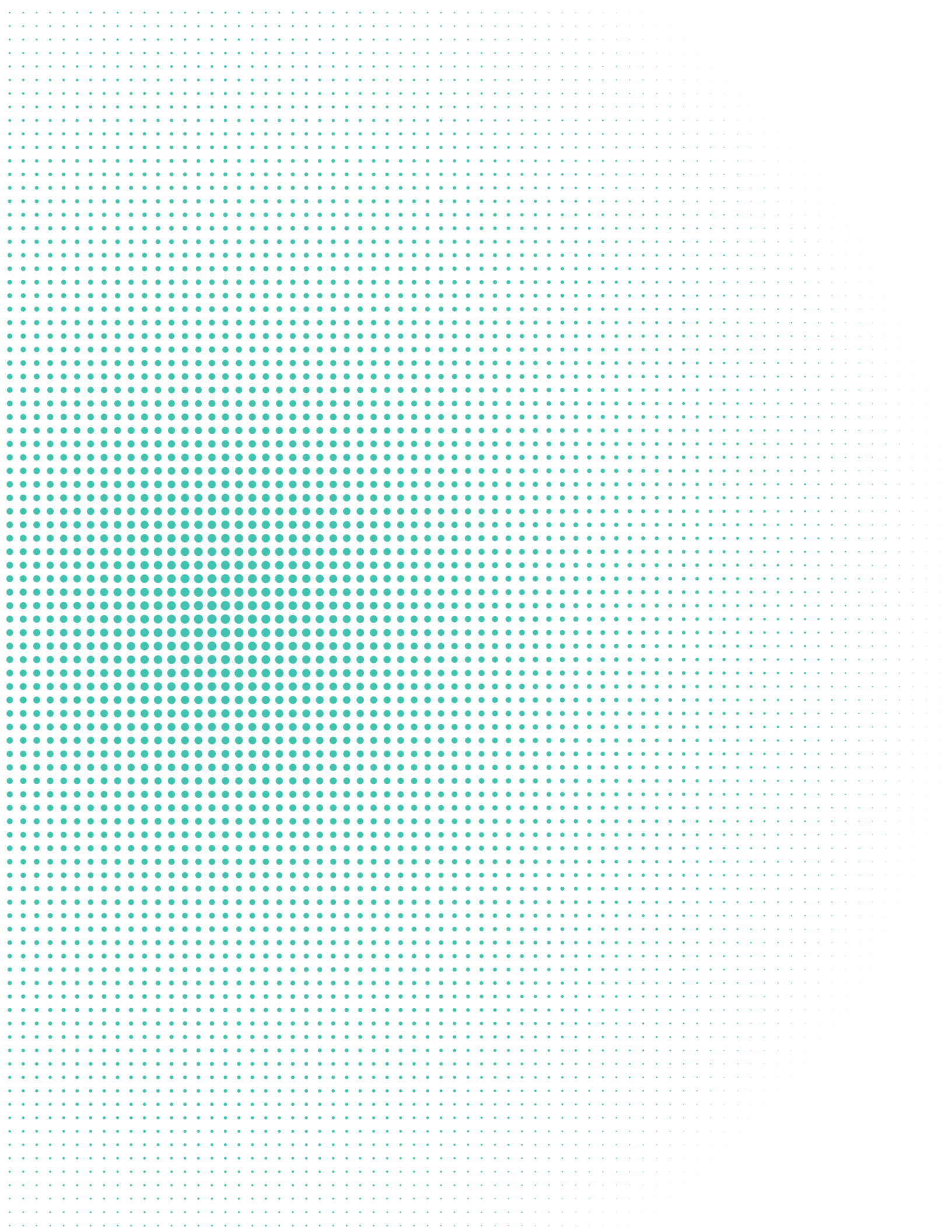
GRÁFICO 2.8. Referencia para selección de tecnologías de desulfuración.



Nota: 1% de H_2S equivale a 10 000 ppmv y ello es aproximadamente $15\,300\,mg/m^3$.

FUENTE: IBTech®.

Se señala que la gráfica recién presentada sólo es una guía práctica y que la frontera entre una tecnología y otra no es absoluta. Cada caso deberá evaluarse a detalle para la decisión final, con base en las características intrínsecas del proyecto en cuestión, tanto en términos técnicos como económicos.



Los procesos de desulfuración biológica presentan varias ventajas en comparación con los procesos fisicoquímicos (Appels *et al.*, 2008; Syed *et al.*, 2006; Xiao *et al.*, 2017; Mollekopf, N., Polster, A., Brummack, 2006).

Entre dichas ventajas destacan las siguientes:

- Baja inversión.
- Implicación de bajo costo operacional.
- Altas tasas de remoción.
- No exigencia de uso de catalizadores químicos de manera obligatoria.
- Bajo consumo de energía.
- Posibilidad de recuperación de subproductos.

Del conjunto de metodologías basadas en procesos biológicos destaca la desulfuración interna mediante microaireación. Esta tecnología involucra un proceso eficiente de oxidación del H_2S por microorganismos sulfoxidantes con el objetivo de generar azufre elemental.

3.1. Descripción del proceso de microaireación, ventajas y desventajas

La técnica de la microaireación consiste en la inyección de aire por medio de un compresor y puede ser aplicada en biodigestores anaeróbicos de forma general —incluyendo los de lodo— (ver ejemplo en **GRÁFICO 3.1.**) o en gasómetros construidos de forma externa al biodigestor principal (ver ejemplo en **GRÁFICO 3.2.**) (Jenicek *et al.*, 2008, Silveira *et al.*, 2015). La inyección de aire se realiza en la zona líquida (en el lodo o en el mismo alcantarillado) o en la zona gaseosa, que es el espacio vacío que existe entre la techumbre del biodigestor y el espejo del líquido, denominada “espacio de cabeza” o mejor conocido por su nombre en inglés: *headspace*, que es como lo denominaremos en esta publicación.

GRÁFICO 3.1. Biodigestor con desulfuración interna por microaireación



FUENTE: Patterson *et al.* (2009).

GRÁFICO 3.2. Gasómetro con desulfuración interna por microaireación



FUENTE: Rotária do Brasil.

A primera vista, se puede pensar que una tecnología basada en la aireación perjudica la degradación anaeróbica y, consecuentemente, la generación de CH_4 ; sin embargo, los estudios han demostrado que las condiciones de O_2 limitante no causan grandes impactos en el rendimiento de la digestión (Fdz Polanco *et al.*, 2009, Botheju, Bakke, 2011, Kato *et al.*, 1994, Durán *et al.*, 2008, Krayzelova *et al.*, 2015, Estrada Vázquez *et al.*, 2003), porque los grupos microbianos poseen cualidades metabólicas capaces de tolerar condiciones de microaerobiosis (Castaño, 2014).

A pesar de que la aireación no perjudica la degradación anaeróbica, en el resultado de su aplicación se pueden observar pequeños efectos sobre la composición del biogás, por ejemplo, una pequeña reducción en el porcentaje de CH_4 . Estos efectos son un aspecto que debe controlarse con mucho cuidado y, como consecuencia de esta incertidumbre, la aireación se suele acompañar de algún postratamiento simple, además de que el biogás resultante no suele ser utilizado para aplicaciones que requieran gran exigencia en su calidad.

Para casos de mayores requerimientos de calidad, por ejemplo, en los que el biogás es inyectado en la red de gas natural, se debe tener en cuenta que la inyección de aire también causa un incremento de la proporción de N_2 y, por lo tanto, reduce el poder calorífico del gas (Hoffman *et al.*, 2005). Dado lo anterior, no se recomienda que se utilice la aireación para estos casos, ya que la mayoría de las tecnologías de postratamiento no son capaces de remover N_2 y O_2 en exceso del biogás después del proceso de digestión (GIZ, 2013). En este caso, la única forma posible sería aplicar el gas tratado en redes de baja calidad calorífica, para lo que se recomienda la inyección de O_2 puro, con el fin de minimizar la dilución provocada por el N_2 presente en el aire inyectado.

La desulfuración interna por microaireación se diferencia de los demás métodos de tratamiento biológico por los tipos de microorganismos cuyo crecimiento se ve favorecido. Por lo tanto, las reacciones que llevan a cabo estos microorganismos también pueden ser ligeramente diferentes.

Son muchas las posibles reacciones bioquímicas de oxidación de los compuestos sulfurosos, por ejemplo, en condiciones de microaireación en un espacio cerrado (sin la presencia de luz), ocurren en gran parte por organismos quimiolitotróficos obligatorios o facultativos: aquellos que obtienen energía a través de la oxidación exclusiva de compuestos inorgánicos (Larkin, Strohl, 1983). Las principales reacciones de estas condiciones se describen en: ECUACIÓN 3.1., ECUACIÓN 3.2. y ECUACIÓN 3.3.



$$\Delta G^0 = -169.35 \text{ KJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G^0 = -732.58 \text{ KJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G^0 = -387.35 \text{ KJ mol}^{-1}$$

Donde ΔG^0 es la energía libre de Gibbs, que indica la viabilidad termodinámica de la reacción. Las reacciones proceden espontáneamente si su valor es negativo y mientras más negativo es, la reacción procede más fácilmente.

Cuando se cumplen todos los requisitos referentes a la calidad del proceso, la mayor parte del producto final se expresa como S^0 , **ECUACIÓN 3.1.** La formación de este producto es deseada por presentarse en estado sólido e insoluble; de esta forma, puede ser confinado y removido fácilmente, ya sea para ser utilizado como materia prima para procesos de biolixiviación en minas, para ser transformado en fertilizante para agricultura o para ser reaprovechado en la producción de ácido sulfúrico (Kleinjan *et al.*, 2005, González Sánchez, Revah, 2006). Estos requisitos se vinculan directamente a las condiciones de operación que se abordarán en esta guía; sin embargo, también parte de los compuestos sufre oxidación química, generando sulfatos y tiosulfatos ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) (Van Der Zee *et al.*, 2007, Lohwacharin; Annachhatre, 2010).

En reactores con concentraciones muy elevadas de H_2S e inyección inadecuada de aire, la actividad biológica de los microorganismos puede verse comprometida. En este caso, el O_2 no se consumirá lo suficientemente rápido por vía biológica y los sulfuros se oxidarán químicamente en mayor cantidad. Este proceso aumentará el consumo de energía, pues la formación de estos dos compuestos (**ECUACIÓN 3.2.** y **ECUACIÓN 3.3.**) demanda mucha más energía que el S^0 (Jansen *et al.*, 1995), además de que su remoción es difícil y no se posibilita su reaprovechamiento.

En general, los productos y subproductos de las reacciones mencionadas anteriormente son de difícil control, ya que dependen al mismo tiempo de la variación de H_2S afluente y de la cantidad de O_2 agregada. La falta de exactitud de este proceso, que es su mayor desventaja, resulta en concentraciones del sulfuro que pueden variar de 50 a 2000 ppmv (FNR, 2012).

Por todo lo anterior, es necesario considerar la aplicación específica que tendrá el biogás, y tener en cuenta todas las ventajas y desventajas de los factores, mismos que se resumen en la **TABLA 3.1.**

TABLA 3.1. Valores característicos y parámetros del proceso para la desulfuración biológica en el biodigestor

Valores característicos	Suministro de aire 3 - 6 vol. % del volumen de biogás liberado
Aplicabilidad	<ul style="list-style-type: none"> • Todos los biodigestores poseen suficiente espacio de gas por encima del digestor. • No tiene sentido en la alimentación posterior a la red de gas natural.
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> • Es muy económico. • No se requiere uso de productos químicos. • El costo de mantenimiento es bajo y la tecnología, confiable. • El azufre vuelve a caer al digestato y se puede, por tanto, aplicar al campo como fertilizante.
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> • No hay relación con la cantidad de sulfuro de hidrógeno que se libera en realidad. • Es imposible la optimización selectiva de la remoción del sulfuro de hidrógeno. • Es posible la interferencia y oxidación del CH₄ por introducción del oxígeno. • Las variaciones en el día, la noche y estacionales en la temperatura del espacio puede tener un efecto adverso en el desempeño de la desulfuración. • No es posible responder a fluctuaciones en la cantidad de gas liberado. • Corrosión en el biodigestor y riesgo de formación de mezclas de gas explosivas. • No es conveniente para mejorar la calidad del gas natural. • Reducción del valor calorífico / valor de calefacción.
Características especiales	<ul style="list-style-type: none"> • Se deberían disponer o crear adicionalmente superficies de crecimiento para las bacterias de azufre porque el área de la superficie existente usualmente no basta para la desulfuración. • Se puede optimizar controlando la entrada de oxígeno al reactor y mediante medición continua del sulfuro de hidrógeno.
Diseños	<ul style="list-style-type: none"> • Mini compresor o bomba de acuario con válvula de control corriente abajo e indicador de flujo para el control manual del flujo de gas.
Mantenimiento	<ul style="list-style-type: none"> • Casi no es necesario.

Fuente: GIZ (2013).

3.2. Requisitos mínimos de diseño para los sistemas *in situ* de desulfuración interna por microaireación

Aunque la microaireación es un proceso simple, las dificultades descritas anteriormente la hacen un proceso bastante dependiente de un buen proyecto de ingeniería; por lo tanto, es necesario atender todas las condiciones favorables para los microorganismos involucrados y garantizar que el aporte de O₂ sea adecuado para evitar la formación de compuestos indeseables. En parte, estas condiciones se atienden a través de unas especificaciones apropiadas de diseño.

Para fines didácticos, las definiciones se deben abordar de acuerdo con estos puntos clave del proyecto, considerados relevantes para el proceso (Polster, Brummack, 2006; Khoshnevisan *et al.*, 2017, Ramos, Peña, Fdz Polanco, 2014):

- Configuración del sistema de aireación.
- Suministro de O₂.
- Área para la fijación de los microorganismos.
- Suministro de nutrientes para el proceso de desulfuración por parte de los microorganismos.
- Tiempo de residencia del biogás.



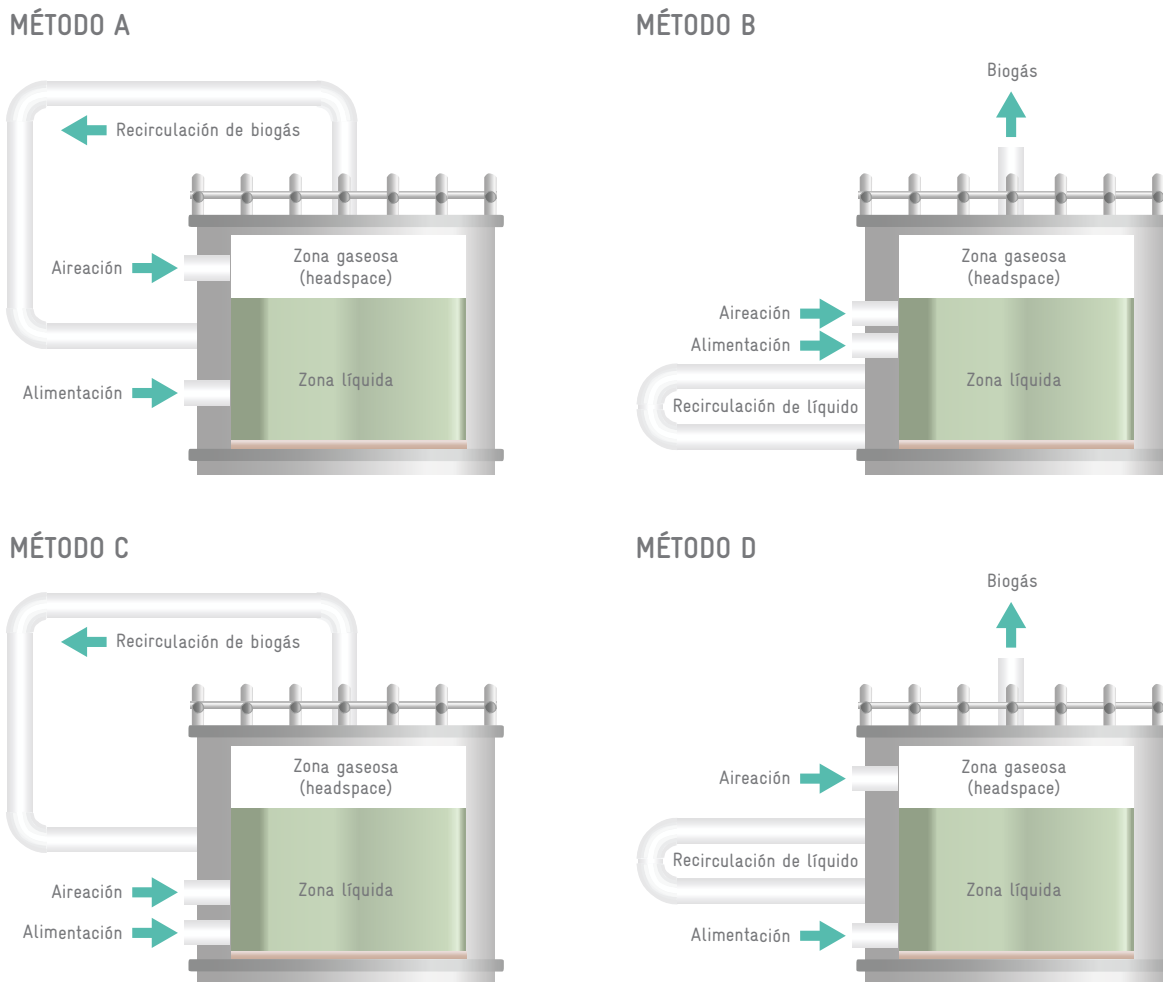
3.2.1. Sistema de aireación

Hay cuatro posibles métodos de inyección de aire para la microaireación que surgen de las combinaciones de la recirculación del líquido (efluente/lodo) o de la del biogás en conjunto con la decisión de si el aire será inyectado en la zona líquida o en el *headspace* del biodigestor. En el caso de gasómetros sólo es válida la opción de inyectar el aire en el *headspace*.

El resultado de las combinaciones antes citadas da los cuatro métodos que se aprecian en el **GRÁFICO 3.3**.

Se ha observado que el método A, con la inyección de aire en el *headspace* con recirculación de biogás es el más utilizado (Muñoz *et al*, 2015) y estudios han demostrado que el método D, con la inyección de aire en el *headspace* con recirculación de líquido es la configuración con más ventajas en términos económicos (Ramos, Peña, Fdz. Polanco, 2014). Es posible también inyectar el aire en la línea de recirculación de biogás, si éste es un procedimiento facilitador de proyecto.

GRÁFICO 3.3. Métodos posibles de inyección para la microaireación en un biodigestor



FUENTE: Adaptado de Khoshnevisan *et al.* (2017).

Se ha observado que la cantidad de O_2 requerida para la microaireación en la zona líquida es significativamente mayor que cuando se inyecta en el *headspace* (Díaz *et al.*, 2011; Ramos, Díaz, Fdz Polanco, 2012), pues parte de ese O_2 se utilizará para oxidar compuestos orgánicos degradables. En consecuencia, también habrá mayor contaminación del biogás por N_2 .

También es necesario considerar que, de acuerdo con una serie de autores, los microorganismos sulfoxidantes están en su mayoría adheridos en las paredes del biodigestor en la zona del *headspace* (Díaz *et al.*, 2011, Kobayashi *et al.*; 2012, Ramos, Fdz Polanco, 2014, Rodríguez *et al.*, 2012) y, por lo tanto, el proceso puede ser facilitado en esa región.

Por los motivos recién expuestos, entre las configuraciones posibles, las más indicadas han sido las de inyección de aire en el *headspace* (Schneider *et al.*, 2012). Por lo tanto, esta guía se enfocará esencialmente en ellas.

Para garantizar un suministro óptimo de aire se debe observar otro aspecto importante de la configuración del sistema de aireación: el alcance del O_2 hasta los lugares donde la biodesulfuración se llevará a cabo, en particular, en la interfase entre la zona gaseosa y la líquida (cuando se inyecta directamente en los biodigestores) o en las superficies diseñadas específicamente para la fijación de microorganismos (en gasómetros). Si el aire se suministra en un lugar desfavorable, es posible que sólo una parte del O_2 necesario llegue hasta esos lugares.

Para asegurar una buena distribución del aire en los sitios más apropiados del biodigestor, se sugiere que su ingreso sea lo más cercano a los sitios de alta actividad microbiana (preferentemente un poco más arriba, en el *headspace*) y con el mayor número posible de puntos de inyección. Las experiencias prácticas han demostrado que inyectar el aire en tres puntos distintos es suficiente para la mayoría de los biodigestores.

3.2.2. Suministro de O_2

Una vez definida la configuración para la inyección de aire, se debe calcular el flujo de O_2 necesario para garantizar que el proceso ocurra adecuadamente. El suministro adecuado es otro de los requisitos previos más importantes en el proceso de biodesulfuración: debe estar presente en la dosificación correcta y en todas las áreas en que la desulfuración puede proceder por vía bioquímica.

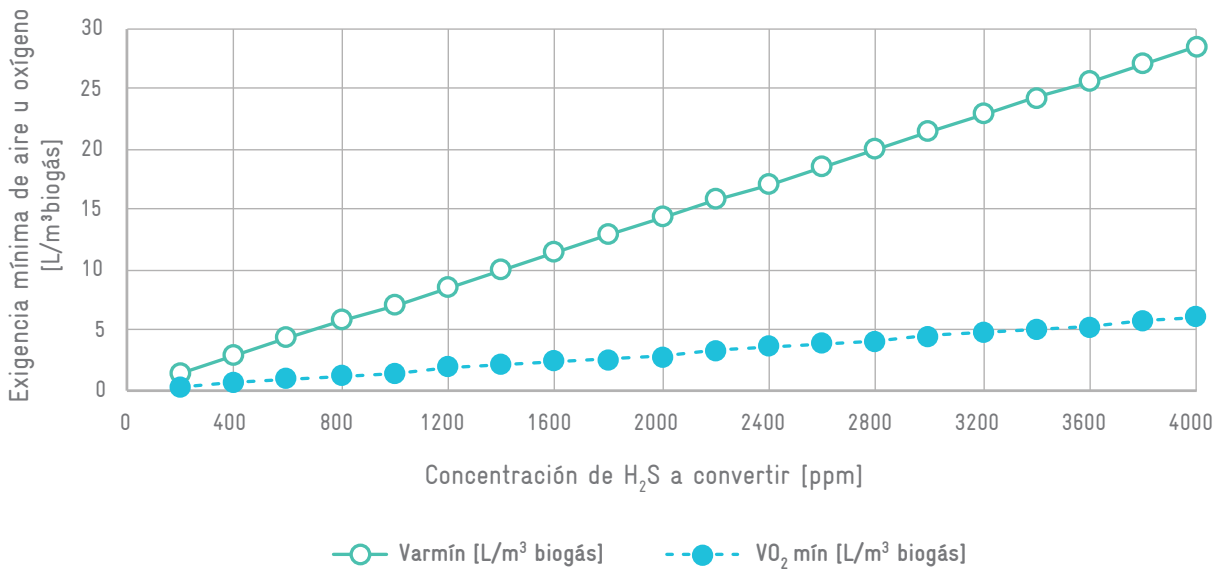
La adición de O_2 se puede realizar a través de la inyección de este gas puro o de aire. El aire es más utilizado por cuestiones puramente económicas, pero existe la posibilidad de generar O_2 directamente en la planta, por ejemplo, a través de la adsorción por oscilación de presión, también conocida como PSA por sus siglas en inglés (*Pressure Swing Absorption*) (Beil, Hoffsted, 2010). En el caso de utilizar aire, se debe considerar el hecho de que contiene N_2 en su composición, lo que aumenta la dilución del biogás.

El primer paso para estimar la mejor dosificación es por medio de la relación de conversión entre O_2 y H_2S (O_2 [ppmv]/ H_2S [ppmv]). Los valores adoptados para esta relación varían mucho en algunos casos reportados, de 0.9 hasta 560 ppmv O_2 /ppmv H_2S (Krayzelova *et al.* 2015).

Se ha propuesto que se utilice como relación de conversión la razón máxima de requisito bioquímico: 1.5 partes de O_2 para cada parte de H_2S que deberá ser convertida (Mollekopf, Polster y Brummack. 2006). Este valor parece ser bastante satisfactorio, ya que los casos que utilizaron valores cercanos a éste (Krayzelova *et al.* (2015) presentaron eficiencia de eliminación del H_2S gaseoso por encima del 90 % y, a diferencia de los casos con alta dosificación de O_2 o aire, mantuvieron niveles bajos de O_2 en el biogás, evitando un descenso de su calidad. Por lo tanto, a partir de la mayor demanda (1.5), la razón máxima de requisito bioquímico citada equivale a un valor correspondiente de 0.0015 L de O_2 por m^3 de biogás, por cada ppmv de H_2S que necesita ser oxidado, como se visualiza en el **GRÁFICO 3.4.** y en el **GRÁFICO 3.5.**, el primero en concentración por m^3 de biogás y el segundo en términos de porcentaje respecto al volumen de biogás.

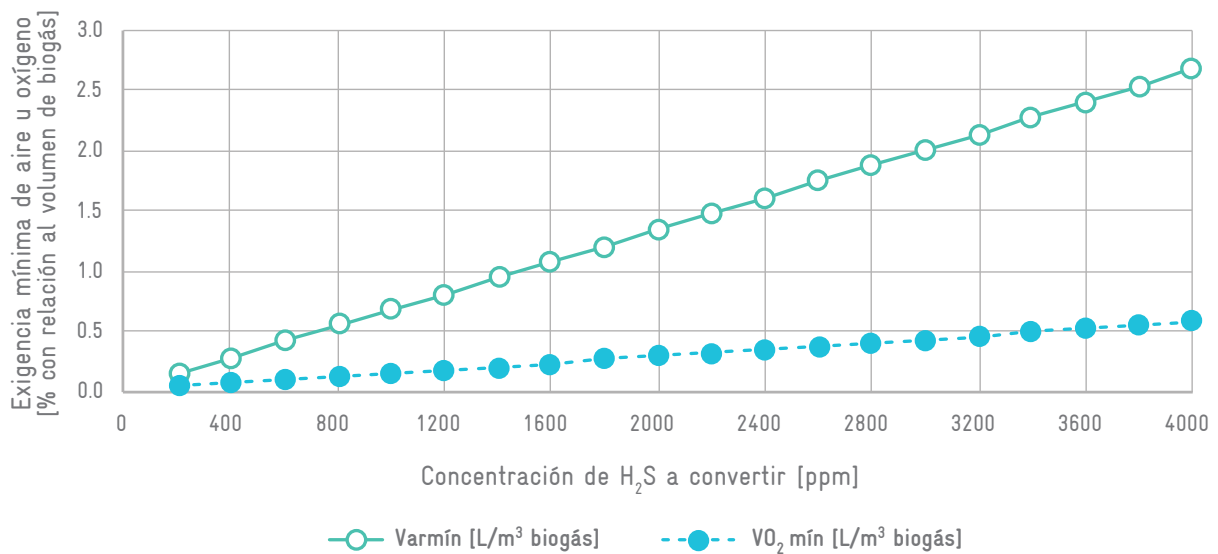


GRÁFICO 3.4. Flujo mínimo exigido de O₂ o aire, de acuerdo con la concentración de H₂S, por m³ de biogás



FUENTE: Rotária do Brasil.

GRÁFICO 3.5. Flujo mínimo exigido de O₂ o aire, de acuerdo con la concentración de H₂S, por porcentaje de volumen de biogás



FUENTE: Rotária do Brasil.

Como el flujo mínimo requerido varía, no sólo con la concentración de H₂S sino también con el flujo de biogás, esta relación puede ser representada por la siguiente **ECUACIÓN**:

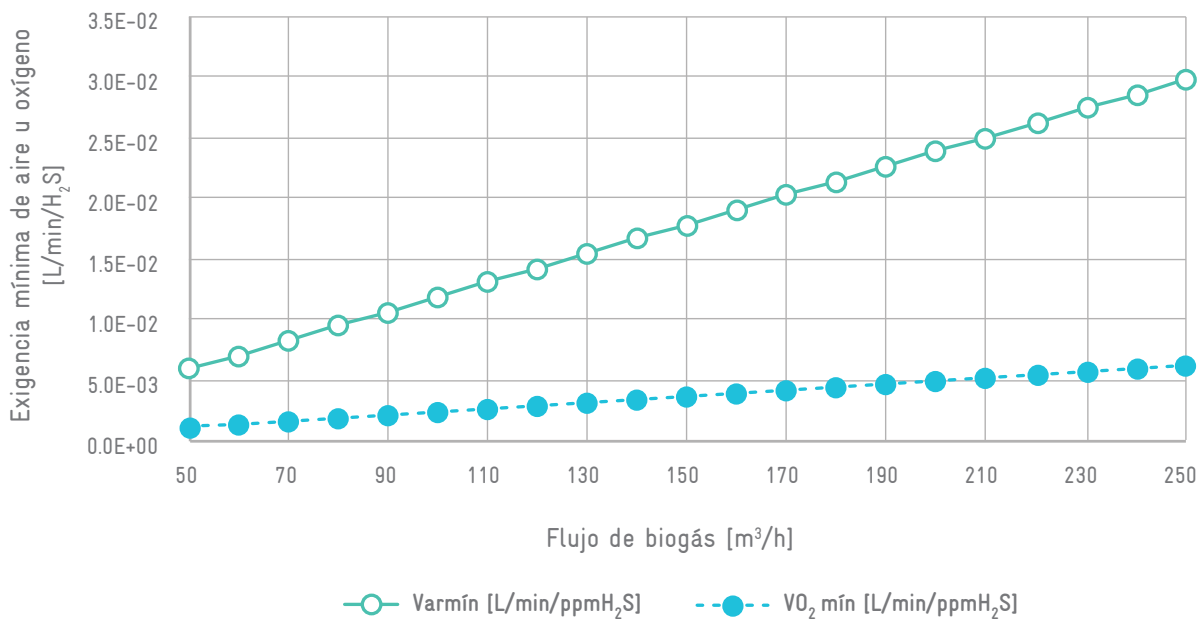
$$\text{Flujo}_{\text{O}_2, \text{mín}} \left[\frac{\text{L}_{\text{O}_2}}{\text{minuto}} \right] = 0,0015 * \Delta H_2S_{\text{gaseoso}} [\text{ppm}] * V_{\text{biogás}} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{hora}} \right] * 0,0167 \quad \text{ECUACIÓN 3.4.}$$

Considerando que el aire contiene 21% de O₂, podemos incluir esta consideración por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Flujo}_{\text{aire, mín}} \left[\frac{\text{L}_{\text{aire}}}{\text{minuto}} \right] = \frac{0,0015}{0,21} * \Delta H_2S_{\text{gaseoso}} [\text{ppm}] * V_{\text{biogás}} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{hora}} \right] * 0,0167 \quad \text{ECUACIÓN 3.5.}$$

Por lo tanto, estas ecuaciones pueden ser representadas por el **GRÁFICO 3.6.**

GRÁFICO 3.6. Flujo mínimo exigido (aire u O₂), de acuerdo con el flujo de biogás, según su concentración de H₂S

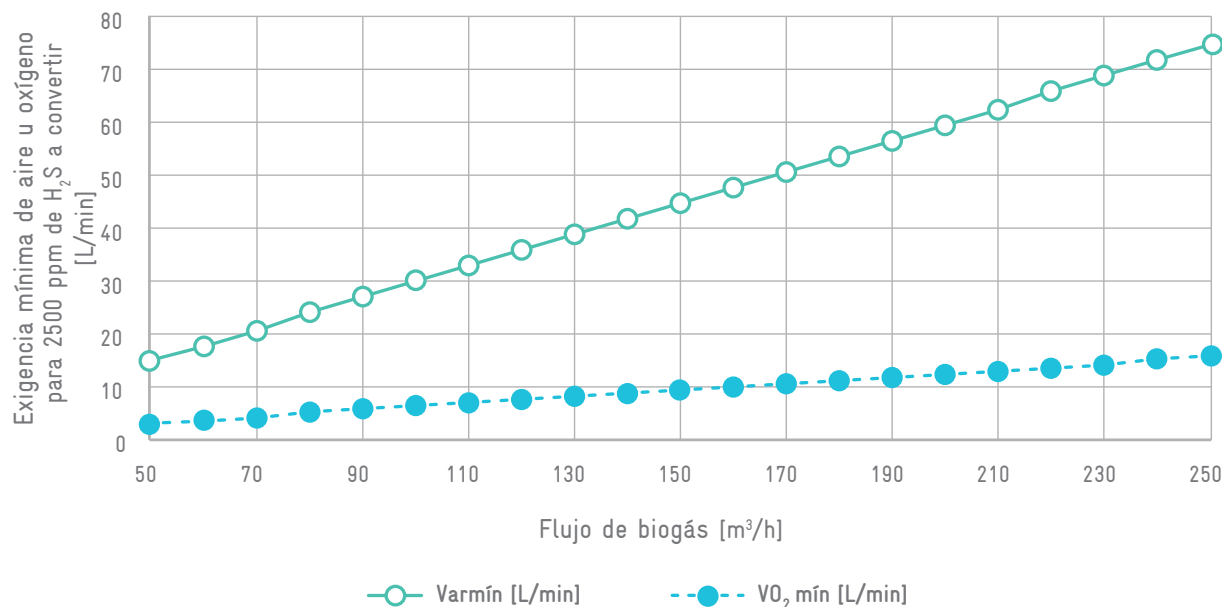


FUENTE: Rotária do Brasil.

En la práctica, la mejor táctica para dosificar el O₂ o el aire es variar el flujo de inyección de acuerdo con ambas variables de influencia: el flujo de biogás y la concentración de H₂S. En algunos casos, cuando no es posible verificar la concentración de H₂S, se define un valor fijo y la inyección se realiza sólo en función del flujo de biogás.

Realizando un ejemplo de cálculo teórico para desulfurar un biogás con concentración promedio de H₂S de 2500 ppmv, tendremos un flujo de O₂ o aire mínimo exigido representado por el **GRÁFICO 3.7.** El control puede realizarse de manera manual o, idealmente, por un sistema automatizado.

GRÁFICO 3.7. Flujo mínimo exigido de O₂ o aire, de acuerdo con el flujo de biogás, para una concentración media de H₂S de 2500 ppmv



FUENTE: Rotária do Brasil.

Algunos autores resaltan que otros factores también pueden influir en la conversión de H₂S por el O₂ suministrado y que se enfrentarán algunos retos importantes, como la interacción adecuada de los microorganismos con el O₂, H₂S y nutrientes; y la garantía de que el O₂ no será consumido de otra forma (no exclusivamente por procesos de biodesulfuración) (Mollekopf, Polster y Brummack, 2006).

3.2.3. Área para la fijación de los microorganismos

Otro aspecto que debe considerarse durante la fase de diseño del sistema para la desulfuración por microaireación es el área requerida para fijación de los microorganismos. Un error en este punto puede influir en la falta de crecimiento de los organismos sulfoxidantes y, por consiguiente, facilitar la posibilidad de tener O₂ en exceso en el biogás. Por regla general, los microorganismos responsables de la biodesulfuración necesitan un lugar adecuado para crecer, en el que sea posible encontrar nutrientes, O₂ y H₂S al mismo tiempo.

Teniendo en cuenta la aplicación del proceso en digestores, el área que mejor cumple con los requisitos de crecimiento de los microorganismos es la zona de interfaz líquido-gas. Eventualmente, los organismos también se desarrollan en las paredes del digestor, tomando como su propio soporte el S⁰ generado. Por lo tanto, hay un aumento en el área superficial específica, lo que facilita el crecimiento microbiano y también la transferencia de O₂. (Kobayashi *et al.*, 2012; Rodriguez *et al.*, 2012). Con el tiempo, la acumulación de azufre puede comprometer el proceso, aspecto que se analiza más adelante en esta Guía.

Si la desulfuración se realiza en un gasómetro separado del biodigestor, la ausencia de una zona de contacto líquido-gas reducirá el crecimiento microbiano, y por lo tanto serán necesarias algunas modificaciones estructurales. Así, una sugerencia comúnmente adoptada es la creación de superficies internas que garanticen un lugar adecuado para que los microorganismos se desarrollen, como redes asentadas, como la que se ve en el GRÁFICO 3.8., con fluidos capaces de suministrar los nutrientes iniciales (por ejemplo, aguas residuales). Estas redes también se pueden utilizar en el *headspace* de los biodigestores si es necesario aumentar la superficie disponible.

GRÁFICO 3.8. Red de nylon utilizada como área adicional de fijación para microorganismos en un gasómetro externo al biodigestor



FUENTE: Rotária do Brasil.

Gran parte de los fabricantes utilizan una relación de 1 m² de área de fijación por cada 20 m³ de biogás al día (Köberle, 1999). Sin embargo, esta relación no tiene en cuenta la concentración de H₂S sometida a la conversión. Por este motivo, se presentan a continuación cálculos que consideran todo el proceso de desulfuración.

Para definir el área necesaria para el crecimiento microbiano ideal se realizan algunos cálculos estimativos; el primero se basa en las transferencias de O₂ durante las fases líquida y gaseosa (Mollekopf, Polster, Brummack, 2006). Aunque el aire se inyecta en el *headspace* la oxidación ocurre en contacto con la humedad del aire, por lo tanto, existe una cantidad de O₂ que deberá estar disponible en fase líquida. Así, por la ley de Henry tenemos la siguiente ecuación:

$$O_{2,acuoso} \left[\frac{L_{O_2}}{m^3_{liquido}} \right] = O_{2,gaseoso} \left[\frac{L_{O_2}}{m^3_{gaseoso}} \right] * K_{H-O_2} \quad \text{ECUACIÓN 3.6.}$$

Donde K es la constante de transferencia, que deberá calcularse a partir de la siguiente ecuación:

$$K_{H-O_2} = \frac{(p_o + p_u)[Pa] * M_{O_2}}{8.3145 * T [K]} * \frac{1}{e^{\left(\frac{144.4080745}{T[K]} - \frac{7775.06}{T[K]} - 18.3974 * \ln(T[K]) - 9.44354 * 10^{-3} * T [K] \right)}} \quad \text{ECUACIÓN 3.7.}$$

Donde p_o es la presión atmosférica (101 325 Pa); p_u es la sobrepresión en el biodigestor (Pa); M_{O_2} es la masa molar de O₂ (31.99 g/mol); y T es la temperatura (K). Finalmente, 8.3145 es la constante universal de los gases ideales, en J.K⁻¹.mol⁻¹.

Asumiendo un caso típico, en rango mesofílico de temperatura = 35 °C y sobrepresión en el biodigestor de 20 mbar, tendremos la siguiente ecuación:

ECUACIÓN 3.8.

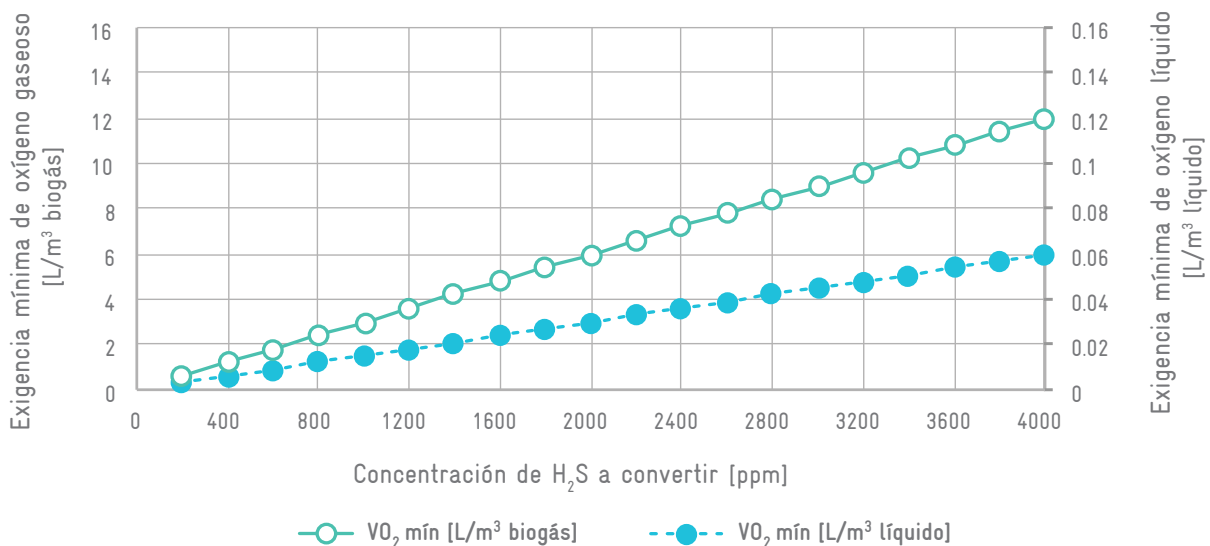
$$K_{H-O_2} =$$

$$= \frac{(101\,325 + 2000)[Pa] * 31.998\,8}{8.314\,5 * 308.15 [K]} * \frac{1}{e^{(144.408\,074\,5 - \frac{7775.06}{308.15[K]} - 18.397\,4 * \ln(308.15[K]) - 9.443\,54 * 10^{-3} * 308.15 [K])}}$$

$$K_{H-O_2} = 0.02$$

Y, por lo tanto, a partir de la ECUACIÓN 3.6., sabremos la distribución en fases del O₂ que se aprecia en el GRÁFICO 3.9.

GRÁFICO 3.9. Distribución de la exigencia mínima de inyección de O₂, en medio líquido y gaseoso



FUENTE: Rotária do Brasil.

De la misma forma que la cantidad de O₂ requerida para el líquido es proporcional a la forma gaseosa, el volumen de líquido necesario para fijación también será proporcional al volumen de biogás. La siguiente ecuación es un reajuste de la ECUACIÓN 3.4. y de la ECUACIÓN 3.6.:

$$V_{líquido} \left[\frac{m^3}{h} \right] = \frac{1}{K_{H-O_2}} * V_{biogás} \left[\frac{m^3}{h} \right]$$

ECUACIÓN 3.9.

En este sentido, es posible transformar el volumen de líquido requerido en un área de colonización microbiana ($A_{fijación}$) como se ve en la siguiente ecuación:

$$A_{fijación} [m^2/ppmH_2S] = \frac{V_{líquido} \left[\frac{m^3}{h} \right]}{x_{O_2}[m] * \eta_{H_2S} \left[\frac{ppm}{h} \right]}$$

ECUACIÓN 3.10.

$$A_{fijación} [m^2/ppmH_2S] = \frac{V_{líquido} \left[\frac{m^3}{h} \right]}{0.3 * 300ppm/h}$$

Donde X_{O_2} representa la profundidad que el O_2 logra penetrar en un volumen de líquido y η_{H_2S} es la tasa de descomposición del H_2S . Basándose en experiencias prácticas, se puede asumir que estos valores son los incluidos en la ECUACIÓN 3.10., es decir, 0.3 metros y 300ppmv/h.

Sin embargo, el área de fijación calculada no representa la realidad, pues las superficies de fijación no son planas. De esta forma, es necesario adecuar esta área al formato del medio de fijación (sea redes de fijación o la zona de contacto gas-líquido de un biodigestor). Tomando como ejemplo una zona de contacto con razón de área superficial específica S de $100m^2/m^2$, el fenómeno es el representado por la siguiente ecuación:

$$A_o \left[\frac{m^2}{ppmH_2S} \right] = \frac{A_{fijación}}{S}$$

ECUACIÓN 3.11.

$$A_o \left[\frac{m^2}{ppmH_2S} \right] = \frac{A_{fijación}}{100}$$

El resultado de estos cálculos se expresa en el área superficial necesaria para fijar microorganismos suficientes para convertir 1 ppmv de H_2S que se ve en el GRÁFICO 3.10., siendo necesario definir un valor máximo de H_2S para convertir y definir el área de acuerdo con el intervalo de flujo de biogás en el biodigestor.

Una vez definida el área de fijación de microorganismos, con base en la transferencia de O_2 , algunos puntos de relevancia deben ser discutidos con relación a la disponibilidad de nutrientes para el crecimiento microbiano.

3.2.4. Suministro de nutrientes para los microorganismos

Además del acceso al O_2 y al H_2S , el comienzo del crecimiento microbiano también tiene requerimientos nutricionales que variarán según las características de la comunidad microbiana.

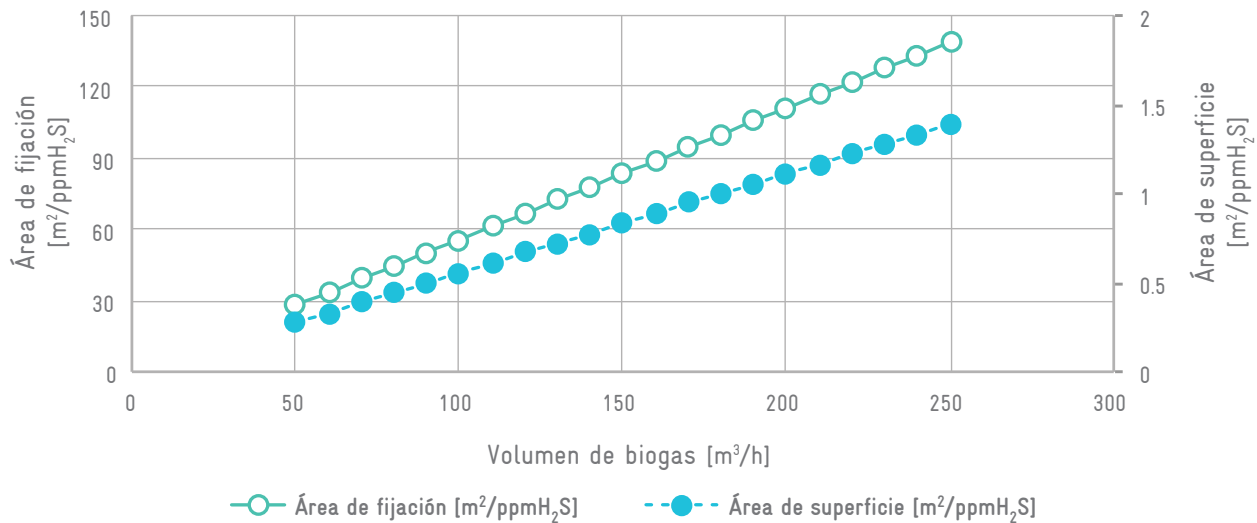
En los biodigestores, cuando la inyección de aire se realiza directamente en el líquido, la disponibilidad de nutrientes no es un problema. Por otro lado, se usa una cantidad considerable de O_2 para degradar los compuestos orgánicos y, por lo tanto, se debe aumentar la dosis de aire, lo cual puede conducir a una mayor contaminación del biogás, como ya se discutió.

Cuando la inyección de aire se realiza en el *headspace*, los desafíos son mayores porque es un ambiente más inhóspito que la zona líquida, debido a la disponibilidad limitada de nutrientes y sustratos orgánicos. Por este motivo, como ya se ha señalado, para garantizar que el O_2 entre en contacto con los nutrientes, comúnmente es inyectado en el *headspace* en tres puntos que se sitúan justo encima de la zona de contacto entre líquido y gas. En términos de crecimiento microbiano, inyectar el aire en menos de tres sitios distintos será suficiente sólo para biodigestores con diámetro inferior a 10 m (Mollekopf, Polster y Brummack, 2006). Otras comunidades con menos requerimientos nutricionales se desarrollarán en las paredes y la parte superior del *headspace* (Díaz, Fdz

Polanco, 2012; Kobayashi *et al.*, 2012; Krayzelova *et al.*, 2015). Hay quienes señalan que, para sistemas con varios biodigestores, es posible inyectar el O₂ o aire en la línea de recirculación de biogás (Mollekopf, Polster y Brummack, 2006).

En los casos en que se utilizan estructuras adicionales para la fijación de microorganismos (como los gasómetros), se requieren procedimientos de arranque, que se analizan más adelante en esta guía.

GRÁFICO 3.10. Área de superficie necesaria para convertir 1 ppmv de H₂S



FUENTE: Rotária do Brasil.

3.2.5. Tiempo de residencia del biogás

El tiempo de desulfuración es igual al tiempo de residencia del biogás en el *headspace* del biodigestor o en el gasómetro. De esta manera, garantizados todos los requisitos de suministro de O₂ y nutrientes, sitios de dosificación ideal y un área de fijación suficiente, es necesario que haya un tiempo de residencia adecuado para la conversión del H₂S.

El tiempo de residencia se calcula sobre las bases del volumen y del consumo de gas. En este caso, la relación entre la concentración de H₂S y el tiempo de residencia debe ser calculada y conocida. Si un descenso en el tiempo de residencia aumenta la concentración de H₂S a la salida, el proceso debe ajustarse.

Si hay una concentración constante de H₂S con menores tiempos de residencia, entonces el tiempo de residencia está en un intervalo adecuado y es posible probar la disminución del suministro de aire. Incluso, si al aumentar el tiempo de residencia no hay disminución en la concentración de sulfuro significa que el suministro de O₂ es inadecuado. Este es un parámetro que debe ajustarse para cada proyecto en particular, pero se observa que las mejores eficiencias se encuentran para tiempos de residencia superiores a cinco horas (Krayzelova *et al.*, 2015).

3.3. Aspectos, condiciones y procedimientos de operación de los sistemas de desulfuración por microaireación

Observar las condiciones de oxigenación y crecimiento microbiano es de extrema importancia en la etapa de diseño del proyecto de desulfuración; sin embargo, el garantizar que se mantengan los factores que influyen positivamente en el proceso debe lograrse regularmente con una operación adecuada.

3.3.1. Automatización y control de la microaireación

El proceso de oxidación del sulfuro en biodigestores anaeróbicos, a partir de la introducción de O_2 o aire, debe controlarse adecuadamente para evitar un eventual efecto tóxico en la actividad de los microorganismos anaerobios, la oxidación parcial de los sustratos y la reducción en la tasa de producción del CH_4 .

Las concentraciones de H_2S pueden variar a lo largo del tiempo, de acuerdo con el tipo de sustrato en el afluente, y lo mismo ocurre con el flujo de biogás. Por estos factores, la inyección de aire debe controlarse frecuentemente y ajustarse según sea necesario. Para ello, se recomienda instalar los siguientes equipos:

- Analizador de gases para control de la concentración de H_2S .
- Medidor de flujo de gases para el monitoreo del flujo de biogás que se está procesando.
- Sistema automático con un controlador proporcional integral derivativo (PID), con ajuste automático del flujo de aire inyectado para mantener la efectividad de la desulfuración.

3.3.2. Influencia y mantenimiento de la temperatura

La temperatura es uno de los factores que pueden afectar de diversas formas el proceso de desulfuración. Generalmente, una mayor eficiencia de conversión se asocia a mayores temperaturas. En la práctica, hay muchas variables implicadas, por eso es difícil relacionar estos parámetros y sólo se intenta mantener la temperatura en un valor lo más constante posible, generalmente en $35^\circ C$.

3.3.3. Operación y control de procesos de mezcla del biodigestor para optimizar el crecimiento de microorganismos

En biodigestores sin el uso de redes para la fijación de microorganismos el área de contacto entre el *headspace* y la superficie líquida es el lugar más favorable para el crecimiento y la actividad de microorganismos. En este sentido, se debe tener cuidado con respecto a los procesos de mezcla que ocurren en este punto.

Es conocido que el proceso bioquímico en un biodigestor puede requerir de una mezcla con diferentes intensidades de agitación y, en algunos casos, esta agitación puede impedir que se forme la biopelícula de microorganismos, impidiendo el crecimiento adecuado. En este sentido, la experiencia y habilidad de los operadores de la planta marcarán la diferencia.

En cuanto a la operación, es necesario controlar que la biopelícula superficial no se haga muy gruesa y también hay que evitar que una agitación demasiado intensa impida la adherencia microbiana.

Por lo anterior, es de extrema importancia que se identifiquen la altura de fijación y los tiempos de operación de los mezcladores.



3.3.4. Análisis de parámetros para la verificación del proceso de oxidación y concentraciones residuales

El sitio de medición de gases en el biodigestor no debe tener fugas para evitar resultados erróneos que lleven a una inyección inadecuada de aire, por ello es indispensable que todos los accesorios y conexiones de la línea de muestreo se revisen regularmente. La entrega de una cantidad ideal de O_2 en el lugar adecuado para la actividad microbiana deseada sólo podrá garantizarse si los análisis de gases son correctos.

Se recomienda realizar un análisis de gases automatizado, ya que también es de gran importancia en el control de los parámetros que condicionan la desulfuración interna. Incluso, este análisis puede ser utilizado para verificar si el O_2 está llegando al lugar adecuado.

La concentración de O_2 es una variable clave en la determinación del producto final de la reacción de oxidación del sulfuro. Algunos resultados prueban que las concentraciones de oxígeno disuelto (OD) no son buenas como parámetros para controlar el proceso de microaireación en la oxidación del sulfuro a azufre elemental, ya que las concentraciones de OD son inferiores o próximas a 0.1 mg/L (Khanal y Huang, 2003). Normalmente, este valor es menor que el límite de detección de los electrodos convencionales de OD.

Entonces, el sistema microaireado puede ser definido como aquel en el que el consumo de O_2 provoca un aumento limitado del potencial de oxidación-reducción, llamado potencial *redox* y mejor conocido como ORP por sus siglas en inglés (*Oxidation-Reduction Potential*) (Jenicek *et al.*, 2010; Lima, 2015). De esta forma, una alternativa puede ser utilizar un sensor de ORP como medida de control para regular la dosificación de O_2 en biodigestores anaeróbicos, ya que el ORP puede variar linealmente con el logaritmo de la concentración de O_2 . De esta forma, la introducción de O_2 , incluso en concentraciones limitadas, puede ser fácilmente detectada y controlada por la medición del ORP.

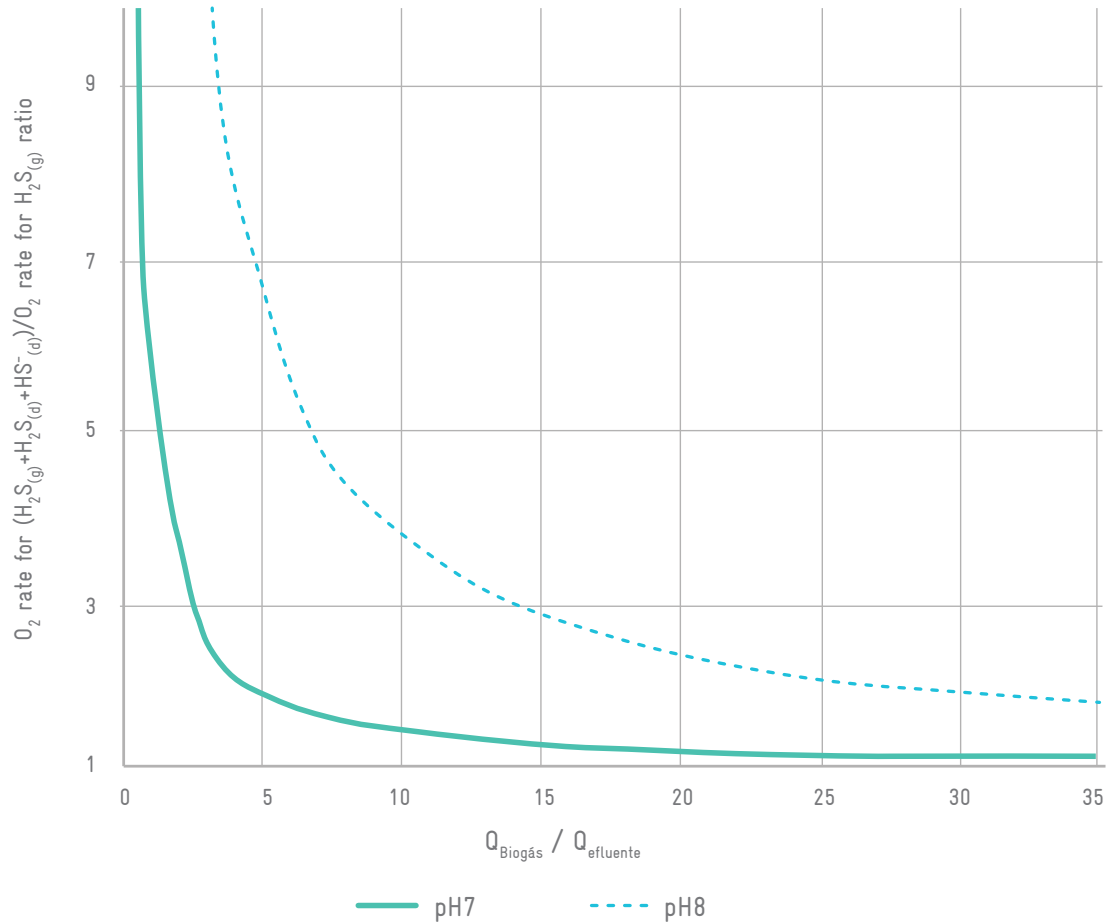
3.3.5. Relación H_2S gaseoso y disuelto e influencia del pH

A un valor de pH 7, donde la digestión anaeróbica ocurre normalmente, el H_2S está predominante en la forma disociada. Cuando este pH decrece, su concentración aumenta y se distribuye en sulfuro disponible en forma de gas y líquido. Por lo tanto, el pH rige la distribución de H_2S en sus dos formas.

Para la microaireación, el pH es también de gran importancia. Si se asume una cantidad constante de azufre que se reduce por sulfidogénesis, un descenso del pH significa una mayor cantidad de H_2S disuelto y, por lo tanto, una mayor cantidad distribuida en su forma gaseosa. En este caso, es necesaria una mayor tasa de O_2 o aire para mantener la eficiencia en el proceso de desulfuración.

Es muy importante mencionar que existe una relación entre el pH y la razón del flujo de biogás afluente y el líquido efluente ($Q_{\text{biogás}}/Q_{\text{efluente}}$) (m^3 de biogás por m^3 de efluente líquido). El aumento del pH combinado con una razón $Q_{\text{biogás}}/Q_{\text{efluente}}$ baja puede ocasionar un gran aumento en el consumo de O_2 para las reacciones, lo podemos ver en el **GRÁFICO 3.11**.

GRÁFICO 3.11. Requerimiento teórico de O₂ para microaireación



FUENTE: Krayzelova *et al.* (2015).

3.3.6. Limpieza de paredes y tuberías

La deposición de azufre en las paredes y tuberías del biodigestor, como se aprecia en el GRÁFICO 3.12. y en el GRÁFICO 3.14., puede causar severos problemas en el sistema, resultando en sobrepresión y en fuga de biogás.

El azufre se deposita con una capa amarillenta en el *headspace* del biodigestor o en las redes que constituyen el medio de soporte. Si se agrega aire en exceso se puede formar ácido sulfúrico y también se observarán problemas de corrosión. Es importante recalcar que debe evitarse el exceso de aire para que las estructuras de acero y de concreto no sufran daños por corrosión.

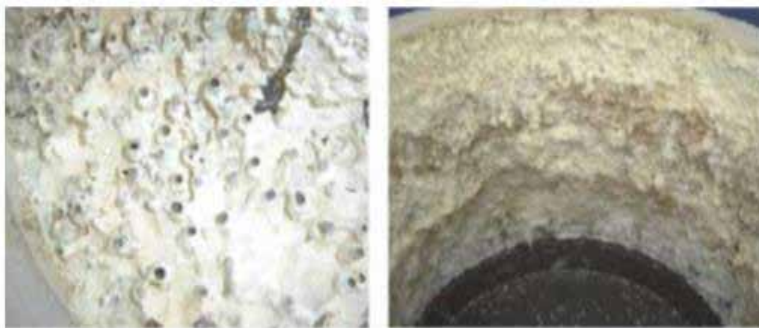
Es necesaria una limpieza por lo menos cada 14 meses, incluso para minimizar los costos relativos a la aireación y los problemas mencionados (Ramos, Díaz, Fdz Polanco, 2012).

GRÁFICO 3.12. Azufre elemental (S^0) depositado dentro del biodigestor



FUENTE: SEADI *et al.* (2008).

GRÁFICO 3.13. Azufre elemental (S^0) depositado en el *headspace* del biodigestor



FUENTE: Hines *et al.* (2017).

GRÁFICO 3.14. Azufre elemental (S^0) depositado en la red del biodigestor



FUENTE: Beil Hoffsted (2010).

3.3.7. Procedimiento de arranque

El procedimiento de arranque debe aspirar a conseguir estos objetivos como los principales:

1. El intervalo de dosis óptima de O_2 o aire inyectado.
2. La adaptación y el crecimiento de los microorganismos sulfoxidantes.

Para asegurar que se alcanza la dosis adecuada de aire se deben adoptar los procedimientos correspondientes citados en esta publicación, dentro del inciso 3.3., incluyendo el control de los parámetros y su variación de acuerdo con el flujo de biogás y, cuando sea posible, con la concentración de H_2S .

En los casos en los que la estructura de fijación de los microorganismos es la propia zona de contacto líquido-gas dentro del biodigestor, la disponibilidad de nutrientes estará condicionada por el proceso de arranque de dicho biodigestor. Para los casos en que se utilice un material adicional de fijación (por ejemplo, redes), se sugiere que se realice una inoculación para que se inicie el crecimiento microbiano, como en el **GRÁFICO 3.15**.

GRÁFICO 3.15. Inoculación de la red



FUENTE: Rotária do Brasil

3.3.8. Aspectos básicos de seguridad

Se debe tener presente que las plantas de biogás pueden presentar diferentes riesgos para la salud y el medio ambiente, por ejemplo, explosión, incendio o exposición de seres vivos a sustancias tóxicas, entre otros. Para evitar estos riesgos, en los siguientes apartados se describen algunos procedimientos técnicos de protección y de orientación para aspectos de seguridad que deben seguirse de manera estricta en un sistema de desulfuración biológica.

3.3.8.1. Procedimientos técnicos de protección

Si se lleva a cabo la desulfuración mediante el suministro de aire en el biodigestor o gasómetro, el aire añadido deberá ser distribuido espacialmente de manera uniforme, de manera que, incluso en caso de fallo del sistema de control del flujo, no sea posible bombear un flujo volumétrico total significativamente superior al 6 % del biogás producido en el mismo intervalo de tiempo (GIZ, 2016).

La mezcla de O_2 con el biogás no es deseable debido al riesgo de explosión; sin embargo, la cantidad de O_2 dosificado en los biodigestores anaeróbicos es limitada, lo que hace de la inflamabilidad un peligro insignificante, ya que la proporción volumétrica de CH_4 y aire sujeta a explosión varía típicamente del 85 al 95 % de aire y del 5 al 15 % de CH_4 (Krayzelova *et al.*, 2015). A pesar de eso, deben tenerse en cuenta medidas de seguridad adecuadas para evitar la formación de mezclas explosivas en caso de falla del equipo de suministro de aire.

Es necesario un sistema de prevención del retorno (válvula de control) en la línea de alimentación al *headspace*, tan cerca como sea posible al biodigestor, como el que muestra en el GRÁFICO 3.16., y un dispositivo de desconexión o cierre. No deben de ubicarse otros accesorios entre la válvula de control y el espacio que contiene el gas.

GRÁFICO 3.16. Tuberías, válvulas y accesorios de seguridad de la estación de bombeo, y válvulas de cierre en la empresa DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum



FUENTE: GIZ (2013).

En el gasómetro integrado del digestor, es necesario que se coloque una válvula de alivio como la que se ve en el GRÁFICO 3.17.

GRÁFICO 3.17. Plataforma de trabajo entre dos tanques y dispositivos de alivio de presión en la empresa MT-ENERGIE GMBH



FUENTE: GIZ (2013).

El espacio entre la válvula de control y el compresor o soplador de aire tiene que ser despresurizado hacia un área segura en el exterior del biodigestor o gasómetro si la válvula se cierra, debido al riesgo de que se produzca una fuga de gas hacia el interior, GRÁFICO 3.18., (GIZ, 2016).

Como el biogás en el área de la predesulfuración está saturado con vapor de agua, se debe prestar especial atención a la instalación de separadores de condensado y al riesgo de congelación (analizadores de gas, líneas de conexión de gas, etcétera).

GRÁFICO 3.18. Tubería de gas con compresor de aire en la empresa DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum



FUENTE: GIZ (2013).

3.3.8.2. Procedimientos organizativos de seguridad

Por razones de seguridad, se debe medir la concentración de O_2 en línea de forma permanentemente para tener un control regular del contenido de O_2 , mediante la medición del flujo volumétrico de aire y la medición regular de la concentración de O_2 , utilizando un analizador de gas (GIZ, 2016), con el fin de evitar la generación de mezclas explosivas.

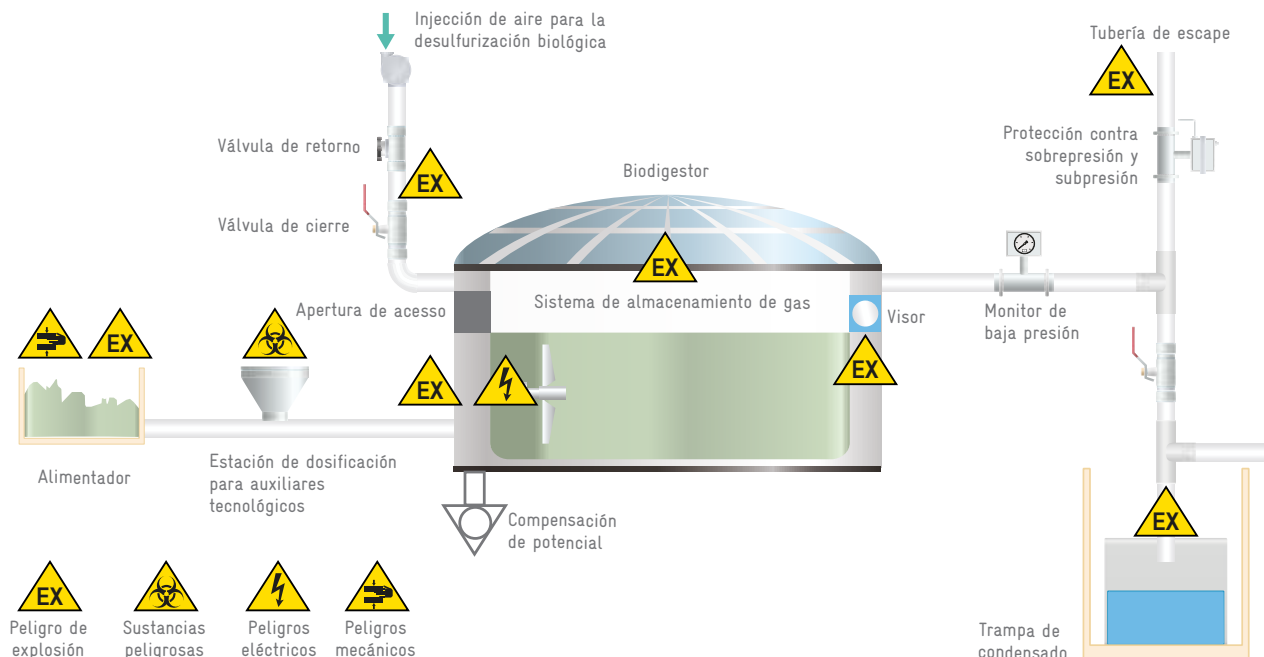
Durante la operación regular no deben existir fugas de biogás o ingreso de aire no controlado al biodigestor o al gasómetro.

Aunque no haya fuentes de ignición dentro del ambiente de desulfuración, se enfatiza la necesidad de que se clasifiquen todas las zonas de riesgo cerca del lugar.

Para una mejor visualización de los riesgos potenciales en las plantas de biogás conviene analizar el GRÁFICO 3.19.



GRÁFICO 3.19. Sinopsis de las zonas de riesgo en las plantas de biogás



FUENTE: Adaptado de GIZ (2016).

La Directiva ATEX (acrónimo del francés *Appareils destinés à être utilisés en ATmosphères EXplosives*) surgida y aplicable en la Unión Europea, describe qué tipo de equipamiento y ambiente es permitido para el trabajo en una atmósfera explosiva. De acuerdo con esta directiva, cada zona de peligro (denominada “Zona EX”) puede ser clasificada del 0 al 2, conforme se indica en el GRÁFICO 3.20.

GRÁFICO 3.20. Clasificación por zonas EX



FUENTE: GIZ (2016).

La desulfuración biológica se incluye en la zona 0 sólo en las proximidades de los orificios de entrada de aire y la zona adyacente del sistema de gas. A partir de eso, para el sistema de microaireación se plantea que cumpla con las siguientes recomendaciones de seguridad:

- Verificación regular de la hermeticidad del sistema de transporte de biogás.
- Control de la inyección de aire regulada a través de la salida biogás, con limitación del flujo de aire inyectado a un valor inferior al 6 % del flujo de biogás, por accionamiento automatizado en función de la medición en línea del flujo.
- Monitoreo de contenido de O₂ en el biogás, con confirmación regular a través de un analizador de biogás en línea.
- Suministro controlado de aire al interior del biodigestor o gasómetro.
- Las boquillas o pasos de tubería que pasan a través del cuerpo del biodigestor o gasómetro deben ser técnicamente herméticos de manera permanente.
- Entrada de aire protegida contra retorno con admisión distribuida espacialmente.
- Limitación del flujo volumétrico de aire garantizada por medios físicos, por ejemplo, con la capacidad máxima del compresor.
- Sistema de retención de flujo.
- Comprobación del estado físico de cada pieza de la instalación del compresor; por ejemplo, el estado de los diafragmas en el caso de un compresor de diafragma. Esta debe ser realizada cada dos años por especialistas técnicos autorizados.

3.3.8.3. Especificaciones de seguridad con respecto al mantenimiento de las estructuras

Durante el mantenimiento de las estructuras puede ser necesario abrir el equipo de desulfuración en el que podría formarse una atmósfera explosiva, en función de la entrada de O₂ o salida de biogás, por lo que durante la realización de maniobras de operación y mantenimiento se debe evitar cualquier fuente de ignición.

Cabe señalar que las consecuencias de un posible incendio serían muy graves, dado el tránsito de operadores en las inmediaciones.

Entre las medidas recomendadas para reducir riesgos de incendio durante el mantenimiento se tienen las siguientes:

- Antes de iniciar labores de mantenimiento se deben cerrar las tuberías corriente arriba y corriente abajo del flujo de biogás.
- Se deben utilizar equipos de protección de personal (EPP) que detecten CH₄, O₂, CO₂ y H₂S, como mínimo. Idealmente, con indicación de límite bajo de explosividad, conocidos como LEL por sus siglas en inglés (*Lower Explosive Level*).

3.3.8.4. Posibles fallas durante la operación

A continuación, se nombran las principales fallas que pueden ocurrir, durante todas las etapas del desarrollo del proyecto (operación y control del sistema, mantenimiento y capacitación de funcionarios y operadores involucrados en el sistema de microaireación):

- Dosificación insuficiente de aire para la desulfuración.
- Bombeo de flujo volumétrico total significativamente superior al 6 % del biogás.
- Formación de mezclas explosivas de aire y CH₄ por falla en el equipo de dosificación de aire.
- Entrada de exceso de O₂ en el sistema.
- Escape de biogás.



3.4. Casos de estudio de desulfuración interna de biogás con microaireación

Algunos estudios demuestran que la microaireación es una técnica bastante prometedora para la oxidación del H_2S formado en el tratamiento de aguas residuales ricas en sulfatos (Castro, 2017).

Con base en bibliografía especializada, se aprecia que en Europa, de manera común, los biodigestores de desechos animales incorporan la desulfuración biológica como parte del sistema de tratamiento de gas afluente del biodigestor antes de su combustión (Department of Ecology State of Washington, 2012). Además, la desulfuración biológica interna dentro del biodigestor es el método más aplicado para la desulfuración primaria en plantas agrícolas de biogás que utilizan unidades de motor CHP (Allegue, Hinge, 2014).

Este capítulo presenta tres casos de aplicación de desulfuración biológica en tres países: Brasil, Estados Unidos de América y Alemania, tanto en un gasómetro como en biodigestores anaeróbicos.

3.5. Desulfuración interna de biogás en gasómetro de una PTAR de Brasil

En operación desde 2013, la PTAR Jacuípe II, de la Empresa Baiana de Águas e Saneamento, S.A. (EMBASA), ubicada en el municipio de Feira de Santana del estado de Bahía en Brasil, tiene capacidad para tratar las aguas residuales municipales de casi cien mil contribuyentes y busca el aprovechamiento energético del biogás, por lo que posee un sistema de tratamiento con reactores anaeróbicos de flujo ascendente, también conocidos como UASB por sus siglas en inglés (*Upflow Anaerobic Sludged Blanket*).

Esta PTAR cuenta con desulfuración biológica del biogás, misma que se lleva a cabo en un gasómetro de doble membrana, además de un postratamiento con carbón activado. Con vista a una remoción preliminar de H_2S del biogás, se implantó un sistema de biodesulfuración en el interior del gasómetro. Para ello, se previó la posibilidad de inoculación con sedimento de alcantarillado anaeróbico instalando cintas y una red como medio de soporte, además de un compresor de diafragma para la dosificación controlada de aire. La adición de aire en el gasómetro promueve la actividad bacteriológica y la producción de azufre elemental, que se acumula en el medio de soporte.

El montaje del gasómetro comenzó con la colocación de una geomembrana de polietileno de alta densidad (PEAD). Después se hicieron las soldaduras alrededor de las tuberías que traspasan los taludes de hormigón y se instaló el sistema de fijación de la red de nylon, que tiene el propósito de ser el medio de soporte para la biodesulfuración en el interior del gasómetro. La red de nylon es sostenida por cinturones.

El proceso de montaje del gasómetro se puede observar de manera detallada en el **GRÁFICO 3.21.**:

GRÁFICO 3.21. Proceso de montaje del gasómetro en la PTAR Jacuípe II, en Brasil



a) Instalación de geomembrana y de sistema de fijación de la red de nylon.



b) Soldadura de la geomembrana.



c) Instalación de cinturones de sujeción para la red de nylon.



d) Instalación de la red de nylon.



e) Fijación de la red de nylon.



f) Inoculación de la red.



g) Instalación de la membrana interna.



h) Instalación de la membrana externa.



i) Instalación de entrada hombre para inspección.



j) Colocación de los soportes que dan forma al gasómetro



k) Instalación de la manguera presurizada para fijación de las tres capas: PEAD, membrana interna y membrana externa.



l) Instalación del medidor del nivel de llenado del gasómetro.



m) Gasómetro instalado.



n) Cubierta para los equipos electromecánicos del gasómetro.

FUENTE: Rotária do Brasil.

El sistema de biodesulfuración de esta PTAR está compuesto por un compresor de diafragma de Elmo Rietschle (de la marca Gardner Denver) LP-120H, un indicador de flujo y una válvula de retención.

Para la medición de la calidad del biogás se utiliza un analizador fijo de gases (modelo Inca 4001 de la marca Union Instruments) que es capaz de medir los siguientes componentes del biogás: CH₄, CO₂, O₂ y H₂S.

Un indicador de flujo, como el que muestra el **GRÁFICO 3.22.**, permite evaluar el flujo que alcanza el compresor de diafragma. Dicho flujo puede variar según la contrapresión que corresponde al flujo operacional medido.

GRÁFICO 3.22. Muestra de mediciones del indicador de flujo del compresor de diafragma



FUENTE: Rotária do Brasil.

La eficiencia de la biodesulfuración depende de la medición del flujo de biogás y de la cantidad de O₂ suministrado.

Los sensores electroquímicos son los más utilizados mundialmente para la medición de concentraciones en mezclas gaseosas, ya que, haciendo diferentes combinaciones entre el electrolito, los electrodos y el material a ser oxidado, es posible la obtención de sensores de medición de más de 30 gases diferentes. En el caso de los analizadores para la calidad de biogás, usualmente éstos sólo se utilizan para medir la concentración de O₂ y H₂S.

El proceso de desulfuración por microaireación tiene un modo de operación manual y otro automático; la elección puede ser realizada por la interfaz web de un controlador lógico programable, conocido como PLC por sus siglas en inglés (*Programmable Logic Controller*). Se puede apreciar la captura de pantalla de dicho controlador en el **GRÁFICO 3.23.**

GRÁFICO 3.23. Pantalla de interacción del PLC (Marca Wago)

CONFIGURAÇÃO AVANÇADA

COMANDOS REMOTOS

Compressor Membrana Automático Manual Lig. Des. **Valvula Queimador** Automático Manual Abre Fecha **Valvula Escuma** Automático Manual Abre Fecha

Compressor Membrana Período (dias) 1 Horário 9 Tempo Lig. (min) 1

Sensor de Vazão do Biogás Período (min) 2 min Tempo Lig. (seg) 23ms Fator 6.00 Tempo Inst. 25.06 seg

HABILITA SD-CARD Biogás Aeradores Pretratamento Decantadores

JUSTE SENSOR ELEVATÓRIA RECIRCULAÇÃO DE LODO Nivel de Trabalho 325.00 Nivel Inferior 180.00 4 mA 110.00 20mA 1110.00

LÓGICA DE CONTROLE DOS AERADORES

TIMER	Aer 1	Aer 2	Aer 3	Aer 4	Aer 5
00:00	04:36	X	X	X	X
04:36	04:48	X	X	X	X
04:48	09:24	X	X	X	X
09:24	09:36	X	X	X	X
09:36	14:12	X	X	X	X
14:12	14:24	X	X	X	X
14:24	19:00	X	X	X	X
19:00	19:12	X	X	X	X
19:12	23:48	X	X	X	X
23:48	00:00	X	X	X	X

Logica 01 Logica 02

Abrir Valvula 2.00 mbar **Fechar Valvula** 120 seg **Tempo Corrente** 71m12s989ms **Setpoint de Percentagem** 60 % **Abrir Valvula** 20 % **Fechar Valvula** 20 %

VISUALIZAÇÃO

FUENTE: Rotária do Brasil

En el modo automático, según el flujo de biogás, el aire se inyecta en el interior del gasómetro adoptando una concentración fija de 3000 ppmv de H₂S. Conforme a las experiencias de la empresa Rotária de Brasil, el valor teórico necesita ser corregido en condiciones reales. Para ello, se implementaron estos dos parámetros:

- **Factor Operación** (cuando el motogenerador está conectado indiferente al estado de la válvula actuada hacia el quemador): el valor predeterminado es 6 y se puede cambiar.
- **Factor Stand-by** (cuando el motogenerador está apagado y la válvula actuada hacia el quemador está cerrada): el valor predeterminado es 2 y se puede cambiar.

Cuando la concentración de O₂ sobrepasa el valor del 2 % en el punto de muestreo después del gasómetro, el soplador de diafragma se apaga y no se vuelve a conectar en el modo automático hasta que esa concentración disminuya.

De acuerdo con varias consultas de bibliografía especializada en biodesulfuración interna en biodigestores, se espera una eficiencia de remoción de H₂S del 60 al 80 %. Para gasómetros con biogás de reactores UASB no se encontraron referencias bibliográficas, sin embargo, en este proyecto se obtuvo una eficiencia media del 47 %, aunque después de la última inoculación de lodo fue posible obtener una eficiencia del 83 %. La concentración de CH₄ disminuyó en un 5 % después del pretratamiento, un resultado común en los biodesulfuradores.

3.5.1. Desulfuración interna de biogás en biodigestor de una granja en Estados Unidos de América

Una granja de Maryland, Estados Unidos de América, que tenía un promedio de 650 vacas para la producción de leche, puso en funcionamiento un biodigestor en el año 2008 y en 2011 le agregó la bomba de aire para desulfuración biológica. Cabe destacar que, antes de instalar la bomba la granja tenía un depurador que nunca funcionó correctamente, del tipo filtro percolador, conocido como BTF por sus siglas en inglés (*Bio-Trickling Filter*).

Como los agricultores habían invertido aproximadamente 30 mil dólares estadounidenses en el BTF, se decidió estudiar la posibilidad de implementar un proceso de microaireación con él, que consistió en la adición de aire en el biodigestor, como una alternativa de bajo costo para ayudar a disminuir la concentración de H₂S en el biogás. La bomba que se utilizó para suministrar aire al *headspace* del biodigestor fue monofásica, con potencia de 0.3 hp, capacidad de 30 scfm y operación a 115 V/230 V (modelo SST10 de la marca Aquatic Ecosystems Inc.), ver GRÁFICO 3.24. Adicionalmente se utilizó un rotámetro acoplado a la bomba de aire para medir el flujo.

GRÁFICO 3.24. Bomba de microaireación



FUENTE: University of Maryland (2017).

Como se indicó anteriormente, la inyección de una pequeña cantidad de aire en el *headspace* del biodigestor crea un entorno microaeróbico, por lo que el sistema se ajustó para inyectar aire hacia el *headspace* del biodigestor a un flujo constante de 1.8 scfm.

El S^0 producido puede acumularse en las paredes del biodigestor y necesita ser removido periódicamente para reducir la formación de costras en la superficie del agua. La cubierta debe ser removible para facilitar la remoción de esta acumulación de azufre en el *headspace* del biodigestor.

Antes del tratamiento de desulfuración por microaireación no era posible medir las concentraciones de H_2S en el biogás producido, por lo tanto, sólo las concentraciones posteriores a él pudieron ser reportadas, lo que no permitió calcular la eficiencia de eliminación de H_2S .

Las concentraciones de H_2S después del tratamiento variaron de 3300 ppmv a menos de 100 ppmv. Esta gran variabilidad en la concentración de H_2S puede ser atribuida a un tratamiento inconsistente por el sistema de microaireación, que a su vez podría ser atribuido a la obstrucción de la bomba de aire, cantidad insuficiente de aire inyectado con el aumento de la producción de biogás y/o variabilidad en las concentraciones de azufre a la entrada.

En febrero de 2017, la concentración de H_2S fue de 1800 ppmv, con una concentración de 0% de O_2 y N_2 . Esta carencia de O_2 y N_2 refleja que la bomba no estaba inyectando aire en el biodigestor por una posible obstrucción del tubo de entrada, resultando en una mayor concentración de H_2S en el biogás a la salida. Es probable que se haya dejado de limpiar la tubería de flujo de aire después del período de estudio. Se les aconsejó destapar la tubería para permitir que el aire fuera inyectado adecuadamente en el *headspace* del biodigestor para reducir la concentración de H_2S en el biogás que sale del mismo.

En junio de 2017, el biogás tenía 0% de O_2 con un remanente del 0.7% de N_2 , lo que indicaba que el sistema de microaireación estaba funcionando, pero el O_2 estaba siendo utilizado completamente. Es posible que debido a una mayor producción de biogás y mayores concentraciones de azufre con el cambio en la calidad del producto a ser tratado, la tasa de microaireación fuera inadecuada para desulfurar suficientemente el biogás.

La instalación y mantenimiento de la bomba de aire fueron ejecutados por los agricultores. El azufre acumulado en el biodigestor no había sido monitoreado/observado ni retirado desde que la bomba de aire se instaló en 2011, es decir, desde hace más de 6 años.

Este tratamiento requiere muy poco mantenimiento debido a su simplicidad. En realidad, el único servicio es para el inyector de aire que debe limpiarse semanalmente, lo que se estima tarda unos 15 minutos de labor a la semana con un costo de mano de obra de 120 dólares estadounidenses al año (aproximadamente 10 dólares por semana). Sin embargo, en este caso, el costo total anual para operar el mantenimiento del sistema de biodesulfuración fue de 95 dólares estadounidenses.

Con todo lo aprendido en esta experiencia se llegó a las siguientes conclusiones:

1. La alta concentración de H_2S en el biogás probablemente se debió a la operación inconsistente del sistema de microaireación, posiblemente debido a la obstrucción de la línea de aire de la bomba al biodigestor, a una tasa de microaireación insuficiente o a la variabilidad en las concentraciones de azufre en la alimentación. Los cambios en la alimentación del biodigestor probablemente provocaron el cambio en las concentraciones de azufre en el biogás.
2. Hubo cambios eventuales en la producción de biogás con la nueva alimentación, pero la bomba de aire instalada no tenía un regulador de flujo de aire automático para modificar el flujo de aire de acuerdo con la concentración de H_2S en el biogás. Sin un regulador, los cambios en el flujo de aire se deben ajustar manualmente. Sin embargo, durante el período de estudio el flujo de aire permaneció constante y no se alteró cuando las concentraciones de azufre variaron. Esta gran fluctuación en las concentraciones de H_2S fueron probablemente debidas a una cantidad insuficiente de O_2 cuando la concentración de H_2S en el biogás aumentó.
3. Es importante medir la calidad del biogás, ya que las concentraciones de H_2S , O_2 y N_2 ayudan a identificar si el sistema está funcionando adecuadamente o a determinar las acciones a seguir para que así sea. Por ejemplo:
 - Si la concentración de H_2S es alta y el O_2 está en el 0%, será necesaria una tasa mayor de microaireación para disminuir la concentración de H_2S .
 - Si hay presencia de N_2 significa que el aire está siendo inyectado suficientemente en el biodigestor.
 - Si la concentración de O_2 es 0%, entonces se ha utilizado completamente y es necesario un flujo de aire mayor para la eliminación adecuada de H_2S .
 - Mantener los niveles de O_2 por encima del 0.5%, pero por debajo del 10% es un ajuste ideal para la remoción adecuada de H_2S .



- La desventaja de añadir aire en exceso es la adición de N_2 , que puede diluir el biogás (implica un porcentaje menor de CH_4).
- 4. Las obstrucciones en la bomba de microaireación resultan en menores cantidades de aire inyectado en el biodigestor, lo que provoca una menor eficiencia del tratamiento que puede pasar desapercibida si no hay medición del biogás para determinar cuándo se producen cambios en la concentración de H_2S . La obstrucción se nota cuando las concentraciones de O_2 y N_2 son mínimas.
- 5. Como los datos del medidor de flujo de biogás no eran necesarios para créditos de generación de energía eléctrica, su costo de mantenimiento, su reparación y su calibración no fueron una prioridad, sin embargo, sin mediciones de flujo de biogás es difícil calibrar la tasa de microaireación en función de la tasa de producción de biogás.
- 6. Para que un sistema de desulfuración por microaireación funcione adecuadamente es importante el monitoreo de la calidad del biogás y el ajuste de la tasa de flujo de aire para corresponder con los cambios en las concentraciones de H_2S .
- 7. La adición de exceso de aire en el *headspace* del biodigestor puede llevar a la dilución del CH_4 en la corriente de biogás.

3.5.2. Desulfuración interna de biogás en dos biodigestores de una hacienda en Alemania

En una hacienda ubicada al norte de Múnich, Alemania, la familia Pellmeyer posee y opera dos biodigestores anaeróbicos, ambos con el mismo tratamiento biológico de desulfuración interna: la microaireación, GRÁFICO 3.25.

GRÁFICO 3.25. Biodigestores anaeróbicos con desulfuración interna por microaireación

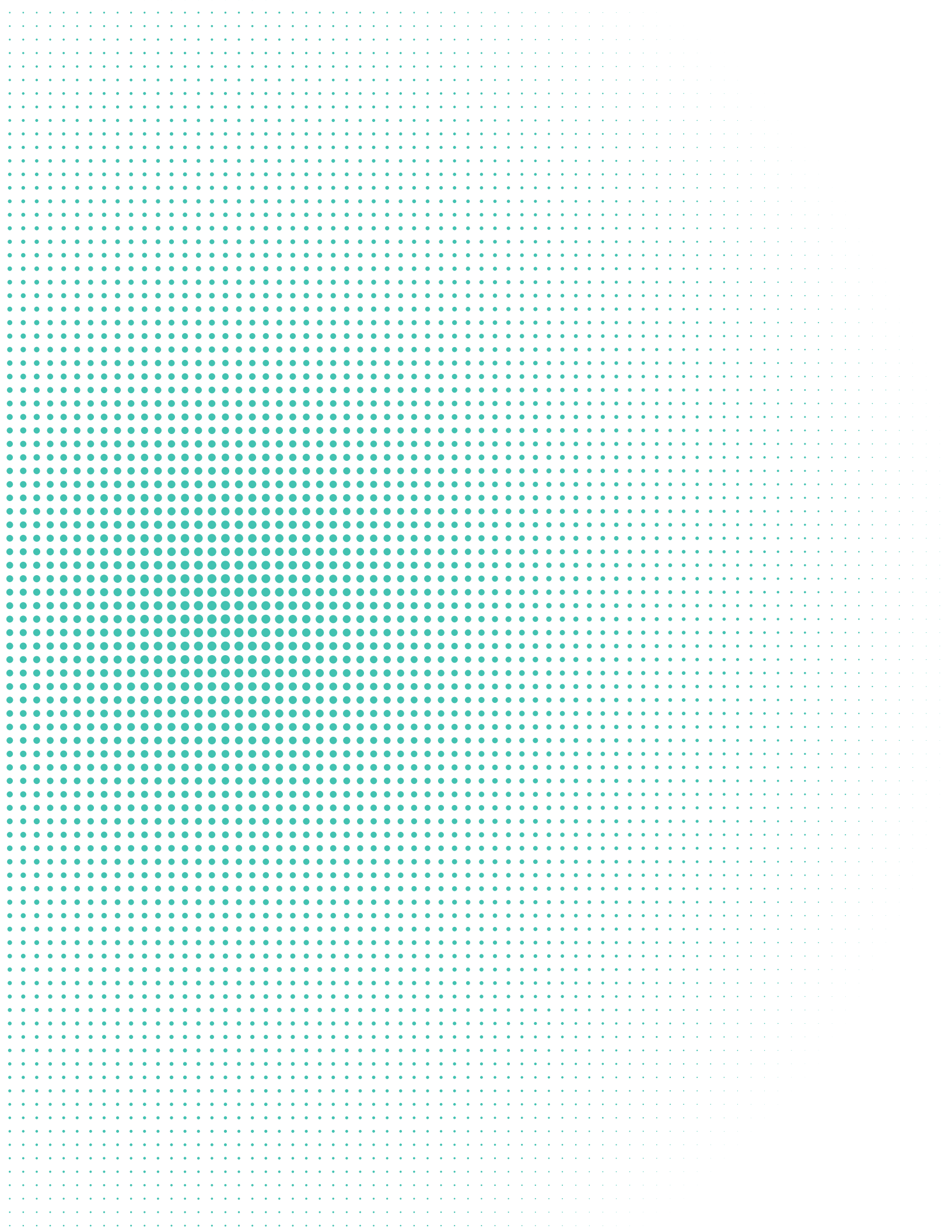


FUENTE: Patterson *et al.* (2009).

El aire se añade al *headspace* de los biodigestores uno y dos, con el fin de propiciar el crecimiento de bacterias en la interfase líquido/gas. La cantidad de aire añadido depende de los sustratos a tratar en el momento y se supervisa de forma continua.

Las bacterias utilizan el H_2S presente en el biogás del espacio interno, reduciendo las concentraciones de H_2S en el biogás almacenado a <200 ppmv. La concentración de H_2S sin la desulfuración interna se estima en aproximadamente 1500 ppmv.

Los depósitos de azufre eran evidentes a través de las ventanillas de visualización en la parte superior de los biodigestores, sin embargo, no se encontraron problemas significativos asociados a estos depósitos durante el funcionamiento del sistema.



4.1. Microorganismos para la desulfuración

Para que un compuesto pueda ser removido biológicamente de un efluente, depende de que exista un microorganismo capaz de metabolizarlo. Es necesario que el microorganismo en cuestión posea un comportamiento cinético que satisfaga las necesidades del proceso, como una velocidad de crecimiento lo suficientemente rápida para que sea mantenida en el sistema de tratamiento.

No todos los microorganismos tienen una aplicación industrial o, como en este caso, ambiental; los que se utilizan para este objetivo son el resultado de cuidadosos procesos de selección que conducen a una especialización metabólica. Entre estos procesos de selección se encuentra el enriquecimiento que usa un medio de cultivo y condiciones de incubación selectivos para el tipo de organismos que se desea obtener a partir de un inóculo apropiado. Por tanto, el enriquecimiento se inicia con la selección del hábitat adecuado donde se toman las muestras para obtener dicho inóculo.

Entre los diversos microorganismos presentes en los procesos biológicos de tratamiento de gases contaminados los más importantes se conocen como bacterias 'incolores' del azufre. Son procariontes capaces de utilizar compuestos reducidos de azufre como fuente de energía para su crecimiento, sin necesidad de fotopigmentos. En condiciones normales de crecimiento el producto final de la oxidación es el SO_4^{2-} , sin embargo, en el caso del H_2S y del ion tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), bajo ciertas condiciones de cultivo es posible observar la formación de S^0 (González Sánchez, 2006).

Para la desulfuración se utilizan microorganismos del género *Thiobacillus* (*Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans*), que son bacterias que utilizan el CO_2 como fuente de carbono y, en presencia de O_2 , son capaces de oxidar el H_2S en SO_4^{2-} y otros compuestos de azufre. La demanda de O_2 es suplida por el aire ambiental, el cual puede ser inyectado por un soplador. Son microorganismos aerobios y anaerobios facultativos, con forma de bacilos pequeños que miden $0.3 \mu\text{m}$ de ancho por 1 a $3 \mu\text{m}$ de largo, móviles por un flagelo polar sencillo, que crecen favorablemente en una temperatura de entre 25 a 35°C .

En la etapa de arranque de un sistema, la inoculación de los microorganismos sulfoxidantes puede hacerse con lodos de purga de los sistemas de lodos activados y/o con lodos facultativos de sistemas anaeróbicos.

Una vez desarrollada la biomasa, se debe retirar por completo la adición de materia orgánica para favorecer las condiciones autótrofas y debe existir un protocolo de adaptación de los microorganismos a las condiciones que plantean la situación particular de cada proyecto (flujo de gas, carga, concentración, pH, temperatura, nutrientes, área disponible, tasa de recirculación, etcétera) para desarrollar e incrementar la concentración de los microorganismos responsables de la oxidación del sulfuro. Este procedimiento puede tomar de dos a tres meses en lograr las condiciones para que el sistema trabaje a plena carga y hasta seis meses si la temperatura del medio es inferior a los 24°C .

Se logran tasas de remoción típicas que van de 4 a $5 \text{ gH}_2\text{S}/\text{m}^3$ de reactor/min. Una vez estabilizado el sistema no requiere de la adición de ningún producto para su operación (bacterias, enzimas, bioaumentadores, potenciadores u otros); sólo un cóctel de nutrientes.

4.2. Medio de enriquecimiento

A partir de una población heterogénea de microorganismos, el proceso de selección y enriquecimiento inicia al separar los que son capaces de proliferar en las condiciones deseadas de los que no. Posteriormente, se descarta a estos últimos y se busca aumentar considerablemente la población seleccionada, que consiste en microorganismos capaces de cumplir con todas estas características:

- Utilizar azufre reducido como fuente de energía $[(S_2O_3)^{2-}, H_2S, HS^-, S^{2-}]$.
- Emplear carbono inorgánico (CO_2) como fuente de carbono.
- Proliferar en medios ligeramente alcalinos.
- Crecer a temperatura mesofílica.

4.2.1. Condiciones de oxigenación

Para preparar un medio de enriquecimiento para las bacterias *Thiobacillus* que se encargarán de la eliminación del H_2S presentes en el biogás, se utiliza como sustrato el ion $S_2O_3^{2-}$, el cual tiene dos átomos de azufre no equivalentes, que realmente es un ion SO_4^{2-} en el que uno de los átomos de O_2 ha sido desplazado por un átomo de azufre. El átomo de azufre central tiene un número de oxidación de $6+$ y el átomo de azufre que ha desplazado al de O_2 , tiene un número de oxidación de $2-$.

Investigadores han publicado [Alcántara (2000), citado en González Sánchez (2002)] las condiciones de cultivo que favorecen la oxidación biológica de compuestos reducidos de azufre utilizando un consorcio sulfoxidante. Las condiciones halladas fueron: pH entre 5.5 y 7, temperatura de $30^\circ C$ y, para la oxidación completa a sulfatos a partir de $S_2O_3^{2-}$ es necesaria una concentración de OD superior o igual a $0.2 mg/L$ para el consorcio. También se encontró que en concentraciones de SO_4^{2-} de hasta $40 g/L$ el consorcio puede adaptarse y mantener su actividad sulfoxidante y se estimó una tasa de dilución crítica para el consorcio cercana a $3.4 d^{-1}$ en concentraciones de OD superiores a $0.4 mg/L$, donde el consorcio oxida completamente el $S_2O_3^{2-}$ a SO_4^{2-} .

La tasa de dilución se define como el inverso del tiempo de retención del sistema, de acuerdo con la **ECUACIÓN 4.1**.

$$D = \frac{F}{V} \quad \text{ECUACIÓN 4.1.}$$

donde: D = Tasa de dilución (d^{-1})
 F = Flujo de alimentación, L/d
 V = Volumen de reactor, L

La tasa de dilución se puede entender también como una carga hidráulica volumétrica, es decir, el volumen de agua de alimentación (con el sustrato disuelto) adicionado a una unidad de volumen de reactor por unidad de tiempo.

La tasa de dilución crítica de $3.4 d^{-1}$ estimada para este consorcio (Gonzalez Sánchez, 2006) fue calculada en condiciones de exceso de OD; es posible que esta tasa sea diferente para el caso de limitación de O_2 (condición para la formación de azufre elemental). También se ha encontrado que bajo condiciones limitadas de O_2 , ($<0.1 mg/L$) el S^0 es el producto final de la oxidación biológica del H_2S , mientras que la formación de SO_4^{2-} se favoreció por concentraciones limitadas de H_2S o alta concentración de OD [Janssen y colaboradores, citado en González Sánchez (2002)].

La limitación de O_2 al consorcio microbiano trae como consecuencia una menor velocidad de crecimiento que la que poseería si el OD estuviera presente en exceso ($OD > 1 mg/l$). Lo anterior se explica a partir de que este tipo de microorganismos obtiene menor energía para su crecimiento de la oxidación parcial de $S_2O_3^{2-}$ ($O_2/S_2O_3^{2-} < 1.0$), ver la **ECUACIÓN 4.2**.



Mientras que cuando llevan a cabo la oxidación total del $S_2O_3^{2-}$ ($O_2/S_2O_3^{2-} > 1.0$), estos obtienen una mayor energía, ver **ECUACIÓN 4.3**.



4.2.2. Producción de biomasa

Para el cálculo de la biomasa generada en función del consumo de sulfuro se parte de la composición de la biomasa ($C_nH_xN_yO_z$) establecida por Steffes G.C. (1993):

Cn: 1

Hx: 1.625

Ny: 0.25

Oz: 0.375

Con base en el producto final de la oxidación de sulfuro (ya sea el S^0 o el SO_4^{2-}), es posible establecer las siguientes ecuaciones (González Sánchez *et al.*, 2012):



Los valores de los coeficientes para cada uno de los reactivos y productos en las ecuaciones estequiométricas anteriores se obtienen resolviendo el balance de masa y el sistema de ecuaciones algebraicas obtenido a partir de la composición de biomasa establecida por Steffes (González Sánchez *et al.*, 2012) y presentando en la **TABLA 5.1.**:

TABLA 4.1. Coeficientes relativos a las ecuaciones de producción de biomasa en función del estado del azufre

Estado del azufre	Bisulfuro (HS ⁻)	Oxígeno (O ₂)	Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	Amonio (NH ₄ ⁺)	Hidroxilo (OH ⁻)	Hidrón (H ⁺)	Biomasa	Sulfato (SO ₄ ⁻²)	Azufre (S)	Agua (H ₂ O)
Azufre elemental (S ⁰)	-1.000	-0.450	-0.033	-0.008		1.024	0.033		1.000	0.986
Sulfato (SO ₄ ⁻²)	-1.000	-1.820	-0.175	-0.044	-0.869		0.175	1.000		0.967

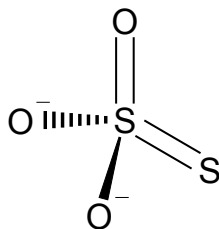
FUENTE: IBTech®.

De lo anterior es posible la siguiente **ECUACIÓN**, que establece la generación de biomasa a partir del consumo de sulfuro:



Dicha ecuación considera el ion bisulfuro (HS⁻) como el compuesto reducido de azufre que se oxida a azufre elemental, de modo que para hacer una comparación que corresponda al $S_2O_3^{2-}$ es necesario conocer el arreglo de los átomos en la molécula, cuyo esquema se presenta en el **GRÁFICO 5.1**.

GRÁFICO 4.1. Diagrama molecular del ion $S_2O_3^{2-}$



FUENTE: González Sánchez et al, 2012

Como se puede observar en este diagrama molecular, sólo uno de los átomos de azufre del $S_2O_3^{2-}$ se encuentra en forma reducida (estado de oxidación 2-), mientras que el otro está en forma oxidada (estado de oxidación 6+). Dado que en la molécula de HS^- también existe un solo átomo de azufre reducido, se puede asumir que los coeficientes resumidos en la TABLA 4.1., también serían válidos para el $S_2O_3^{2-}$.

Por otro lado, la reacción requiere también de nitrógeno amoniacal para llevarse a cabo. En condiciones de laboratorio el medio de cultivo utiliza una mezcla de sales (cóctel de nutrientes) que proporcionan la cantidad de nutrientes y micronutrientes que requieren las bacterias sulfoxidantes. Tal medio se conoce como medio basal o mineral de Morris (Sublette, 1987), ver TABLA 4.2.

TABLA 4.2. Medio basal de Morris

Compuesto	Concentración (g/L)
Fosfato bósódico (Na_2HPO_4)	1.2
Fosfato monopotásico (KH_2PO_4)	1.8
Cloruro de magnesio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	0.4
Cloruro de amonio (NH_4Cl)	0.5
Cloruro de calcio ($CaCl_2$)	0.03
Cloruro de manganeso ($MnCl_2$)	0.02
Cloruro férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)	0.02
Bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$)	2.0
Tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$)	9.0

Fuente: Sublette (1987).

La cantidad de compuestos a adicionar se fundamentará en el medio basal o mineral de Morris (si es la fuente de nutrientes escogida para ello, aunque puede haber otras) y en la ECUACIÓN 4.6., para la producción de biomasa donde el compuesto de referencia es el N_2 requerido para llevar a cabo la reacción. Una vez determinado éste, se adicionarán en forma proporcional los demás compuestos especificados en dicho medio basal.

4.2.3. Otras fuentes de nutrientes

Se pueden usar productos comerciales para la fertilización de los cultivos. En general, éstos vienen adicionados con una variedad de compuestos con nutrientes y proporciones aptas para el desarrollo de plantas y microorganismos. Tal es el caso de Nitrofoska® Foliar SL (marca BASF™), fertilizante comúnmente empleado para el cultivo de árboles frutales, cítricos, hortalizas, etcétera.

Nitrofoska® Foliar SL Contiene una variedad de nutrientes que resultan apropiados para el desarrollo de microorganismos quimiolitotrófos si se añade una fuente de energía adecuada para el tipo de bacterias que se quiere obtener. Se comercializa bajo distintas presentaciones que contienen diversas proporciones de nutrientes. Una variedad empleada es la Nitrofoska® Special (Marca K+S) 12-12-17 (2-8), o bien la Q Fosca 5-15-5 (marca Química Foliar). La fórmula que se presenta en la TABLA 4.3., es la correspondiente a la Nitrofoska® Foliar SL (marca BASF):

TABLA 4.3. Composición de la Nitrofoska® Foliar SL

Datos generales	
Nombre comercial	Nitrofoska® Foliar SL
Formulación	Fertilizante líquido con base en nitrógeno, fósforo y potasio, más otros elementos en menor proporción
Nombre común	Fertilizante comercial NPK
Grado	Agrícola
Producido por	BASF Chile, S.A.
Apariencia	Líquido verde oscuro inodoro
Densidad a 20° C	1.2 kg/L
pH	2 – 2.5
Clasificación para manejo	No tóxico, no inflamable, no corrosivo y no peligroso
Análisis químico (g/L)	
Nitrógeno (N)	10
Fósforo (P)	40
Potasio (K)	70
Magnesio (Mg)	2
Hierro (Fe)	0.15
Zinc (Zn)	0.002
Boro (B)	0.02
Cobre (Cu)	0.025
Molibdeno (Mo)	0.003

FUENTE: adaptado del folleto técnico de BASF Chile, S.A.



Es importante aclarar que para seleccionar cualquier producto comercial es necesario revisar su formulación química y ajustar la dosificación según sea necesario, conforme a la proporción del medio basal de Morris.

4.3. Ejemplo de producción de biomasa sulfoxidante a nivel laboratorio

4.3.1. Experimento con medio basal original

4.3.1.1. Reactor de laboratorio para el proceso de enriquecimiento

Se construyó un reactor en acrílico con forma cilíndrica y con doble pared, la cual sirvió como sistema de enchaquetamiento para enfriar o calentar con agua a la temperatura deseada el recipiente interno. Su espacio interno tenía 15 cm de diámetro por 65 cm de altura, con un volumen total de 10 L (se utilizaron 8 L de volumen activo).

Se empleó un sistema de alimentación en lote para el reactor, el cual se mantuvo con aireación constante mediante una bomba de aire de diafragma (de pecera) conectada a un par de mangueras flexibles a las que previamente se les habían perforado agujeros en la superficie con una jeringa, con la intención de obtener una mayor cantidad de burbujas a lo largo del reactor.

El reactor también se dotó de un sistema de purga en el fondo, con el uso de una válvula de paso a través de la cual se drenó el volumen a desechar en cada etapa del enriquecimiento y también se tomaron las muestras para los distintos ensayos de control del proceso. En el **GRÁFICO 4.2.**, se aprecia el arreglo del sistema antes del inicio del experimento.

GRÁFICO 4.2. Reactor empleado para el proceso de enriquecimiento



FUENTE: IBTech®.

4.3.1.2. Materiales y reactivos

En este ensayo se empleó tiosulfato de sodio como fuente de energía para los microorganismos. Es importante señalar que este compuesto se ha utilizado extensamente como modelo para estudios de sulfoxidación (Sublette, 1987, Steffes *et al.*, 1996; Kelly *et al.*, 1997) y tiene como ventaja adicional que su manipulación no implica riesgos asociados a toxicidad.

Para el desarrollo de los consorcios bacterianos se utilizó un medio mineral o basal de Morris, reportado por Sublette, (1987) y comentado en la **TABLA 4.2**. En este medio las sales de fosfato actúan como buffer o amortiguador para resistir los cambios drásticos del pH, y el cloruro de amonio como fuente de N₂, el bicarbonato de sodio como fuente de carbono y el tiosulfato de sodio como fuente de energía. El resto de los elementos traza como magnesio, calcio, hierro y manganeso se incluyen debido a que experimentalmente se ha comprobado que favorecen el desarrollo microbiano.

Por otra parte, se empleó como inóculo aproximadamente 1 L de lodo activado tomado de una PTAR (con una concentración de 3500 mg SST/L en el licor mezclado del reactor aeróbico).

4.3.1.3. Medición de pH

Para la medición constante del pH se empleó un electrodo de campo (marca Cole-Palmer 800-323-4340) conectado a un controlador de pH, que monitoreaba las mediciones y enviaba los datos a una computadora cada vez que el electrodo se estabilizaba, es decir, cuando existía un cambio en el valor de la medición y la medida era estable. Cabe señalar que este tipo de electrodo está diseñado para aplicaciones industriales, por lo que se puede mantener en funcionamiento durante largos períodos de tiempo proporcionando mediciones confiables.

4.3.1.4. Cuantificación de SO₄²⁻

Para la cuantificación de SO₄²⁻ se empleó un método turbidimétrico que se basa en la reacción entre el cloruro de bario y el SO₄²⁻, en medio ácido, formándose un precipitado blanco de sulfato de bario. Para conseguir que el precipitado de sulfato de bario se mantenga en suspensión se utilizó una disolución acondicionadora que contiene glicerina y alcohol, de forma que se modifica la viscosidad de la muestra, permitiendo así una turbidez estable. La medida de esta turbidez a 420 nm se relaciona con la concentración de SO₄²⁻.

Para realizar este análisis se requieren los reactivos que aquí se muestran, con su modo de obtención:

- **Solución madre de 100 ppm de SO₄**: Disolver 0.1479 g de Na₂SO₄ anhidro secado a 110 °C durante 2 h, en agua destilada hasta 1 L. 1 ml de esta solución equivale a 0.1 mg de SO₄²⁻.
- **Solución ácida acondicionadora**: Añadir 10 mL de glicerina a una disolución que contenga 6 ml de HCl concentrado, 60 ml de agua destilada, 20 mL de alcohol etílico y 15 g de cloruro de sodio.

Para construir la curva patrón, se prepararon los patrones para realizar la curva de calibración desde 5 hasta 100 ppm de SO₄²⁻. A continuación, se tomaron 10 mL de cada patrón y del blanco; se adicionaron 0.4 mL de solución ácida acondicionadora, más la punta de una espátula de BaCl₂·2H₂O. Se agitó en vórtex durante 1 minuto y se dejó reposar 1 minuto más, midiendo la absorbancia a 420 nm dentro de los 2 minutos siguientes.

A continuación, se preparó la dilución necesaria de la muestra hasta un volumen final de 10 mL y se trató de forma análoga a los patrones.

El procedimiento durante el proceso de enriquecimiento de biomasa sulfoxidante fue el siguiente:

1. Se inoculó el reactor con lodo activado de purga de una PTAR y medio de cultivo en una proporción 1:1.
2. Se puso en funcionamiento el sistema de aireación necesario para promover la actividad de los microorganismos y al mismo tiempo mantener una agitación homogénea en todo el reactor, de acuerdo con lo reportado en trabajos similares de Janssen *et al.* (1997), Alcántara (2000) y Velasco (2001).
3. Se monitoreó de forma manual el valor del pH y se controló con la adición de ácido clorhídrico diluido al 10 % v/v para mantener el medio aproximadamente a pH neutro, ya que la tendencia inicial del medio era hacia condiciones básicas, las cuales son perjudiciales para el tipo de bacterias que se intentaban desarrollar.

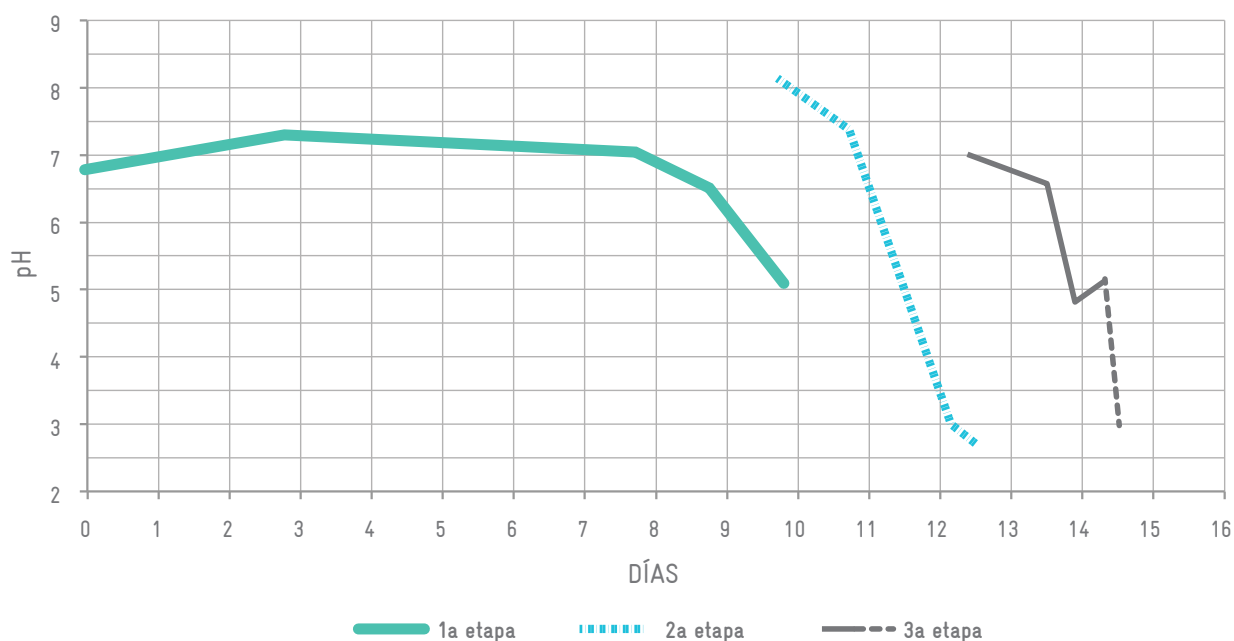
- Al tiempo que los microorganismos van consumiendo el $S_2O_3^{2-}$, liberan iones de SO_4^{2-} y consumen OH^- ; como consecuencia el pH del medio disminuye hasta alcanzar valores cercanos a 3-4. En este punto se consideró que la etapa de enriquecimiento había concluido.
- Se purgaron tres cuartas partes del volumen de la solución (6L de un total de 8L), se abasteció el reactor con nuevo medio mineral y se reinició el proceso del modo anteriormente descrito. Cabe señalar que al momento de concluir cada etapa y purgar el medio se conservaba aproximadamente 1 L de la solución como muestra, antes de desechar el resto.

Este proceso de enriquecimiento se ve favorecido con condiciones aeróbicas de exceso de O_2 que permiten a los consorcios microbianos oxidar totalmente las especies reducidas de azufre hasta sulfatos, y dichas condiciones estuvieron garantizadas por el sistema de burbujeo permanente de aire. No se consideró necesario instalar un sistema de medición de OD.

4.3.1.5. Resultado de medición de pH y cuantificación de SO_4^{2-}

Como se mencionó, durante el monitoreo de pH se agregó HCl en concentración 10 % v/v para mantener condiciones neutras, hasta que el comportamiento del sistema mostraba tendencia hacia pH ácido, lo cual se consideró como señal del progreso de la actividad microbiana. El experimento de enriquecimiento se dejó correr hasta alcanzar valores de pH menores a 5. Los datos se pueden apreciar en el GRÁFICO 4.3.

GRÁFICO 4.3. Curvas de cambio de pH durante el ensayo con medio mineral original



FUENTE: IBTech®.

Los datos indican que, efectivamente, los cultivos en lote sucesivos del proceso provocan una proliferación de algunos consorcios microbianos específicos, pues se da preferencia a las especies que pueden crecer adecuadamente bajo las condiciones establecidas en el reactor (exceso de O_2 , alimentación con $S_2O_3^{2-}$, pH neutro). Por otro lado, las especies no favorecidas presentan un bajo o nulo crecimiento y, además, con cada etapa de enriquecimiento disminuyen su proporción relativa con respecto a las especies más eficientes, por lo que al término del proceso prácticamente la totalidad de los microorganismos presentes fueron aquellos con los mejores rendimientos de crecimiento y aprovechamiento de $S_2O_3^{2-}$.

Durante este ensayo se realizaron cuantificaciones de sulfatos al final de cada etapa de enriquecimiento, para evaluar la actividad sulfoxidante de los microorganismos en el reactor. Los datos obtenidos se condensan en la TABLA 4.4.

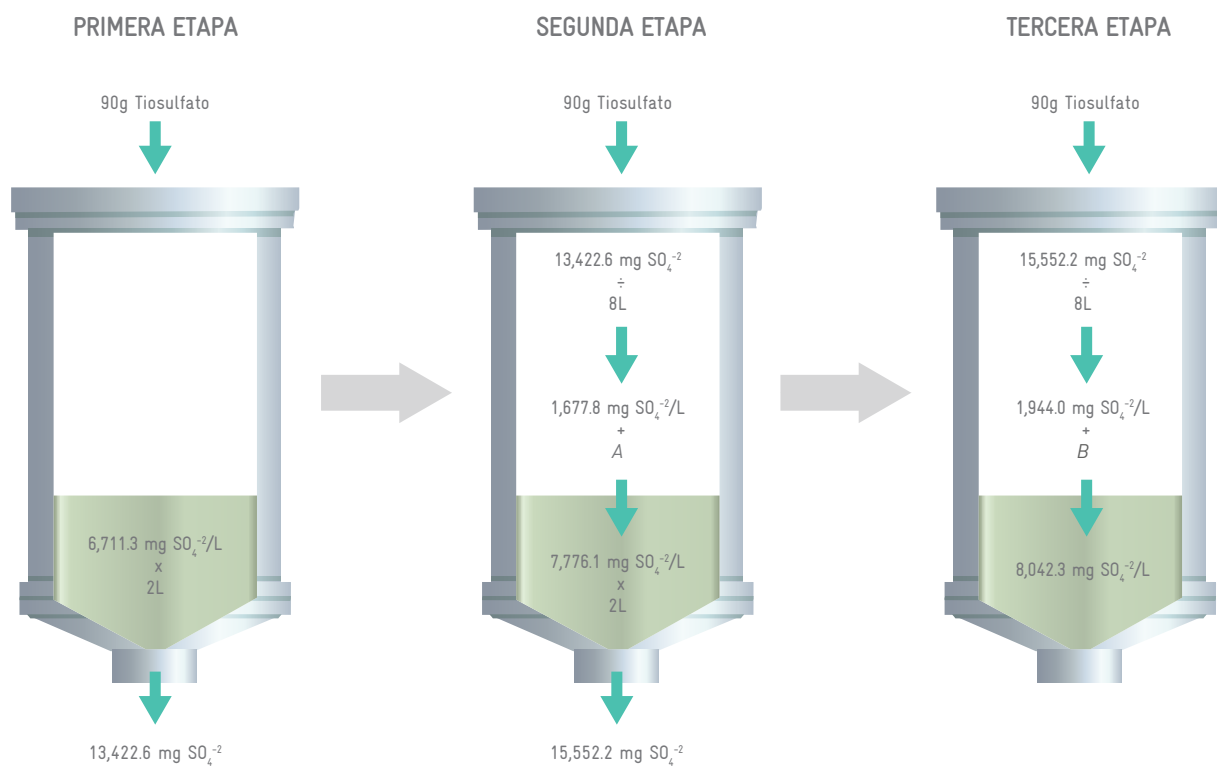
TABLA 4.4. Concentración de sulfatos durante el ensayo con medio mineral original

Etapa	Concentración (ppm)
Primera	6711
Segunda	7776
Tercera	8042

FUENTE: IBTech®.

Los resultados muestran un aumento progresivo de la concentración de iones de SO_4^{2-} en el medio. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que, a partir de la segunda etapa de enriquecimiento se mantienen 2L de solución de la etapa anterior, por lo que ya no se parte de un valor de 0 ppm de SO_4^{2-} , porque éstos se van acumulando. Este concepto se puede comprender mejor en el GRÁFICO 4.4.

GRÁFICO 4.4. Acumulación progresiva de SO_4^{2-} durante el ensayo con medio mineral original



FUENTE: IBTech®.

Como se aprecia, únicamente en la primera etapa el valor obtenido por el método analítico de cuantificación de SO_4^{2-} es efectivamente la cantidad generada por el medio, mientras que las concentraciones en la segunda y la tercera etapas del ensayo son las incógnitas A y B, respectivamente. Para determinar sus valores únicamente se debe restar la contribución de los 2L de solución que permanecen en el reactor al inicio de cada etapa.

De este modo, para la segunda etapa tenemos que:

$$A = 7776.1 - 1677.8 = 6098.2 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$$

Mientras que para la tercera etapa el cálculo es:

$$B = 8042.3 - 1944.0 = 6098.2 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}$$

Coincidentemente, los valores para ambas etapas son iguales, lo cual no significa que sus rendimientos también lo sean, puesto que los períodos necesarios para alcanzar esta concentración de SO_4^{2-} son distintos.

Tomando en cuenta que la primera etapa demoró 9.75 días, se obtiene que:

$$(6711.3 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}) / 9.75 \text{ d} = 688.3 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L/d}$$

La segunda etapa del ensayo tomó aproximadamente 2.6 días, por lo tanto:

$$(6098.2 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}) / 2.66 \text{ d} = 2292.5 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L/d}$$

Por otro lado, la tercera etapa concluyó a los 2 días, de modo que:

$$(6098.2 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L}) / 2.02 \text{ d} = 3018.9 \text{ mg SO}_4^{2-} / \text{L/d}$$

Estos resultados representan las tasas de formación de sulfatos reales obtenidas en cada etapa del proceso, lo cual nos indica que efectivamente el ritmo de la actividad microbiana se acelera progresivamente.

Con la intención de conocer qué grado de eficiencia de oxidación de azufre alcanzó el sistema en las distintas etapas, se calculó la concentración de iones de SO_4^{2-} totales que se podrían obtener a partir de la cantidad de tiosulfato de sodio empleado. Como se anotó en la descripción del reactor de laboratorio, inciso 4.3.1.1, en cada etapa del proceso se agregaban 6 L de medio mineral de acuerdo a la composición señalada en la **TABLA 4.2**.

Primero se calculó la cantidad de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en el medio, y su equivalencia en moles:

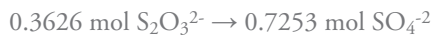
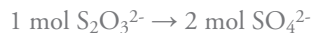
$$6 \text{ L medio mineral} * (15 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / 1 \text{ L}) = 90 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

$$90 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} * (1 \text{ mol} / 248.18 \text{ g}) = 0.3626 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

Considerando que en el sistema hay O_2 en exceso, la reacción para la formación de SO_4^{2-} es la siguiente:



Por lo tanto:



Finalmente, si se toma en cuenta que el volumen total inoculado del reactor son 8L, para calcular la cantidad de mg/L (ppm) presentes tenemos que:



Comparando este resultado con las concentraciones de SO_4^{2-} calculadas anteriormente podemos obtener el grado de eficiencia de oxidación que hubo en cada etapa. De esta manera, en el caso de la primera etapa se tiene que:

$$(6711.3 \text{ ppm SO}_4^{2-} / 8703.6 \text{ ppm SO}_4^{2-}) * 100 = 77.11 \%$$

Mientras que en el caso tanto de la segunda como de la tercera etapa, el resultado es:

$$(6098.2 \text{ ppm SO}_4^{2-} / 8703.6 \text{ ppm SO}_4^{2-}) * 100 = 70.07 \%$$

De los datos anteriores se deduce que en la primera etapa se alcanzó un mayor porcentaje de oxidación del $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ presente, aunque el ritmo del proceso se aceleró de modo sensible en la segunda y la tercera etapa. Los valores calculados se resumen en la **TABLA 4.5.**

TABLA 4.5. Tasas de formación de sulfatos y rendimientos de oxidación de tiosulfato

Etapa	Tasa formación (mg SO_4^{2-} /L*d)	Porcentaje oxidación
Primera	688	77.1%
Segunda	2292	70.1%
Tercera	3018	70.1%

FUENTE: IBTech®.

Posteriormente, la reacción procedió hasta sulfatos, cuya concentración nunca debe sobrepasar los 40 g/L para no generar condiciones de inhibición. Esto siempre deberá medirse en laboratorio.



Debido a que durante este ensayo no se realizaron cuantificaciones de biomasa, el factor de generación aproximada que se puede considerar proviene de la tesis de González Sánchez (2006), en la cual se caracterizó un sistema de oxidación biológica de $S_2O_3^{2-}$ a azufre elemental, empleando el mismo medio mineral usado en nuestro ensayo. El resultado experimental obtenido en dicho estudio, bajo condiciones de formación de SO_4^{2-} , fue el siguiente factor de rendimiento de biomasa (González Sánchez, 2002):

$$Y_{X/SO_4} = \frac{0.0175 \text{ mg biomasa}}{\text{mg } S_2O_3^{2-}} \quad \text{ECUACIÓN 5.7.}$$

Con base en este factor, se puede calcular de modo aproximado la cantidad de biomasa que se generó en cada etapa de este ensayo.

Primero se calcula la cantidad en miligramos de ion $S_2O_3^{2-}$ empleado en cada litro del medio de cultivo, de modo análogo al cálculo de sulfatos realizado en el apartado anterior.

$$0.3626 \text{ mol } S_2O_3^{2-} \rightarrow 362.6 \text{ mmol } S_2O_3^{2-}$$

$$362.6 \text{ mmol } S_2O_3^{2-} * (112 \text{ mg} / 1 \text{ mmol}) = 40\ 611.2 \text{ mg } S_2O_3^{2-}$$

$$40\ 611.2 \text{ mg} / 8 \text{ L} = 5076.4 \text{ mg } S_2O_3^{2-} / \text{L}$$

La concentración de $S_2O_3^{2-}$ obtenida se puede comparar con los porcentajes de oxidación que se presentaron en la TABLA 4.5., para conocer cuánto $S_2O_3^{2-}$ fue en realidad metabolizado por los microorganismos.

De este modo, para la primera etapa tenemos:

$$5076.4 \text{ mg} * 0.7711 = 3914.41 \text{ mg } S_2O_3^{2-}$$

$$3914.41 \text{ mg } S_2O_3^{2-} * (0.0175 \text{ mg Biomasa} / 1 \text{ mg } S_2O_3^{2-}) = 68.50 \text{ mg Biomasa}$$

Mientras que, para la segunda y la tercera etapa, el resultado es:

$$5076.4 \text{ mg } S_2O_3^{2-} * 0.7007 = 3557.03 \text{ mg } S_2O_3^{2-}$$

$$3557.03 \text{ mg } S_2O_3^{2-} * (0.0175 \text{ mg Biomasa} / 1 \text{ mg } S_2O_3^{2-}) = 62.25 \text{ mg Biomasa}$$

Como se mencionó, las cantidades calculadas son por litro de medio de cultivo y se deben considerar como aproximaciones al valor real, pues se basan en un dato experimental obtenido en la investigación de González Sánchez (2002). Las diferencias principales en ese caso fueron la utilización de un sistema continuo con recirculación, que consistió en un reactor y un aireador conectados entre sí, además de la instalación de un medio de soporte de la biomasa consistente en tubos corrugados de polietileno de alta densidad.



4.4. Experimento con medio de producto fertilizante comercial como fuente de nutrientes

4.4.1. Materiales y Reactivos

Se empleó Nitrofoska® como medio de cultivo. La variedad empleada en este ensayo fue Nitrofoska® Special 12-12-17 (2-8) (marca K+S) cuya fórmula se presenta en la TABLA 4.6.

TABLA 4.6. Fórmula descrita de la Nitrofoska® Special 12-12-17 (2-8)

Compuesto	Porcentaje en peso
N	12 % total (7 % amónico, 5 % nítrico)
P ₂ O ₅	12 %
K ₂ O	17 %
MgO	2 %
S	8 %
Zn	0.01 %
Br	0.02 %

FUENTE: Hoja de datos de seguridad de la Nitrofoska® Special 12-12-17 (2-8) (Marca K+S Nitrogen).

En este nuevo medio la Nitrofoska® se empleó como fuente de N₂, mientras el bicarbonato de sodio y el tiosulfato de sodio nuevamente servían como fuente de carbono y de energía, respectivamente. Las cantidades utilizadas de cada uno de estos reactivos se calcularon de acuerdo con la estequiometría obtenida por Stefess G.C., (1993) mencionada anteriormente, en el inciso 4.2.2., referente a la producción de biomasa.

Para establecer la adecuada proporción de nutrientes a partir del medio mineral comercial también se tomó en cuenta la tolerancia de los microorganismos sulfoxidantes más comunes a las especies químicas que se encontrarían presentes en el sistema. Estos datos se resumen en la TABLA 4.7.

Debido a las condiciones de operación del reactor mantenido a un pH aproximadamente neutro, la especie que se esperaba que proliferara en mayor proporción fue la *Thiobacillus*, de modo que se puso especial atención en los parámetros que podrían favorecer su crecimiento. De acuerdo con los datos de la TABLA 4.7., la tolerancia máxima de esta especie al ion sodio en solución es para la concentración 1 M, y debido a que tanto el bicarbonato como el S₂O₃²⁻ empleados para el medio de cultivo son sales de sodio, este límite determinó las proporciones máximas de reactivos que sería adecuado emplear.

Para realizar los cálculos se comenzó por corroborar las relaciones estequiométricas anteriormente descritas:



TABLA 4.7. Comparación de propiedades de microorganismos sulfoxidantes

Microorganismo Metabolismo Energético	<i>Thiobacillus Acidófilo</i> Quimiolitoautótrofo	<i>Thioalkalivibrio</i> Quimiolitoautótrofos obligados	CAS Quimiolitoautótrofo
pH	5.5 - 7.0	7.5 - 10.6	9 - 10
Sustrato de crecimiento	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ⁰	S ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SCN ⁻ , S ⁰ , Sx ²⁻	HS ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₄ O ₆ ²⁻ , Sx ²⁻
Y _{X/S} , mg _{Prot.} (mmol S ²⁻) ⁻¹	2.5 (S ₂ O ₃ ²⁻)	6.5 (S ₂ O ₃ ²⁻)	1.2 (S ₂ O ₃ ²⁻), 6.0 (HS ⁻)
Tolerancia a Na ⁺ , M	1	4.3	2.0
Tolerancia a SO ₄ ²⁻ , M	260	--	300
μ _{máx.} , h ⁻¹	0.36 (S ₂ O ₃ ²⁻)	0.20 (S ₂ O ₃ ²⁻)	0.11 (S ₂ O ₃ ²⁻) 0.062 (HS ⁻)
q _s , máxima, mmol S ²⁻ g _{Prot.} ⁻¹ h ⁻¹	253 (S ₂ O ₃ ²⁻)	29.5 (HS ⁻)	72.8 (S ₂ O ₃ ²⁻) 10.0 (HS ⁻)
Velocidad. máxima volumétrica de oxidación, mmol S ²⁻ L ⁻¹ h ⁻¹	24.2 (S ₂ O ₃ ²⁻)	--	6.9 (S ₂ O ₃ ²⁻) 2.5 (HS ⁻)

NOTA: Los compuestos entre paréntesis fueron usados como sustratos limitantes de crecimiento.

FUENTE: González Sánchez (2002).

Por lo tanto, de acuerdo con los datos de la **TABLA 4.1.**:



La Nitrofoska® funcionó como fuente de N₂ en el nuevo medio mineral, y dado que la fórmula del producto señala que hay un 7% de N₂ presente en forma amoniacal, se puede relacionar la cantidad necesaria una vez obtenidos los valores de los otros reactivos. Los valores máximos posibles para los reactivos se resumen en la **TABLA 4.8.**

Los valores de las primeras dos columnas se obtuvieron relacionando los moles de S₂O₃²⁻ y de bicarbonato del siguiente modo:

$$0.4255 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * 0.175 = 0.074 \text{ 46 mol NaHCO}_3$$

$$0.4300 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * 0.175 = 0.075 \text{ 25 mol NaHCO}_3$$

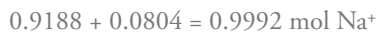
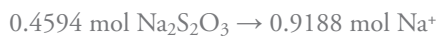
$$0.4594 \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * 0.175 = 0.080 \text{ 40 mol NaHCO}_3$$

TABLA 4.8. Evaluación de proporciones de bicarbonato y tiosulfato con respecto al sodio por un litro

mol Na ₂ S ₂ O ₃ X	mol NaHCO ₃ Y (X*0.175)	mol TOTAL Na ⁺ Z (2X+Y)
0.4255	0.07446	0.92546
0.4300	0.07525	0.93525
0.4594	0.08040	0.99920
0.4595	0.08041	0.99941
0.4596	0.08043	0.99959

FUENTE: IBTech®.

De esta forma se tomó en cuenta el coeficiente estequiométrico que relaciona a los dos compuestos, al tiempo que se respetó la tolerancia máxima de la especie *Thiobacillus* a la concentración de ion sodio (tercera columna de la TABLA 4.8.) de acuerdo con las siguientes proporciones:



Una vez obtenidas las proporciones molares adecuadas, el siguiente paso fue obtener los valores en peso de los compuestos. Para el caso del S₂O₃²⁻ se debe tomar en cuenta que éste se comercializa en forma pentahidratada. Por lo tanto:



Finalmente, la concentración de Nitrofoska® a emplear se calcula usando el coeficiente que le corresponde al ion amonio:



Como se desconoce el peso molecular de la Nitrofoska®, la cantidad se despeja usando la proporción en peso con respecto al amonio:



Estas cantidades fueron calculadas de acuerdo a concentraciones, por lo que son constantes por cada litro de solución del medio mineral. En la **TABLA 4.9.**, se condensan las cantidades necesarias para alimentar el reactor hasta un volumen aproximado de 8 L.

TABLA 4.9. Cantidades de reactivos en la primera etapa del ensayo con Nitrofoska®

Reactivo	1 L	8 L
Tiosulfato de Sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	114.0139 g	912.11 g
Bicarbonato de Sodio (NaHCO_3)	6.7532 g	54.03 g
Nitrofoska® Special 12-12-17 (2-8)	5.1978 g	41.58 g

FUENTE: IBTech®.

Finalmente, la cantidad de sodio agregado se calcula del siguiente modo, al relacionarlo con los valores de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y de bicarbonato, usando el valor molar obtenido antes:

$$0.9992 \text{ mol total Na} * (23 \text{ g} / 1 \text{ mol}) = 22.98 \text{ g Na}$$

Una vez determinadas las proporciones de los reactivos principales, es importante conocer la cantidad en peso de los elementos adicionales que se encuentran presentes en el medio para después compararlos con las proporciones del medio mineral original empleado en el primer ensayo. Para ello, se debe tomar en cuenta la descripción del contenido que se presentó en la **TABLA 4.9.**, así como los pesos molares de los elementos de acuerdo con sus respectivas moléculas. Esto se resume en la **TABLA 4.10.**

TABLA 4.10. Masas molares de especies presentes en la Nitrofoska®

Especie	Masa molar (g)
P_2O_5	142.00
P	31.00
K_2O	94.02
K	39.01
MgO	40.32
Mg	24.32

FUENTE: IBTech®.



Las masas de cada elemento se obtienen tomando en cuenta las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned}1 \text{ mol P}_2\text{O}_5 &\rightarrow 2 \text{ mol P} & 1 \text{ mol K}_2\text{O} &\rightarrow 2 \text{ mol K} & 1 \text{ mol MgO} &\rightarrow 1 \text{ mol Mg} \\12 \text{ g P}_2\text{O}_5 &* (62 \text{ g P} / 142 \text{ g P}_2\text{O}_5) = 5.2394 \text{ g P} \\17 \text{ g K}_2\text{O} &* (78.02 \text{ g K} / 94.02 \text{ g K}_2\text{O}) = 14.1070 \text{ g K} \\2 \text{ MgO} &* (24.32 \text{ g Mg} / 40.32 \text{ g MgO}) = 1.2063 \text{ g Mg}\end{aligned}$$

Estas masas están referidas a 100 g de Nitrofoska®, por lo que se debe hacer el cálculo proporcional a la cantidad de Nitrofoska® realmente empleada por litro de medio de cultivo.

$$\begin{aligned}5.1978 \text{ g Nitrofoska}^\circ &* (5.2394 \text{ g P} / 100 \text{ g Nitrofoska}^\circ) = 0.2723 \text{ g P} \\5.1978 \text{ g Nitrofoska}^\circ &* (14.1070 \text{ g K} / 100 \text{ g Nitrofoska}^\circ) = 0.7333 \text{ g K} \\5.1978 \text{ g Nitrofoska}^\circ &* (1.2063 \text{ g Mg} / 100 \text{ g Nitrofoska}^\circ) = 0.0627 \text{ g Mg}\end{aligned}$$

Estas masas se deben comparar con las que se emplearían en el medio mineral original a una concentración equivalente, basando la equivalencia en el contenido de amonio presente en los dos medios. La concentración obtenida antes para el ion amonio fue de 0.0202 mol, que sería equivalente a lo que se necesita de cloruro de amonio, cuyo peso se calcula entonces:

$$0.0202 \text{ mol NH}_4\text{Cl} * (53.49 \text{ g} / 1 \text{ mol}) = 1.0812 \text{ g NH}_4\text{Cl}$$

Empleando este valor se pueden obtener las masas del resto de los compuestos:

$$\begin{aligned}1.0812 \text{ g NH}_4\text{Cl} &* (1.2 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / 0.5 \text{ g NH}_4\text{Cl}) = 2.5949 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \\1.0812 \text{ g NH}_4\text{Cl} &* (1.8 \text{ g KH}_2\text{PO}_4 / 0.5 \text{ g NH}_4\text{Cl}) = 3.8924 \text{ g KH}_2\text{PO}_4 \\1.0812 \text{ g NH}_4\text{Cl} &* (0.4 \text{ g MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 0.5 \text{ g NH}_4\text{Cl}) = 0.8650 \text{ g MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\1.0812 \text{ g NH}_4\text{Cl} &* (0.03 \text{ g CaCl}_2 / 0.5 \text{ g NH}_4\text{Cl}) = 0.0649 \text{ g CaCl}_2 \\1.0812 \text{ g NH}_4\text{Cl} &* (0.02 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / 0.5 \text{ g NH}_4\text{Cl}) = 0.0432 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \\1.0812 \text{ g NH}_4\text{Cl} &* (0.02 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 0.5 \text{ g NH}_4\text{Cl}) = 0.0432 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\end{aligned}$$

Una vez que se tienen estos datos, es posible calcular las cantidades de los elementos individuales, usando las masas molares presentadas en la **TABLA 4.11**.

TABLA 4.11. Masas molares de especies presentes en el medio mineral original

Especie	Peso molar (g)
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	268.07
KH_2PO_4	136.09
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	203.30
CaCl_2	111.00
Ca	40.08
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	197.91
Mn	54.94
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270.32
Fe	55.85

FUENTE: IBTech®.

Dado que el fósforo está presente en dos compuestos, sulfato de sodio y sulfato ácido de potasio, es necesario sumar el aporte de las dos especies, del modo siguiente:

$$2.5949 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} * (31 \text{ g P} / 268.07 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0.3001 \text{ g P}$$

$$3.8924 \text{ g KH}_2\text{PO}_4 * (31 \text{ g P} / 136.09 \text{ g KH}_2\text{PO}_4) = 0.8866 \text{ g P}$$

$$0.3001 + 0.8866 = 1.1867 \text{ g P}$$

De manera análoga, para el resto de los reactivos los cálculos serían:

$$3.8924 \text{ g KH}_2\text{PO}_4 * (39.01 \text{ g K} / 136.09 \text{ g KH}_2\text{PO}_4) = 1.1183 \text{ g K}$$

$$0.8650 \text{ g MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} * (24.32 \text{ g Mg} / 203.3 \text{ g MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.1035 \text{ g Mg}$$

$$0.0649 \text{ g CaCl}_2 * (40.08 \text{ g Ca} / 111 \text{ g CaCl}_2) = 0.0234 \text{ g Ca}$$

$$0.0432 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} * (54.94 \text{ g Mn} / 197.91 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0.0120 \text{ g Mn}$$

$$0.0432 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} * (55.85 \text{ g Fe} / 270.32 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0.0089 \text{ g Fe}$$

Finalmente, se pueden comparar las cantidades de reactivos de la Nitrofoska® con los del medio mineral a una concentración equivalente. Los datos se contrastan en la TABLA 4.12.

TABLA 4.12. Masas de elementos traza en Nitrofoska® y en medio mineral original

Elemento	Nitrofoska® (g/L)	Medio mineral original (g/L)
Fósforo (P)	0.2723	1.1867
Potasio (K)	0.7333	1.1183
Magnesio (Mg)	0.0627	0.1035
Calcio (Ca)	–	0.0234
Manganeso (Mn)	–	0.0120
Hierro (Fe)	–	0.0089

FUENTE: IBTech®.

Como se observa, las cantidades de fósforo, potasio y magnesio en la Nitrofoska® están en deficiencia con respecto al medio mineral original, mientras que la fórmula de la Nitrofoska® no da información del calcio, manganeso y hierro, aunque indica que se encuentran presentes elementos traza en la composición. Por lo que se puede deducir que es necesario agregar cantidades adicionales de estos elementos concretos para que la composición del medio esté equilibrada con relación a lo que sugiere el medio mineral original.

4.4.2. Cuantificación de SO_4^{2-}

En este ensayo la determinación de sulfatos se realizó diariamente, empleando el mismo método turbidimétrico descrito inicialmente.

4.4.2.1. Producción de biomasa

Al final de cada etapa, se realizó la técnica de Lowry para determinar proteína, la cual ofrece una aproximación indirecta de la concentración de biomasa, de acuerdo con el procedimiento siguiente:

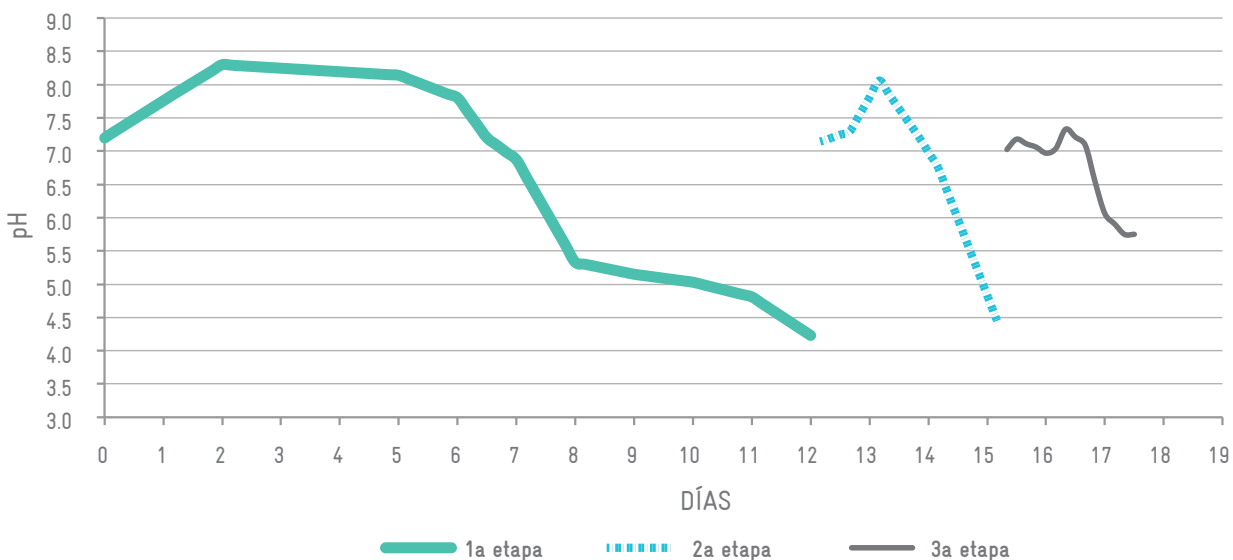
- a) **Toma de muestras:** se toma 1 mL de la solución muestra (diluir antes de ser necesario) en un vial, después se somete a centrifugación de 1200 rpm durante 10 min. Posteriormente, la fase acuosa se desecha y la sedimentada (biomasa) se conserva.
- b) **Tratamiento de muestras:** se agrega a la muestra 1 mL de NaOH (0.2 N), se mantiene en baño María durante 15 min, después se agita para disolver la biomasa y, de esta solución, se colocan en un vial 200 μ L, junto con 100 μ L del reactivo A y 800 μ L del reactivo B del Protein Assay de BioRad. Esta mezcla se preserva por 15 min en la oscuridad y posteriormente se analiza en espectrofotómetro UV-Visible a 750 nm.

Es importante hacer notar que cuando se emplea este método analítico se suelen reportar los resultados en términos de mg proteína/L.

4.4.3. Resultados de medición de pH

Como sucedió en el ensayo realizado con medio mineral original, las curvas de pH del medio mostraron un incremento notable de la actividad microbiana en cada etapa sucesiva. Los resultados se pueden apreciar en el GRÁFICO 4.5.

GRÁFICO 4.5. Curvas de cambio de pH durante el ensayo inicial con Nitrofoska®



FUENTE: IBTech®.

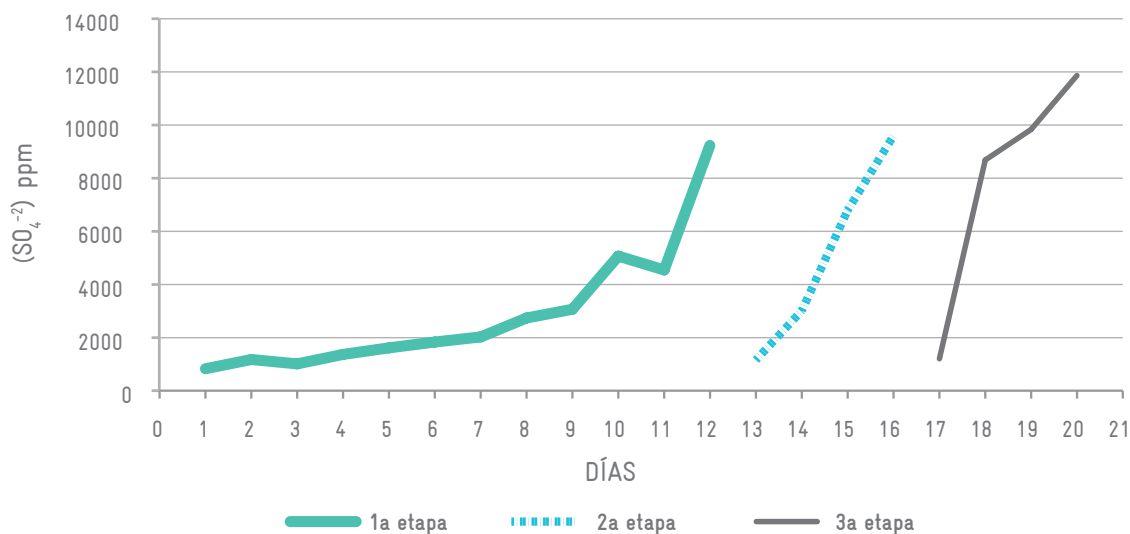
Se observa que durante la primera etapa del ensayo no hubo indicios de actividad sulfoxidante en el sistema, sino hasta después de 6 días, lo cual se puede atribuir a la refrigeración en la que se mantuvo el lodo del inóculo durante la realización del ensayo anterior.

4.4.4. Resultado de la cuantificación de SO_4^{2-}

Se realizó la cuantificación de sulfatos por el método turbidimétrico anteriormente descrito, tomando una muestra diaria del reactor. Los resultados se resumen en el GRÁFICO 4.6.

De acuerdo con estos resultados es evidente la aceleración de la actividad sulfoxidante de los consorcios con cada etapa de enriquecimiento sucesiva. Nuevamente la inactividad observada durante el inicio de la primera etapa del proceso indica que existió un período de inhibición temporal de los microorganismos, lo que provocó un retraso en el desarrollo del ensayo.

GRÁFICO 4.6. Concentración de sulfatos durante el ensayo inicial con Nitrofoska®



FUENTE: IBTech®.

4.4.5. Resultados de producción de biomasa

La determinación de biomasa se realizó al finalizar cada etapa del proceso, nuevamente empleando el método de Lowry para proteínas. Los resultados se resumen en la TABLA 4.13.

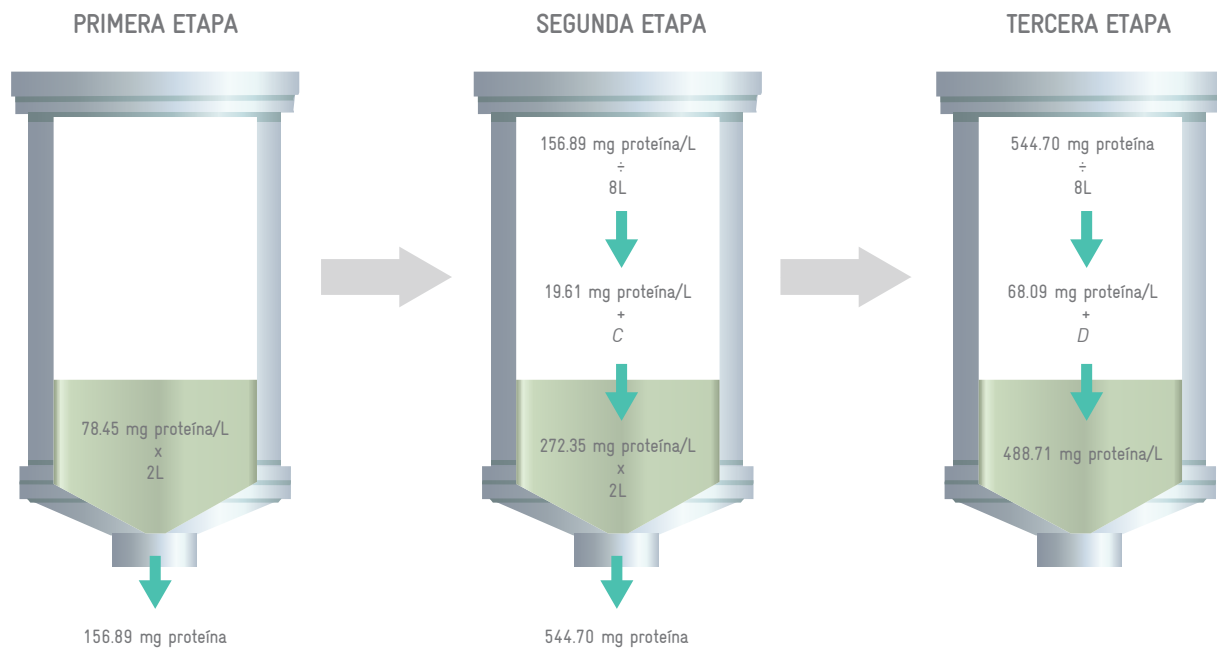
TABLA 4.13. Concentración de proteína en el ensayo inicial con Nitrofoska®

Etapa	Concentración (ppm)
Primera	78.45
Segunda	272.35
Tercera	448.71

FUENTE: IBTech®.

Los datos indican un incremento notable en la concentración de proteína y, por lo tanto, de biomasa presente en el reactor, sin embargo, es necesario determinar la cantidad de proteína que aporta el volumen de solución que permanece en el reactor para la segunda y la tercera etapa. El proceso se esquetmatiza en el GRÁFICO 4.7.

GRÁFICO 4.7. Acumulación progresiva de biomasa durante el ensayo inicial con Nitrofoska®



FUENTE: IBTech®.

Por lo anterior, se entiende que las incógnitas *C* y *D* son en realidad la aportación a la concentración de biomasa de la segunda y la tercera etapa, respectivamente.

Estas incógnitas se despejan del siguiente modo:

$$C = 272.351 - 19.61 = 252.74 \text{ mg proteína/L}$$

$$D = 448.712 - 68.09 = 380.62 \text{ mg proteína/L}$$

Empleando estos valores es posible calcular un factor de producción de biomasa correspondiente a cada etapa del ensayo, relacionando la cantidad de tiosulfato de sodio empleado con el valor de la biomasa cuantificada.

De acuerdo con la tesis de González Sánchez (2002), se ponderó la concentración de proteína por un factor de 2, considerando que la biomasa contiene 50% de proteína.

$$1 \text{ ppm proteína} \rightarrow 2 \text{ ppm Biomasa}$$

Por lo tanto, los cálculos para las distintas etapas de enriquecimiento serían:

$$\text{Primera Etapa} = 78.445 \text{ ppm proteína} \rightarrow 156.89 \text{ ppm Biomasa}$$

$$\text{Segunda Etapa} = 252.74 \text{ ppm proteína} \rightarrow 505.48 \text{ ppm Biomasa}$$

$$\text{Tercera Etapa} = 380.62 \text{ ppm proteína} \rightarrow 761.24 \text{ ppm Biomasa}$$

Se calcula la cantidad de ion $S_2O_3^{2-}$ presente por litro de medio de cultivo mediante la siguiente relación:



De este modo, el cálculo para la primera etapa se realiza del siguiente modo:



$$0.45 \text{ mol } S_2O_3^{2-} * (112 \text{ g} / 1 \text{ mol}) = 50.4 \text{ g } S_2O_3^{2-} = 50\,400 \text{ mg } S_2O_3^{2-}$$

Mientras que para la segunda y la tercera etapa los cálculos son:



$$0.15 \text{ mol } S_2O_3^{2-} * (112 \text{ g} / 1 \text{ mol}) = 16.8 \text{ g } S_2O_3^{2-} = 16\,800 \text{ mg } S_2O_3^{2-}$$

Relacionando estos valores con la cantidad de biomasa calculada en cada etapa, se obtienen los factores de producción de biomasa siguientes:

$$\text{Primera Etapa} = 156.89 \text{ mg Biomasa} / 50\,400 \text{ mg } S_2O_3^{2-} = 0.0031 \text{ mg Biomasa} / \text{mg } S_2O_3^{2-}$$

$$\text{Segunda Etapa} = 505.48 \text{ mg Biomasa} / 16\,800 \text{ mg } S_2O_3^{2-} = 0.0301 \text{ mg Biomasa} / \text{mg } S_2O_3^{2-}$$

$$\text{Tercera Etapa} = 761.24 \text{ mg Biomasa} / 16\,800 \text{ mg } S_2O_3^{2-} = 0.0453 \text{ mg Biomasa} / \text{mg } S_2O_3^{2-}$$

Estos resultados se pueden considerar positivos pues indican que el rendimiento de generación de biomasa aumenta conforme transcurren las etapas sucesivas del proceso de enriquecimiento.

4.5. Ejemplo de producción de biomasa sulfoxidante para inoculación de sistema a escala real

Aunque este procedimiento es muy similar a lo descrito y desarrollado en el laboratorio, la diferencia es que en este caso se hace en mayor volumen, para poder generar la biomasa sulfoxidante que servirá de semilla para el arranque de un sistema de desulfuración por vía biológica a escala real.

4.5.1. Materiales

Para llevar a cabo el proceso de selección se requiere de los siguientes elementos:

- Tanques plásticos de PEAD de 2500 L cada uno, para contener el medio de reacción (tanques de enriquecimiento y proliferación).
- Sistema de aireación.
- Fuente de aire.
- Agua de servicios.

- Sensor multiparamétrico de campo (herramienta con electrodos intercambiables indispensable para efectuar el control de los parámetros del sistema).
- Bomba neumática para envío de lodo a biofiltro percolador.
- Bomba dosificadora de HCl.

4.5.2. Etapa de enriquecimiento de biomasa

En general el proceso de selección y enriquecimiento consiste en lo siguiente:

1. En dos tanques plásticos de 2500 L cada uno, se inocula una cuarta parte de lodo aerobio concentrado de la purga de un reactor aeróbico (lodo activado, filtro percolador, por ejemplo), e inmediatamente después se pone en funcionamiento el sistema de aireación, necesario para promover la actividad de los microorganismos microaerofílicos y al mismo tiempo mantener una agitación homogénea en el seno de los tanques.
2. Se adicionan secuencialmente altas concentraciones de tiosulfato de sodio como fuente de azufre reducido, y bicarbonato de sodio como fuente de carbono, controlando y monitoreando el pH de la solución, hasta registrar un descenso de éste debido a la actividad sulfoxidante, según la **ECUACIÓN 4.3**.
3. El control del pH se realiza inicialmente mediante la adición manual de ácido clorhídrico al 35 % v/v para mantener el medio aproximadamente a pH neutro, porque la tendencia inicial del medio será hacia condiciones básicas, las cuales son perjudiciales para el tipo de bacterias que se intenta desarrollar.
4. Al tiempo que los microorganismos van consumiendo el $S_2O_3^{2-}$, liberan los iones de SO_4^{2-} y consumen OH^- ; como consecuencia el pH del medio disminuye hasta alcanzar valores cercanos a 3 o 4 por la **ECUACIÓN 4.5**.
5. En este punto se considera que la etapa de enriquecimiento está por concluir, lo cual se corrobora mediante una prueba de respirometría.
6. Si la respirometría entrega consistentemente valores de $90 \text{ gO}_2/\text{L/h}$, el enriquecimiento ha concluido, por lo que se purgan $4/5$ partes del volumen de los tanques (unos 2000 de un total de 2500 L) y se envían por bombeo al biofiltro percolador o sistema biológico de desulfuración que se desea arrancar. Dentro del sistema real debe haber una corriente de recirculación interna del lodo.
7. Luego, cada tanque de proliferación de biomasa se reabastece con nuevo medio mineral y se reinicia el proceso del modo anteriormente descrito. Cabe señalar que al momento de concluir cada etapa y purgar el medio se conserva aproximadamente 1 L de la solución como muestra para efectuar pruebas de laboratorio, entre ellas la respirometría.

A escala piloto o a escala real, el N_2 y el potasio, los nutrientes principales, deberán adicionarse en forma de un fertilizante comercial denominado Nitrofoska® Foliar SL o alternativamente QFoska, Nitrofoska® Special u otra formulación comercial equivalente. En la **TABLA 4.14.**, se mencionan los reactivos necesarios para que lo anterior se pueda llevar a cabo.

TABLA 4.14. Condiciones para selección de biomasa sulfoxidante

Requisitos	Fuentes seleccionadas
Fuente de carbono inorgánico	Sal de bicarbonato de sodio grado industrial
Azufre reducido como fuente de energía	Sal de tiosulfato de sodio grado industrial
Control de pH	Solución de ácido clorhídrico concentrado (35%) para ajuste ácido Sal de bicarbonato de sodio grado industrial para ajuste alcalino
Nutrientes	Fertilizante comercial (Nitrofoska® Foliar o Q-Foska o similar)

FUENTE: IBTech®.

La tasa de generación de biomasa sulfoxidante, a partir de $S_2O_3^{2-}$, fue calculada por González Sánchez (2002) y es la que indica la ECUACIÓN 5.7. Por su parte, Buisman *et al.* (1991) indican la tasa de rendimiento de biomasa según la ECUACIÓN 4.8.:

$$Y_{X/S} = \frac{0.015 \text{ mg biomasa}}{\text{mg } S_2O_3^{2-}} \quad \text{ECUACIÓN 4.8.}$$

4.5.3. Instalación del sistema de inoculación

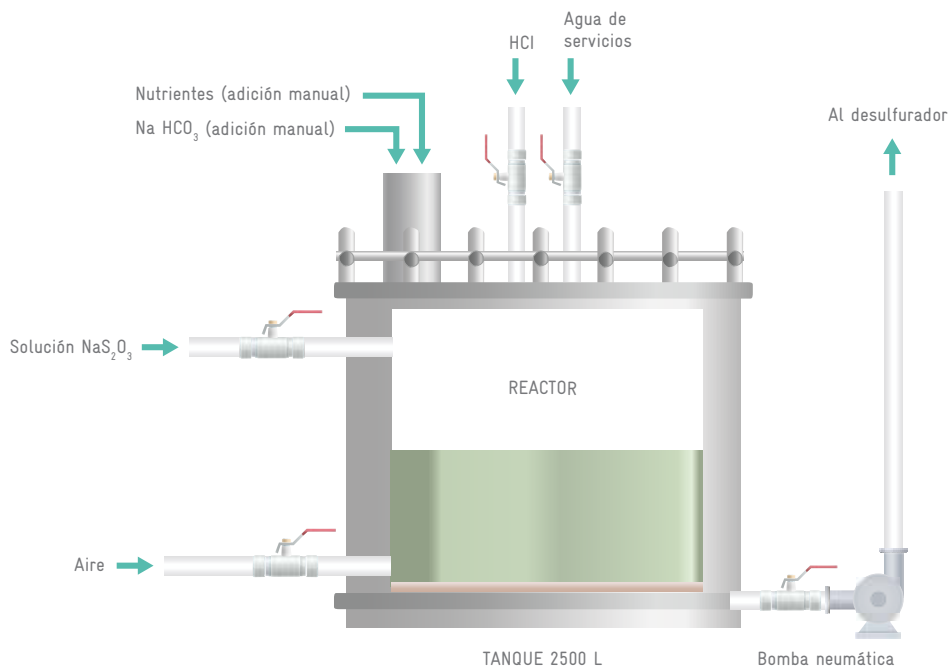
Para efectuar la instalación del sistema de inoculación (considerando que debe ser temporal), se recomienda utilizar materiales económicos y de fácil acceso en el mercado. En los siguientes apartados se describen los elementos que conformarán el sistema.

4.5.3.1. Tanques para medio de reacción

Para los contenedores del medio de reacción se utilizarán dos tanques plásticos de PEAD reforzados, con volumen total de 2.5 m^3 cada uno GRÁFICO 4.8. Es recomendable que los tanques sean de tipo tinaco. Se utilizará un volumen útil de 2.0 m^3 por tanque. El GRÁFICO 4.9., muestra el arreglo completo del sistema.

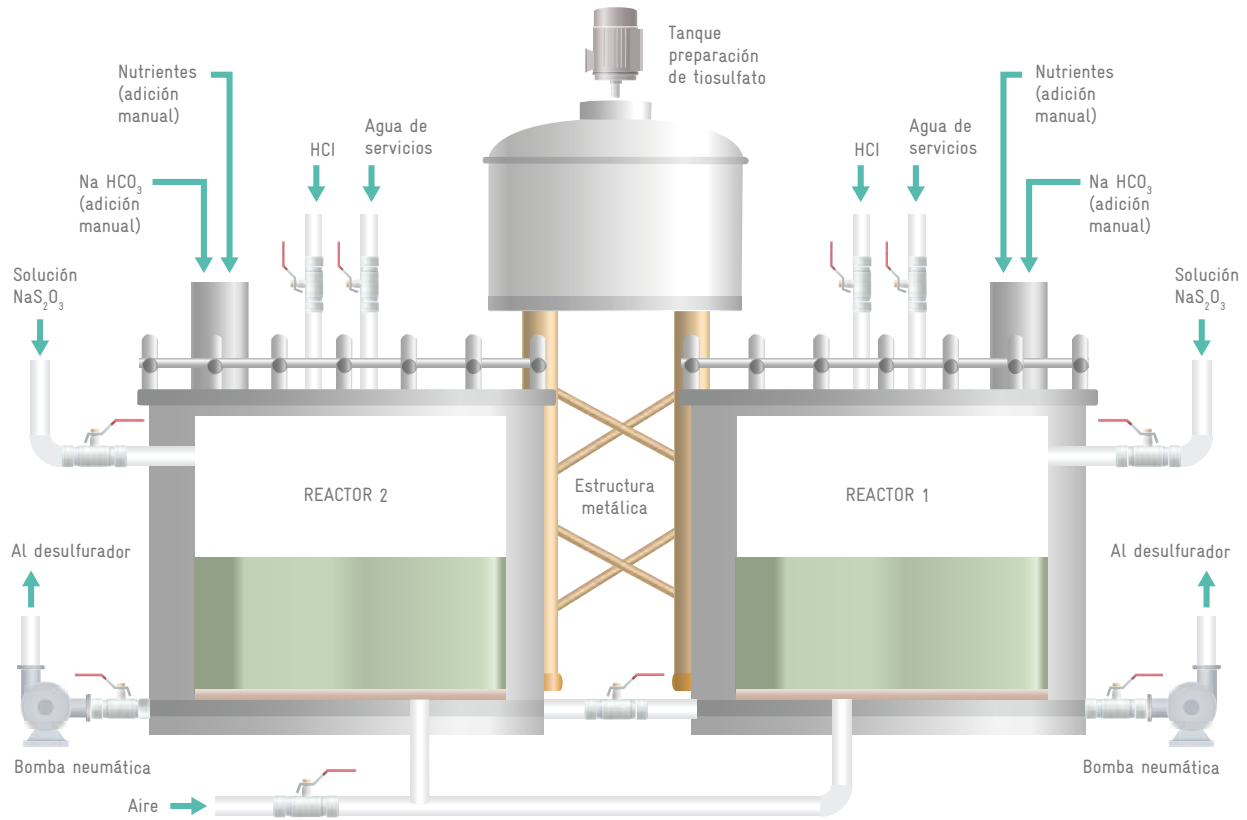
En el GRÁFICO 4.10., se puede apreciar una foto de un sistema de enriquecimiento de biomasa instalado en una PTAR municipal.

GRÁFICO 4.8. Tanque contenedor del medio para enriquecimiento de biomasa



FUENTE: IBTech®.

GRÁFICO 4.9. Sistema de propagación de biomasa sulfoxidante



FUENTE: IBTech®.

GRÁFICO 4.10. Sistema de enriquecimiento de biomasa sulfoxidante en una PTAR municipal



FUENTE: IBTech®.

4.5.3.2. Sistema de aireación

Dado que el uso del sistema de aireación será temporal, es recomendable que se fabrique de forma sencilla, mediante una tubería de policloruro de vinilo (PVC) perforada en un circuito cerrado que permita la distribución uniforme del aire en los tanques de proliferación de biomasa.

La difusión de aire se llevará a cabo mediante un arreglo cuadrangular (*rack* de aireación) con tramos de tubo de $\frac{3}{4}$ de pulgada distribuidos uniformemente en el interior; los orificios en las tuberías se colocarán en la parte superior de todas las secciones que integran el arreglo. En el GRÁFICO 4.11., se muestra una imagen que ilustra dicho sistema.

GRÁFICO 4.11. Difusor de aire fabricado con tubería de PVC



FUENTE: IBTech®.

El rack de aireación estará conectado a una terminal tipo espiga que lo comunicará a la fuente de aire de la planta o a un soplador regenerativo, por ejemplo, mediante una manguera flexible de PVC.

Debido a la cantidad de aire que se requiere es necesario que se cuente con un soplador que suministre aire limpio libre de aceite.

4.5.3.1. Sistema de dosificación de $S_2O_3^{2-}$

El incorporar la fuente reducida de azufre a los reactores biológicos para la producción de biomasa se realiza a partir de una solución de tiosulfato de sodio pentahidratado ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), para lo cual es necesario contar con un pequeño tanque elevado de $0.25 m^3$ provisto de un agitador electromecánico para la preparación de dicha solución. Ver parte central del GRÁFICO 4.9.

Aunque la preparación se puede realizar de forma manual, es importante señalar que esta sal no se disuelve fácilmente y el procedimiento es muy tardado y demandante de mano de obra, por lo que no se recomienda hacerlo de forma manual. Por ello, en la práctica es conveniente utilizar un tanque agitado mecánicamente, como muestra el GRÁFICO 4.10.

Además de lo anterior, todo el conjunto tiene un arreglo con mangueras flexibles de PVC y accesorios de tal manera que se pueda realizar la dosificación a gravedad a cada uno de los reactores de propagación.

4.5.3.4. Control de la temperatura en caso de que sea necesario

Una condición adversa que se puede presentar durante el proceso de acondicionamiento de la biomasa es la llegada del invierno y, por tanto, la disminución de la temperatura del agua, a veces incluso a menos de 20°C, generando un efecto adverso en el desarrollo de los microorganismos sulfoxidantes, los cuales se desarrollan favorablemente a temperaturas comprendidas entre 25 y 35°C (Buisman *et al.*, 1989). Por lo anterior, es necesario considerar implementar un sistema de calentamiento en los tanques de propagación y puede realizarse mediante la instalación de una resistencia sumergible con control de temperatura, como la que se muestra en el GRÁFICO 4.12.

GRÁFICO 4.12. Resistencia para calentamiento de tanques de propagación



FUENTE: IBTech®.

En el caso de los reactores a escala real, es posible emplear una tubería de cobre como serpentín, a través de la cual se hace pasar agua de los servicios previamente calentada en un pequeño calentador de gas. Tal fue el caso de la puesta en operación de un sistema de desulfuración fisicoquímico-biológico instalado en la PTAR de una compañía cervecera en Santiago, Chile. El GRÁFICO 4.13., muestra la instalación de este sistema.

GRÁFICO 4.13. Calentador de gas y serpentín de cobre que recibe el agua caliente que este genera



FUENTE: IBTech®.

4.5.4. Protocolo para proceso de producción de biomasa sulfoxidante

Los procedimientos que se señalan a continuación se refieren a un sistema de propagación de biomasa sulfidogénica con tanques de 2500 L de volumen, de los cuales se hará el trasvase de 2000 L al reactor biológico a escala real, esperando alcanzar en tres días una biomasa suficiente para realizar el trasvase. La temperatura del medio deberá ser al menos de 25 °C. Para cualquier otra capacidad que se desee seleccionar, deberán realizarse los ajustes correspondientes, en cuanto a masa de reactivos y dosificación, según sea la situación particular del usuario.

Con esta consideración, para efectuar el proceso de producción de biomasa se debe agregar un volumen de lodo equivalente a $\frac{1}{4}$ del volumen útil total del medio de reacción. En este caso se tienen un volumen útil de reacción de 2000 L en cada reactor, por lo que se agregará un volumen de 500 L de lodo aerobio concentrado (con una concentración mínima de 4000 mg/L de SST). Una vez ingresado el lodo al reactor se deberá airear inmediatamente para evitar decaimiento de la biomasa.

La cantidad de reactivos que se emplearán para la producción de biomasa fue determinada con base en la **ECUACIÓN 4.6.**, para la oxidación biológica del HS^- , que resulta de la disociación del H_2S en el medio acuoso, tal cual se calculó en el ejemplo de la planta de laboratorio expuesto con anterioridad.

4.5.4.1. Procedimiento para el sistema de proliferación de biomasa sulfoxidante

Estos son los pasos del procedimiento para el sistema de proliferación de biomasa sulfoxidante:

1. Trasladar 500 L de lodo proveniente del cárcamo o línea de recirculación del reactor aeróbico de la PTAR (lodo activado o filtro percolador).
2. Adicionar 900 L de agua corriente tomada de la línea de agua de servicios previamente adecuada para este fin.
3. Adicionar 6 L de nutriente (que incluya N, P y K) a cada reactor.
4. Adicionar 4 kg de bicarbonato de sodio disuelto en agua corriente hasta que no se observe la fase sólida de la sal.
5. Completar el volumen de reacción de cada reactor hasta 2000 L.
6. Verificar el pH del medio y efectuar el ajuste necesario. Regularmente el ajuste se efectúa con ácido clorhídrico. Lo ideal es obtener un valor de pH de 7.5 antes de iniciar la alimentación de la solución de tiosulfato de sodio.
7. Hacer las mediciones de rutina (pH).
8. Tomar una muestra del medio para efectuar el seguimiento analítico pertinente.
9. Iniciar la dosificación de solución de tiosulfato de sodio a cada reactor.
10. A partir del comienzo de la dosificación de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, verificar el pH del medio cada hora durante las primeras 4 horas, para evitar que supere valores de 8.0. Si esto ocurre, neutralizar con ácido clorhídrico al 35 %.
11. De observarse turbidez del medio de reacción, disminuir o detener, según se requiera, la dosificación de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
12. Continuar la alimentación de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ hasta que se cumplan las 72 horas previstas para la producción de un lote de 2000 L. Esto se corroborará mediante una prueba de respirometría, la cual debe entregar consistentemente un valor mínimo de 90 g O_2 /L/h al final del periodo de proliferación. Si no es así, debe continuarse con el proceso el tiempo que sea necesario, lo cual depende fundamentalmente de la temperatura del medio. Mientras más alta es (en el intervalo comprendido entre 25 y 35 °C), será menor el tiempo de proliferación del cultivo.

En el **GRÁFICO 4.14.**, se muestran algunas fotografías de la secuencia antes descrita.

GRÁFICO 4.14. Algunas vistas de la secuencia para el sistema de proliferación de biomasa sulfoxidante



a) Llenado de los reactores.



b) Adición de nutriente comercial.



c) Adición de $S_2O_3^{2-}$ antes de la dilución con agua y mezclado.



d) Reactor en operación.

FUENTE: IBTech®.

4.5.4.2. Preparación de la solución de tiosulfato de sodio pentahidratado

La solución de $S_2O_3^{2-}$ deberá tener una concentración de 0.51 kg de la sal de $S_2O_3^{2-}$ por litro de solución, es decir, en un tanque de 250 L se debe agregar 103 kg de la sal de $S_2O_3^{2-}$ y completar el volumen hasta 201 L, cuidando siempre de disolver completamente los cristales. Por cada lote, es decir, en tres días se debe preparar dos veces esta solución.

Una vez iniciada la generación de biomasa es importante llevar un registro de la duración de las etapas y de la cantidad de sal de $S_2O_3^{2-}$ adicionado en kilogramos.

La rutina de operación por turno mientras dure cada lote consistirá en:

1. Tomar las mediciones y la muestra correspondiente para el seguimiento analítico.
2. Efectuar las correcciones de pH de la solución:
 - a) Si el pH está por debajo de 4.5 unidades, adicionar 4.0 kg de bicarbonato de sodio disuelto con la misma solución del medio de reacción.
 - b) Si el pH está por debajo de 6.5 unidades, adicionar 2.0 kg de bicarbonato de sodio disuelto con la misma solución del medio de reacción.
 - c) Si el pH está por encima de 8.0 unidades, adicionar ácido clorhídrico en el área donde exista más agitación en el medio hasta disminuir a 7.5 unidades.
 - d) Posterior a la corrección del valor de pH, esperar al menos 15 min antes de registrar nuevamente la lectura para asegurar que la medida implementada tuvo el efecto deseado. De no ser así ajustar nuevamente según corresponda teniendo en cuenta que las cantidades de reactivos a adicionar esta vez deberán ser menores (máximo la mitad de lo adicionado anteriormente).

3. Ajustar la alimentación de $S_2O_3^{2-}$ conforme se requiera.
4. Verificar el nivel de la solución de tiosulfato de sodio. Preparar más, una vez que se termine de adicionar el primer lote preparado.

Una vez concluido un lote de producción deberá ingresarse al biofiltro percolador o al reactor de biodesulfuración que se desea inocular. Para ello, habrá que seguir los siguientes pasos:

1. Verificar que el reactor biológico (por ejemplo, un biofiltro percolador microaerófilico) tenga las condiciones óptimas para recibir la biomasa, es decir, que todos los elementos que integran el sistema estén listos para ser operados con seguridad.
2. Definir el punto de conexión en el que se recibirá la biomasa.
3. Limpiar con un cepillo de escoba las paredes de los reactores en las que por efecto de la agitación habrá residuos de espuma seca.
4. Disponer del 75 % del volumen de cada reactor (unos 2000 L) y retener en los mismos el 25 % para tener inóculo para el próximo lote a procesar.
5. Es conveniente mantener en agitación los reactores mientras se esté enviando la biomasa hacia el biofiltro percolador, para suspender los sólidos que inevitablemente podrían quedar por debajo del mezclado que ocasiona el sistema de difusión. Esto puede realizarse con el mismo cepillo escoba con el que se limpiaron las paredes, en intervalos de 5 a 10 minutos, mientras se realiza el envío de la biomasa.

Posterior al envío de biomasa, se podrá iniciar otro ciclo de producción. El procedimiento presentado en el inciso 4.5.4.1 de esta sección podrá ocuparse para ello, comenzando desde el punto 2 (adición de agua corriente). La duración de cada lote se estima en unos tres días. Esto siempre deberá corroborarse mediante la técnica de respirometría que se describe a continuación.

4.5.5. Técnica de respirometría

Un respirómetro consiste en un pequeño reactor biológico que sirve para medir velocidades de respiración aeróbica de una población microbiana en determinadas condiciones. Desde finales del siglo pasado, se han utilizado respirómetros de distintos tipos como instrumentos para realizar medidas directas y continuas de las tasas de consumo de O_2 de distintas reacciones biológicas. Con el paso del tiempo se ha logrado su perfeccionamiento mecánico y una mejor definición de los conceptos involucrados.

El respirómetro determina la cantidad de O_2 consumida por unidad de tiempo y de volumen, es decir, se mide la tasa de consumo intrínseco de la biomasa, también conocida como OUR por sus iniciales en inglés (*Oxygen Uptake Rate*).

La técnica de respirometría tiene como fin dar seguimiento al crecimiento de biomasa mediante la tasa de consumo de O_2 asociada con ese crecimiento. En otras palabras: mientras mayor sea la rapidez con la que se consume el O_2 para degradar un sustrato, mayor será la tasa de reproducción y crecimiento de la biomasa involucrada en el experimento.

Mediante la respirometría se pueden obtener los valores de estos parámetros:

- Demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5).
- Tasa de nitrificación.
- Proceso de nitrificación de nitrógeno amoniacal.
- Oxidación de compuestos reducidos del azufre.

4.5.6. Procedimiento de respirometría empleado en la PTAR a escala real

Al drenaje municipal llegan pequeñas descargas de la industria de la curtiembre que prolifera en la ciudad donde se ubica la PTAR municipal, que aportan una cantidad de sulfuros que usualmente no lleva el agua residual municipal típica. Esta peculiaridad hace que en el proceso de digestión anaeróbica existente en la PTAR se concentre el H_2S presente en el biogás

generado hasta un valor mayor de lo que es usual. Hoy en día, este biogás alcanza concentraciones entre 2500 y 5000 ppmv de H_2S , lo que provoca que tenga características corrosivas para el equipo de generación de energía eléctrica mediante la combustión del biogás que existe en la PTAR.

Para alargar la vida útil del equipo de generación eléctrica en la PTAR se instaló un sistema de desulfuración biológica basado en un biofiltro percolador, el cual se decidió poner en marcha utilizando la técnica descrita a lo largo del inciso 4.5.

Para el caso de esta PTAR, se propuso utilizar una botella de vidrio o un frasco Winkler como respirómetro y un sensor de OD portátil para medir el cambio en el consumo de O_2 en una muestra perfectamente identificada. El procedimiento consiste en recolectar una muestra de al menos 350 mL en botella de vidrio con tapón esmerilado. Las muestras no requieren preservación, pero se aconseja analizarlas dentro de la primera hora posterior a su recolección.

Lista de los implementos necesarios para preparar la zona de trabajo:

1. Sensor de OD o sensor multiparamétrico de laboratorio, como el HI9829 de la marca Hanna.
2. Vaso de precipitado de 600 mL.
3. Botella plástica de 330 mL.
4. Solución de tiosulfato de sodio (25 g de sal/100 mL de agua destilada).
5. Cronómetro.
6. Formato de colección de datos.
7. Bolígrafo.
8. Pipeta volumétrica de 10 mL.
9. Propipeta de tres vías.

Procedimiento:

1. Retirar $\frac{1}{4}$ del volumen de la muestra de la botella de cristal y agitar vigorosamente por 1 min (hasta la saturación con O_2).
2. Verter rápidamente la muestra en el recipiente plástico de 330 mL con la tapa puesta
3. Colocar rápidamente el sensor de OD por el orificio de la tapa del recipiente plástico. Es deseable que un poco del líquido desborde al momento de ingresar el sensor (certeza de que no haya burbujas de aire en el recipiente)
4. Accionar el sistema de agitación del sensor de OD.
5. Tomar la primera lectura de OD y simultáneamente accionar el cronómetro.
6. Registrar cada 10 segundos las lecturas de OD hasta el primer minuto. Después registrar cada 30 segundos las lecturas de O_2 hasta los 5 min.
7. Detener el cronómetro y la agitación del sensor de OD.
8. Recolectar la muestra en un vaso de precipitados de 600 mL y regresarla a la botella de cristal, para efectuar nuevamente la medición en la presencia de tiosulfato de sodio.
9. Ingresar los datos a una planilla de MS Excel® previamente preparada para obtener el dato de la pendiente en una gráfica de concentración de OD contra tiempo.

Es conveniente analizar primero todas las muestras sin presencia de tiosulfato de sodio, para evitar lavar el envase plástico entre determinación y determinación.

Para efectuar la determinación en presencia de tiosulfato de sodio deberán agregarse 10 mL medidos con pipeta volumétrica de una solución de tiosulfato de sodio en el recipiente plástico, antes de agregar la muestra saturada con O_2 (agitada), es decir, antes del paso 1 del procedimiento anteriormente descrito.

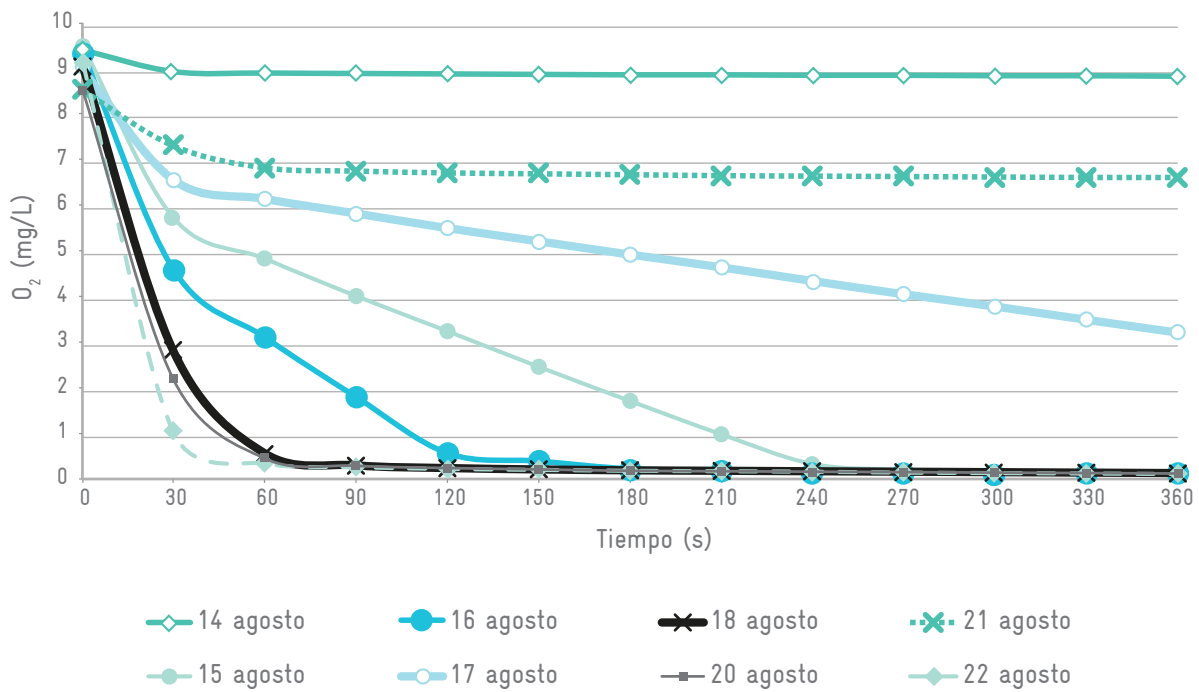
La gráfica de respirometría típica del proceso de generación de biomasa sulfoxidante presenta el perfil que se muestra en el **GRÁFICO 4.15**.

Es de notar cómo en el avance diario del proceso, la pendiente se va haciendo cada vez más pronunciada, lo cual muestra de forma evidente que las bacterias cada vez consumen más O_2 en menos tiempo.

Cabe señalar que un medio que se está desarrollando sanamente en el tanque de generación de biomasa presenta un aspecto turbio y una coloración blanquecina a amarillenta, señal de presencia de S^0 en el medio.



GRÁFICO 4.15. Gráficas de respirometría en proceso de generación de biomasa sulfoxidante



FUENTE: IBTech®.

4.6. Caso de estudio de desulfuración con biofiltro percolador en PTAR municipal a escala real

La PTAR municipal en cuestión, con capacidad de 2500 L/s, cuenta con un sistema de digestión anaeróbica de lodos primarios y secundarios constituido por tres biodigestores de diseño europeo típico completamente mezclados, cada uno de 11 000 m³ de capacidad, aunque por diversas razones usualmente sólo operan dos de los tres instalados en la PTAR. GRÁFICO 4.16.

GRÁFICO 4.16. Biodigestores anaeróbicos de la PTAR municipal



FUENTE: IBTech®.

El biogás producido a capacidad plena (tres biodigestores operativos) es de 800 m³/h como máximo, y tiene una concentración promedio de H₂S de 4000 ppmv. Con la operación simultánea de dos de los tres biodigestores, el biogás alcanza para suplir el combustible de dos máquinas de cogeneración de ciclo Otto, cada una de 770 kW_e de capacidad.

La desulfuración del biogás requerida en las máquinas de cogeneración se había estado realizando de forma parcial mediante la adición de sal de cloruro ferroso en el biodigestor anaeróbico, logrando reducir la concentración de H₂S hasta unas 1000 ppmv, que es la máxima exigida por el proveedor de los motogeneradores marca Guascor. in embargo, debido al alto costo operativo por el uso de esta sal de hierro, se instaló un sistema de biodesulfuración basado en biofiltro percolador de la marca BiogasClean™.

GRÁFICO 4.17.

Este es un reactor biológico cerrado y aislado térmicamente, en el cual la alimentación de biogás y el medio líquido se ingresan a corriente concurrente, entrando ambas corrientes por la parte superior y extrayéndose el biogás por la parte inferior.

Existe una corriente húmeda que recircula el medio líquido desde el fondo del biofiltro percolador hasta la parte superior del mismo. Esta corriente en su trayectoria descendente pasa por un medio de empaque a granel, del tipo anillo Pall.

En el **GRÁFICO 4.17.** se puede apreciar la caseta donde se encuentra ubicado el sistema de control por PLC al cual está conectados el sensor de concentración de biogás para realizar el ajuste de la operación del sistema.

El sistema tiene un control automatizado por PLC, el cual permite el ajuste de la velocidad del soplador que inyecta aire, reduciéndola si la concentración de O₂ excede el 3 %, o bien apagándolo si es que la concentración de O₂ llega a un valor de 5 %; dicha concentración es medida con un sensor multiparamétrico instalado en línea, que además del O₂ permite medir CH₄, CO₂ y H₂S.

Para el arranque, se procedió a instalar un sistema de propagación de biomasa como el descrito en el inciso 4.5.3 y se siguió el protocolo de generación y propagación de biomasa sulfoxidante planteado en el inciso 4.5.4.

El objetivo principal del arranque del BiogasClean™ fue eliminar el H₂S generados por dos de los tres biodigestores en este sistema, es decir, un flujo de 480 m³/h con una concentración promedio de 4000 ppmv de H₂S.

El flujo másico de H₂S calculado en estas condiciones es de 38.15 kgH₂S/d.

GRÁFICO 4.17. Biofiltro percolador BiogasClean™ de la PTAR municipal



FUENTE: IBTech®.

4.6.1. Puesta en marcha del biofiltro percolador

El objetivo del protocolo de arranque fue generar una cantidad suficiente de microorganismos sulfoxidantes mediante el método de propagación para inocular el reactor biológico a escala real. En este caso, para el biofiltro percolador BiogasClean™.

La estrategia que se siguió fue elaborar suficientes lotes de biomasa activa fuera del reactor hasta que el sustrato de arranque (tiosulfato de sodio) y la fuente de carbono de arranque (bicarbonato de sodio) pudiesen ser sustituidos por otra fuente de azufre reducido, que en este caso son el H₂S y el CO₂ que son parte de la mezcla gaseosa que es el biogás.

En el sistema BiogasClean™, no hay interés en recuperar alcalinidad mediante una oxidación parcial del H₂S a S⁰, sino que hay una sobreoxidación para que la reacción transcurra hasta SO₄²⁻, por lo que el control del sistema es mucho más sencillo que cuando se desea separar el azufre en forma elemental.

La estimación del tiempo de arranque del sistema involucra el cálculo de la cantidad de biomasa necesaria para oxidar los 38.15 kgH₂S/d presentes hoy en día en el biogás.

Siguiendo los cálculos realizados para estimación de biomasa generada a partir de S₂O₃²⁻ presentados en el inciso 4.4.5., para este caso se requieren 4.54 kg biomasa sulfidogénica /h para poder tratar los 480 m³/h de biogás, suponiendo que todo el H₂S se oxida a sulfatos.

Para conocer el tiempo en el cual se puede lograr esa cantidad de microorganismos, es necesario conocer el tiempo de duplicación de la biomasa sulfoxidante, el cual depende de su velocidad máxima de crecimiento.

Conforme con la **TABLA 4.7.**, la tasa máxima de crecimiento de la biomasa sulfidogénica que oxida el ion S₂O₃²⁻ hasta SO₄²⁻ es

$$\mu_{max} = 0.20h^{-1}$$

El tiempo de duplicación de cualquier microorganismo se define con la **ECUACIÓN 5.9.**

$$\theta_{dup} = \frac{\ln 2}{\mu_{max}} \quad \text{ECUACIÓN 5.9.}$$

Sustituyendo el valor de la tasa máxima de crecimiento, el tiempo de duplicación necesario es:

$$\theta_{dup} = 8.664 h$$

Sin embargo, será necesario considerar un factor de seguridad para estimar el tiempo para tener la masa necesaria de microorganismos. Se recomienda usar un factor de seguridad de al menos diez veces el tiempo teórico de duplicación calculado, es decir, al menos 86.6 horas.

Con este dato y con el sistema de propagación descrito en el inciso 4.5.4, se requerirían 48 lotes de 2000 L que se generan cada tres días aproximadamente.

Dado que al ser un biofiltro percolador el BiogasClean™ tiene un volumen inundado limitado a su parte inferior, se decidió sólo inocular parcialmente este reactor y pasar biogás de manera intermitente como fuente de azufre adicional al $S_2O_3^{2-}$ en el periodo de arranque.

Una vez que se tuvo una cantidad adecuada de biomasa en los tanques de propagación en función del valor de respirometría obtenido, se inoculó el reactor y se procedió a ingresar biogás en lotes y a flujo reducido, con el fin de que tanto el inóculo generado externamente como la biomasa generada internamente utilizando el azufre del propio biogás, fuesen suficientes para lograr la desulfuración del flujo total de biogás a régimen continuo.

El cálculo para el arranque del sistema indicó la necesidad de preparar once lotes de biomasa para poder tratar de manera continua el biogás generado por dos biodigestores anaeróbicos ($480\text{ m}^3/\text{h}$). La TABLA 4.15., indica los resultados del cálculo.

TABLA 4.15. Requerimiento de reactivos para propagación de biomasa para arranque

	Volumen	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	$NaHCO_3$	NPK Foliar SL
Solución de referencia	1 L	51.67 g	6.125 g	3.75 mL
1 reactor de inóculo	2 m^3	103.33 kg	12.25 kg	7.5 L
1 reactor de inóculo - 11 etapas totales	22 m^3	1136.67 kg	134.75 kg	82.5 L

FUENTE: IBTech®.

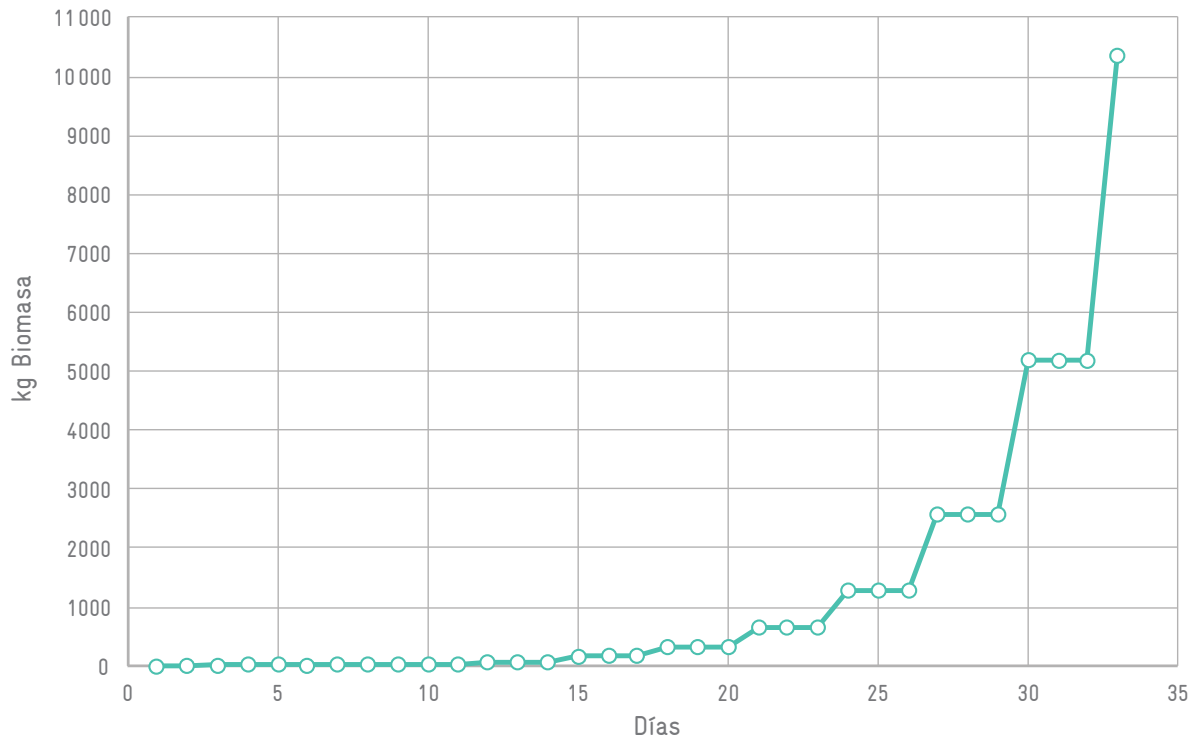
De esta manera, cada vez que se terminó de producir un lote de biomasa en los reactores, se envió hacia el biofiltro percolador donde simultáneamente también se estaba produciendo ésta al ingresarse el biogás por lotes. En este caso, dentro del biofiltro percolador el sustrato o fuente de energía para los microorganismos será el HS^- húmedo presente en la corriente de biogás proveniente de los biodigestores anaeróbicos. Asimismo, a partir de aquí se obtendrá la fuente de carbono requerida, que es el CO_2 presente en el biogás.

Finalmente, la estimación del tiempo de arranque se presenta en el GRÁFICO 4.18.

Existe la posibilidad de que durante el arranque una cierta fracción de la biomasa que quedó sin sustrato al interior del reactor de oxidación haya permanecido en estado de latencia, por lo que es conveniente tener en cuenta que el parámetro que señalará el comienzo de la puesta en marcha con biogás será la pendiente de respirometría en los tanques de propagación. Un valor deseado y mínimo para partir es $10\text{ gO}_2/\text{m}^3/\text{h}$

Al igual que en el sistema externo para la producción de biomasa, en el reactor biológico se deberá adicionar Nitrofoska® como fuente de nutrientes (N_2 , fósforo y potasio, esencialmente).

GRÁFICO 4.18. Tiempo estimado de arranque del biofiltro percolador Biogasclean™



FUENTE: IBTech®.

4.6.2. Control de la operación del biofiltro percolador

Una vez inoculado el sistema, se procedió con la operación del biofiltro percolador. Para lograr la estabilización del proceso biológico se siguieron los siguientes pasos:

1. Una vez que se ingresó el primer lote de biomasa, se inició con el suministro de aire en el Biofiltro percolador para que no decayera la biomasa. En este caso particular el control se realizó estrictamente mediante la operación del panel de control del sistema del biofiltro percolador, conforme con el protocolo de operación y equipos e instrumentos del sistema provisto por el fabricante. Es decir, en otros casos puede que sea distinta la manera en que haya que controlar la aireación.
2. Se comenzó la dosificación de nutriente de acuerdo con lo señalado en el manual de operación del sistema.
3. Se ingresó un flujo pequeño de biogás proveniente de los biodigestores anaeróbicos, calculado con base en su concentración promedio de H_2S y la cantidad de biomasa presente en el primer lote ingresado al biofiltro percolador, que es la que puede procesar la masa de H_2S presente en ese flujo de biogás. En este caso, la instalación permite regular el paso de biogás al biofiltro con una válvula actuada neumáticamente.
4. Conforme se fueron ingresando los lotes de biomasa al reactor, se incrementó el flujo de biogás y el flujo de dosificación de nutriente en forma proporcional.
5. Se verificó que ya hubiese nivel adecuado en la parte inferior del biofiltro según lo indicado en el manual de operación, para poder iniciar con la recirculación del medio líquido.
6. Se midió en todo momento la calidad de entrada y de salida del biogás.
7. Se midió la concentración de OD presente en el biogás limpio, lo cual es muy importante, porque si se tiene una concentración demasiado elevada (más de 5 %) se pueden generar condiciones de explosividad.
8. Se verificaron las eficiencias de remoción del sistema. A plena carga, se espera que sea superior al 90 %.

El incremento en el flujo de biogás sólo se debe realizar si hay un incremento en la remoción de H_2S comprobada con respecto a un momento pasado (por ejemplo, el día anterior) y si la respirometría presenta un valor idealmente superior a $90 \text{ gO}_2/\text{m}^3/\text{h}$.

La TABLA 4.16. indica las recomendaciones de seguimiento analítico del sistema en operación continua.

TABLA 4.16. Análisis para control del proceso de desulfuración en el biofiltro percolador

Realización de la medición	Muestreo/análisis	Frecuencia	Finalidad
En campo	Muestreo del medio del reactor biológico	2 veces al día	Tomar muestras para los análisis de laboratorio y observar posibles cambios en el medio (turbidez, coloración, etcétera)
	H ₂ S en el biogás a la salida del reactor biológico	1 vez al día	Comprobar que se cumple con la calidad de biogás limpio (H ₂ S < 250ppm, por ejemplo)
En laboratorio	Determinación de sulfatos.	2 veces al día	Verificar que no se supera el límite máximo de tolerancia de la biomasa (SO ₄ ²⁻ < 40 000 ppm)
	Técnica de respirometría.	1 vez al día	Medir actividad de la biomasa con base en su velocidad de consumo de oxígeno (siempre mayor a 90 gO ₂ /m ³ /h)

FUENTE: IBTech®.

Es necesario enfatizar que es indispensable que no se exceda el flujo de biogás que puede procesar el reactor biológico, o bien que la concentración de H₂S sea demasiado elevada aunque el flujo de biogás sea bajo, porque se puede tener el caso de inhibición de biomasa sulfoxidante por exceso de H₂S en el medio.

Los cálculos de la concentración de H₂S que resultaría inhibitoria para los microorganismos sulfoxidantes en el reactor biológico se realiza considerando lo siguiente:

DATOS:

$$PM_{H_2S} = 34 \text{ g}$$

$$V_{\text{Reactor}} = 112 \text{ m}^3$$

$$V_{H_2S} = 22.4 \text{ L (Volumen de 1 mol de gas de acuerdo a ley de gases ideales).}$$

$$[S^2]_{\text{in}} = 32 \text{ ppm (Concentración máxima tolerable para los microorganismos).}$$

$$[H_2S_g] = 10\,000 \text{ ppm} = \frac{0.01 \text{ m}^3 \text{ H}_2\text{S}}{\text{m}^3 \text{ Biogás}} \text{ (Concentración supuesta de H}_2\text{S en el biogás).}$$

CÁLCULOS:

Para obtener la cantidad máxima en peso de H_2S absorbida en el afluente al reactor que se debe respetar para no rebasar la concentración inhibitoria, se utiliza la fórmula siguiente:

$$C = \frac{m}{V} \rightarrow m = C * V = \frac{32 \text{ g S}^{2-}}{\text{m}^3} * 112 \text{ m}^3 = 3584 \text{ g S}^{2-}$$

Comparando las masas molares del azufre reducido y el ácido sulfhídrico se puede conocer la masa a la que equivaldría el valor anterior si se considera la molécula completa:

$$3584 \text{ g S}^{2-} * \frac{34 \text{ g H}_2\text{S}}{32 \text{ g S}^{2-}} = 3808 \text{ g H}_2\text{S}$$

Por otro lado, la concentración de H_2S aproximada real presente en el biogás se calcula de la siguiente manera:

$$[\text{H}_2\text{S}_g] = \frac{0,01 \text{ m}^3 \text{H}_2\text{S}}{\text{m}^3 \text{ Biogás}} * \frac{1 \text{ mol H}_2\text{S}}{22,4 \text{ L}} * \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} * \frac{34 \text{ g H}_2\text{S}}{1 \text{ mol H}_2\text{S}} = 15\,179 \text{ g H}_2\text{S} / \text{m}^3 \text{ Biogás}$$

Finalmente, el volumen total de biogás que se puede lavar antes de alcanzar la concentración inhibitoria se despeja como sigue:

$$3808 \text{ g H}_2\text{S} * \frac{\text{m}^3 \text{ Biogás}}{15.179 \text{ g H}_2\text{S}} = 250.88 \text{ m}^3 \text{ Biogás}$$

Con base en este dato se puede concluir que, teniendo una producción aproximada de biogás de $250 \text{ m}^3/\text{h}$, el período máximo de tiempo durante el que se puede realizar el lavado de biogás es de una hora.

Por lo tanto, en el arranque siempre se recomienda llevar a cabo lavados de biogás intermitentes, empezando por 10 minutos para luego ir incrementando el tiempo de ingreso de biogás al reactor, evaluando los parámetros de OD y respirometrías después de cada lavado, hasta establecer un tiempo fijo que sea adecuado para la capacidad sulfooxidante de los microorganismos presentes en el medio, sin exceder su tolerancia máxima al H_2S .

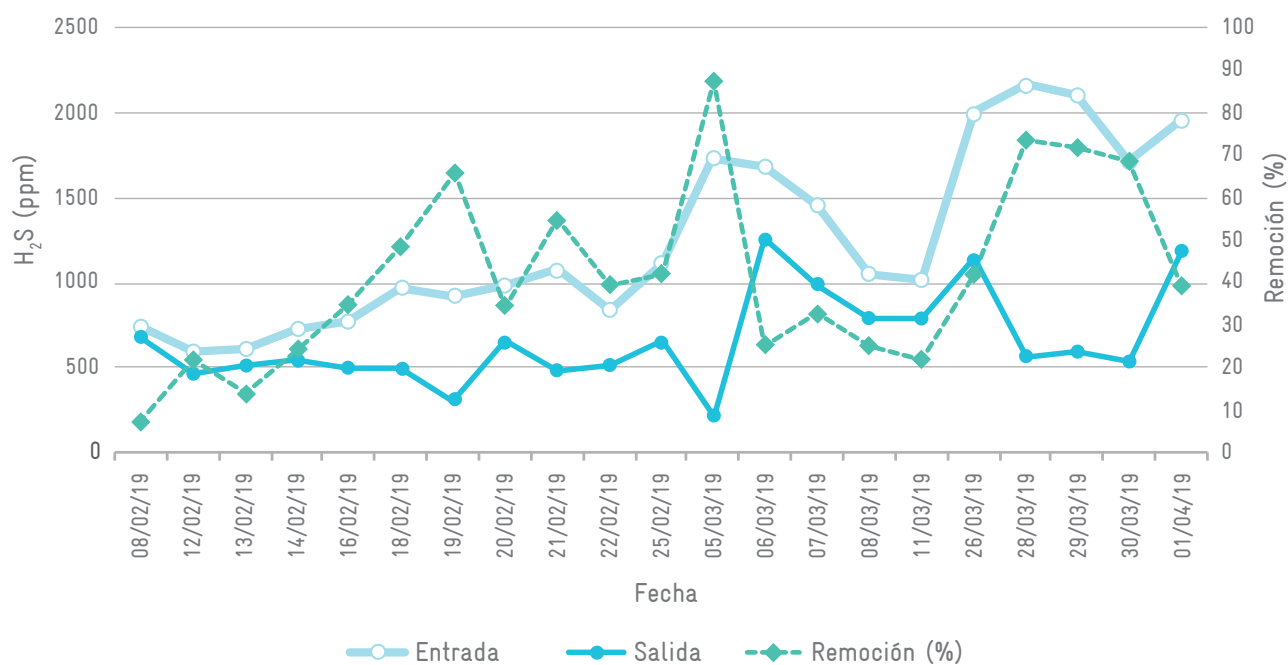


4.6.3. Resultados de la fase inicial de arranque

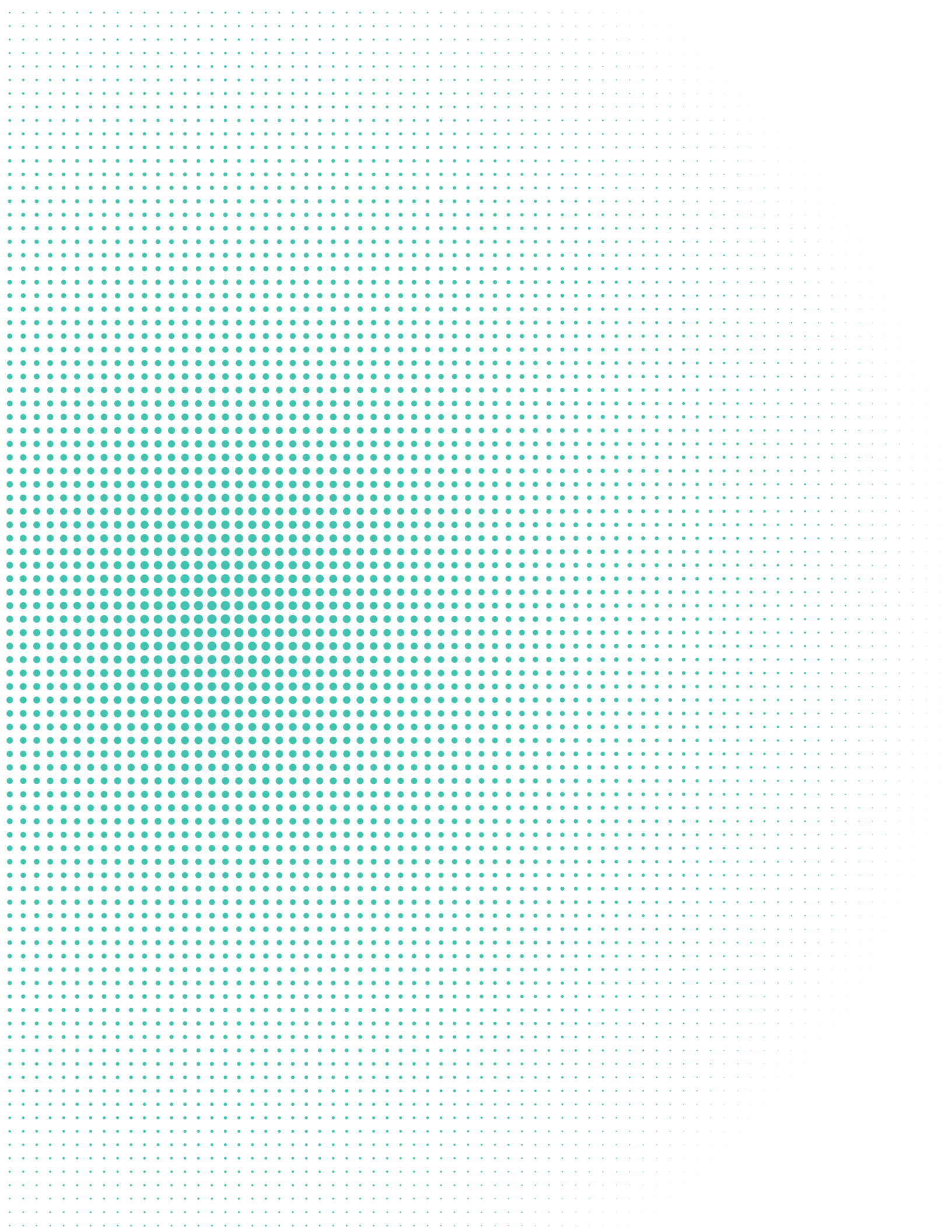
Los resultados de la fase inicial de arranque del BiogasClean™, indicaron que aún no se tenía suficiente biomasa para poder procesar toda la corriente de biogás generado en los biodigestores anaeróbicos de la PTAR de manera continua, a pesar de que la concentración de H₂S en los primeros 45 días en general se mantuvo por debajo de 2000 ppmv ya que se prosiguió con la dosificación de cloruro ferroso en los biodigestores anaeróbicos, aunque en menor proporción que la usualmente utilizada para asegurar el mantener el H₂S por debajo del límite solicitado por el fabricante del motogenerador.

La remoción promedio de H₂S en el sistema durante ese periodo fue de 40 %, como se puede observar en el GRÁFICO 4.19.

GRÁFICO 4.19. Eficiencia de remoción de H₂S en el Biogasclean™ a 45 días de operación



FUENTE: IBTech®.



El azufre es un elemento importante, no solamente en el ciclo natural de la vida de organismos, sino también en los procesos productivos que el hombre utiliza para generar diversos satisfactores materiales. Las especies del azufre que más importancia poseen desde el punto de vista productivo y ambiental son el S^0 y el H_2S , respectivamente. Este último, no solamente porque puede fungir como materia prima para la producción de S^0 sino por el impacto que ejerce en la salud y en el bienestar en general de la población.

Como se explica a lo largo de esta *Guía práctica de desulfuración biológica de biogás*, existen varias tecnologías fisicoquímicas y biológicas para eliminar el H_2S presente en el biogás. En el ámbito fisicoquímico se ubican aquellas de uso extensivo que tienden a ser costosas y poco sustentables, porque dependen de la continua adición de reactivos químicos, demandan energía y, en algunos casos, generan subproductos de difícil reutilización o escasa inocuidad. Por otro lado, en las del ámbito biológico se encuentran las que proporcionan una alternativa viable, debido a que ofrecen la transformación del contaminante en sustancias no peligrosas, sin acumulación de subproductos o desechos de difícil manejo; además, poseen costos de operación relativamente bajos debido a las condiciones de operación (temperatura, presión) muy cercanas a las medioambientales. En resumen: son tecnologías sustentables debido a su naturaleza de origen y su eficacia de tratamiento es elevada.

Al preparar esta publicación se decidió presentar los procedimientos, paso a paso, para concebir, diseñar y operar dos sistemas de desulfuración importantes dentro de la diversa gama de tecnologías que hay para ello: la microaireación y los biofiltros percoladores. Ambos procedimientos están dentro de los sistemas biológicos de tratamiento del H_2S en el biogás. Se enfocó la atención en ellos debido a tres características que los hacen viables bajo las condiciones de mercado en América Latina: su diseño sencillo, los bajos costos (tanto de inversión como de operación) y la facilidad de manejo.

También, se decidió exponer información valiosa, obtenida en el ámbito académico y empresarial, relativa a conceptos teóricos y a información práctica fundamentada. Se buscó la aportación de experimentos efectuados en laboratorio así como de la experiencia obtenida por expertos en su práctica dentro de plantas a escala real. Como un valor agregado, se puso a disposición del lector información que difícilmente se comparte y que manejan pocas compañías en el ámbito mundial.

En la amplia bibliografía sobre el tema de desulfuración es posible encontrar un sinnúmero de publicaciones relativas al tratamiento y manejo del biogás con cierto enfoque en la remoción de H_2S ; sin embargo, suelen tratarse estos temas en términos exclusivamente teórico-descriptivos y, en muchos casos, superfluos, que difícilmente aportan conocimiento útil para la práctica, sobre todo en el entorno de la experiencia concreta y materializable, ya sea para el diseño o para la operación de estos sistemas. Es esta una de las principales ventajas que marcan la diferencia entre esta guía y el material publicado a la fecha.

La *Guía práctica de desulfuración biológica de biogás* se presenta desde la perspectiva de un proyecto individual para eliminar el H_2S presente en el biogás en sistemas de tratamiento de aguas residuales municipales o industriales y en digestores de residuos sólidos en general. A medida que más y más proyectos sean desarrollados en una determinada comunidad y se afiancen los conceptos de eliminación de H_2S en el biogás por medio de estos sistemas, las ciudades y municipalidades comenzarán a promoverlos como un medio para obtener mejoras de saneamiento a gran escala.

La desulfuración del biogás representa un reto tecnológico esencial, que debe incluirse al desarrollar nuevos proyectos que impliquen la generación de energía con biogás. Implementar el tratamiento del biogás es tan importante que puede delimitar el éxito de cualquier tipo de estos proyectos, particularmente en América Latina.

- AGRAWAL, L.K., HARADA, H., OKUI, H. (1997). Treatment of Dilute Wastewater in a UASB Reactor at a Moderate Temperature: Performance Aspects. *Journal of Fermentation and Bioengineering*.
- ALCÁNTARA, S. (2000). Estudios de la oxidación biológica de los compuestos reducidos de azufre utilizando un consorcio de microorganismos sulfoxidantes. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México.
- ALEMANHA (2002). Diretriz Técnica Alemã para controle da Poluição Atmosférica TA Luft: Primeiro Regulamento Administrativo Geral da Lei Alemã de Contra Imissões. Alemanha: Diário Oficial Ministerial da Alemanha.
- ALLEGUE, L.B., HINGE, J. (2014). *Biogas upgrading - Evaluation of methods for H₂S removal*. 31 f. Danish Technological Institute.
- APPELS, L., BAEYENS, J., DEGREVE, J., DEWIL, R. (2008). *Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge*. *Prog Energy Combust Sci* 34(6), pp. 755-781.
- BEIL, M., HOFFSTED, U. (2010). *Guidelines for the implementation and operation of biogas upgrading systems*. Biogasmax. Project supported by the EU under RTC contract: 019795.
- BOTHEJU, D., BAKKE, R. (2011). *Oxygen effects in anaerobic digestion – a review*. *Open Waste Manage J.* 4, pp.1-19.
- BRUCE, S., N.Y. (1992). *Sulfur In Air Pollution Engineering Manual*. Air and Waste Management Association. Edited by Buonicore A.J. and Davis T.W., Van Nostrand Reinhold, pp. 476-484.
- BUISMAN, C. (1998). *Industrial applications of new biotechnology*. The biological sulphur cycle. *Environmental Science and Technology*. Wageningen, The Netherlands, April, pp. 19-24.
- BUISMAN, C., Post R, Ijspeert P, Geraats G y Lettinga, G. (1989). *Biotechnological process for sulfide removal with sulphur reclamation*. *Acta Biotechnol*, núm. 9, pp. 255-267.
- CADEHNHEAD, P., SUBLETTE, K.L. (1990). *Oxidation of Hydrogen Sulfide by Thiobacilli*. *Biotechnol. Bioeng*, núm. 2, pp. 201-203.
- CANDENAN, F.P., PETERS, R.W. (1998). *Evaluation of Chemical Oxidizers for Hydrogen Sulphide Control*. *Journal WPCF*, vol. 60, núm. 7, pp. 1259-1263.
- CASTAÑO, I.R. (2014). *Microaerobic removal of hydrogen Sulphide from biogas*. Tesis de Doctorado - Universidad de Valladolid, p. 204.
- CASTRO, I.M.P. (2017). Avaliação da microaeração em reator UASB piloto para remoção do sulfeto de hidrogênio produzido no tratamento de esgoto doméstico. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- CHERNICHARO, C.A., STUETZ, R.M. (2008). Improving the design and operation of UASB reactors for treating domestic wastewater: Management of gaseous emissions. *X Latin American Workshop and Seminar on Anaerobic Digestion*, pp. 504-512.

- CHO, K.S., HIRAI, M., SHODA, M. (1992). *Degradation of Hydrogen Sulfide by Xanthomonas sp. Strain DY44 Isolated from Peat*. Applied and Environmental Microbiology, pp. 1183-1189.
- CHOPEY, N.P. (1994). *Handbook of chemical engineering calculations*. McGraw-Hill Int., 2a. edición.
- COLMENARES, M. W., SANTOS B. K. (2007). *Generación y manejo de gases en sitios de disposición final*. Ingeniería química.
- CORK, D.J., MA, S. (1982). *Acid –gas Bioconversion Favors Sulfur Production*. Biotechnology and Bioengineering Symp, núm. 12, pp. 285-290.
- DEPARTMENT OF ECOLOGY STATE OF WASHINGTON (2012). Technical Support Document for Dairy Manure Anaerobic Digester Systems with Digester Gas Fueled Engine Generators.
- DÍAZ, I., LOPES, A. C., PEREZ, S.I., FDZ. POLANCO, M. (2011). Determination of the optimal rate for the microaerobic treatment of several H₂S concentrations in biogas from sludge digesters. *Water Sci Technol* 64(1) pp. 233-238.
- DÍAZ, I., FDZ POLANCO, M. (2012). *Robustness of the microaerobic removal of hydrogen sulfide from biogas*. *Water Sci. Technol.* 65(8), pp. 1368-1374.
- DURÁN, U., MONROY, O., GÓMEZ, J., RAMÍREZ, F. (2008). Biological wastewater treatment for removal of polymeric resins in UASB reactor: influence of oxygen. *Water Sci Technol* 57, pp. 1047-1052.
- DWA-A 216 (2015). *Energiecheck und Energieanalyse. Instrumente zur Energieoptimierung von Abwasseranlagen*. Hennef: DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
- DWA-M 212 (2008). *Technische Ausrüstung von Faulgasanlagen auf Kläranlagen*. Hennef: DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
- DWA-M 361 (2011). *Aufbereitung von Biogas*. DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
- DWA-M 363 (2010). *Herkunft, Aufbereitung und Verwertung von Biogasen*. Hennef: DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
- DWA-M 380 (2009). *Co-Vergärung in kommunalen Klärschlammfaulbehältern, Abfallvergärungsanlagen und landwirtschaftlichen Biogasanlagen*. Hennef: DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
- ESTRADA VÁZQUEZ., C., MACARIE, H., KATO, M., RODRÍGUEZ VÁZQUEZ, R., ESPARZA GARCÍA, F., POGGI VARALDO, H.M. (2003). *The effect of the supplementation with a primary carbon source on the resistance to oxygen exposure of methanogenic sludge*. *Water Sci Technol* 48, pp. 119-124.
- ESPINOSA SÁNCHEZ, J. (2004). *Oxidación biológica de compuestos reducidos de azufre en condiciones alcalinas: Enriquecimiento y caracterización de consorcios*. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa México.

- FAO (1997). *El estado mundial de la agricultura y la alimentación 1997*. La agroindustria y el desarrollo económico. Colección FAO: Agricultura, núm 30. Roma. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación.
- FDZ-POLANCO, M., DIAZ, I, PEREZ, S. I., LOPES, A.C., FDZ-POLANCO, F. (2009). *Hydrogen sulphide removal in the anaerobic digestion of sludge by micro-aerobic processes: pilot plant experience*. Water Sci Technol 60(12), pp. 3045–3050.
- FNR–FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE (2012). *Leitfaden Biogas - Von der Gewinnung zur Nutzung*. Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), Leipzig.
- GIZ - Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (2013). *Guía sobre el Biogás—Desde la producción hasta el uso*, p. 249.
- GIZ - Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit, German Biogas Association. (2016). *Directrices para el uso seguro de la tecnología del biogás*
- GONZÁLEZ SÁNCHEZ, A. (2002). Operación, caracterización y modelado de un sistema de oxidación biológica de tiosulfato a azufre elemental. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa México.
- GONZÁLEZ SÁNCHEZ, A., FLORES MÁRQUEZ, T., REVAH, S., MORGAN SAGASTUME, J.M. (2013). Enrichment and cultivation of a sulfide-oxidizing bacteria consortium for its deploying in full-scale biogas desulfurization. Biomass and Bioenergy, p. 66.
- GONZÁLEZ SÁNCHEZ, A., REVAH, S. (2006). *Product recovery from H₂S containing gases*. Waste Gas Treat Resour Recovery. Londres: IWA Publishing, pp. 399–408.
- HINES, M.A., CHOUDHURY, A., FELTON, G., LANSING, S.A. (2017). *Microaeration for Hydrogen Sulfide Removal in Biogas*. Fact Sheet. University of Maryland Extension.
- HOFMANN, F. et al. (2005). *Evaluierung der Möglichkeit zur Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz*. Herausgeber Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR); Leipzig.
- JANSSEN, A.J.H., SLEYSER, R., VAN DER KAA, C., JOCHEMSEN, A., BUNTSEMA, J., LETTINGA, G. (1995). *Biological Sulphide Oxidation in a Fed Batch Reactor*. Biotechnology and Bioengineering, vol. 47, pp. 327-333.
- JANSSEN, A., MA, S., LENS, P., LETTINGA, G. (1997). Performance of a sulfide-oxidizing expanded-bed reactor supplied with dissolved oxygen. Biotechnol. Bioeng 53, pp. 32-40.
- JENICEK, P., KECLIK, F., MACA, J., BINDZAR, J. (2008). *Use of microaerobic conditions for the improvement anaerobic digestion of solid waste*. Water Sci Technol 58, pp. 1491-1496.
- JENICEK, P., KOUBOVA, J., BINDZAR, J., ZABRANSKA, J. (2010). *Advantages of anaerobic digestion of sludge in microaerobic conditions*. Water Science & Technology—WST. V62.2, pp. 427-434.

- KATO, M., FIELD, J.A., VERSTEEG, P., LETTINGA, G. (1994). Feasibility of expanded granular sludge bed reactors for the anaerobic treatment of low-strength soluble wastewaters. *Biotechnol Bioeng* 44, pp. 469-479.
- KELLY, D., SHERGILL, J., LU, W., WOOD, A. (1997). *Oxidative metabolism of inorganic sulfur compounds by bacteria*. Antoine van Leeuwenhoek, 71, pp. 195-107.
- KHANAL, S. K., HUANG, J.C. (2003). ORP-based oxygenation for sulfide control in anaerobic treatment of high-sulfate wastewater. *Water Research*, v. 37, pp. 2053-2062.
- KHOSHNEVISAN, B., TSAPEKOS, P., ALFARO, N., DÍAZ, I., FDZ POLANCO, M., RAFIEE, S., ANGELIDAKI, I. (2017). A mini review on prospects and challenges of biological H₂S removal from biogas with focus on biotrickling filtration and microaerobic desulfurization. *Biofuel Research Journal* 16, pp. 741-750.
- KLEINJAN, W. (2005). Biologically Produced Sulphur Particles and Polysulphide ions. Effects on a Biotechnological Process for the Removal of Hydrogen Sulphide from Gas Streams. Dissertation. PhD Thesis. Wageningen Universiteit, the Netherlands.
- KOBAYASHI, T., LI, Y.Y., KUBOTA, K., HARADA, H., MAEDA, T., YU, H.Q. (2012). Characterization of sulfide-oxidizing microbial mats developed inside a full-scale anaerobic digester employing biological desulfurization. *Appl Microbiol Biotechnol* 93(2), pp. 847-857.
- KÖBERLE, E. (1999). Maßnahmen zur Verbesserung der Biogasqualität – Entschwefelung von Biogas in landwirtschaftlichen Anlagen. 8. Biogastagung des Fachverband Biogas e.V.; 7.-9; Weckweiler, Baden-Württemberg.
- KOHL., ARTHUR., NIELSEN., RICHARD. (1997). *Gas Purification*. Gulf Publishing Co., Houston, Texas, 5th edition.
- KRAYZELOVA, L. *et al.* (2015). *Microaeration for hydrogen sulfide removal during anaerobic treatment: a review*. *Reviews In Environmental Science And Biotechnology*, [s.l.], vol. 14, núm. 4, pp. 703-725, 14 nov. 2015. Springer Science and Business Media LLC.
- LARKIN, J.M., STROHL, W. (1983). Beggiatoa, Thiothrix and Thioploca. *Annu Rev Microbiol.* 37(1), pp. 341–367.
- LIMA, J. de F. (2015). *Controle e remoção de sulfeto em reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário*. Dissertação de Mestrado – em ciência e tecnologia ambiental. Universidade Estadual da Paraíba, p. 97.
- LOHWACHARIN, J., ANNACHHATRE, A.P. (2010). *Biological sulfide oxidation in an airlift bioreactor*. *Bioresour Technol* 2010; 101, pp. 2114-2120
- LÓPEZ HERNÁNDEZ, J.E., RAMÍREZ HIGAREDA, B., CABRAL, C., MORGAN SAGASTUME, J.M. (2017). *Guía para el manejo y aprovechamiento de biogás en plantas de tratamiento de aguas residuales en México*. Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH-México, Asociación Nacional de Empresas de Agua y Saneamiento (ANEAS), Dirección General de Energías Limpias (SENER), Dirección General de Fomento Ambiental, Urbano y Turístico SEMARNAT, p. 236.

- MEJÍAS B. N., OROZCO G. E., GALÁN H. N. (2016). *Aprovechamiento de los residuos agroindustriales y su contribución al desarrollo sostenible de México*. Sinaloa, México: Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales, vol. 2. núm. 6, pp. 27-41.
- THE MERCK INDEX (1996), 12th edition, New York. ISBN 0911910-12-3.
- METCALF & EDDY INC. (2004). *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*. Fourth edition, ISBN, McGraw Hill, Singapore.
- MINERGIA-GIZ. Proyecto Energías Renovables No Convencionales (2012). *Guía para planificación de proyectos de biogás en Chile*. ISBN 978-956-8066-14-7
- MOLLEKOPE, N., POLSTER, A., BRUMMACK, J. (2006). *Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Abschlussbericht: Fakultät Maschinenwesen*. Institut Für Verfahrenstechnik Und Umwelttechnik Lehrstuhl Für Thermische Verfahrenstechnik Und Umwelttechnik., Dieses Forschungsprojekt wurde von der Sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft initiiert und gefördert, p. 112.
- MORGAN SAGASTUME, J.M., REVAH MOISEEV, S., NOYOLA ROBLES, A. (2001). *Algunas tecnologías importantes para el tratamiento de H₂S por vía fisicoquímica y microbiológica*. Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos. 9-12, Septiembre Diciembre, pp. 207-215.
- MORGAN SAGASTUME, J.M., REVAH, S., NOYOLA, A. (1999). *Malos Olores en Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales: Su Control a través de Procesos Biotecnológicos*. Ingeniería y Ciencias Ambientales, Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales S.C. (FEMISCA), año 10, núm. 41, marzo-abril.
- MUÑOZ, R., MEIER, L., DIAZ, I., JEISON, D. (2015). A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14(4), pp. 727-759.
- ONGCHARIT, C., SHAH, Y. T., SUBLETTE, J.L. (1990). *Novel Immobilized Cell Reactor for Microbial Oxidation of H₂S*. *Chem. Eng. Sci.*, 45, pp. 2383-238.
- PATTERSON, T., ESTEVES, S. R., GUWY, A. J., DINSDALE, R. M. T. (2009). *Pellmeyer Biogas Plants, Eggertshofen*, Munich, Germany. 14 f. University of Glamorgan.
- POLSTER, A., BRUMMACK, J. (2006). *Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen*. Abschlussbericht der Technischen Universität Dresden, Fakultät Maschinenbau, Institut für Verfahrenstechnik, Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik.
- RAMOS, I., DIAZ, I., FDZ POLANCO, M. (2012). The role of the headspace in hydrogen sulfide removal during microaerobic digestion of sludge. *Water Sci Technol* 66(10), pp. 2258-2264.
- RAMOS, I., FDZ. POLANCO, M. (2014). Microaerobic control of biogas sulphide content during sewage sludge digestion by using biogas production and hydrogen sulphide concentration. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], vol. 250, pp. 303-311.

- RAMOS, I., PEÑA, M., FDZ. POLANCO, M. (2014). *Where does the removal of H₂S from biogas occur in microaerobic reactors?* *Bioresource Technology*, [s.l.], vol. 166, pp. 151-157.
- REVAH, S., HINOJOSA, A., MORALES, V. (1995). *Air Biodesulphurisation in Process Plants*. *Bioremediation: The Tokyo '94 Workshop*, OECD Documents, Paris France, pp. 569-576.
- REVAH, S., NOYOLA, A. (1996). *El Mercado de la Biotecnología Ambiental en México y las Oportunidades de Vinculación Universidad-Industria*. *Fronteras de la Biotecnología y Bioingeniería*, ISBN 9687735007 SMBB Galindo E., pp. 121-133.
- RODRIGUEZ, E., LOPES, A., FDZ-POLANCO, M., STAMS, A.J., GARCIA ENCINA, P.A. (2012). Molecular analysis of the biomass of a fluidized bed reactor treating synthetic vinasse at anaerobic and micro-aerobic conditions. *Appl Microbiol Biotechnol* 93(5), pp. 2181-2191.
- SATOH, H., YOSHIKAWA, J., KAMENTANI, S. (1988). *Bacteria Help Desulfurize Gas*. *Hydrocarb. Process. Int. Ed.* ISBN 0067234566, 76, pp. 76D-76F.
- SCHNEIDER, R. L., QUICKER, P., ANZER, T., PRECHTL, S., FAULSTICH, M. (2012). *Grundlegende Untersuchungen zur effektiven, kostengünstigen Entfernung von Schwefelwasserstoff aus Biogas*. In: *Biogasanlagen Anforderungen zur Luftreinhaltung*. Ausburg.
- SEADI, T. A., RUTZ, D., PRASSL, H., KÖTTNER, M., FINSTERWALDER, T., VOLK, S., JANSSEN, R. (2008). *Biogas handbook*. University of Southern Denmark.
- SILVEIRA, B. *et al.* (2015). *Guia técnico de aproveitamento energético de biogás em estações de tratamento de esgoto*. Brasília, DF. Ministério das Cidades, p. 183.
- SOERANU, G., SYED, M., FALLETA, P., BELANU, M. (2006). *Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes - A review*. *Canadian biosystems engineering*.
- STEFESS, G.C. (1993). *Oxidation of sulfide to elemental sulfur by aerobic Thiobacilli*. Ph.D. thesis, Technical University Delft, The Netherlands.
- SUBLETTE, K. (1987). Oxidation of hydrogen sulfide by *Thiobacillus denitrificans*: desulfurization of natural gas. *Biotechnol. Bioeng.* 29, pp. 249-257.
- SYED, M., SOREANU, G., FALLETTA, P., BE'LAND, M. (2006). *Removal of hydrogen sulfide from gas streams using biological processes— a review*. *Can Biosyst Eng* 48: 2.1–2.14.
- UNIVERSITY OF MARYLAND (2017). *Hydrogen Sulfide (H₂S) Removal at a Northeastern Dairy Farm Digester using Micro-aeration: Case Study*.
- VAN DER ZEE, F.P., VILLAVERDE, S., GARCIA, P.A. (2007). *Sulfide removal by moderate oxygenation of anaerobic sludge environments*. *Bioresource Technology*, vol. 98, núm. 3, pp. 518-524.
- XIAO, CONG, M.A., YUNGHAN, J.I., DANDAN, ZANG, LIHUA (2017). *Review of desulfurization process for biogas purification*. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 100 012177.

- THOMSON, R.B. (1980). Catalytic Removal of Hydrogen Sulfide from Gases, U. S. Patent No. 4189462.
- TORRES, M., REVAH, S., HINOJOSA, A, PAEZ, F, MORALES (1993). *Process for the Elimination of Sulphur Compounds Present in a Gas Mixture*, U.S. Patent 5,236,677.
- URBAN, W., GIROD, K., LOHMANN, H., DACHS, G., ZACH, C. (2009). *Technologien und Kosten der Biogasaufbereitung und Einspeisung in das Erdgasnetz Ergebnisse der Markterhebung 2007-2008* [en línea]. Oberhausen: Fraunhofer UMSICHT.
- VALENTE, V.B. (2015). Análise de viabilidade económica e escala mínima de uso do biogás de reatores anaeróbios em Estações de Tratamento de Esgoto no Brasil. Río de Janeiro: UFRJ/COPPE.
- VAN GROENESTIJN, J.W., HESSELINK, P.G.M. (1993). *Biotechniques for Air Pollution Control*. Biodegradation, 4, pp. 283-301
- VAN HAANDEL, A., LETTINGA, G. (1994). *Tratamento anaeróbio de esgoto*. Um manual para regiões de clima quente. Campina Grande, Brasil: Universidad Federal de Paraíba.
- VAN ZESSEN, E. (2010). *Full-scale Experience with THIOPAQ Technology*. An Elegant Way to Desulphurize Biogas.
- VELASCO, J. (2001). Evaluación de los parámetros que determinan la oxidación biológica del tiosulfato en azufre elemental. Tesis de Maestría, Universidad.



© Publicado por: Deutsche Gesellschaft für
Internationale Zusammenarbeit
(GIZ) GmbH

- Cooperación Alemana al Desarrollo -

Friedrich-Ebert-Allee 36 + 40
53113 Bonn, Deutschland
T +49 228 44 60-0
F +49 228 44 60-17 66

Dag-Hammarskjöld-Weg 1 - 5
65760 Eschborn, Deutschland
T +49 61 96 79-0
F +49 61 96 79-11 15
E info@giz.de
I www.giz.de

Agencia de la GIZ
en México:

Torre Hemicor, PH
Av. Insurgentes Sur 826
Col. Del Valle, CP 03100
Ciudad de México, México
T +52 55 5536 2344
F +52 55 5536 2344
E giz-mexiko@giz.de
I www.giz.de/mexico