



00586
**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**SOPORTES MICROBIANOS DERIVADOS DE RESIDUOS
AGROINDUSTRIALES PARA LA BIODEGRADACION DE
CONTAMINANTES GASEOSOS**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERIA QUIMICA
(BIOINGENIERIA)**

**PRESENTA:
M. EN ING. OSCAR HERNANDEZ MELENDEZ**

ASESOR: DR. EDUARDO BARZANA GARCIA



MEXICO, D. F.

2005

0350498



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Comité Tutorial

Dr. Eduardo Bárzana García (Asesor)

Dr. Martín Hernández Luna

Dr. Sergio Revah Moiseev

Jurado de Examen

Presidente	Dr. Joaquín Palacios Alquisira (Facultad de Química-UNAM)
Vocal	Dr. Martín G. Hernández Luna (Facultad de Química-UNAM)
Vocal	Dra. Ma. Elisabeth Borredon (INPT-Francia)
Vocal	Dra. Lioudmila Fomina (Inst. Inv. Materiales-UNAM)
Secretario	Dr. Francisco López Serrano Ramos (Facultad de Química-UNAM)
Suplente	Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua (Inst. Cienc. Nucleares-UNAM)
Suplente	Dr. Adalberto Noyola Robles (Inst. Ing.-UNAM)

AGRADECIMIENTOS:

A ti mi Dios, gracias nuevamente por permitirme culminar una etapa más de aprendizaje y por darme la energía y salud requeridos para poder disfrutar en plenitud de la realización de esta investigación experimental.

Con admiración y respeto a mis padres, mi hermana, mi esposa, mi hijo. Sabiendo que jamás existirá una forma de agradecerles en esta vida de lucha y superación constante los esfuerzos y apoyos que me han brindado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, mi querida alma mater.

Al doctor Eduardo Bárzana García, quien me aceptó y apoyó incondicionalmente desde un principio para desarrollar este trabajo experimental.

Al doctor Martín Hernández Luna, quien me ha apoyado en tantas ocasiones y confiado en mí durante ya más de 7 años.

A los apoyos financieros que nos brindó el CONACYT mediante un proyecto PCP y una beca doctoral. Al INPT de Toulouse por los apoyos económicos y científicos brindados por medio de los profesores Antoine Gaset, Carlos Vaca García, Ma. Elisabeth Borredon, Gerard Vilarem y Jerome Peydecastaing.

A los doctores Sergio Revah y Sonia Arriaga, por todo el apoyo recibido en las instalaciones de la UAMI.

Al doctor Francisco López Serrano Ramos, quien desinteresadamente me recibió como su alumno en las clases de polímeros. Por ser mi guía en esa disciplina y tratarme como un amigo, más que como un profesor.

Con gran respeto y sincero agradecimiento a todos los integrantes del jurado, por el esfuerzo final que realizaron para llevar a cabo una revisión rápida de este trabajo escrito. Los doctores: Joaquín Palacios Alquisira, Martín Hernández Luna, Ma. Elisabeth Borredon, Lioudmila Fomina, Francisco López Serrano Ramos, Guillermina Burillo Amezcua, y Adalberto Noyola Robles.

A todos mis amigos y compañeros del grupo Bárzana et al., a mis compañeros y amigos del INPT de Toulouse y de la PPU4 de la UAMI.

ÍNDICE	No.
Resumen	
Abstract	
Introducción	1
Hipótesis	2
Objetivo General	2
Objetivos Específicos	2
Capítulo 1. Antecedentes	3
1. Métodos para el tratamiento de efluentes gaseosos de fuentes fijas.	3
1. 1 Métodos fisicoquímicos.	4
1. 2 Métodos biológicos.	4
1. 2. 1 Biolavadores.	5
1. 2. 2 Biofiltros de lecho escurrido.	6
1. 2. 3 Biofiltros.	7
1. 3 Bases de diseño y operación de un biofiltro.	9
1. 3. 1 Soporte.	10
1. 3. 1. 1 Turba, suelo y composta.	11
1. 3. 1. 2 Soportes inertes.	11
1. 3. 1. 3 Carbón activado granular (CAG).	12
1. 3. 1. 4 Polímeros sintéticos.	12
1. 4 Microorganismos.	13
1. 4. 1 Biofiltros basados en la acción de los hongos.	15
Capítulo 2. Estructura química de la madera y de la turba.	16

2. 1 Turba.	17
2. 2 Modificación química de la materia lignocelulósica.	18
2. 3 Redes semi-interpenetrantes (SIPN).	21
2. 4 Polimerización por injerto de carbonatos cíclicos sobre los residuos lignocelulósicos.	22
Capítulo 3. Desarrollo experimental.	25
Capítulo 4. Resultados y discusión.	29
Artículo 1: Graft polymerization of Wood Sawdust or Peat with Ethylene Carbonate. A novel method for the preparation of supports with enhanced mechanical properties for the biofiltration of organic vapors.	29
Artículo 2: Hexane removal with a microbial consortium integrated by <i>Fusarium solani</i> in biofilters packed with enhanced hydrophobic peat/sawdust organic carriers.	46
Conclusiones.	69
Bibliografía.	71
Anexos.	85
A-1 Espectros FTIR para las muestras de SPS carbonatadas en experimentos BSR.	85
A-2 Espectros FTIR para las muestras de SPS carbonatadas en experimentos SSR.	86
A-3 Espectros FTIR para las muestras de SPS carbonatadas en experimentos CVTR.	87
A-4 Espectros FTIR para las muestras de PM carbonatadas en experimentos CVTR.	88
A-5 Aspecto de las muestras de PM y SPS sin tratamiento (SEM).	89

RESUMEN

Uno de los componentes más importantes en la biofiltración de gases y vapores residuales es el lecho empacado, que tiene como función ser soporte para los microorganismos activos y como una fuente de nutrientes. La depuración biológica de los compuestos orgánicos volátiles (COV) por medio de biofiltros empacados con lechos orgánicos como el musgo de turba (PM) y el aserrín de pino (SPS), se encuentran limitados en múltiples ocasiones cuando son operados por tiempos prolongados debido al colapso de sus estructuras, afectando el desempeño hidrodinámico de estos sistemas. Esto produce una disminución en la capacidad de eliminación de los COV en los biofiltros.

La reacción de polimerización por injerto del carbonato de etileno (CE) sobre SPS o PM, representa un enfoque metodológico y una aproximación libre de disolventes, que permite la derivatización alifática simple y de bajo costo en las fibras lignocelulósicas presentes en estos sustratos. Se injertó poli(etilen éter carbonato) (PEEC) al PM y SPS, (IPM e ISPS), seguido de la adición de 4,4'-metilénbis(fenil-isocianato), como una opción para mantener unidas a las fibras lignocelulósicas en formas específicas, logrando al mismo tiempo mantener la capacidad de retención de agua en las mismas.

Los soportes de ISPS más destacados desde la perspectiva del ahorro en el consumo del monómero, la fuerza de compresión obtenida (250 N) y el hexano adsorbido fueron aquellos conteniendo 40-60% de PEEC injertado. La cantidad de hexano adsorbido en estos fue 3.7 veces mayor que en la perlita, material de soporte empleado en la actualidad en los sistemas de biofiltración a nivel de laboratorio, cuya composición química es (%): Si, 33.7; O, 41.4; Al, 7.0 y K, 4.7. Los soportes de IPM más destacados fueron aquellos conteniendo 15% de PEEC injertado, ya que se obtuvieron fuerzas de compresión considerables (180 N), además de presentarse una cantidad de hexano adsorbido 3.8 veces mayor que en la perlita.

IPM se empleó para empacar un biofiltro a escala piloto y se operó con una carga inicial de hexano de $120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, alcanzando una capacidad de eliminación (EC) de $66 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. Este sistema fue operado por 70 días y la caída de presión en el sistema fue $5.3 \text{ mmH}_2\text{O}\cdot\text{m}^{-1}$ reactor con un período de arranque de 8-13 días.

Se empacó un biofiltro con ISPS y se operó con una carga inicial de hexano de $140 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, siendo requeridos 5 días para desarrollar una EC significativa y sostenida alrededor de $100 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$. Bajo condiciones similares se operó un biofiltro de control empacado con perlita, el cual requirió de 12-17 días para alcanzar una EC gradual y sostenida de $100 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ después de 30 días.

Bajo las condiciones de operación antes mencionadas, las propiedades físico-químicas de IPM e ISPS permitieron mantener una actividad del agua (a_w) de 0.925, valor mínimo requerido para promover el crecimiento de cepas fúngicas compuestas principalmente por *Fusarium solani*. Con ello se limitó la actividad bacteriana cuya a_w óptima es de 0.99.

Considerando que el contenido de agua en los soportes de IPM e ISPS es relativamente alto para mantener una a_w mínima de 0.925, se compararon las capacidades de adsorción y sorción del hexano para los soportes secos y húmedos en experimentos por lotes, observándose cambios poco significativos. Lo anterior sugiere que el hexano se distribuye hacia los sitios hidrofóbicos presentes en los soportes húmedos y esto permite la disponibilidad del hexano hacia los microorganismos, lo que resulta en un período de arranque corto del proceso de biofiltración.

ABSTRACT

One of the most important components in the biofiltration of waste gases and vapors is the filter-bed composed by packed layers of a variety of solid materials, serving both as a support carrier for the active biomass and as a source of nutrients. The removal of volatile organic compounds (VOC) in biofilters packed with organic filter beds such as peat moss (PM) and scots pine sawdust (SPS) is often limited due to collapse of its structures affecting hydrodynamic performance, thus reducing the elimination capacity in the long-term biofiltration.

The graft polymerization reaction between ethylene carbonate (CE) and SPS or PM offers a solvent-free approach to the simple and inexpensive aliphatic derivatization of these lignocellulosic fibres. Poly(ethylene ether carbonate) (PEEC) was grafted to PM and SPS (IPM and ISPS) in addition to 4,4'-methylenebis(phenylisocyanate), as an option to retain the lignocellulosic fibres into specific shapes, while water-holding capacity is maintained.

The most remarkable supports from the economic perspective of monomer consumption, compression strength and adsorbed hexane was ISPS containing 40-60% grafted PEEC, since low monomer consumption with high compression strength (250 N) was attained, in addition to an enhanced amount of adsorbed hexane (3.7-times) than popular inorganic matrices (Si, 33.7%; O, 41.4%; Al, 7.0% y K, 4.7%) as perlite.

The most remarkable supports of IPM contained 15% of grafted PEEC, with high compression strength (180 N) in addition to an enhanced amount of adsorbed hexane (3.8-times) than the perlite reference.

For a typical inlet hexane load of $120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, elimination capacity (EC) of $66 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ was obtained in a pilot-scale IPM biofilter, whereas the final pressure drop after 70 days of operation was $5.3 \text{ mmH}_2\text{O}\cdot\text{m}^{-1}$ reactor. For IPM biofilter a start-up period of 8–13 days was observed. For bench-scale ISPS biofilter, the inlet hexane load of $140 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ was fed, thus 5 days were required to develop both a significant and sustained EC of about $100 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$. Under similar conditions, 12-17 days were required to observe a significant start-up in the bench-scale perlite biofilter to reach gradual progress of the EC around to $100 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ at day 32. Under typical biofiltration conditions, the physical-chemical properties found within the modified supports promoted a minimum water activity (a_w) of 0.925. This value is required to develop fungal strains composed mainly by *Fusarium solani* and limiting tolerant low-pH bacterial growth.

Despite the high water content in IPM and ISPS supports to ensure minimum a_w , the fractional hexane adsorption capacities remained almost unchanged in batch experiments, suggesting complex partition of hexane over the grafted strong hydrophobic sites present in the humid supports, and enhancing available sorbed hexane to microorganisms that resulted in a reduced start-up period.

INTRODUCCIÓN.

En la última década la biofiltración se ha constituido como una metodología técnica y económicamente viable para eliminar compuestos orgánicos que están presentes en corrientes gaseosas o líquidas y que son nocivos para el medio ambiente y para la salud. En el caso específico de México existen un gran número de aplicaciones a nivel industrial, así como varios grupos de trabajo especializados en el campo en instituciones de investigación y de educación superior (Kennes y Thalasso, 1998; Acuña y col., 1999; García-Peña y col., 2001; Hernández, 2001; Ortiz y col., 2003; Morgan-Sagastume y col., 2003; Arriaga y Revah, 2005).

La naturaleza física y química de los soportes empleados en el proceso de biofiltración resulta *crítica* para mantener la operación biológica dentro de parámetros esperados como son a) la resistencia a la atrición, b) el grado de compactación, c) la resistencia al ataque microbiológico, d) una alta actividad biológica específica, y e) una adecuada nutrición y oxigenación de la flora microbiana. A su vez, el costo representa un criterio fundamental considerando que los volúmenes de los efluentes a tratar son altos. Varios soportes han sido estudiados en los últimos años cubriendo una gama amplia de materiales orgánicos, como la composta, la turba y el suelo, los cuales han mostrado ser materiales efectivos en el tratamiento de contaminantes específicos de las corrientes gaseosas. Sin embargo, presentan una pobre resistencia mecánica cuando son operados por largos períodos de tiempo, resultando en una disminución paulatina de la eficiencia de remoción de los contaminantes. Para retardar la aparición de estos problemas, es común adicionar al lecho orgánico sólidos inertes como: espuma de poliuretano, vidrio, perlita, pedacera de madera, etc. Recientemente se adicionó alcohol polivinílico a la turba (Chan y Lu, 2003), soporte muy conocido, con la finalidad de mantenerla unida físicamente debido a su fina estructura.

Por su parte, los desechos de la actividad agrícola, por su bajo costo, han sido empleados con el mismo propósito. Como ejemplos están la cascarilla de arroz, la fibra de coco, el bagazo de la caña de azúcar, el rastrojo de maíz y la cáscara de cacahuete. Así mismo, los residuos de la actividad silvícola y maderera, como aserrines de maderas diversas, han sido considerados para propósitos de protección ambiental (Kennes y Thalasso, 1998; Santana, 2004). Estos residuos agroindustriales, así como la turba, poseen estructuras químicas complejas integradas principalmente por celulosa,

hemicelulosa y lignina en distintas proporciones así como extractos. En este caso, la espectroscopia infrarroja es una herramienta muy útil que permite obtener información sobre los grupos funcionales presentes y sus cambios. Estos son principalmente hidroxilos, fracciones fenólicas y éteres (Pandey, 1999).

A partir de este conocimiento, aparejado a la necesidad de contar con soportes microbianos apropiados para la remoción eficiente y duradera de contaminantes orgánicos principalmente en corrientes gaseosas, surge la justificación del presente proyecto.

HIPÓTESIS:

A partir de residuos lignocelulósicos como el aserrín de pino o la turba y polímeros sintéticos, es posible la síntesis química de un soporte mejorado en comparación con los soportes orgánicos tradicionales empleados en equipos de biofiltración de gases. Estos poseerán una capacidad dual hidrofílica/hidrofóbica que favorecerá una alta sorción del hexano (sustrato modelo) y retención de agua, así como mantener la resistencia mecánica necesaria para una operación duradera.

OBJETIVO GENERAL:

Desarrollo de un soporte orgánico económico y funcional para la eliminación microbiológica de contaminantes orgánicos presentes en corrientes gaseosas a partir de residuos agroindustriales.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Determinar las condiciones adecuadas de reacción para la síntesis de soportes orgánicos del tipo composito a partir de aserrín de pino y de turba para la eliminación microbiológica del hexano presente en corrientes gaseosas.
- Optimizar los parámetros de reacción con la finalidad de reducir los costos de los materiales empleados.
- Caracterizar química, física y microbiológicamente los soportes seleccionados.
- Determinar la efectividad de los soportes en biofiltros a escala piloto.

CAPITULO 1. ANTECEDENTES.

1. MÉTODOS PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES GASEOSOS DE FUENTES FIJAS.

Las técnicas de eliminación de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) y compuestos inorgánicos volátiles (CIVs) pueden catalogarse dentro de dos grupos:

- Métodos fisicoquímicos, que pueden ser destructivos, como la incineración (flama directa, térmica y catalítica) o lavado químico; o de recuperación, como la adsorción, absorción, condensación y separación con membranas.
- Métodos de tratamiento biológico como: biolavadores, biofiltros de lecho escurrido y biofiltros empacados (van Gronestijn y Hesselink, 1993).

Para elegir el método más adecuado de tratamiento de la corriente contaminada debe considerarse: la naturaleza del contaminante, la eficiencia de eliminación deseada, el flujo del gas contaminante y su concentración (van Groenestijn y Hesselink, 1993). En la figura 1.1, se observa que los métodos biológicos son eficientes para tratar grandes volúmenes de aire con bajas concentraciones de contaminante.

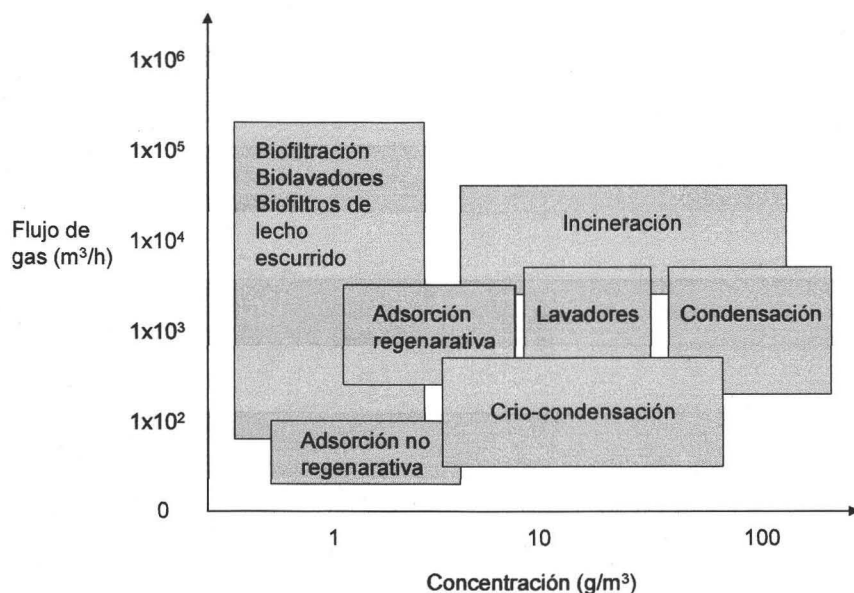


Figura 1.1 Aplicación de diversas tecnologías para el control del aire contaminado basado en la velocidad de flujo de aire (m³/h) y la concentración del contaminante (Cárdenas y col., 2003).

1. 1 MÉTODOS FISICOQUÍMICOS.

La aplicación de un método fisicoquímico toma ventaja de alguna propiedad física o química del contaminante para ser separado del efluente. Estos métodos han sido ampliamente utilizados por ser rápidos y eficientes bajo ciertas condiciones. Sin embargo, tienen la desventaja de altos costos de construcción, energía, agua y productos químicos cuya adquisición puede ser costosa o presentar problemas de disposición y requerir de procedimientos especiales de seguridad operacional (Cárdenas y col., 2003).

1. 2 MÉTODOS BIOLÓGICOS.

Los métodos biológicos emplean a los microorganismos para transformar a los gases y vapores de los COVs, así como CIVs, en productos de la oxidación microbiana que son principalmente agua, bióxido de carbono, sales minerales, algún COV menor y biomasa microbiana. El límite de estos procesos es la biodegradabilidad de los contaminantes, es decir; los compuestos biogénicos (generados por procesos biológicos) son fácilmente biodegradables, mientras que aquellos con estructuras químicas no naturales (xenobióticos) pueden ser más recalcitrantes (Cárdenas y col., 2003).

Existen tres tipos de sistemas básicos para la depuración biológica de las corrientes gaseosas contaminadas con diferentes compuestos que reúnen las condiciones apropiadas para su oxidación biológica. Estos son los biolavadores, los biofiltros de lecho escurrido y los biofiltros, como puede observarse en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Principales características de los métodos biológicos para el tratamiento de las emisiones gaseosas (Ottengraf, 1986).

	Fase móvil	Soporte	Biomasa activa
Biolavador	Líquido y gas	Ninguno	Dispersa
Biofiltro de lecho escurrido	Líquido y gas	Sintético	Fija
Biofiltro	Gas	Orgánico/Inorgánico	Fija

Es importante conocer la partición del contaminante entre la fase gaseosa y la líquida, ya que en los tres métodos biológicos el contaminante (fase gas) tiene contacto con una fase líquida o

una biopelícula (en biofiltración) en la cual se disuelve o difunde. Tal relación está definida por la Ley de Henry como se muestra a continuación:

$$P_A = H \cdot X_A \quad (1)$$

Donde:

P_A : presión parcial del compuesto A en la fase gas (atm).

X_A : fracción mol del compuesto A en la fase líquida.

H: constante de Henry (atm/fracción mol).

Al dividir la ecuación 1 entre la presión total del sistema, se obtiene $Y_A = H^* \cdot X_A$ donde $H^* = H/P_{total}$ se denomina coeficiente de partición aire/agua y es adimensional (fracción mol de A_{aire} /fracción mol de A_{agua} o bien $gA.L^{-1}_{aire}/gA.L^{-1}_{agua}$).

1. 2. 1 Biolavadores.

Un biolavador consiste generalmente de dos reactores: un compartimiento lavador y un biorreactor, seguidos por una cámara de sedimentación (Figura 1.2). En el lavador, un flujo de gas contaminado fluye a través de un aerosol fino de agua conteniendo a los microorganismos dispersos (lodos activados). Los compuestos contaminantes se transfieren del aire de entrada a la fase acuosa o mezcla de lodos activados (absorción). Esta agua cargada con el contaminante se bombea hacia el biorreactor mientras el aire de entrada es depurado en el lavador.

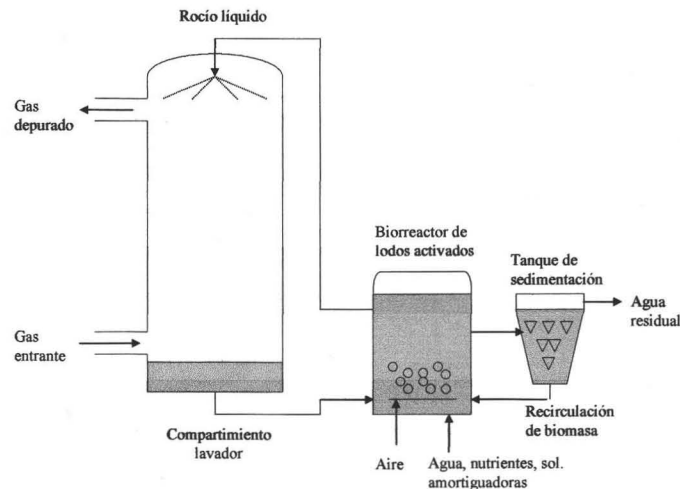


Figura 1.2 Esquema de un biolavador (Janni y col., 2001).

En el biorreactor (o tanque de aireación de lodos activados) los agentes contaminantes son oxidados y el agua se regenera. Una parte del líquido del biorreactor se recircula dentro del lavador y el resto se envía a un compartimiento de sedimentación donde se recupera la biomasa. La biomasa se devuelve al biorreactor y el exceso de agua que contiene a los productos de la oxidación biológica, se envía a una planta de tratamiento de aguas residuales, evitando así efectos inhibitorios (Kirchner y col., 1985; Ottengraf, 1987). Los biolavadores tienen los menores requerimientos de espacio y la estabilidad operacional y de control de proceso más altos. También promueven una alta permeabilidad para el flujo del gas. Sin embargo, la eficiencia de la depuración es baja debido a una área de transferencia de masa específica gas/líquido baja (Kirchner y col., 1985; Bohn y Bohn, 1986; van Groenestijn y Hesselink, 1993). Los biolavadores son eficientes para remover contaminantes solubles en agua, por lo que sólo son recomendables cuando el coeficiente de partición aire/agua del contaminante es menor de 0.01 (Kennes y Thalasso, 1998).

1. 2. 2 Biofiltros de lecho escurrido.

En un biofiltro de lecho escurrido, el aire contaminado pasa a través de un lecho empacado poroso donde se presenta el crecimiento de una biopelícula (Figura 1.3). Los contaminantes y el oxígeno son absorbidos por una fase acuosa y transferidos hacia la biomasa adherida en el lecho poroso donde los microorganismos oxidan a los contaminantes, como puede apreciarse en el modelo de la figura 1.4.

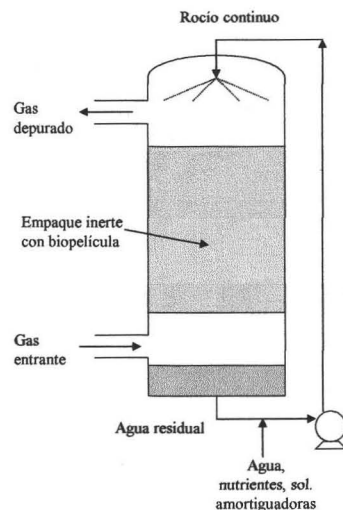


Figura 1.3 Esquema de un biofiltro de lecho escurrido (Janni y col., 2001).

Los biofiltros de lecho escurrido presentan una baja área específica de empaque (100-300 m².m⁻³) para favorecer el paso del gas a través de un volumen vacío grande. Esta propiedad reduce al mínimo la caída de presión y la obstrucción al paso del gas debido a la presencia de una biopelícula que puede crecer varios milímetros de espesor antes de ser removida (Ottengraf, 1987).

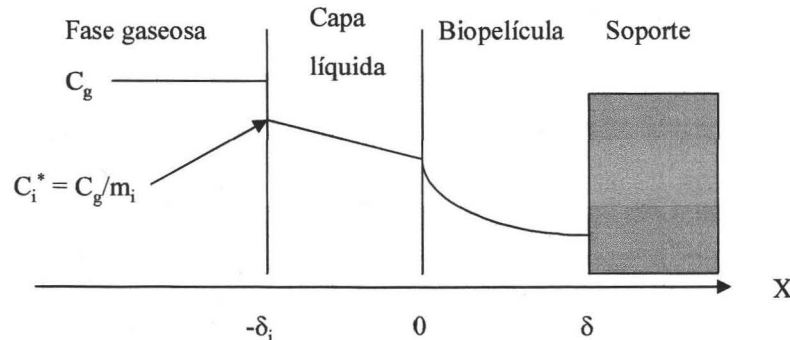


Figura 1.4 Modelo de la interfase gas/biopelícula tomando en cuenta la existencia de una capa líquida (Kennes y Thalasso, 1998). Donde m_i es el coeficiente de partición aire/agua para el sustrato. C_i^* es la concentración del sustrato en la interfase aire-agua, posteriormente se presentará un proceso de difusión del sustrato en la capa líquida, seguido de un proceso de difusión-reacción en la biopelícula.

La fase acuosa se recircula constantemente al lecho poroso en sentido contrario al flujo del gas (contra-corriente) para promover la transferencia del gas contaminante, el oxígeno, la humedad, los nutrientes y el control del pH hacia los microorganismos. El aumento del índice de recirculación de la fase acuosa promueve una mayor transferencia de la fase gaseosa mediante una alta turbulencia. Sin embargo, existen límites en los gastos energéticos asociados al aumento en la capacidad de bombeo (Dicks y Ottengraf, 1991; Dolfig y col., 1993). Recientemente se han establecido algunos límites en la recirculación para este tipo de sistemas en el tratamiento biológico de benceno, tolueno y xilenos (BTX) (Trejo y col., 2005). La transferencia del contaminante de la fase gaseosa a la fase líquida es nuevamente el paso limitante para este sistema, por lo que sólo es recomendable para contaminantes con un coeficiente de partición aire/agua del contaminante menor de 0.1 (Kennes y Thalasso, 1998).

1. 2. 3 Biofiltros.

Entre los sistemas de tratamiento biológico antes mencionados, los biofiltros son los más populares y comúnmente encontrados. La biofiltración es una técnica que combina los

principios de la adsorción con carbón activado y del lavado químico (Figura 1.5). Esta combinación permite tener eficiencias de remoción entre un 80 y 99% para un amplio rango de COVs (Cárdenas y col., 2003). Si comparamos el proceso de biofiltración con los métodos de tratamiento fisicoquímicos que emplean la oxidación (incineración y lavado químico), en la biofiltración la oxidación se lleva a cabo bajo la influencia de un sistema biológico que contiene al menos un catalizador enzimático para cada compuesto.

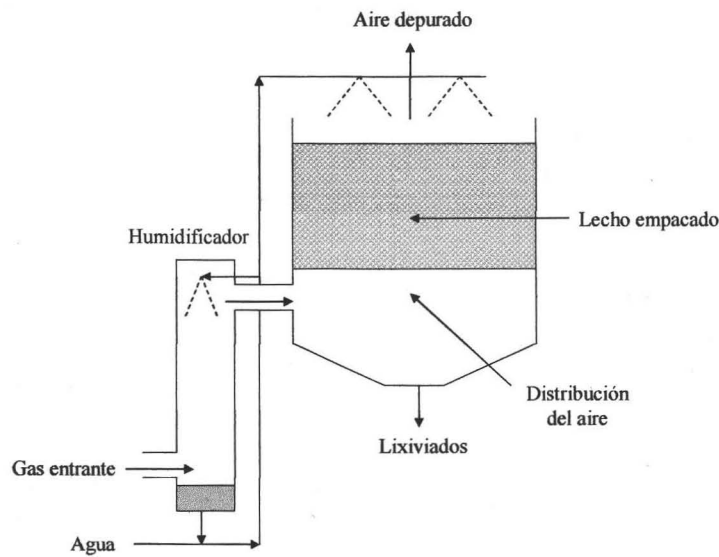


Figura 1.5 Esquema de un biofiltro abierto (Janni y col., 2001).

En los biofiltros, el gas contaminado se acondiciona antes de entrar al sistema, es decir, es calentado o enfriado y humidificado. Posteriormente se busca obtener una distribución uniforme del flujo del gas a través del biofiltro. Estos sistemas están constituidos por un lecho orgánico, inorgánico o sintético, en el cual los contaminantes volátiles biodegradables son absorbidos y difundidos a través de una biopelícula activa y húmeda que crece paulatinamente sobre el empaque poroso, como puede apreciarse en el modelo la figura 1.6. El medio filtrante proveerá los nutrientes inorgánicos y debe ser lo suficientemente poroso para prevenir caídas de presión excesivas y taponamientos.

Tiene la ventaja respecto al biolavador y al biofiltro de lecho escurrido de requerir un menor consumo de energía debido a que no hay recirculación de una fase acuosa. A diferencia de un biofiltro de lecho escurrido, no hay riesgo de desprendimiento de la biopelícula formada y no

requiere de una etapa previa de transferencia del gas a la fase líquida. A diferencia de un biolavador, no se requiere suministrar oxígeno al sistema para cubrir los requerimientos de la oxidación biológica. La biofiltración es aplicable a contaminantes con un coeficiente de partición aire/agua menor de 1, por ejemplo: alcoholes, aldehídos, cetonas y COVs simples o aromáticos (Kennes y Thalasso, 1998).

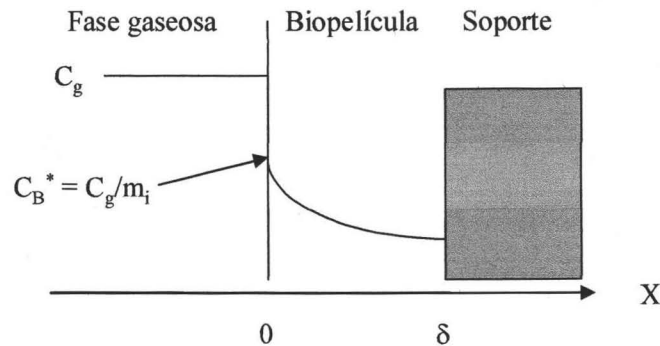


Figura 1.6 Modelo de la interfase gas/biopelícula considerando la ausencia de una capa líquida (Kennes y Thalasso, 1998). Donde m_i es el coeficiente de partición aire/biopelícula para el sustrato y C_B^* es la concentración del sustrato en la interfase, el cual presentará posteriormente un proceso de difusión-reacción.

1. 3 BASES DE DISEÑO Y OPERACIÓN DE UN BIOFILTRO.

El concepto básico de la biofiltración fue reportado en la literatura desde 1923 cuando se discutió acerca de la depuración biológica de las emisiones de H_2S generadas en las plantas de tratamiento de aguas residuales (Leson y Winer, 1991). Carlson y Leiser (1966), estudiaron la eficiencia de un biofiltro a nivel de planta piloto empleando suelo como soporte y demostraron que la degradación microbiana fue la responsable de la depuración del olor en vez de un proceso físico como la absorción. Ottengraf (1986), resumió el desarrollo de los métodos biológicos (biofiltración) para la limpieza de diversas corrientes contaminadas. Una gran parte del desarrollo de la biofiltración y las normas generales para su diseño han sido desarrolladas en Europa (Holanda y Alemania) y algunas firmas de ingeniería se han especializado en el diseño de sistemas de biofiltración (Leson y Winer, 1991; Janni y col., 2001). La efectividad de este tipo de sistemas depende de varios parámetros de diseño como son: la configuración del reactor, la secuencia de flujo y las características del soporte. Las condiciones de operación también son parámetros importantes como son: porosidad del lecho,

contenido de humedad, pH, temperatura, suministro de nutrientes y oxígeno, dimensiones del lecho, carga superficial, tiempo de contacto, concentración del contaminante, biodegradabilidad y poblaciones de microorganismos predominantes. Estos parámetros de manera individual o colectiva afectan el comportamiento de un sistema de biofiltración.

1. 3. 1 SOPORTE.

La selección del soporte es un parámetro *crítico* para todos los sistemas de biofiltración. Las características más importantes que debe presentar el material de empaque son: porosidad, capacidad de retención de agua, contener nutrientes y poseer características para la adsorción. Estas últimas impactan directamente en la capacidad de sorción del compuesto objetivo por parte del soporte y así estar disponible a los microorganismos para su biodegradación. La elección del soporte afecta también a los parámetros operacionales incluyendo: la caída de presión, el flujo de aire, la adición de humedad y la adición de disoluciones amortiguadoras.

Los soportes pueden clasificarse en cuatro categorías:

- Soportes que contienen nutrientes de forma natural como: turba, composta, suelo y residuos agroindustriales.
- Soportes intrínsecamente inertes como las cerámicas, el vidrio o la arena, los cuales poseen una baja capacidad de adsorción; sin embargo, presentan la dureza y estructura necesarias y funcionan como medio de soporte para la acumulación de biomasa.
- Carbón activado granular, el cual posee un potencial de adsorción apreciable.
- Soportes sintéticos a base de polímeros, los cuales pueden ser biodegradables o no, que poseen un alto potencial de adsorción para el compuesto objetivo.

El empleo de mezclas de soportes ha recibido considerable atención, ya que se pueden combinar las ventajas que posee cada tipo de material. Sin embargo, la información disponible es escasa para evaluar la efectividad de estas mezclas en procesos de biofiltración durante períodos de operación prolongados (Baltzis y Shareefdeen, 1994; Zilli y col., 1996; Veir y col., 1996; Lee y col., 1996; Kibazohi y col., 2004).

1. 3. 1. 1 TURBA, SUELO Y COMPOSTA.

Estos materiales de origen natural se emplearon con gran frecuencia como soportes para los biofiltros durante las décadas de los años ochenta y noventa, ya que son relativamente baratos y contienen nutrientes como nitrógeno y fósforo disponibles para los microorganismos (Kennes y Talasso, 1998). Se siguen empleando en la actualidad (Mohseni y Allen, 2000; Morgan-Sagastume y col., 2003; Chan y Lu, 2003; Ortiz y col., 2003; Kibazohi y col., 2004). En algunas ocasiones no se necesitaron inocular los biofiltros que emplean estos materiales como soportes, ya que contienen de forma natural diversas colonias de microorganismos (Auria y col., 2000; Mohseni y Allen, 2000; Hernández, 2001). Ya que estos materiales poseen una alta capacidad de retención de agua, no necesitan un suministro continuo de la misma. Por otra parte, los soportes orgánicos poseen cierto potencial para la adsorción de los COVs, propiedad que promueve la depuración biológica de compuestos altamente hidrofóbicos (Acuña y col., 1999; Chiou y col., 2000; Allen y col., 2004). Sin embargo, en la medida que los soportes orgánicos aumentan su tiempo de operación en los biofiltros, la superficie se cubre con una biopelícula y agua, reduciéndose la sorción directa sobre el material filtrante, y finalmente se presentan hundimientos y compactación debido a sus estructuras finas, lo cual promueve un aumento en la caída de presión a lo largo del biofiltro y patrones de flujo preferentes (Leson y Winer 1991; Bohn, 1992; Ortiz y col., 2003).

1. 3. 1. 2 SOPORTES INERTES.

Los materiales inertes de tipo cerámico se emplean principalmente en los biofiltros de lecho escurrido y han tomado una gran popularidad en los biofiltros (Shareefdeen y col., 1993; Devanny y Hodge, 1995; Kennes y col., 1996; García-Peña y col., 2001; Spigno y col., 2003; Arriaga y Revah, 2005; Aizpuru y col., 2005). Los soportes de tipo cerámico presentan una compactación mínima, la cual promueve una caída de presión menor, así como proveer áreas superficiales específicas mayores que los soportes orgánicos y permiten operar los biofiltros en condiciones termofílicas (60-70°C). Otra ventaja de los soportes cerámicos es que pueden ser reutilizados sin necesidad de re-inocular el biofiltro aún después de remover la

mayor parte de la biopelícula adherida. Sin embargo, presentan algunas desventajas significativas como una baja capacidad de retención de agua y nutrientes, además una baja capacidad de sorción para los COVs. Ya que la retención de agua y la sorción de los COVs altamente hidrofóbicos suelen ser una limitante para este tipo de soportes, su operación resulta un poco más complicada y se presentan períodos de arranque prolongados en los biofiltros (Spigno y col., 2003; Kibazohi y col., 2004; Arriaga y Revah, 2005).

1. 3. 1. 3 CARBÓN ACTIVADO GRANULAR (CAG).

Este tipo de material se emplea comúnmente debido a su alto potencial de adsorción. Se ha estudiado en la biodegradación de COVs hidrofóbicos; sin embargo, no se presenta una buena partición del compuesto en la fase acuosa (Chou y Chiou, 1997). No son recomendables en el tratamiento de compuestos recalcitrantes, los cuales requieren normalmente de un tiempo de contacto mayor con los microorganismos. Algunas ventajas que presenta el CAG son su resistencia a la compactación debido a su solidez. Las desventajas que presenta son principalmente el cuidado que debe prestarse cuando un compuesto tóxico se encuentra adsorbido en su superficie, es decir, el CAG deberá ser tratado como un residuo peligroso. El CAG por sí mismo es ligeramente tóxico para los microorganismos y comúnmente se presenta una cierta oclusión de sus pequeñas hendiduras debido a la presencia del crecimiento microbiano. Para resolver estas desventajas del CAG se le puede agregar composta, tal y como se encuentra reportado para la literatura en el tratamiento de los gases contaminantes provenientes de las aguas residuales (Webster y col., 1995). El CAG también se ha empleado como medio de adsorción para degradar vapores de gasolina y tolueno (Medina y col., 1995; Ortiz y col., 2003).

1. 3. 1. 4 POLÍMEROS SINTÉTICOS.

El empleo de diversos tipos de resinas sintéticas disponibles comercialmente como materiales de empaque para el proceso de biofiltración, provee de rigidez así como potencial de adsorción selectivo (Hartmans y col., 1992; Wittorf y col., 1993; Shi y col., 1995). La diferencia principal entre los variados tipos de resinas radica en sus propiedades adsorbentes

hacia un determinado tipo de VOC, prevaleciendo al mismo tiempo su capacidad de retención de agua y el proveer de un abanico amplio de porosidades. Un ejemplo de esta dualidad hidrofóbica/hidrofílica está presente en algunos polímeros sintéticos (como los hidrogeles) del tipo poli(2-hidroxi-etil-metacrilato), el cual presenta dos extremos en la cadena: uno metilo y el otro hidroxilo. Holly y Refojo (1975) demostraron, mediante la determinación del ángulo de contacto, que la superficie del polímero presenta un carácter hidrofóbico cuando se evalúa en aire e hidrofílico cuando se hace en agua. La explicación aceptada para ello se atribuye a que las cadenas pueden rotar para minimizar la energía interfacial. Es decir, el grupo metilo gira hacia la superficie cuando el polímero se coloca en un ambiente hidrofóbico y el grupo hidroxilo puede extenderse hacia afuera cuando se coloca en un medio hidrofílico. El hecho de que un hidrogel exhiba propiedades hidrofóbicas e hidrofílicas muestra un potencial de interacción alto con los componentes de un ambiente biológico. Sin embargo, el contenido de agua conduce a una fuerza mecánica baja que en algunos casos limita su campo de aplicación. Para mejorar su funcionamiento mecánico, se les puede fijar sobre un soporte más fuerte como la celulosa, como fue reportado por Okieimen (2003), y Xie y Hsieh (2003).

1. 4 MICROORGANISMOS.

Los procesos de depuración biológica que se han mencionado con anterioridad basan su operación y éxito en la capacidad metabólica de diversos microorganismos para degradar compuestos tóxicos. Generalmente son bacterias, un reducido grupo de levaduras y algunos hongos filamentosos. Esta capacidad se debe a la evolución que los microorganismos han sufrido durante millones de años. Dicho proceso evolutivo ha dado origen a sistemas enzimáticos que permiten degradar adecuadamente compuestos biogénicos, antropogénicos, así como algunos compuestos xenobióticos que presentan una biodegradabilidad pequeña (compuestos recalcitrantes) o nula (compuestos persistentes) (Dicks y Ottengraf, 1991).

Debido a que la degradación se realiza en la mayor parte de los casos en condiciones aeróbicas, estos microorganismos oxidan los compuestos hasta CO_2 y H_2O como productos finales del proceso metabólico. Una parte del substrato se transforma en nuevo material celular, como puede apreciarse en la figura 1.7.

Una gran variedad de microorganismos han sido estudiados en relación con los biofiltros, ya que se conoce que varios de ellos se encuentran involucrados en la degradación de los COVs. Dentro de estos se encuentran principalmente los hongos y las bacterias que en su mayoría son heterotróficos, es decir, emplean los constituyentes del gas a tratar como única fuente de carbono (anabolismo) y energía (catabolismo) y los transforman en CO₂ y agua. Aproximadamente 50% del carbono contenido en el sustrato está involucrado en cada reacción (Dicks y Ottengraf, 1991).

Algunos investigadores han estudiado la distribución espacial de los microorganismos en los biofiltros y han observado que la remoción de COVs es mayor cuando la densidad de los microorganismos es alta (Ottengraf y van den Oever, 1983), siempre y cuando no se afecte de manera considerable el transporte del gas a través del lecho empacado (Arriaga y Revah, 2005).

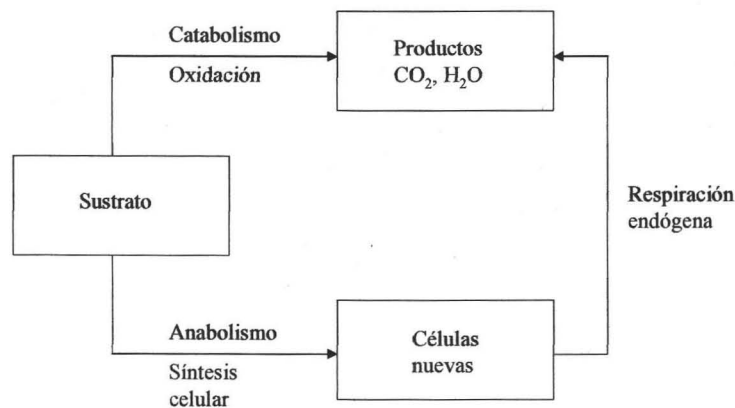


Figura 1.7 Eliminación del sustrato debido a la oxidación biológica (Hernández, 2001).

Se sabe que para compuestos orgánicos fáciles de degradar, el tiempo de adaptación es de aproximadamente 10 días (Ottengraf y col., 1986). La biodegradación de algunos compuestos, en particular los xenobióticos, pueden requerir la inoculación del biofiltro con microorganismos que han sido expuestos previamente al contaminante. Por ejemplo, Corsi y Seed (1995), emplearon suspensiones de suelo y de microorganismos especialmente cultivados que fueron destinados como inóculo para la degradación de ciertos compuestos. En el caso de la biofiltración de compuestos BTX, es necesaria la presencia de microorganismos capaces de degradar compuestos xenobióticos. Lo anterior ha permitido que una gran cantidad de cultivos microbianos hayan sido desarrollados y adaptados en laboratorios para degradar compuestos específicos (Kennes y Thalasso, 1998; Janni y col., 2001; Kennes y Veiga, 2004).

1. 4. 1 BIOFILTROS BASADOS EN LA ACCIÓN DE LOS HONGOS.

El proceso de la biofiltración es atractivo desde una perspectiva económica cuando la concentración de los gases residuales (COV) es inferior a 3 g/m^3 , ya que la eficiencia de remoción es muy cercana al 99% (van Groenestijn y Hesselink, 1993). Sin embargo, cuando un biofiltro convencional emplea composta como material de empaque y algún tipo de actividad bacteriana, es común encontrarse con problemas para la eliminación eficiente de compuestos aromáticos, alquenos y alquinos debido a la existencia de una solubilidad pobre de estos en la fase acuosa de las biopelículas bacterianas (Devinny y col., 1999); no obstante, su estabilidad operacional es admisible pero se ve obstaculizada por la acidificación y secado del material de empaque. Para superar los problemas presentes en la depuración de COVs altamente hidrofóbicos, se han desarrollado tratamientos biológicos basados en la acción de los hongos y empleando al mismo tiempo soportes inertes. Los hongos son más resistentes a las condiciones ácidas y a la escasez de agua que las bacterias; propiedad de la que se puede tomar ventaja cuando se operan los biofiltros. Se ha establecido una hipótesis en donde se plantea que los hongos poseen micelios aéreos que pueden estar en contacto directo con el gas y tomar a los COVs hidrofóbicos más rápido que las biopelículas planas formadas por las bacterias (van Goenestijn y col., 2001; Pagella y col., 2001). Esto puede ser posible por la ausencia de una barrera de agua entre la fase gaseosa y la biomasa (Figura 1.4).

Spigno y col., (2003) y Arriaga y Revah (2005) aislaron hongos filamentosos capaces de absorber y degradar hexano con una tasa muy elevada ($120\text{-}150 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$). Cabe destacar que éste es un compuesto 100 veces más hidrofóbico que el tolueno. En un trabajo muy reciente, Kennes y Veiga (2004); reportaron una gran variedad de hongos que tienen un potencial alto para emplearse en los biofiltros para el tratamiento de *n*-alcanos (C1, C2-C4, C6-C19 y C1-C9), fenol, *o*, *m* y *p*-cresol, formaldehído/metanol, dietil-éter y metil-terbutil-éter (MTBE). El empleo de los hongos puede aumentar la capacidad de eliminación 5-10 veces más que los biofiltros tradicionales operados con composta. Hoy en día comienzan a desarrollarse proyectos para la construcción de biofiltros operados por hongos a escala industrial, por ejemplo para el tratamiento de $48,000 \text{ m}^3_{\text{gas}}\cdot\text{h}^{-1}$, con una concentración de VOC de $500 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, pretendiendo obtener 80-90% de eficiencia de remoción (van Groenestijn y Kraakman, 2005).

CAPÍTULO 2. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA MADERA Y DE LA TURBA.

La madera es uno de los recursos naturales renovables más importantes y su empleo es numeroso y variado. Durante muchos años la madera fue considerada como una fuente de energía o como materia prima para industrias tradicionales como la de fabricación del papel. Hoy en día la madera es la base de una química nueva. Sin embargo, la madera presenta dos desventajas, es muy heterogénea y muy compleja a nivel de su estructura. Su química será rentable cuando se puedan aprovechar todos los subproductos de los cultivos agrícolas, ya que ascienden a un 50% de la biomasa total producida (materia vegetal), mientras que con la actividad forestal, la producción de biomasa desperdiciada es todavía mucho mayor. Wartelle y Marshall (2000), estimaron que tan sólo los subproductos de la agricultura para ese año eran aproximadamente 320×10^9 kilogramos/año.

Los residuos agroindustriales y madereros han sido empleados con gran éxito a nivel industrial para la fabricación de materiales sintéticos biodegradables que le dan una gran valorización a estos subproductos (Thiebaud, 1995; Vaca-García y Borredon, 1999), donde se derivatizan en multitud de formas los hidroxilos que conforman el grupo reactivo más importante en estos materiales. La química de agro-recursos ha aportado un enorme conocimiento y experiencia en relación a las interacciones de los subproductos orgánicos y los polímeros sintéticos (Schurz, 1999).

La materia vegetal es susceptible de proveer cantidades importantes de nuevos materiales con valor agregado mayor si la celulosa y las hemicelulosas que la constituyen pudieran separarse de la lignina con quien están estrechamente ligadas (Schurz, 1999). Este problema sigue siendo el centro de atracción para la investigación después de varios años referentes a la valorización de la materia vegetal. Los componentes principales de las paredes celulares pueden clasificarse en tres categorías:

- Esqueleto: la celulosa.
- Los constituyentes de la matriz: los polisacáridos no celulósicos.
- Los constituyentes incrustantes: esencialmente la lignina.

Vaca-García y Borredon (1999), reportaron las composiciones en base seca y libre de extractos para diversos residuos agroindustriales (Tabla 2.1) y determinados de acuerdo al

método de van Soest y Wine (1968) y estándares ASTM D1106-84 y Tappi T 211 OM-03. Por otro lado, Wartelle y Marshall (2000), cuantificaron los componentes mayoritarios de diversos residuos lignocelulósicos de interés, los cuales se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1 Composición estructural de los residuos lignocelulósicos.

Substrato	Tamaño de las partículas	Extraíbles (%)	Celulosa (%)	Hemicelulosas (%)	Lignina (%)	Cenizas (%)
Aserrín de pino	2-10 mm	5	47	23	29	0.5
Cascarilla de trigo	5-20 mm	11	42	35	16	5.2
Semillas de oliva	Malla 100-200	22	70	22	5	0.8
Bagazo de agave	Malla 60-80	10	50	23	18	6.0

Tabla 2.2 Composición estructural de residuos lignocelulósicos (g/100g muestra seca).

Substrato	Celulosa	Hemicelulosas	Lignina	Proteína	Cenizas
Bagazo de la caña de azúcar	58.2	9.2	13.4	1.6	0.4
Cáscara de cacahuate	45.3	8.1	32.8	4.9	2.3
Cascarilla de arroz	13.0	7.2	43.0	2.1	17.5
Cascarilla de semilla de algodón	48.7	18.5	22.3	3.5	1.1
Mazorca de maíz	38.4	40.7	9.1	1.8	1.3
Cascarilla de soya	67.6	13.7	4.9	10.9	3.6
Cáscara de almendra	40.5	19.7	27.2	1.9	2.9

De las tablas 2.1 y 2.2 podemos observar que los residuos agrícolas poseen un contenido elevado de materia lignocelulósica (LS). Por ejemplo, la cascarilla de cacahuate posee ~78.1 g LS/100 g de residuo seco y el aserrín de pino posee ~76% respectivamente; por el contrario, la mazorca de maíz posee tan sólo 47.5 g LS/100 g de residuo seco. Por su gran disponibilidad, es interesante estudiar al aserrín de pino como un residuo representativo por su alto contenido de celulosa y lignina.

2.1 TURBA

La turba es un material derivado de la materia vegetal parcialmente descompuesta cuya consistencia varía entre la de un material fibroso afieltrado y la de un cieno resultante de avanzada descomposición. Se encuentra en yacimientos extensos en regiones del norte del planeta y contiene 88-93% de materia orgánica. Debido a que la turba es el producto de la descomposición de diferentes tipos de vegetación y a que su composición depende de su origen, su análisis químico es de gran importancia para su caracterización. Algunas de sus características han sido reportadas por Yagodin (1982) y se presentan en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Características de la turba reportadas por Yagodin, 1982.

Turba de turbera	pH del extracto	% de materia orgánica	% de cenizas	% de nitrógeno	% de P ₂ O ₅	% de K ₂ O	% de CaO
Alta	3.0 – 4.5	95 – 98	2 – 5	0.7 – 1.5	0.05 – 1.15	0.05 – 0.15	0.2 – 0.4
Media	4.0 – 6.0	90– 95	5 – 10	1.2 – 2.5	0.10 – 0.25	0.10 – 0.25	0.4 – 0.2
Baja	5.5 – 7.0	85 – 92	8 – 15	2.5 – 3.5	0.20-0.60	0.15 – 0.20	2.0 – 6.0

Hernández (2001), reportó en experimentos sobre biofiltración que el contenido de nitrógeno en la turba analizada fue de 5.5 g/kilogramo de turba seca y propuso que si todo ese nitrógeno estuviera disponible para la producción de biomasa, la cual tiene la composición CH_{1.8}O_{0.5}N_{0.2} (Rehm y col., 1993), se obtendrían 48.3 mg de biomasa/g soporte seco. Este resultado puede compararse con el obtenido en experimentos de biofiltración por García-Peña y col., (2001). El contenido de fósforo encontrado en la turba analizada fue de 130 mg/kilogramo de turba seca, y de forma similar, si todo ese fósforo estuviera disponible en la producción de biomasa, se obtendrían 4.3 mg de biomasa/g soporte seco. Para el potasio, se encontraron 200 ppm/kilogramo de turba seca y con esta cantidad se podrían obtener 4.4–20 mg de biomasa/g soporte seco. El contenido de calcio encontrado fue de 5600 mg/kilogramo de turba seca, con esta cantidad se podrían idealmente obtener 509 mg de biomasa/g soporte seco. Lo anterior nos permite señalar que la turba contiene nutrientes, pero no en las cantidades que se necesitan para que los microorganismos se puedan desempeñar óptimamente (fósforo y potasio principalmente), lo cual hace necesaria su adición y de esta forma lograr un soporte con las condiciones apropiadas para el desarrollo microbiano.

2. 2 MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA MATERIA LIGNOCELULÓSICA.

Si bien se considera que el área superficial y la porosidad son los parámetros que definen la calidad de un residuo agroindustrial (Johns y col., 1998 y 1999), actualmente se ha enfatizado que la química superficial de estos materiales también juega un papel muy importante en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas. Las estimaciones obtenidas por los investigadores empleando diferentes técnicas analíticas pueden diferir debido a que la superficie de estos residuos es compleja (anisotropía) e interacciona de forma distinta en ambientes diferentes. Por otra parte, es muy claro que hay diversos grupos funcionales oxigenados que le confieren a estos sustratos un carácter ácido-base (Pandey, 1999; Schurz, 1999).

Respecto a las modificaciones químicas de la celulosa, se refieren principalmente a su derivatización, a partir de los múltiples grupos hidroxilo que presenta (Figura 2.1).

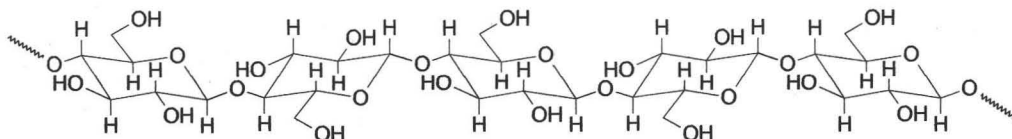


Figura 2.1 Cadena de celulosa.

Inicialmente se produjeron los ésteres y los éteres (Mench, 1968; Morris y col., 1996; Aniedobe y Thies, 1997; Samios y col., 1997, Chauvelon y col., 1998; Heinze y Schaller, 2000). Estos se sintetizan fácilmente cuando se emplea un disolvente para la celulosa. La estructura cristalina del biopolímero se destruye, generando una accesibilidad máxima a sus grupos hidroxilo. Generalmente son sistemas binarios integrados por una sal y un disolvente aprótico, por ejemplo, el cloruro de litio (LiCl, 9% en peso) y la dimetilacetamida (LiCl/DMAc) o el cloro sulfóxido de tetraetil-dimetil amonio (McCormick y Dawsey, 1990; Zhang y McCormick, 1997; Williamson y col., 1999; Heinze y col., 2000). El impacto ecológico y el precio de tales componentes limitan su empleo a una escala de laboratorio y exige que los grupos de investigación desarrollen técnicas alternativas libres de disolventes (Thiebaud y Borredon, 1995; Vaca-García y Borredon, 1999).

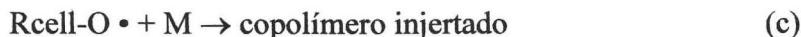
Por otra parte, se ha estudiado el empleo de polímeros naturales como material de soporte para diversos hidrogeles, debido a que cuando estos se encuentran hinchados, su resistencia mecánica es pobre (Karlsson y Gatenholm, 1997; Karlsson y col., 1998; Gangopadhyay y Ghosh, 1999; Karlsson y Gatenholm, 1999; Karlsson y col., 2000); este concepto será ciertamente de gran interés en la investigación futura.

Se ha reportado la modificación química del almidón mediante reacciones de polimerización por injerto (del inglés *grafted*) con monómeros vinílicos, el cual es uno de los métodos más eficientes para incorporarle características deseables al almidón sin sacrificar su naturaleza biodegradable (Trimnell y col., 1996; Athawale y Lele, 2000). También se ha logrado el injerto de monómeros vinílicos sobre polímeros naturales como la celulosa, el algodón, la lana o el yute, empleando una variedad de iniciadores de radicales libres como el 2,2'azobisisobutironitrilo (AIBN) o los sistemas redox, como el reactivo de Fenton (Carneiro y col., 2001; Okieimen, 2003; Xie y Hsieh, 2003). Destaca por sus características únicas el

nitrate de amonio cérico (CAN), el cual debe su empleo preferencial sobre otros iniciadores de radicales libres al mecanismo de transferencia simple del electrón que promueve la producción de copolímeros injertados de alta pureza y de fácil aplicación a temperatura ambiente en medio acuoso (Trimnell y col., 1996; Athawale y Lele, 2000).

Otro método para injertarle polímeros a la celulosa, es aquel en el que se forma directamente un iniciador en la macromolécula, como un peróxido o un hidroperóxido.

Los hidroperóxidos se pueden descomponer en radicales libres e iniciar la polimerización por injerto.



Si se emplea un agente reductor, la formación del homopolímero se puede eliminar en gran parte, por ejemplo:



Los peróxidos se pueden formar por ozonificación, mismos que se ha estudiado principalmente en la Unión Soviética (Bikales y Segal, 1985). También se obtienen mediante la irradiación del substrato en presencia de aire, por foto-inducción y mediante la adición de una disolución de peróxido de hidrógeno (Saraydin y col., 1998; Gangopadhyay y Ghosh; 1999; Trimnell y col., 1996).

La polimerización por injerto inducida por ozono se ha empleado con éxito debido a que es una técnica barata; un ejemplo de ello es la preparación de hidrogeles sólidos sobre las membranas y fibras de los polipropilenos (Chtourou y Riedl, 1993; MacManus y col., 1999; Ko y col., 2001); así como en la obtención de tabletas (composites) de aserrín de pino con anhídrido maléico, las cuales mostraron una alta resistencia mecánica y un carácter hidrofóbico (Nouwezema y col., 1993). Puesto que el ozono es actualmente un delignificante prometedor y un reactivo de blanqueo en la industria de la pulpa, es de interés una investigación del tratamiento con ozono como paso de progresión de la activación para la polimerización por injerto ya que abre la oportunidad para usar el equipo existente (Bikales y

Segal, 1985; Euphrosine-Moy, 1988).

2. 3 REDES SEMI-INTERPENETRANTES (SIPN).

Las redes semi-interpenetrantes se caracterizan por tener polímeros lineales y entrecruzados injertados a los polímeros naturales como la celulosa o el quitosano (Williamson y col., 1999; Qu y col., 1999; Kim y col., 2000), los cuales se emplean para formar redes semi-interpenetrantes (SIPN) (figura 2.2), sin embargo; el injerto de polímeros sobre la celulosa y el quitosano ha sido limitado debido a la carencia de su solubilidad en disolventes orgánicos comunes. El descubrimiento del disolvente LiCl (9%)/DMAc ha permitido la síntesis de diversos derivados de la celulosa y del quitosano así como su caracterización. Este disolvente puede emplearse para preparar SIPN con N, N-dimetil-acrilamida (DMAm), dando por resultado un material con propiedades mecánicas muy interesantes.

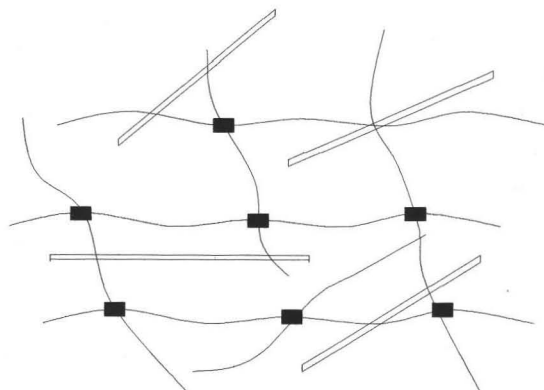


Fig. 2.2 Estructura química de los componentes de una red semi-interpenetrante: (■) poliMBAm; (—) poliDMAm; (≡) polisacárido (de acuerdo con Williamson y col., 1999).

Al incorporar unidades de monómero reticulante como la N, N-metilen-bisacrilamida (MBAm) en la red de poliDMAm, el material final se asemeja a un típico sistema hidrogel sensible que se puede caracterizar por precipitación y por el cambio en el grado de hinchamiento de la red polimérica debido al cambio en el estímulo externo, tal como la temperatura, el pH, la fuerza iónica o la constante dieléctrica. Perceptiblemente, las características mecánicas crecientes de las SIPN pronostican su uso futuro en muchas tecnologías, tales como la liberación controlada de productos farmacéuticos o de la

remediación ambiental (Abraham y Rajasekharan, 1996; Kimura y col., 2001).

Finalmente, no siempre es necesario aislar la lignina de la celulosa, es decir, es posible emplear el material lignocelulósico como tal, ya sea derivatizado o en su estado nativo para ciertas aplicaciones técnicas (Nouwezema y col., 1993; Thiebaud y col., 1997; Chauvelon y col., 1998; Vaca-García y Borredon, 1999; Wartelle y Marshall, 2000; Chauvelon y col., 2000; Patil y col., 2000). Por ejemplo, en la figura 2.3 se muestra una reacción de acilación para un residuo lignocelulósico, el cual se somete a un pre-tratamiento ácido, seguido por la reacción de acilación con cloruro de lauroilo, empleando un disolvente orgánico como el tolueno. El polímero resultante presentó propiedades interesantes para formar películas. Thiebaud y Borredon (1995) reportaron un método libre de disolventes para la reacción de acilación entre el aserrín de roble y cloruros de ácidos orgánicos con diferentes tamaños de cadena (R: CH₃-(CH₂)_n con n = 6, 8, 10, 12, 14, 16), con la finalidad de obtener películas plásticas o recubrimientos hidrofóbicos. Los derivados resultantes permitieron la fabricación de películas con la ayuda de una termo-prensa y éstas mostraron un carácter termofijo mayor en la medida que se incrementaba el tamaño de la cadena del sustituyente (n = 6-10). Cuando el tamaño de los sustituyentes aumentó por encima de este valor se observó un efecto contrario, el cual se atribuyó a un grado de sustitución bajo en los aserrines.

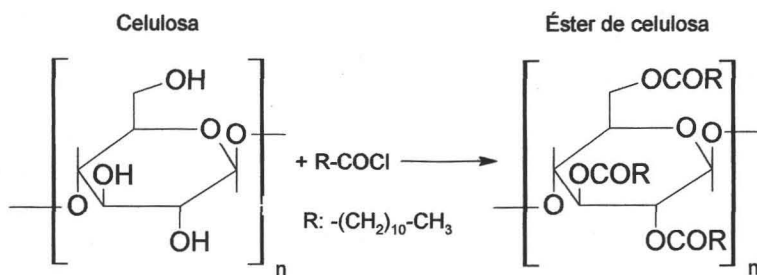


Figura 2.3 Modificación química de los residuos agroindustriales enriquecidos en celulosa (Chauvelon y col., 1998).

2. 4 POLIMERIZACIÓN POR INJERTO DE CARBONATOS CÍCLICOS SOBRE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS.

Los carbonatos cíclicos como el carbonato de etileno (CE), presentan una naturaleza no tóxica, son de bajo costo y debido a ello tienen éxito a nivel industrial. Cuando se pone en contacto un carbonato cíclico como el CE con un ión hidroxilo (iniciador) capaz de abrir el

anillo epóxido tenso y un alcóxido metálico, se forma un poli-carbonato (x) o un poli-éter (y) mediante una reacción directa SN₁ o SN₂, como puede apreciarse en la figura 2.4. La relación molar de las funcionalidades carbonato a éter en el producto (x/y) dependerá esencialmente de la temperatura de reacción (Harris, 1989, 1990). Las temperaturas elevadas promueven la formación de la funcionalidad éter con emisión de CO₂, mientras que las temperaturas moderadas promueven preferentemente la formación de la funcionalidad carbonato.

Se ha reportado en la literatura la reacción entre el CE y monómeros diversos, como el anhídrido ftálico (Fagerburg, 1984); así como con dioles (Gunatillake y col., 1998).



Figura 2.4 Polimerización del EC sobre un iniciador y un alcóxido (Harris, 1989).

En este último trabajo se menciona que la síntesis de los macrodioles de policarbonatos diversos, se pueden preparar típicamente mediante dos métodos: 1) la reacción de poli-condensación de los dioles (1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, etc.) con fosgeno o 2) las reacciones de trans-esterificación de los dioles anteriores con carbonatos cíclicos, como puede apreciarse en la Figura 2.5.

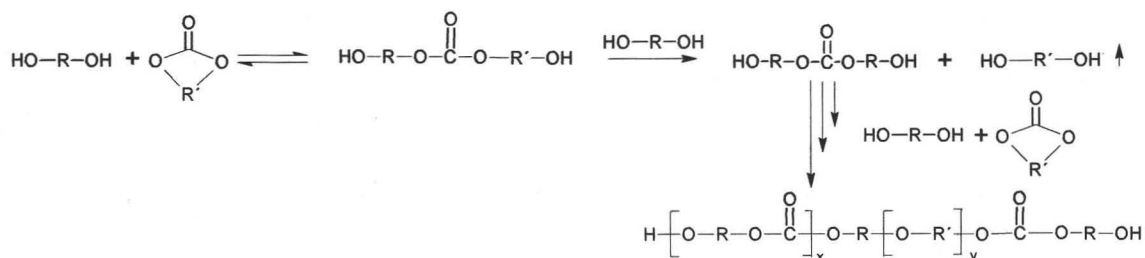


Figura 2.5 Reacciones de trans-esterificación de los dioles con carbonatos cíclicos (Gunatillake y col., 1998).

Como ya se mencionó, tales reacciones dependen del empleo de metales, alcóxidos metálicos o compuestos organometálicos como catalizadores (Fagerburg, 1984; Harris, 1989; Acemoglu y col., 1997; Gunatillake y col., 1998).

En principio, la materia lignocelulósica presente en el aserrín de madera o en la turba, podría actuar como un fuerte nucleófilo, capaz de abrir el CE, conduciendo a un polímero injertado. Esta reacción es un ejemplo de una polimerización aniónica (Solomons y Fryhle, 2000). Se ha reportado que el aserrín de pino presenta en promedio 4.5 mmol de OH/g de sólidos (Thiebaud, 1995); que podría proporcionar suficientes grupos hidroxilo. Cabe notar que el injerto de un carbonato cíclico sobre el residuo lignocelulósico (iniciador), presentará tres etapas primordiales: 1) una iniciación que permitirá la apertura de los carbonatos cíclicos; 2) la reacción covalente con el grupo hidroxilo de la fibra que conducirá a una función hidroxilo más expuesta al ataque covalente que la original; 3) progreso de la reacción en cadena.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

El desarrollo experimental se realizó en tres partes. La primera parte estuvo enfocada a la determinación de las condiciones adecuadas de reacción para la síntesis de soportes orgánicos del tipo composito a partir de aserrín de pino (SPS) y de musgo turba (PM), así como minimizar el consumo de los monómeros empleados en función de parámetros como el esfuerzo de compresión y la capacidad de retención de agua en los polímeros.

La segunda parte se enfocó a la optimización de los parámetros de síntesis buscando minimizar el consumo de los monómeros empleados en función de propiedades físico-químicas como la adsorción y sorción del hexano y la actividad del agua en los polímeros.

La tercera parte se enfocó a la determinación de la efectividad de los soportes sintetizados en biofiltros a escala de planta piloto y su caracterización microbiológica.

3.1 PRIMERA PARTE

Se llevaron a cabo reacciones de polimerización por injerto sobre el SPS y el PM para sintetizar soportes orgánicos durables que presenten un compromiso hidrofóbico/hidrofílico y que puedan ser moldeados en formas específicas para emplearse en la biofiltración de COVs durante períodos de tiempo prolongados. Tal acercamiento deberá ser viable económica y ambientalmente (libre de disolventes) para justificar estudios posteriores de biofiltración a gran escala. Como ya se mencionó, los métodos a seguir para modificar químicamente al SPS y PM mediante reacciones de polimerización por injerto, para incorporarles las propiedades deseadas son: 1) formar químicamente un iniciador en el polímero natural, tal como un peróxido o un hidroperóxido (mediante ozonificación), los cuales podrían descomponerse posteriormente en radicales libres e iniciar la polimerización por injerto con monómeros vinílicos; o 2) llevar a cabo la reacción de polimerización por injerto sobre el SPS y el PM con carbonato de etileno (CE), libre de disolventes, mediante un proceso de derivatización simple, limpio y rápido. Se eligió estudiar el sistema basado en el injerto del CE sobre el SPS y el PM.

Se mencionó que las reacciones de polimerización del CE solo, con dioles y otros monómeros, dependen del empleo de alcóxidos metálicos y compuestos organometálicos como catalizadores. Nuestra propuesta para tal reacción empleará carbonato de sodio

(Na_2CO_3) como catalizador, ya que representará un impacto ecológico bajo. Una vez que se ha garantizado la disponibilidad de los grupos hidroxilo en los residuos agroindustriales (SPS) y con el objeto de reducir el consumo del CE, se realizó la comparación de esta reacción en tres sistemas: reactor intermitente agitado (BSR), reactor de tanque semi-continuo agitado (SSR) y reactor tubular continuo en fase vapor (CVTR).

Concluidas las reacciones de polimerización, los polímeros injertados se extrajeron en un Soxhlet con acetona. Posteriormente se empleó la espectroscopia infrarroja (FTIR) para caracterizar los grupos funcionales presentes en las muestras de SPS y PM resultantes de la reacción de polimerización. De forma paralela, se caracterizó la fracción líquida resultante de la reacción por cromatografía de exclusión en gel (SEC). Se encuentra reportado que en la reacción de polimerización del CE solo, los productos principales son poli(etilen-éter-carbonato) dioles (Harris, 1989). Posteriormente se evaluó un posible entrecruzamiento de los grupos OH potencialmente expuestos con agentes reticulantes, mediante la síntesis de tabletas de SPS o PM conteniendo diferentes rendimientos de polímero injertado. Esto fue posible mediante una termo-prensa. A continuación se tomaron las tabletas, se hidrataron en agua des-ionizada y se realizaron las determinaciones del esfuerzo de compresión en un texturómetro como fue reportado por Billmeyer, 1984.

Los resultados correspondientes a estos objetivos particulares se presentan en el artículo "Graft polymerization of Wood Sawdust or Peat with Ethylene Carbonate. A novel method for the preparation of supports with enhanced mechanical properties for the biofiltration of organic vapors". Enviado a la revista Bioresource Technology.

3.2 SEGUNDA PARTE

Las tabletas sintetizadas de SPS y PM conteniendo diferentes cantidades de CE injertado (ISPS e IPM), así como controles de PM, SPS, CAG y perlita fueron molidas y se tamizaron para obtener partículas de 500-1250 μm . Los experimentos de adsorción del hexano por lotes se llevaron a cabo sobre las muestras previamente acondicionadas y se colocaron en botellas serológicas. Posteriormente se inyectaron volúmenes de hexano líquido y se mantuvieron a 25°C. La concentración del hexano en la fase gaseosa se analizó por cromatografía de gases (CG) hasta llegar el equilibrio. Se determinó el efecto del contenido de agua en las muestras sobre la sorción del hexano y se compararon con los resultados

obtenidos para las muestras secas.

Posteriormente se construyó la isoterma de desorción para los soportes húmedos en función del contenido de agua (g agua/g soporte seco) o (g agua/g soporte húmedo) mediante la determinación de la actividad del agua (a_w).

Los resultados correspondientes a este objetivo particular se presentan en el artículo “Hexane removal with a microbial consortium integrated by *Fusarium solani* in biofilters packed with enhanced hydrophobic peat/sawdust organic carriers”. Artículo para enviarse a la revista *Biotechnology & Bioengineering*.

3.3 TERCERA PARTE

Originalmente se adaptó un consorcio fúngico para depurar vapores de hexano al estar en contacto con una corriente de aire saturada del COV en un fermentador de 5 L y a un pH de 4. Este consorcio está integrado principalmente por el hongo *Fusarium solani* CBS 117476 y se encuentra disponible en el laboratorio del doctor Sergio Revah y se empleó como inóculo.

A continuación se determinó la efectividad de los soportes sintetizados en biofiltros a escala piloto. El primer experimento de biofiltración (EB1), se llevó a cabo en una columna de vidrio (diámetro 7 cm x 100 cm de longitud) empacada con IPM50 (PM conteniendo 50% de PEEC injertado) para alcanzar un volumen de 1.55 L. Se suministró periódicamente un flujo de medio mineral ajustado a un pH de 4 por medio de un nebulizador para proveer de nutrientes al material de empaque y para controlar la humedad y el pH. En determinados días se suministró cloranfenicol ($20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) y sulfato de amikacina ($50 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) al medio mineral para limitar el crecimiento bacteriano.

La segunda serie de experimentos se llevó a cabo en dos columnas de vidrio de 0.25 L. El biofiltro EB2 fue empacado con 0.17 L de ISPS35 (SPS conteniendo 35% de PEEC injertado). El biofiltro EB3 fue empacado con un volumen similar conteniendo perlita.

Los resultados del desempeño de los sistemas de biofiltración se evaluaron en función de la carga del hexano a la entrada del biofiltro (L) ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$), la capacidad de eliminación del biofiltro (EC) ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$), la eficiencia de remoción ($\%RE$) y la producción de bióxido de carbono (CO_2) ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$).

Los resultados correspondientes a este objetivo particular se presentan en el artículo “Hexane removal with a microbial consortium integrated by *Fusarium solani* in biofilters packed with enhanced hydrophobic peat/sawdust organic carriers”. Artículo para enviarse a la revista *Biotechnology & Bioengineering*.

En ambos artículos se especifican los métodos y materiales empleados en este trabajo doctoral, así como los resultados obtenidos y la discusión correspondiente.

Al final del documento se presentan cinco anexos a manera de ejemplo de los espectros infrarrojos para los soportes injertados, así como fotografías de microscopia electrónica de barrido para los materiales de referencia.

Graft polymerization of Wood Sawdust or Peat with Ethylene Carbonate.

A novel method for the preparation of supports with enhanced mechanical properties for the biofiltration of organic vapors.

**O. Hernández-Meléndez ^{a,c}, J. Peydecastaing ^c, E. Bárzana ^{a,*}, C. Vaca-García ^c,
M. Hernández-Luna ^b, M.E. Borredon ^c**

^aUniversidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Alimentos y Biotecnología, Lab. E-314, Ciudad Universitaria, México D. F. 04510, México.

^bUniversidad Nacional Autónoma de México, Facultad de química, Departamento de Ingeniería Química, Ciudad Universitaria, México D. F. 04510, México.

^cLaboratoire de Chimie Agro-Industrielle, UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET, 118, route de Narbonne-31077 Toulouse Cedex 4, France.

Abstract

The graft polymerization reaction between ethylene carbonate (EC) and Scots pine sawdust (SPS) or peat moss (PM) offers a solvent-free approach to the simple and inexpensive aliphatic derivatization of these lignocellulosic fibres. This reaction was studied with liquid or vapor EC phases in three different reactor configurations: batch stirred (BSR), semi-continuous stirred (SSR) and continuous tubular in the gas phase (CVTR). The use of a vapor phase allowed a satisfactory grafting yield and minimal production of non-grafted polyol by-products. The crosslinking agent 4,4'-methylenebis(phenylisocyanate) (MDI) achieved superior characteristics to form shaped tablets resistant to water desegregation, a high water retention capacity and high compression strength, characteristics that conventional organic supports like PM or PM-polyurethane foam mixtures used in biofiltration of waste gases do not completely possess.

Keywords: graft polymerization; solvent-free derivatization; poly(ethylene ether carbonate) polyols; lignocellulosic resources; biofiltration of waste gases; volatile organic compound (VOC).

1. Introduction

One of the most important components in the biofiltration of waste gases and vapors is the filter-bed composed by packed layers of a variety of solid materials serving both as a support carrier for the active biomass and as a source of nutrients. Most of the papers published in the early 1980's dealt with carrier materials composed of organic matter (peat, compost, sawdust, etc.) (Dalouche et al., 1981; Ottengraf et al., 1986; Van Langenhove et al., 1986), while the use of inorganic matrices such as perlite, glass beads, vermiculite or polyurethane foam has gradually increased during the last decade (Shareefdeen et al., 1993; Deviny and Hodge, 1995; Kennes et al., 1996). Carriers comprising physical mixtures of organic and inorganic matter are also being used and may present advantages. The objective of incorporating pieces of inorganic material into the filter-bed is to avoid its compaction and flow channelling aiming for an enhancement in biofilter hydrodynamic performance during long term operation (Baltzis et al., 1994; Zilli et al., 1996; Veir et al., 1996; Lee et al., 1996). Also it has been mentioned that a mechanically strong non-biodegradable media should be used to prevent an excessive pressure drop in biofilters resulting from biomass growth and support compaction, as compared to commonly used biodegradable particles as in the case of peat (Kennes and Thalasso, 1998; Kibazohi et al., 2004).

The main objective of the proposed graft polymerization reaction on PM or SPS is to develop novel synthetic methods for the preparation of durable hydrophilic/hydrophobic supports that can be easily moulded into specific shapes to be used in the long term biofiltration of waste gases. This should represent a significant improvement to current methods in terms of mechanical resistance and hydraulic performance. Clearly, such approach should be economically and ecologically sound (free of solvent use) to justify further studies at a larger scale of biofiltration.

A possibility to carry out a solvent-free graft polymerization on lignocellulosic waste resources is the treatment with cyclic carbonates. Among these, ethylene carbonate (EC) is innocuous to public health and the environment and widely used in industrial processes. Hereby a simple, clean and rapid process is proposed.

A polycarbonate (x) or polyether (y) is formed when treating EC with an alkoxide or hydroxide ion (initiator) which is able to open the strained epoxide ring in a direct S_N1 or S_N2 reaction as can be described in figure 1. The molar ratio of the carbonate to ether moieties in

* Corresponding autor. Tel.: +5255-5622-3690; fax: +5255-5616-1868; E-mail adress: ebg@servidor.unam.mx

the product (x/y) depends essentially on the reaction temperature (Harris, 1989, 1990). High temperatures favour ether function formation with evolution of CO₂. Conversely, at relatively low temperatures a preferential carbonate function formation occurs. In addition, previous reports for EC reaction with monomer or diols have depended on the use of metals, metal alkoxides and organometallic compounds as catalysts (Fagerburg, 1984; Harris, 1989; Acemoglu et al., 1997; Gunatillake et al., 1998), whereas our approach employs sodium carbonate as a catalyst with a low ecological impact.

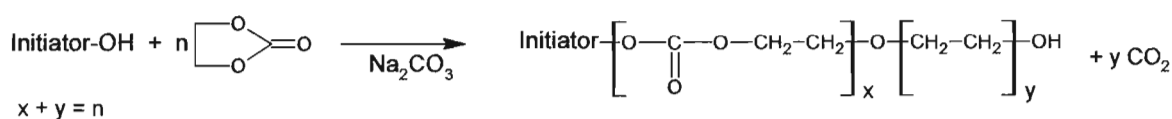


Figure 1. Poly(ethylene ether carbonate) polyol polymerization over an initiator.

In principle, lignocellulosic matter present in SPS or PM should act as strong nucleophile able to open the EC leading to a grafted polymer. This reaction is an example of anionic polymerization. It has been reported that SPS posses 4.5 mmol lignocellulosic material/g solids on average (Thiebaud, 1995) that should provide sufficient OH groups (see figure 2) for the preparation of graft polymerized tablets. Once theoretical availability of reacting groups was guaranteed and with the objective to minimize the consumption of EC, the polymerization reaction was studied in reactor systems where this reagent was fed in liquid or vapor phase. Such comparison was performed in three different modes of operation: batch stirred, semi-continuous stirred and continuous tubular.

2. Methods

2.1. Materials

SPS or PM (Peat Moss Company) with 500-1250 μm particle size, were dried overnight at 110°C before use. Sodium carbonate (250 μm, dried at 110°C) and 4,4'-methylenebis(phenylisocyanate) (MDI) reagent grade chemicals were obtained from the Aldrich Chemical Co. Ethylene carbonate (bp 243-244°C/740 mmHg) reagent grade (98%) was obtained from Acros Organics. All reagents were used without further purification.

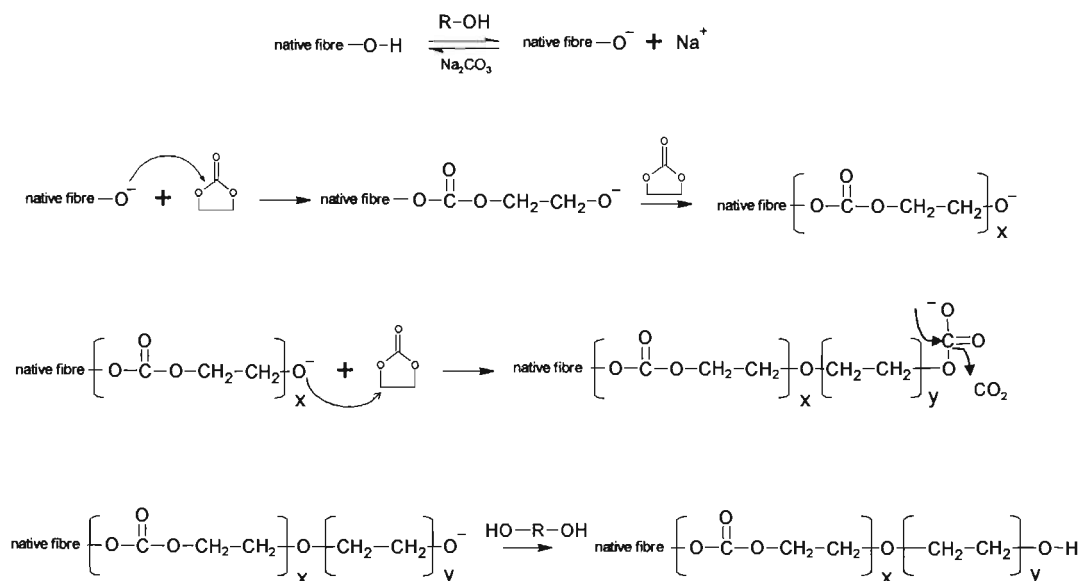


Figure 2. Proposed reaction mechanism for the polymerization of poly(ethylene ether carbonate) polyol over wood sawdust or peat moss acting as OH initiators.

2. 2. Synthesis of grafted SPS or PM polymers

2. 2. 1. Batch stirred reactor (BSR)

20 g of EC were introduced in a 1 litre capacity glass reactor. The reactor was stirred (750 rpm) and attached to a reflux condenser. When the desired temperature was reached, 1 g of SPS (EC/SPS mass ratio of 20) and 0.05 g of sodium carbonate were added. The first series of experiments were performed in the range of 150-200°C and 1-2 h of reaction time to establish the feasibility of the reaction.

2. 2. 2. Semi-continuous stirred reactor (SSR)

The BSR reactor was modified to a SSR by controlling the addition of monomer. An initial load of 50 g of EC was introduced into the reactor to allow convenient stirring and mixing. When the programmed reaction temperature was reached, 5 g of SPS (EC/SPS mass ratio of 10) and 0.25 g of sodium carbonate were added. 0.5 h after the start of the reaction the rest of the monomer was added dropwise along a 4 h period to reach a final EC/SPS mass

ratio of 20.

2. 2. 3. Continuous vapour phase tubular reactor (CVTR)

A jacketed glass column (length 0.8 m, diameter 0.05 m, total volume $1.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) was used as reactor. Heating was supplied by flowing hot oil through the jacket (maximum 180°C). An initial load of 10 g of SPS or PM and 5 g of sodium carbonate were packed into the reactor. To start the reaction, EC vapors were supplied by heating a vessel containing liquid EC and attached through glass fittings to the reactor. Reaction temperatures were 145, 160 or 180°C .

2. 3. Purification of the grafted SPS or PM polymers

At the end of the graft polymerization reaction, the remaining liquid phase was removed by filtration. The resulting solid fraction was Soxhlet extracted with acetone for 1 h. No specific removal of catalyst was performed since spontaneous powder sedimentation allowed for solid separation. In any event, small amounts of sodium carbonate on the fibres should have no significant adverse effect during the biofiltration of waste gases.

2. 4. Grafting yield

The grafting yield was calculated on a gravimetric basis as a weight increase (%) by means of the following ratio:

$$\left[\frac{W \text{ of treated and extracted} - W \text{ of initial extracted}}{W \text{ of initial extracted}} \right] \times 100\%$$

To quantify correctly the weight gain on the initial material, blank Soxhlet extractions with acetone were run for 1 h on SPS or PM because this solvent may dissolve some polyphenolic-lignin compounds present in the original material.

2. 5. FTIR analysis of grafted products

After drying at 105°C overnight, FTIR was used for the characterization of the raw and the grafted SPS or PM samples. A Jasco-460 Plus spectrophotometer was used with the KBr pellet method (3 mg of sample and 300 mg of KBr). The acquisition conditions were: spectral width of 4000–400 cm^{-1} , 32 times accumulation, 4 cm^{-1} resolution and signal processing by cosine apodization.

The absorbance values of the following bands: CH_2 (2895 cm^{-1}), carbonate (1748 cm^{-1}) and ether (1120 cm^{-1}) were normalized to that of the OH band (3382 cm^{-1}); it was assumed that the latter remained constant (Gunatillake et al., 1998) in agreement with the reaction schemes shown in Figures 1 and 2.

2. 6. Size exclusion chromatography (SEC) of the liquid medium

The liquid fraction obtained at the end of each reaction experiment contained mainly poly(ethylene ether carbonate) polyols (Harris, 1989), which were analysed using a Precision Instruments System size exclusion chromatograph equipped with a refractive index detector IOTA 2, a Chromeleon data acquisition system and a DIONEX auto sampling ASI-100. Tetrahydrofuran (THF) GPC reagent degree (Scharlau) was used as the mobile phase in conjunction with two mixed DPLgel 5 μm gel columns plus one pre-column PLgel 5 μm guard, 50 x 7.5 mm. The columns temperature was set at 25°C and the mobile phase flow rate was 1 mL/min. All the samples were diluted (1/100 v/v.) in THF and filtered using a 0.1 mm pore size poly(tetrafluoroethylene) syringe filter (Chromatographic Specialties Inc.). Poly(ethylene glycol) standards furnished by Polymer Laboratories with molecular weights of 0.106×10^3 to 22.8×10^3 were used to generate a calibration curve.

2. 7. Crosslinking of the grafted SPS or PM

During preliminary experiments, 5 g of SPS grafted to a comparable extent (according to FTIR analysis) was mixed with 5 g of glycerol or adipic acid to evaluate crosslinking efficiency. Other crosslinking agents were 2 g of MDI or 2 g of residual poly(ethylene ether carbonate) polyol. Each mixture was placed in a metallic mould to fabricate cylindrical tablets (3.8 cm diameter) at 200°C, pressurized to 10 bar and left to react for 0.4 h to achieve crosslinking of the potentially exposed OH groups. The temperature for the MDI mixtures

was limited to 160°C because of possible polyurethane thermal degradation.

In parallel experiments, 50 ml of formic acid was introduced into a 1 litre capacity glass reactor. When the temperature of 50°C was reached, 5 g of grafted SPS and 5 g of glutaraldehyde were added under agitation. The reaction time was 0.5 h. The resulting mixture was placed in the metallic mould for tablet production under the conditions described previously.

In addition, two blank tablets of raw SPS and PM (blended SPS-MDI and PM-MDI) were prepared with MDI as described previously and used as controls.

2. 8. *Compression strength measurement*

Tablets from 5 g of each SPS or PM with different grafting yields and 2 g of MDI were obtained. Thermo pressure conditions were 160°C and 3 bar during 0.4 h.

The water content of the previously synthesized tablets was defined as a water fraction (W) accordingly to Gottlieb (1988) and corresponded to the equilibrium value reached after 21 days of soaking in de-ionized water. The original water fraction (W_0) in the support was measured by drying the tablets at 105°C for 10 h, after which weight remained constant.

Compression strength measurements were made to the tablets by the stress–strain test (Billmeyer, 1984). The SPS or PM tablets were placed on a metal base into the opening of a TA-XT2 texture analyser, exactly below the test needle (5 mm diameter) attached to the pneumatic arm. A constant displacement velocity of 0.1 mm/s was applied. Compression strength, needle displacement and test time data were recorded in a computer connected on-line. The compression strength values of the hydrated tablets are of the utmost importance since it can be related to the volume compression of the filter-bed packing (compaction).

3. Results and discussion

3. 1. *Batch stirred reactor*

A preliminary study made on SPS, as observed in the Table 1, showed that the CH₂ band to OH ratio (absorbance 2895 cm⁻¹/absorbance 3382 cm⁻¹) presented progressive rise from 0.25 to 0.66 while increasing the reaction temperature from 150 to 180°C at 2h of

reaction time with respect to SPS control (0.21). The carbonate band to ether ratio (absorbance 1748 cm^{-1} /absorbance 1120 cm^{-1}) reached its highest value at 175°C. Higher temperatures to this threshold value tended to increase the ether function with acceptable CH_2/OH ratio (grafting). In the experiments at 200°C the reaction time was halted after 1.33 h of reaction time due to visual liquid polyol dimness promoted by excessive heating.

As discussed, the graft polymerization of EC over an initiator bearing a hydroxyl group may lead either to a grafted carbonate or an oxyethylene group with CO_2 production. The proportion between these two moieties depended especially on the reaction temperature.

A temperature of 175°C was therefore used for the rest of this study, since it resulted mainly in a carbonate structure grafted to native fibres with the lowest possible reaction temperature to avoid possible structural substrate damage.

Table 1. Operation conditions for SPS graft polymerization in BSR reaction system

	Temperature (°C)	Reaction time (h)	Ratio CH_2/OH	Ratio carbonate /ether	Residual homopolymer average Mw ^a (g/mol)
SPS	---	---	0.21	---	---
E11	150	2	0.25	---	180 , 320
E12	160	2	0.31	0.15	180 , 320
E13	175	1.5	0.42	0.16	88 , 180 , 284
E14	175	2	0.66	3.51	180 , 320
E15	180	1	0.63	0.19	88 , 180 , 320
E16	180	1.5	0.68	0.36	180 , 320
E17	180	2	0.66	0.09	180
E18	200	1.33	0.69	0.40	88 , 180 , 320
E19	200	1.33	0.65	0.43	88 , 180 , 320

a The predominant Mw-values are in bold figures.

Values of average molecular weight (Mw) from analysis of the liquid phase obtained at the end of the reaction ranged from 180 to 320 g/mol. This result indicates the occurrence of undesirable homopolymerization (possibly initiated over bound water molecules accompanying the dried vegetal substrate or any other initiators present in the monomer) that corresponded to the dimer, trimer, and tetramer of EC monomer. The results observed in the Table 1 indicated that only small poly(ethylene ether carbonate) chains were grafted to SPS, attributed mainly to the absence of EC reagent (Mw of 88 g/mol) after reaction times greater than 1.5 h. Additionally, EC ring opening in liquid media, monomer dimerization or even EC affinity towards generated polyols may occur (Gunatillake et al., 1998).

With the objective of increasing the polymer chain size grafted to SPS, a SSR configuration was mounted. A lower initial EC/SPS mass ratio of 10 was chosen to prevent high initial generation of undesirable non-grafted homopolymer by-products.

3. 2. Semi-continuous stirred reactor

To control the homopolymerization reaction, EC was added dropwise semi continuously. Results are shown in Table 2. A large increase in both the carbonate band to ether (absorbance 1748 cm^{-1} /absorbance 1120 cm^{-1}) and the CH_2 to OH ratios (absorbance 2895 cm^{-1} /absorbance 3382 cm^{-1}) was obtained with respect to BSR experiments, indicating a sustained improvement in grafting (from CH_2/OH of 0.21 for the control to 2.47 for the treated sample). Such values reflect that grafting is composed mainly of carbonate units whose values stayed constant practically throughout all the semi-continuous reaction, that is, a carbonate/ether ratio ≈ 17 . Both parameters are in accordance to the weight gain observed on raw SPS. Also final liquid phase analysis revealed that non-grafted homopolymers covered an approximate range of 10 to 40 EC units.

Table 2. Operation conditions at 175°C for SPS graft polymerization in SSR reaction system.

	Reaction time (h)	Grafting yield (%)	Ratio CH_2/OH	Ratio carbonate /ether	Residual homopolymer average Mw ^a (g/mol)
SPS	---	---	0.21	---	---
E21	6	128	0.80	17.14	180, 320, 1080
E22	8	140	1.60	14.27	180, 1800
E23	10	150	1.65	15.58	180, 1050
E24	12	170	1.98	17.24	180, 1800 , 4000
E25	14	230	2.47	19.21	180, 320, 4000
E26	16	133	1.59	17.73	4000

a The predominant Mw-values are in bold figures.

A maximum value in CH_2 band to OH ratio and grafting yield were obtained after 14 hr (run E25). After this time, monomer traces or even dimers and tetramers were not found in the liquid phase. It is also possible that at longer reaction times a loss of groups grafted to SPS occurred since only large homopolymers are obtained, sustained also by a parallel reduction in grafting yield (E26 experiment).

Despite the semi-continuous system ability to attain a high grafting yield, the presence

of non-grafted homopolymers was still an undesirable trade off. One potential solution would be to start the reaction under vacuum, where the active water bound molecules or monomer impurities could be eliminated firstly at reduced temperature followed by monomer addition. Also, such arrangement should minimize the EC initial quantity necessary to start the reaction. However, for both BSR and SSR arrangements there is a minimum liquid to solid ratio necessary for an adequate mixing by stirring of the initial suspension (EC/SPS of 10). With this reasoning a CVTR reactor was proposed in which the EC reagent is fed through a vapor phase. In principle, this should lead to a significant reduction in undesirable non-grafted homopolymers formation.

3. 3. *Continuous vapor phase tubular reactor*

In this arrangement the solid organic material is in contact with a constant flow of EC present in vapor phase and avoiding the need of a stirring device. In addition, since the EC concentration is maintained at a low value, non-grafted homopolymers formation is limited. A final advantage is that the reduced pressure system (400 mbar) allowed EC volatilization at 120°C instead of 244°C. EC vapors were heated to reach reaction temperatures of 145, 160 or 180°C and then contacted with the mixture of fibres and the catalyst packed into the reactor.

Table 3 shows the results obtained for SPS in the CVTR system. Clearly, results were poor with no grafting at 145 or 180°C. Furthermore, some material decomposition was observed for the later temperature. At 160°C modest yields were obtained up to 76%, however the carbonate band to ether ratio was also low. We observed similar results with E36 compared to that of E14 in BSR experiments. Such behaviour suggests a deficient contact between EC vapors, the catalyst and the exposed OH groups available for the reaction. In any event, the exposed OH groups should play a very important role in the selectivity to the graft reaction. A different organic substrate was then evaluated.

Because of its long-lasting stability to microbial attack, PM is a well know packing material for the biofiltration of waste gases. However, PM presents severe compaction and hydrodynamic limitations (Dalouche, 1981; Hirai et al., 1990; Cho et al., 1992; Acuña et al., 1999; Jang, et al., 2004). Therefore, it was desired to test the graft polymerization in continuous vapor mode for PM, taking advantage that such arrangement should avoid mineral salts leaching and other nutrients essential for microbial consortia consolidation in biofilters.

The results for PM on a CVTR reactor and the conditions used are presented in Table 4. It is observed that the total carbonate band to ether and CH₂ to OH ratios increased rapidly after 4.75 h, indicating that a high grafting yield composed mainly by poly(ethylene carbonate) units occurred.

Table 3. SPS graft polymerization in continuous CVTR vapour phase reaction system at 400 mbar vacuum.

	Temperature (°C)	Reaction time (h)	Grafting yield (%)	Ratio CH ₂ /OH	Ratio carbonate /ether
SPS	---	---	---	0.21	---
E31	145	4	0%	0.21	---
E32	180	4	0%	n. a.	n. a.
E33	160	2.5	42%	0.28	3.0
E34	160	4.75	60%	0.28	3.43
E35	160	6.5	70%	0.49	3.55
E36	160	8.0	76%	0.76	3.14

n. a. = not available

Table 4. PM graft polymerization in continuous CVTR vapour phase reaction system at 400 mbar vacuum.

	Reaction time (h)	Grafting yield %	Ratio CH ₂ /OH	Ratio carbonate /ether
PM	---	---	0.06	---
E41	2.5	15%	0.30	2.55
E42	4.75	52%	0.48	9.06
E43	8.0	138%	0.98	10.88
E44	10.0	150%	1.29	12.18

A comparison in the grafting yield progress for SPS and PM at 160°C for the CVTR reactors is presented in the figure 3. Results show a shift in profile after 4.75 h suggesting a significant difference in the availability of OH initiators that relates to compositional and structural variations. Specifically, we refer to the hemicellulose (Hc), lignin (L) and cellulose (C) structures present in the SPS and PM, which was determined by the ADF-NDF method (Van Soest and Wine, 1968) and reported in Table 5. Accordingly, a slower graft polymerization start-up on PM as compared to SPS could be related to the lower proportion of C and Hc structures on PM (31%) compared to SPS (70%). The fact that after 4.75 h a sustained grafting occurs only for PM can only be related to the larger amount of extractible material. This group could include important quantities of other components like humic acids, waxes, resins, etc., that may act as extra OH groups that become accessible to EC.

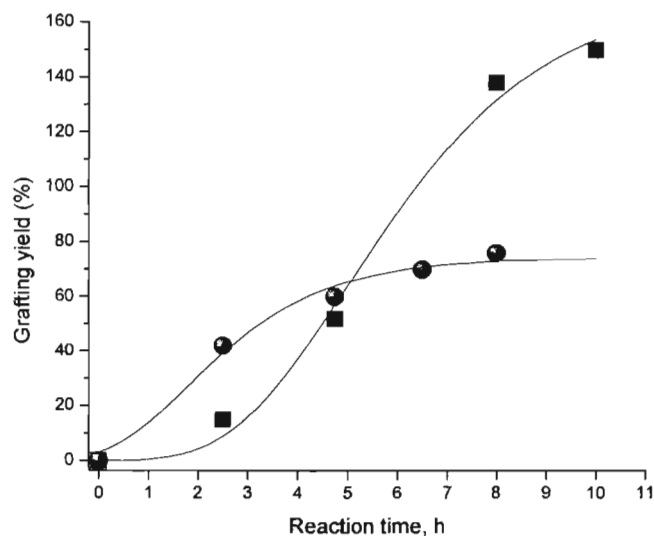


Figure 3. Grafting yield (%) profiles for (●) SPS and (■) PM obtained in CVTR reactor at 160°C.

Table 5. Composition of mayor compounds (dry basis, extractibles free) of supports determined according to the ADF-NDF method.

	Dry matter (%)	Ash (%)	Extractibles (%)	Hemicelluloses (%)	Lignin (%)	Cellulose (%)
SPS	92	0.7	13	29	29	41
PM	85	1.3	23	25	68	6

3. 4. Crosslinking of the grafted SPS or PM

Explorative experiments were realized to study some physical properties and performance of grafted SPS using samples that resulted after a 150% grafting yield from reproducible SSR reactions. Tablets obtained under pressure of grafted SPS did not show any appreciable thermoset character to result in single homogeneous pieces that were resistant to manipulation in aqueous solutions. External crosslinking agents like glycerol, adipic acid or even residual poly(ethylene ether carbonate) polyol with average Mw of 4000 g/mol were added to improve cohesion and resistance. However, no improvement in tablet aggregation was achieved.

In contrast, when MDI was added as crosslinking agent to both grafted SPS or PM a significant improvement in mechanical resistance was obtained as compared to controls obtained with raw (i.e. not grafted) samples. Also, hard and mechanically resistant tablets

were obtained when, in addition to MDI, 2 g of residual homopolymer obtained as reaction by-product at the end of the polymerization reaction was added before tablet formation. This should allow for the recycling of poly(ethylene ether carbonate) that was not incorporated into the final by-product. The tablets were then characterized further in terms of resistance to compression as an important mechanical property.

3. 5. Compression strength measurements

During fabrication of final tablets, a pressure of 3 bar was applied instead of 10 bar in order to generate a larger amount of empty space between the fibres (and possibly a higher available surface), without sacrificing integrity and the capacity to retain water as well.

Water content in untreated SPS or PM tablets was rather high in the order of 4 g water/g dry support in both cases. However, such control preparation loose integrity easily after soaking in water for an extended amount of time. Hence polymer grafting is an option to retain integrity as long as water content is maintained.

Figures 4 and 5 show compresión strength values (N) and water content (W) as a function of polymer grafting yield for SPS and PM tablets respectively, after soaking the tablets for 21 days in water. For SPS (Figure 4) water remained fairly constant up to 60% grafting yield, followed by a small decrease. A similar pattern was observed for compression strenght indicating that up to 60% grafting yield the particles retained a good resistance to compression value of 250 N with no loss of water content (around 60% on a wet basis).

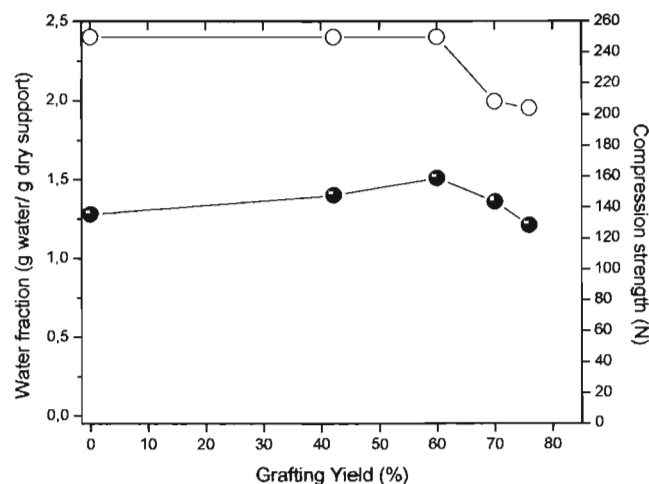


Figure 4. Equilibrium water content (●) and compression strength (○) for synthesized SPS tablets.

Such values are of interest since it has been reported that supports with water contents in the range of 40-60% are recommended to sustain an adequate microbial activity during biofiltration (Wang et al., 1996; Kennes and Thalasso, 1998; Janni et al., 2001). Also, compression values of 250 N are substantially larger than those reported for novel materials in the scarce literature dealing with composite materials adequate for biofiltration (Chan et al., 2003). For preparations above 60% in grafting yield, the loss in water retention and compression strength could be due to a thermally related fragmentation of cellulose and hemicellulose fibers present in wood that collapses the general structure of the composite matrix. This may result in the observed weakening of the linking forces between fibers that cause a drop in compression strength.

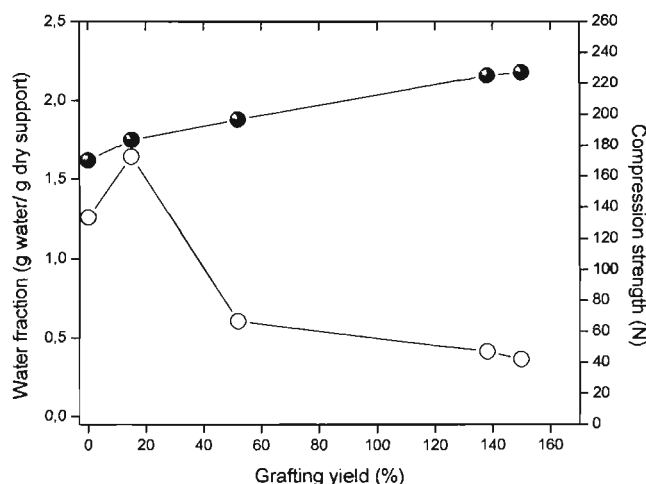


Figure 5. Equilibrium water content (●) and compression strength (○) for synthesized PM tablets.

The observed values for PM tablets presented in figure 5 show significant differences compared to SPS. Clearly, water content increases steadily up to 150% grafting yield, whereas the compression strength increases up to 15% grafting yield followed by a rapid drop. In contrast to SPS, PM structure is based on complex associations of lignin and humic acid like molecules with globular shape, instead of fiber like geometries (see Table 5), explaining the different patterns observed. Clearly the results obtained for PM is of interest since strong tablets with up to 180 N compression strength and a water content above 60% (on a wet basis) can be obtained for a grafting yield of only 15%, a value associated with a low, and potentially economical, consumption of carbonate. As reported by Gottlieb (1988),

the fact that a water content substantially above 0.9 g water/g dry support was obtained with significant swelling, suggests the formation of an interpenetrating network of poly (ethylene ether carbonate) grafted to the original SPS or PM, and with a large hydrophilic surface.

It has been recognized that the biofilter removal performance of VOCs can be improved by combining the biological action of microorganisms with the adsorption capacity of the filter-bed media (Janni et al., 2001; Devinny et al., 1999). In general, ceramic and inorganic materials show a slow rate of VOC adsorption as compared to organic supports like PM (Jang et al., 2004). For future work, it is now possible to study hexane adsorption, as a representative and environmentally important VOC, for the obtained carbonate grafted tablets reported in this work. It is expected that the enhanced hydrophobic sites provided by the ethylene groups in the grafted materials should result in greater adsorption rates and hence in a larger availability of the carbon source for the microbial biofilm attached to the support. In addition the demonstrated hydrophilic nature of the composite material should provide an appropriate hydration level for a sustained microbial activity. Finally, the resistance to compression obtained should guarantee a long term operation without a significant loss of structural properties during biofiltration operations.

Conclusions

The graft polymerization of EC on wood sawdust or peat can be obtained by means of sodium carbonate instead of organometallic catalysts. It is assumed that grafting occurs in an analogous reaction pattern to EC polymerization as shown in figures 1 and 2. Grafting on both supports was established by FTIR, monitoring peak signals at 2895, 1748 and 1120 cm^{-1} , and weight gain after polymerization. Appreciable formation of poly(ethylene ether carbonate) chains grafted to these fibres were observed. For SPS a grafting of 230% was obtained in a SSR reactor, although an undesirable large amount of residual homopolymer was also produced. For both supports, this limitation linked to a poor yield on monomer utilization was resolved noticeably when monomer was supplied in the gas phase in a CVTR reactor, a clear improvement over current methods. Fabricated tablets of grafted PM and SPS showed a general tendency to increase water retention in proportion to grafting yield. Grafted tablets were also stronger than non-grafted tablets as measured by compression strength. In particular, PM tablets with only 15% grafting yield (i.e. a low consumption of monomer)

showed strong compression resistance with an appropriate water retention capacity (above 60% on a wet basis) to support the microbial activity needed in biofiltration operations. Such materials are excellent candidates as filter-bed packing for an efficient biofiltration of VOC. Experiments to establish the capacity of VOC adsorption by the grafted support and biofiltration tests in packed bed columns are currently under progress.

Acknowledgements

The authors acknowledge financial support from PAEP program at Facultad de Química-UNAM. O. Hernandez-Melendez was supported by a doctoral fellowship from the Mexican National Council for Science and Technology (CONACyT) and the Post-graduate Cooperative Program Mexico-France (PCP) for an autumn and spring stay at the National Polytechnic Institute of Toulouse, France.

References

- Acemoglu, M., Nimmerfall, F., Bantle, S., 1997. Poly(ethylene carbonate)s, part I: syntheses and structural effects on biodegradation. *J. Control. Release.* 16, 27–42.
- Acuña, M.E., Pérez, F., Auria, R., Revah, S., 1999. Microbiological and kinetic aspects of a biofilter for the removal of toluene from waste gases. *Biotechnol. Bioeng.* 63, 175-184.
- Billmeyer, F.W., 1984. *Textbook of Polymer Science*, first ed. Wiley, New York.
- Baltzis, B.C., Shareefdeen, Z., 1994. Biofiltration of VOC mixtures: modeling and pilot scale experimental verification. In: *Proceedings of the 87th Annual Meeting and Exhibition, Air and Waste Management Association, Cincinnati, Ohio*, paper A907.
- Chan, W.C., Lu, M.C., 2003. A new type synthetic filter material for biofilter: poly(vinyl alcohol)/peat composite bead. *J. Appl. Polym. Sci.* 88, 3248-3355.
- Cho, K., Hirai, M., Shoda, M., 1992. Enhanced removal efficiency of malodorous gases in a pilot-scale peat biofilter inoculated with *Thiobacillus thioparus* DW44. *J. Ferment. Bioeng.* 73, 46-50.
- Dalouche, A., Gillet, M., Lemasle, M., Martin, G., Orain, L., 1981. Biodésodorisation des effluents gazeux. *Pol. Atmos.* 23, 317-322.
- Devinny, J.S., Hodge, D.S., 1995. Formation of acidic and toxic intermediates in overloaded ethanol biofilters. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 45, 125-131.
- Devinny, J.S., Deshusses, M.A., Webster, T.S., 1999. *Biofiltration for air pollution control*, first ed. Boca Raton, FL: CRC Press, LLC.
- Fagerburg, D.R., 1984. Kinetics of phthalic anhydride/ethylene carbonate reactions. *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 4287-4295.
- Gottlieb, M., 1988. *Swelling of polymer networks in biological and synthetic polymer networks*, first ed. Elsevier, New York.

- Gunatillake, P.A., Meijs, G.F., McCarthy, S.J., Adhikari, R., 1998. Synthesis and characterization of a series of poly(alkylene carbonate) macrodiols and the effect of their structure on the properties of polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* 69, 1621–1633.
- Harris, R.F., 1989. Molecular weight advancement of poly(ethylene ether carbonate) polyols. *J. Appl. Polym. Sci.* 38, 463-476.
- Harris, R.F., 1990. Effect of catalyst on the molecular weight advancement of poly(ethylene ether carbonate) polyols. *J. Appl. Polym. Sci.* 40, 1265-1279.
- Hirai, M., Ohtake, M., Shoda, M., 1990. Removal kinetics of hydrogen sulfide, methanethiol and dimethyl sulfide by peat biofilters. *J. Ferment. Bioeng.* 70, 334-339.
- Jang, J.H., Hirai, M., Shoda, M., 2004. Styrene degradation by *Pseudomonas* sp. SR-5 in biofilters with organic and inorganic packing materials. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 65, 349-355.
- Janni, K.A., Maier, W.J., Kuehn, T.H., 2001. Evaluation of biofiltration of air. An innovative air pollution control technology. *ASHRAE Transactions.* 107, 198-214.
- Kennes, C., Cox, H.H.J., Doddema, H.J., Harder, W., 1996. Design and performance of biofilters for the removal of alkylbenzene vapors. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 66, 300-304.
- Kennes, C., Thalasso, F., 1998. Review: Waste Gas Biotreatment Technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72, 303-319.
- Kibazohi, O., Yun, S., Anderson, W.A., 2004. Removal of hexane in biofilters packed with perlite and a peat-perlite mixture. *World J. Microb. Biot.* 20, 337–343.
- Lee, B.D., Apel, W.A., Walton, M.R., 1996. Treatment of methanol contaminated air streams using biofiltration. In: 89th Annual Meeting and Exhibition, Air and Waste Management Association, Nashville, Tennessee, paper 96-RP87C.03.
- Ottengraf, S.P.P., Meesters, J.J.P., Van Den Oever, 1986. Biological elimination of volatile xenobiotic compounds in biofilters. *Bioprocess Eng.* 1, 61-69.
- Shareefdeen, Z., Baltzis, B.C., Oh, Y.S., 1993. Biofiltration of methanol vapor. *Biotechnol. Bioeng.* 41, 512-524.
- Thiebaud, S., 1995. Valorisation chimique de composés lignocellulosiques: obtention de nouveau matériaux. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- Van Langenhove, H., Wuyts, E., Schamp, N., 1986. Elimination of hydrogen sulphide from odorous air by a wood bark biofilter. *Water Res.* 20, 1471-1476.
- Van Soest, P.J., Wine, R.H., 1968. Determination of lignin and cellulose in acid-detergent fiber with permanganate. *J. Assoc. Of. Anal. Chem.* 51, 780-785.
- Veir, J.K., Schroeder, E.D., Chang, D.P.Y., 1996. Interaction between toluene and dichloromethane degrading populations in a compost biofilter. In: 89th Annual Meeting and Exhibition, Air and Waste Management Association, Nashville, Tennessee, paper 96-WP87A.07.
- Wang, Z., Govind, R., Bishop, D.F., 1996. Review of biofiltration-effect of support media on biofilter performance. In: Proceedings of the 89th Annual Meeting and Exhibition, Air and Waste Management Association, Nashville, Tennessee, paper A.05.
- Zilli, M., Fabiano, B., Ferraiolo, A., 1996. Macro-kinetic investigation on phenol uptake from air by biofiltration: influence of superficial gas flow rate and inlet pollutant concentration. *Biotechnol. Bioeng.* 49, 391-398.

Hexane removal with a microbial consortium integrated by *Fusarium solani* in biofilters packed with enhanced hydrophobic peat/sawdust organic carriers

**Oscar Hernández-Meléndez^a, Eduardo Bárzana^a, Sonia Arriaga^b, Sergio Revah^{b,*},
Martín Hernández-Luna^c**

^aUniversidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Alimentos y Biotecnología, Lab. E-314, Ciudad Universitaria, México D. F. 04510, México.

^bUniversidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Laboratorio de Bioprocesos, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, México, Distrito Federal.

^cUniversidad Nacional Autónoma de México, Facultad de química, Departamento de Ingeniería Química, Ciudad Universitaria, México D. F. 04510, México.

Abstract:

The removal of volatile organic compounds (VOC) in biofilters packed with organic filter beds such as peat moss (PM) and scots pine sawdust (SPS) is often limited due to collapse of its structures affecting the elimination capacity in the long-term biofiltration. Poly(ethylene ether carbonate) (PEEC) groups grafted to these organic carriers in addition to 4,4'-methylenebis(phenylisocyanate) (MDI) promoted fibre aggregation into specific shapes, while potential hexane sorption was present. Modified peat moss (IPM) and scots pine sawdust (ISPS) showed optimal characteristics for rapid microbial consolidation since water-holding capacity was also maintained. For a typical inlet hexane load of $120 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$, elimination capacity (EC) of $66 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ was obtained for pilot-scale IPM biofilter, whereas the final pressure drop after 70 days of operation was $5.3 \text{ mmH}_2\text{O.m}^{-1}$ reactor. This biofilter presented a start-up period of 8–13 days. For the biofilter packed with ISPS, the inlet hexane load of $140 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ was fed, thus 5 days were required to develop both a significant and sustained EC of about $100 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-3}$; under similar conditions, 12-17 days were required to observe a significant start-up in the reference perlite biofilter to reach gradual progress of the EC of about $100 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-3}$ at day 32. Under typical biofiltration conditions, the physical-chemical properties found within the modified supports promoted a minimum water activity (a_w) of 0.925; value required to develop fungal strains composed mainly by *Fusarium solani*

* Corresponding autor. Telephone/fax: +5255-5804-6556. E-mail adress: srevah@xanum.uam.mx

therefore; limiting tolerant low-pH bacterial growth. Despite the water content within IPM and ISPS supports to ensure minimum a_w , the fractional hexane adsorption capacities remained almost unchanged in the batch experiments, suggesting complex hexane partition over the grafted strong hydrophobic sites present in the humid supports, enhancing available sorbed hexane to microorganisms, promoting a reduced start-up period.

Keywords: hexane removal; *Fusarium solani*; lignocellulosic resources; ethylene carbonate; sorption; water activity.

Introduction

Among biological gas treatment systems, biofilters are the most suitable to treat hydrophobic pollutants, as they require reduced quantity of water to operate (van Groenestijn and Kraakman, 2005). By combining the biological action of microorganisms with the adsorption capacity of the filtering media, it has been recognized that the pollutant removal performance of the biofilter can be improved (Devinny et al., 1999; Amanullah et al., 2000; Janni et al., 2001; Delhoménie et al., 2002). PEEC was grafted to PM and SPS (Hernández-Meléndez et al., 2006) as an option to retain the lignocellulosic fibres into specific shapes, while water-holding capacity is maintained. In addition, potential sorption capacity for hexane should be present in the grafted groups. The last parameters should provide the most suitable environment for rapid microbial growth and satisfactory air flow patterns inside the reactor. By grafting ethylene carbonate (CE) (15%-35%) to PM and SPS, noticeably compression strengths of 180 and 250 N were obtained over the tablets. IPM and ISPS should be considered as an option to develop a mechanically strong media to be used in biofiltration systems adapted to biomass removing systems by mechanical forces, retrieving the permeability of the filtering media, as reported by Kibazohi et al., 2004 and van Groenestijn and Kraakman, 2005.

Hexane is particularly difficult to treat biologically by aqueous bacterial biofilm surfaces, since the process involves its transfer from the gas phase to the liquid phase where biodegradation takes place (Morgenroth et al., 1996; Budwill and Coleman, 1999; Devinny et al., 1999; Zhu et al., 2004). For this reason, the use of fungi (hydrophobic nature) could increase elimination capacities twice greater than those reported with conventional bacterial

biofilters (van Goenestijn et al., 2001; Pagella et al., 2001; van Groenestijn and Liu, 2002; Spigno et al., 2003). Arriaga and Revah, 2005; reported hexane partition coefficients in biomass (K) of 3.46 and 0.77 in a favoured low-pH fungal consortium and *Fusarium solani* strain respectively; conversely to K of 30.4 found for hexane in water.

An additional point concerning to biological aspects of fungal development in biofilters, is the long start-up period required to develop significant populations and hexane removal as a consequence of poor adsorption capacity found in the inorganic supports (expanded clay and perlite). We refer to the 15th day reported by Spigno et al., 2003; the 12th day reported by Kibazohi et al., 2004 and the 16th and 23rd start-up days reported by Arriaga and Revah, 2005. Moreover, lower rates of growth are found for fungi compared to those of the bacteria, which could be a limiting step in fungal biofilters (Quintero, 1981).

Under these conditions, and taking into account the previously mentioned advantages of the fungi, the use of such microorganisms in the biofiltration of hexane accompanied of enhanced hydrophobic/ hydrophilic organic supports on a PM and SPS basis, could promote either a rapid substrate uptake and fungal consolidation as a result of the improved sorbed hexane, reducing notably extended lag (operational dead time), as observed using those strains.

The objective of this work is to evaluate the performance of IPM containing ~50% grafted PEEC (IPM50) in the pilot-scale biofiltration of hexane by the microbial consortium integrated by *Fusarium solani*. We analyzed the biofilter start-up period in the removal of hexane by testing ISPS containing 35% grafted PEEC and perlite used as control in bench-scale biofilters. The extent of the hexane adsorption and sorption over IPM and ISPS was determined as a function of the grafted PEEC, in parallel to granular activated carbon (GAC) and perlite references. Adsorption isotherm models were fitted to experimental points according to the Langmuir and Freundlich approaches.

Reported results in biofiltration concerning to organic carriers, demonstrated that the most important equilibrium to be considered is the analogous to the water desorption isotherm due to possible drying process (Kennes and Thalasso, 1998; Auria et al., 2000; Hernandez, 2001). For this reason, the water desorption isotherms were constructed by measuring a_w to humid IPM containing 50% grafted PEEC (IPM50), 150% grafted PEEC (IPM150), in addition to ISPS containing 35% grafted PEEC (ISPS35). PM, SPS and perlite were used as reference materials.

MATERIALS AND METHODS

Supports

We synthesised ISPS tablets containing 35, 40, 60, 70, 75 and 170% grafted PEEC crosslinked with MDI, (ISPS35, ISPS40, ISPS60, ISPS75, ISPS170), as well as IPM tablets containing 15, 50 and 150% grafted PEEC crosslinked with MDI, (IPM15, IPM50, IPM150), as described in a previous work (Hernández-Meléndez et al., 2006).

Inoculum and Culture Medium

The microbial consortium E2 composed mainly by the fungus *Fusarium solani* CBS 117476, previously reported as *Fusarium sp.* by Arriaga and Revah (2005) was used to degrade hexane vapors after 30 days in contact with air-hexane vapors from a saturator in a 5-L fermentator at pH 4. This consortium was used as inoculum.

Mineral Medium

Mineral medium was periodically added to biofilters. The pH of the medium was adjusted to 4.0 with HCl or NaOH 1.0 N. The mineral medium was composed (g.L^{-1}): NaNO_3 , 18; KH_2PO_4 , 1.3; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.38; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.25; CaCl_2 , 0.055; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.015; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.012; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.013; $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.0023; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.0015; H_3BO_3 , 0.0015.

Reactors

The first experiment (EB1) was carried out in a glass column (7 cm diameter x 100 cm length) packed with IPM50 to a height of 40.3 cm (1.55 L). A schematic diagram of the biofilter system is shown in Figure 1. The physical and chemical properties of IPM50, in addition to raw PM and SPS samples, are shown in Table 1. Enough IPM50 tablets were moulded to achieve a pellet shape, thus autoclaved at 120°C for 30 min. The filter-bed was inoculated with a mineral medium solution containing 210 mg.L^{-1} of cellular protein, thus

mixed with 307 g (dry weight) of sterilized pellets. The experiment was performed at $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Hexane-saturated air was mixed with moistened air and introduced at the top of the reactor with a flow rate of $0.35 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (Mass-flow controller 60061; Cole Parmer, Vernon Hills, IL), corresponding to a superficial gas velocity (SGV) of $5.46 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. The initial hexane concentration of $4.7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ was selected to reach an inlet hexane load of $63.7 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. The inlet hexane concentration was modified in the course of EB1 experiment from $1\text{--}22 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ to emulate adverse conditions or sudden hexane industrial interruption. PH 4 mineral medium (0.15 L) was sprayed periodically to supply nutrients and to control both moisture and pH. Chloramphenicol ($20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) and amikacin sulphate ($50 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$) were added on selected days to the mineral medium to limit bacterial growth.

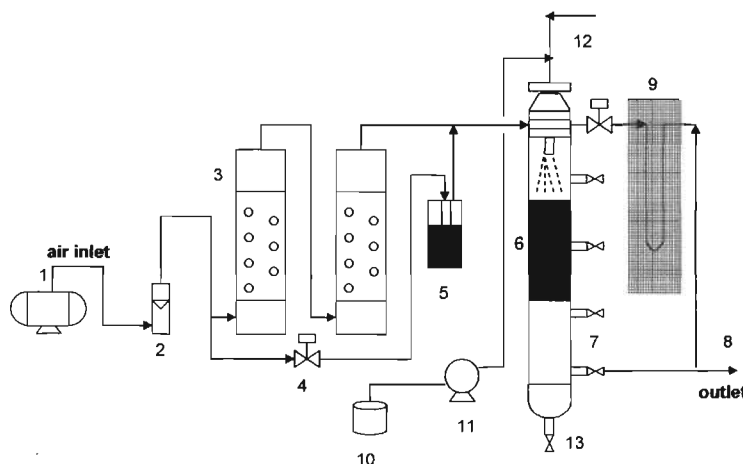


Figure 1. Schematic diagram for biofiltration of hexane: 1, compressor; 2, mass flow meter; 3, humidification columns; 4, valve; 5, hexane evaporation unit; 6, packed column; 7, gas sampling points; 8, outlet; 9, manometer; 10, mineral medium; 11, peristaltic pump; 12, spraying system; 13, leachate purge.

Table 1. Physical and chemical properties of the supports employed in this work.

Characteristics	PM	SPS	IPM50	ISPS35	Perlite
Main chemical					
Composition ^a (%)					
Organic matter	80	91	83	90	-
Mineral matter	1.3	0.7	4.0	1.6	99.9
Specific surface area ^b ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	5.02	4.62	4.54	3.68	26.5
Packing density, dry basis ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	97	168	198	183	129
Bed void fraction	-	-	0.93	0.91	0.93
Geometry	sawdust	sawdust	pellets	pellets	granules
Dimensions (cm)	0.05-0.125	0.05-0.125	1.15x1.5	1.15x1.5	0.7

^a Determined according to the ADF-NDF method (Van Soest and Wine, 1968).

^b Measured by nitrogen adsorption.

The second set of experiments was carried out in two 0.25-L glass columns. EB2 biofilter was packed with 0.17 L of ISPS35. EB3 biofilter was packed with a similar volume but containing perlite. The physical-chemical properties of ISPS35 and perlite are shown in Table 1. Both biofilters were operated at an airflow rate of 0.04 L.min⁻¹. The inlet hexane concentration was 10 ± 1 g.m⁻³ to reach an inlet hexane load of ~140 g.m⁻³.h⁻¹. The biofilters were inoculated with a mineral medium solution containing 210 mg.L⁻¹ of cellular protein.

The results in biofiltration experiments were expressed as inlet hexane load (L), biofilter elimination capacity (EC), percent of removal efficiency (%RE) and carbon dioxide production (CO₂) according to:

$$L = \frac{Q}{V_r} S_{in}$$

$$EC = \frac{Q}{V_r} (S_{in} - S_{out})$$

$$\%RE = \frac{S_{in} - S_{out}}{S_{in}} \times 100$$

$$CO_2 = \frac{Q}{V_r} (CO_{2out} - CO_{2in})$$

Where: L is the inlet load (g.m⁻³.h⁻¹), Q is the air flow (m³.h⁻¹), V_r is the reactor volume (m³), S_{in} and S_{out} are the inlet and outlet hexane concentrations respectively (g.m⁻³), CO_{2in} and CO_{2out} are the inlet and outlet carbon dioxide concentrations respectively (g.m⁻³), EC is the elimination capacity (g.m⁻³.h⁻¹), %RE is the percent of removal efficiency and CO₂ is the carbon dioxide production (g.m⁻³.h⁻¹).

Analytical Methods

Hexane concentration was measured with a FID-GC (Gow-Mac, Series 580);

Bridgewater, NJ), equipped with a 1/8 in x 6 ft stainless steel column (2% Silar 10C, Graphpac GC 80/100; Alltech, Deerfield, IL). Nitrogen was used as a carrier gas at a flow rate of 20 mL.min⁻¹. The FID was supplied with hydrogen (30 mL.min⁻¹) and air (0.30 L.min⁻¹). The injector, oven, and detector temperatures were maintained at 190, 180, and 210°C respectively. Carbon dioxide and oxygen concentrations were simultaneously measured in a TCD-GC (Gow-Mac Instrument Co., Madison, NJ) equipped with a concentric column (CTR-1, Alltech, USA). Helium was used as the carrier gas at 60 mL.min⁻¹. The injector, oven, and detector temperatures were maintained at 50, 30 and 50°C respectively.

The final biomass on the pellets was extracted with a fixed volume of water and placed in an ultrasonic cleaner (Branson Co., Danbury, CT). The resulting solution was lyophilized. The residual biomass was determined with an analytic balance. Measurements were done by duplicate. The final biomass content was expressed in milligrams of biomass per gram of dry IPM50. The final protein was determined by extracting the biomass from the support with 0.2 M NaOH as described elsewhere. The resulting solution was boiled in a bath for 7 min and centrifuged (5000 rpm for 15 min). The protein content was determined by the Lowry method using bovine serum albumin as standard. Measurements were done by duplicate.

Scanning Electron Microscopy

EB1 biofilter samples were observed in a digital scanning electron microscope (JSM-5900 LV, Jeol, Japan) using 20 kV accelerating voltage. The samples were extracted under vacuum without further treatment.

Microcosm Experiments

Microbial activity was evaluated by the rate of hexane degradation in microcosms. Experiments were performed by introducing pellets from EB1 media in sterilized 160-mL glass bottles stoppered with Mininert valves. Successive additions of 1 to 8 µL of liquid hexane were injected to obtain initial gas headspace concentrations of ~4 to 33 g.m⁻³ respectively. Hexane consumption was followed until exhaustion. The integrated Gompertz model was used to obtain α and K parameters from consumption kinetic data in order to

compute $V_{max}=0.368 \alpha K$ as reported by Acuña et al., 1999. The maximum theoretical consumption rate (EC_{max}) was obtained from V_{max} ($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$), the packing density (ρ) ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), the volume of microcosm (V_{mc}) (m^{-3}) and the mass of dry support (m_{ds}) (kg) as

$$EC_{max} = \frac{V_{max} \cdot V_{mc} \cdot \rho}{m_{ds}}$$

Hexane adsorption experiments

Batch adsorption experiments were carried out in sterilized bottles as described elsewhere. The synthesised tablets and controls of raw PM, SPS, GAC and perlite were both crushed and sized to 500-1250 μm mesh. 0.5 g of the previously sterilized samples (120°C, 30 min in autoclave) were evacuated over night at 100°C and subsequently cooled at room temperature in a desiccator for at least 1 h. Successive additions (1-5 μL) of liquid hexane was injected into the bottles to obtain initial gas headspace concentrations of 4-24.8 $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and maintained at $25 \pm 1^\circ\text{C}$. The hexane in the gas headspace was sampled by gas chromatography until equilibrium was attained (usually 72 h). The effect of the water content (W) [retained water (g)/dry support (g)] or the percent relative humidity (%RH) (on a wet-basis) within the samples [retained water (g) x100% /moistened support (g)] was evaluated over the hexane adsorption. %RH was adjusted to 18%-72% by addition of de-ionized water. The amount of adsorbed and sorbed hexane was calculated by difference of the hexane in the gas headspace before and after 72 h.

Water activity measurement

IPM50, IPM150, ISPS35, PM, SPS and perlite samples were hydrated in de-ionized water. To complete the water desorption process, a_w of humid materials as a function of %RH was measured in an AwVC ventilated probe equipped with a Rotronic Hygrometer C94 humidity sensor (accuracy $\pm 0.01 a_w$) coupled to an AwQuick Indicator (Rotronic instrument corp., Huntington, NY). Lower humidity content within the samples was obtained by flowing dry air (%RH~20) ($0.35 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) into a glass column (2 cm diameter x 20 cm length). Before

a_w measurement, each sample was placed into 40 ml stopped up containers by 10 min to achieve equilibrium.

RESULTS AND DISCUSSION

Pilot-scale experiment

EB1 experiment was performed for 70 days. Figure 2 shows the evolution of the EC and the %RE as a function of the S_{in} . The leached mineral medium containing the inoculum was recirculated every 2 days during the 10 first days. Fresh mineral medium was added every 3 days from days 13-19. Mineral medium containing antibiotics was added every 2 days from days 21-50. From days 52-70, the identical dissolution was added every 3 days.

At first day the reactor showed high hexane sorption to reach saturation up to day 3 (Delhoménie et al., 2002; Devigny and Ramesh, 2005). Notably hexane consumption was observed from days 8–13 with CO_2 evolving, as appreciated in Figure 3. From days 13–16, it is observed that the EC depended notably on the S_{in} , suggesting that consolidation of the microbial consortium was highly dependent on the available sorbed hexane on the supports however, 2 collapses were observed at days 16 and 21, indicative that other essential nutrients should be critical in sustaining the microbial growth, as reported by Auria et al., 2000 and Chan and Lu, 2003. Therefore, mineral medium was conducted every 2 days up to day 50. The addition of antibiotics between days 21–70 did not have any appreciable effect on the removal performance and the EC. In Figure 3, the CO_2 production was remarkably from day 10, achieving $\sim 90 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$. The CO_2 production remained stable from days 10–30 achieving $\sim 50\%$ mineralization in accordance to reaction stoichiometry: $C_6H_{14} + 19/2 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 7 H_2O$. From days 34–50, S_{in} was increased promoting both enhanced CO_2 production of about $140 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ and biomass generation; therefore, covering of remaining surface on the pellets was observed over day 50. At this point $\sim 90\%$ mineralization was attained, suggesting surface saturation and steady-state process. Integration of the data from the 70 days of operation showed hexane consumption of about 120 g and the CO_2 production was 205 g. The pH was maintained at 4 ± 1 . The final pressure drop in EB1 was $5.3 \text{ mmH}_2\text{O.m}^{-1}$ reactor. Although this value is small, this was due to the low flow used (SGV of 5.5 m.h^{-1}). Kibazohi et al., 2004; studied the hexane biofiltration with a mixture of PM/perlite and perlite as the packing

materials, and reported pressure drops of 285 and 9 mmH₂O.m⁻¹ reactor respectively (SGV of 20 m.h⁻¹).

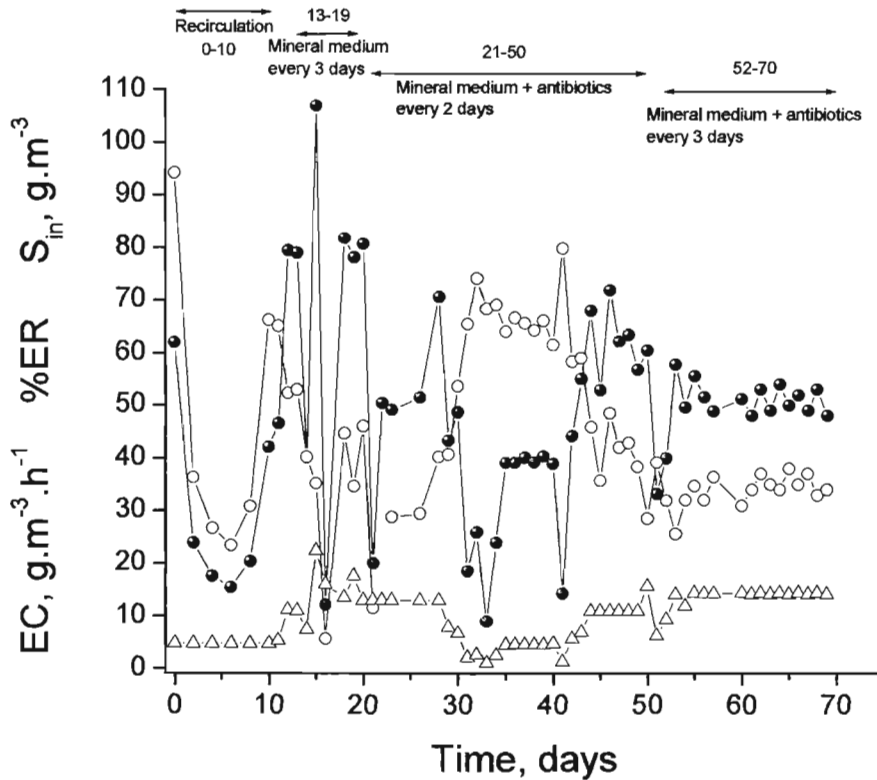


Figure 2. Evolution of the elimination capacity (●), % removal efficiency (○), and the inlet hexane concentration (Δ) over time in the pilot-scale biofiltration using IPM50 as filter-bed.

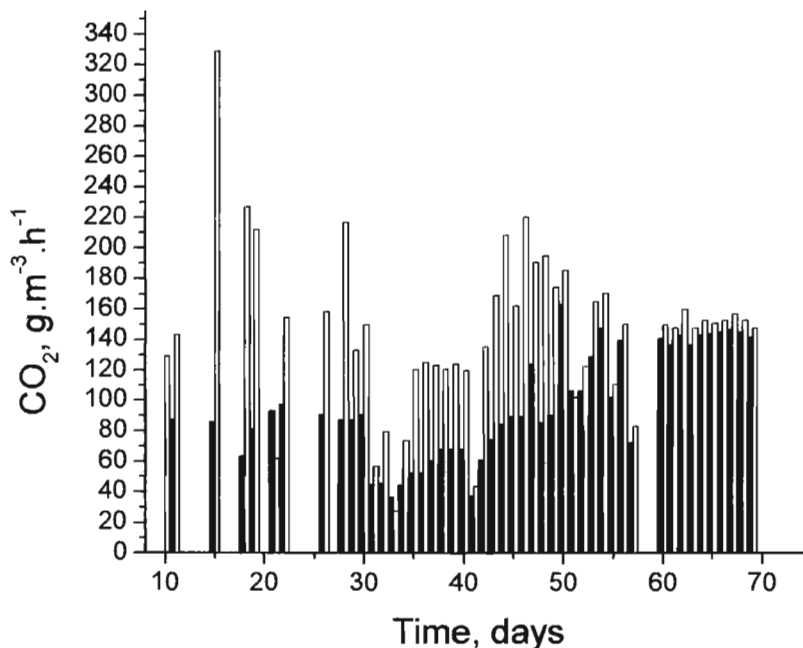


Figure 3. Carbon dioxide production (■) and expected (□) over time for EB1 experiment.

The average final biomass in EB1 biofilter was $108 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{dry IPM50}}$ and the protein content $140 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{biomass}}$; values found between E1 ($84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{dry perlite}}$ and $80 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{biomass}}$) and E2 ($187 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{dry perlite}}$ and $250 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{biomass}}$) biofilters reported by Arriaga and Revah, 2005. If 50% of the biomass obtained in EB1 is assumed to be organic carbon, 13% of the consumed hexane carbon was incorporated to biomass and 72% was mineralized to CO_2 , this value is similar to E1 (59%) and E2 (76%) biofilters reported by Arriaga and Revah, 2005. The remaining 15% was assumed to be retained as carbonates, intermediates, extra cellular polymeric substances (EPS), or leached during mineral medium addition (Cox et al., 1997; Morales et al., 1998; Aizpuru et al., 2005). For a typical load of $120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, the %RE for EB1 was 55%, whereas $\sim 50\%$ was found under similar conditions by Morgenroth et al., 1996; 57% by Spigno et al., 2003; and 40% (E1) and 45% (E2) by Arriaga and Revah, 2005. The specific removal rate of hexane for EB1 biofilter at EC of $60 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$ was: $2.8 \text{ mg}_{\text{hexane}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{biomass}}\cdot\text{h}^{-1}$ and $20 \text{ mg}_{\text{hexane}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{protein}}\cdot\text{h}^{-1}$; analogous to $4.4 \text{ mg}_{\text{hexane}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{biomass}}\cdot\text{h}^{-1}$ and $17.5 \text{ mg}_{\text{hexane}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{protein}}\cdot\text{h}^{-1}$ for E2 biofilter (with $>60\%$ fungal population) reported by Arriaga and Revah, 2005; and lower than $\sim 6 \text{ mg}_{\text{hexane}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{biomass}}\cdot\text{h}^{-1}$ estimated from the biofilter reported by Spigno et al., 2003. The final biomass produced in EB1 experiment showed protein content of 14%; thus *Fusarium solani* could be predominant accordingly to protein composition of microorganisms as reported by Quintero, 1981; and confirmed by SEM microphotographs from 15th day, showing diverse microbial morphologies including spores and mycelia (Figure 4).

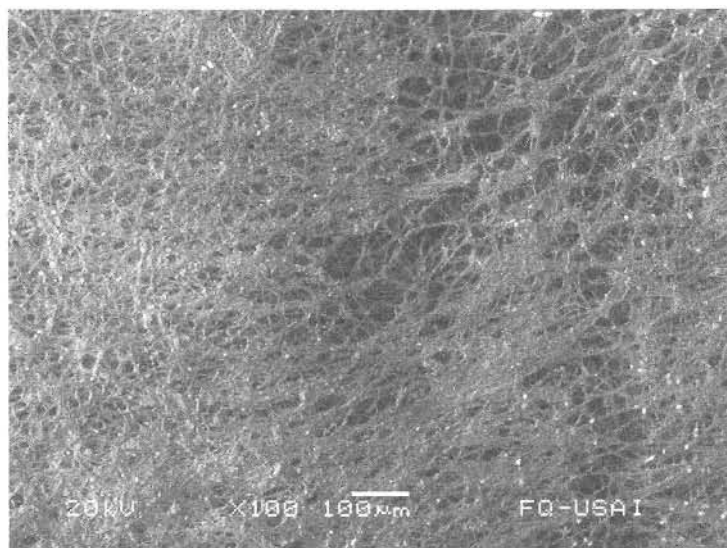


Figure 4. SEM microphotograph obtained from supports of EB1 biofilter on the 15th day.

Microcosm Experiments

EB1 biofilter samples were taken to evaluate preliminary intrareactor transport limitations on performance in batch experiments. V_{max} calculated by the Gompertz model as a function of the initial hexane headspace concentration allowed the construction of Figure 5. According to Figure 5, the value of V_{max} equivalent to S_{in} of $15 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ (S_{in} operated in the continuous EB1 biofilter on the 60th day) was $0.98 \text{ g}_{\text{hexane}}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$, ρ ($198 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}_{\text{reactor}}$), V_{mc} ($150\times 10^{-6} \text{ m}^{-3}$), and $m_{ds\text{IPM}50}$ ($0.74\times 10^{-3} \text{ kg}$), let us to estimate EC_{max} of $39.3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. This EC_{max} can be compared with the EC of $50 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$ observed in EB1 biofilter on the 60th day, which suggested satisfactory air flow pattern inside the reactor, in addition to nutrient-limited microorganisms in the batch experiments as a result of their lower EC_{max} (Acuña et al., 1999).

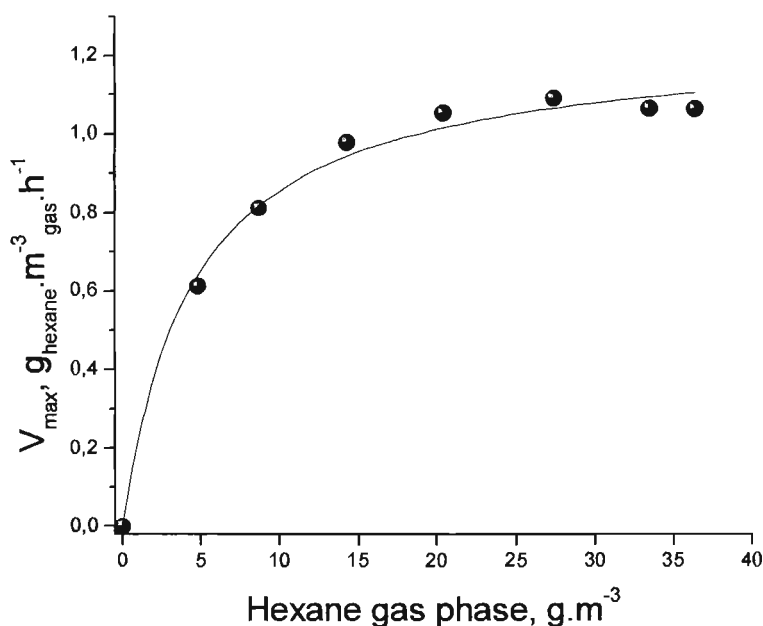


Figure 5. Hexane consumption rates for EB1 biofilter samples on the 60th day of operation and determined in batch experiments. Microcosms were performed at 22°C. Full line: fitted Monod model.

The impact of the inlet hexane load on the EC was examined between days 26–34 as observed in Figure 6. EB1 biofilter performance was diffusion-controlled below inlet hexane loads of $50 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$; conversely, EB1 biofilter was reaction-controlled increasing the inlet hexane load and a clear sign that hexane was available to microorganisms (Bibeau et al., 2000).

Figure 6 let us to estimate high biomass content in EB1 biofilter on day 60 with EC of $50 \text{ g.m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ (corresponding to L of $200 \text{ g.m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$), against $75 \text{ g.m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ estimated under similar conditions from Figure 6. Therefore, biomass removing should be recommended without further re-inoculation of biofilter as reported by Janni et al., 2001.

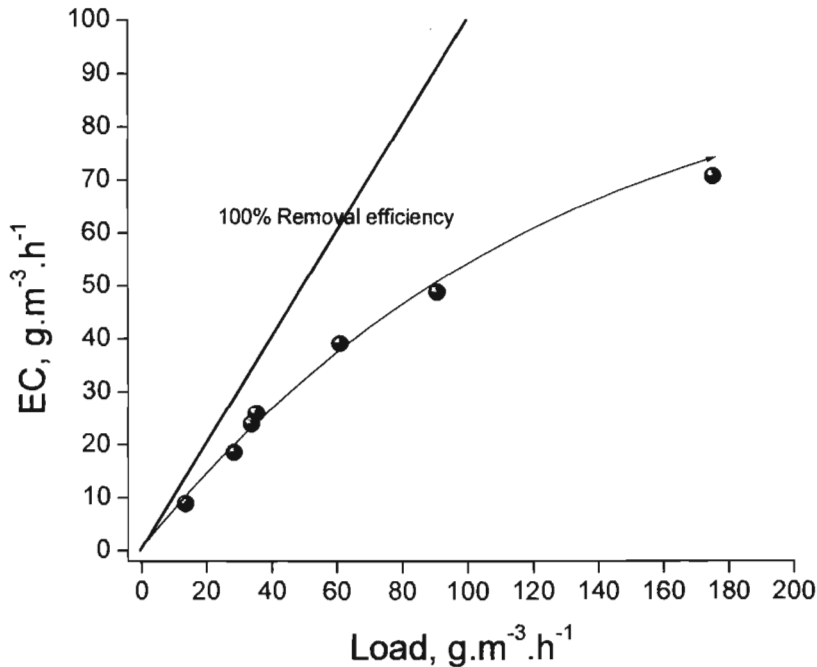


Figure 6. Effect of the inlet hexane load on the EC in EB1 biofilter.

Bench-scale biofilters

Biomass extracted from EB1 biofilter samples identified mainly as *Fusarium solani*, was placed in malt extract and allowed to grow for two days at $30 \pm 1^\circ\text{C}$. The resulting biomass was centrifuged, placed in fresh mineral medium and contacted with air-hexane vapors from a saturator at pH 4 for 14 days, later inoculated in biofilters EB2 and EB3. In Figure 7, reduced start-up period was observed for EB2 biofilter since ~ 5 days were required to develop either a significant and sustained EC of about $100 \text{ g.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$.

Similar EC pattern was observed for pilot-scale EB1 biofilter within the first days; that is, a sharp increase in the EC, followed by a steep drop. Therefore, mineral medium was supplied to EB2 in order to equilibrate the needed of other essential nutrients (Auria et al., 2000; Chan and Lu, 2003). Conversely, 12-17 days were required to observe significant start-up in EB3 biofilter. Gradual progress of the EC ($\sim 100 \text{ g.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$) was achieved of about day 32.

Since different EC patterns were observed for EB2 and EB3 biofilters; such behavior should be attributed to different physical-chemistry properties found by the microorganisms in both filter-beds, given that similar operation conditions were performed (Ortiz et al., 2003).

The fact that an inert organic support as ISPS35 was selected for the operation of EB2 biofilter, suggested the elimination of complex recalcitrant matter and natural mineral salts present as in the case of PM, interfering a better understanding of the sorption phenomena enhanced by the PEEC grafted to the organic carriers. In spite of the biomass coverage of the available surface of ISPS35 pellets, the permeability of the filtering media could be acceptable over the 30th day, since elemental analysis made to lyophilized pellets showed noticeably presence of N, O, Na, P, S, Cl and K elements; suggesting satisfactory intra-pellet nutrient transport needed to sustain the external microbial activity as reported by Devigny and Ramesh, 2005.

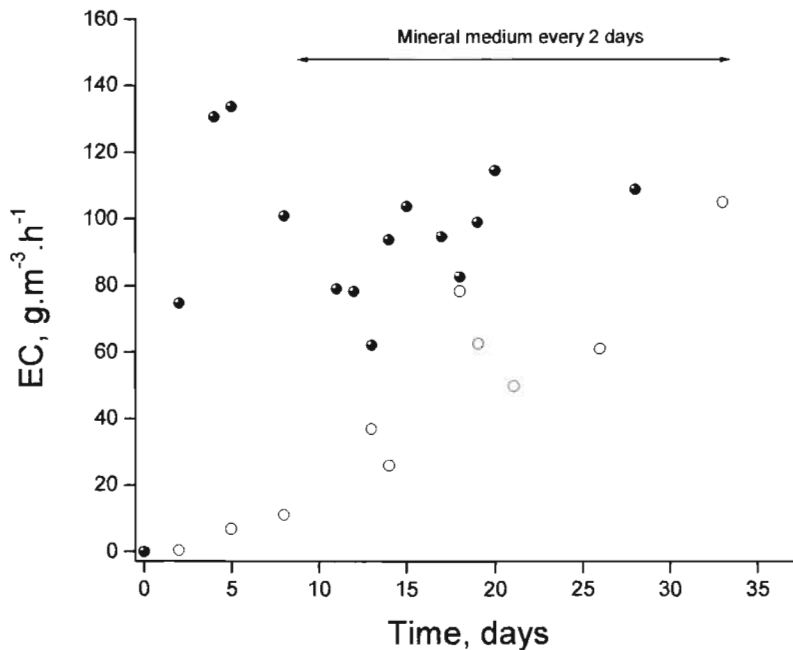


Figure 7. Evolution of the hexane elimination capacity over time for EB2 and EB3 biofilters packed with ISPS35 (●) and perlite (○) respectively.

Hexane adsorption experiments

Batch adsorption tests were performed to evaluate hydrophobic character in ISPS and IPM samples. The equilibrium adsorbed hexane q_e [mg/g dry support] has been determined under the interval of initial hexane concentrations (4.2-24.8 g.m⁻³) used in continuous EB1

biofilter. In Figures 8 and 9 is shown q_e for IPM and ISPS samples as a function of the grafted PEEC. Internal controls of raw PM, SPS, GAC and perlite are also presented. The control of GAC showed hexane adsorption until extinction. In both figures can be appreciated noticeable differences among the grafted materials. Considering the hexane dew pressure at 25°C as 0.2 atm, and the hexane partial pressures corresponding to the interval of hexane headspace concentrations (4.2-24.8 g.m⁻³) as 1.2x10⁻³ to 7.1x10⁻³ atm, estimated by using basic equations of Treybal, 1981; thus P/P₀ ratios were limited to 0.002 to 0.035 respectively. The percent of hexane relative saturation (%RS) into the bottles was restricted to 0.32-1.59%. In Figure 8 is appreciated that ISPS showed a general tendency to increase q_e in proportion to the grafted PEEC achieving a maximum of about 60%. Conversely, increased the grafted PEEC to SPS over this value (ISPS70, ISPS75 and ISPS170), decreased q_e combined to possible hexane condensation could be attained. These results suggested possibly coverage of a number of available pores (micropores) in the raw SPS as a result of the high PEEC content, in addition to MDI used to favour aggregation of the tablets.

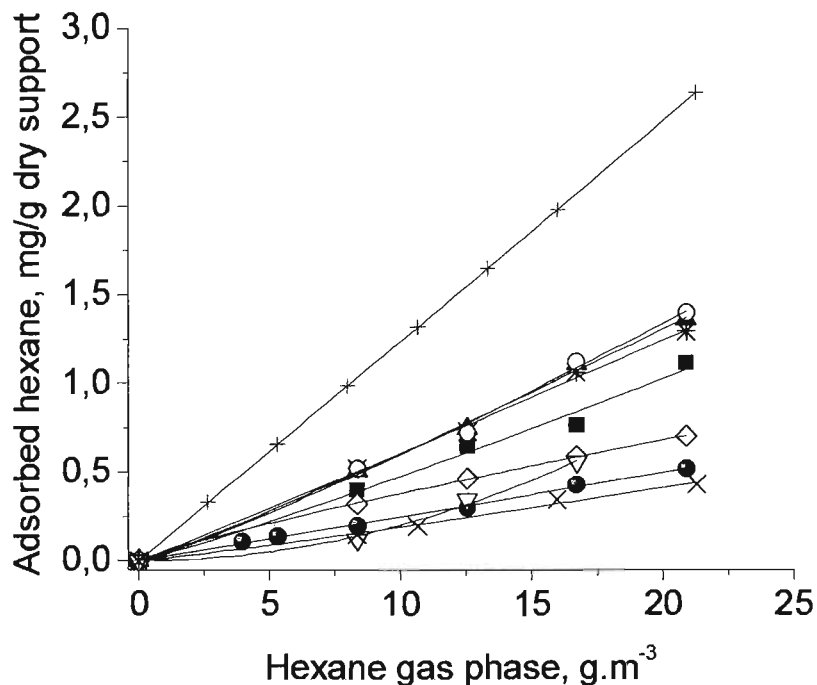


Figure 8. Adsorption isotherms of gaseous hexane at 22°C for ISPS with diverse PEEC grafted. Symbols: (●) SPS; (×) perlite; (+) GAC; (■) ISPS35; (*) ISPS40; (▲) ISPS60; (○) ISPS70; (◇) ISPS75; (▽) ISPS170. Full lines: fitted Freundlich model.

The specific surface area of ISPS35 seems to validate this assertion, since such parameter

decreased ~20% compared to control of raw SPS.

In Figure 9 is shown q_e for IPM samples. The fact that increased PEEC was grafted to PM increased notably q_e , suggesting formation of stronger hydrophobic groups than those present in the PM reference, compensating MDI coverage of available pores in PM to achieve strong fibre aggregation. The specific surface area for IPM50 (Table 2) decreased ~10% compared to raw PM. This parameter seems to validate this affirmation.

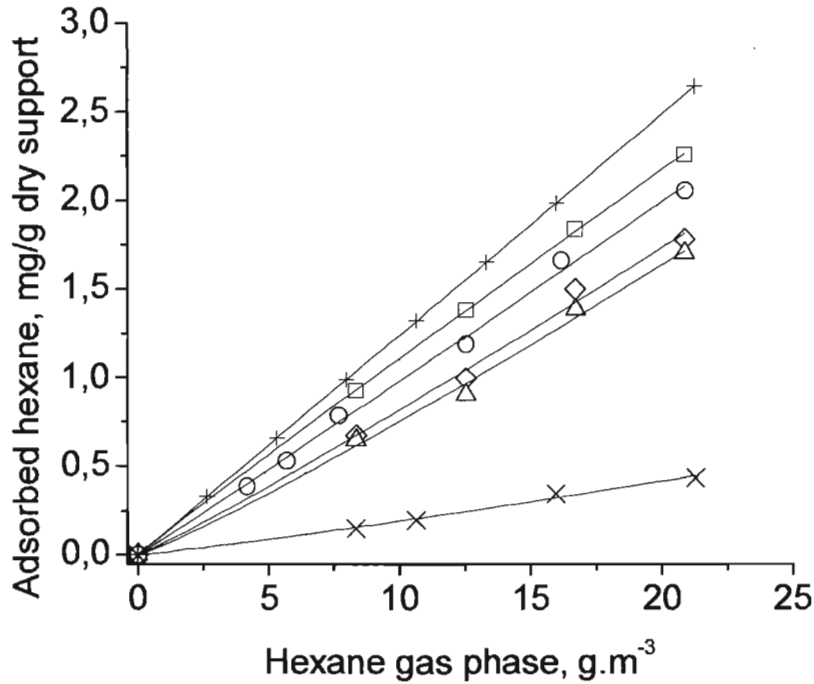


Figure 9. Adsorption isotherms of gaseous hexane at 22°C for IPM with diverse PEEC grafted. Symbols: (◇) PM; (Δ) IPM15; (○) IPM50; (□) IPM150; (×) perlite; (+) GAC. Full lines: fitted Freundlich model.

Experimental data of q_e on GAC was fitted to the Langmuir isotherm model according to Allen et al., 2004. The hexane adsorption coefficient (K_L) was 0.122 mg/g dry GAC and the correlation coefficient (R^2) was greater than 0.99. In Figures 8 and 9, experimental data of q_e for IPM and ISPS could be adequately fitted by the Freundlich isotherm model (Allen et al., 2004). The hexane adsorption coefficients (K_F) are reported in Table 2.

For ISPS60, K_F was 2.2-times higher than K_F obtained for SPS reference. In the case of IPM150, K_F was 1.75-times higher than K_F obtained for PM reference. ISPS60 and IPM150 showed K_F 3.7 and 7.9-times greater than K_F obtained for perlite reference. However, ISPS60 and IPM150 showed K_F 0.46 and 0.98-times lower than K_L obtained for GAC reference.

Table 2. Freundlich isotherm parameters for ISPS and IPM samples (dry-basis).

Support	K_F [mg hexane/dry support (g)]	n	R^2	Support	K_F [mg hexane/dry support (g)]	n	R^2
SPS	0.0255	1.006	0.99	PM	0.0682	0.927	0.99
ISPS35	0.0377	0.906	0.99	IPM15	0.0576	0.896	0.99
ISPS40	0.0551	1.189	0.99	IPM50	0.0934	0.979	0.99
ISPS60	0.0564	0.968	0.99	IPM150	0.1196	1.034	0.99
ISPS70	0.0479	0.906	0.99				
ISPS75	0.0425	0.868	0.99	Perlite	0.0152	0.906	0.99
ISPS170	0.0022	0.505	0.99				

Once hexane adsorption experiments were completed, the remarkable supports from the economic perspective of monomer consumption, compression strength and adsorbed hexane was ISPS containing 40-60% grafted PEEC, since low monomer consumption with high compression strength (250 N) was attained, in addition to a larger amount of q_e (3-times) than popular inorganic matrices. The remarkable supports of IPM contained 15% of grafted PEEC, with high compression strength (180 N) in addition to an enhanced amount of q_e (3.8-times) than the perlite reference. However, the most significant IPM supports, based on the amount of q_e were IPM50 ($K_F = 0.0934$) and IPM150 ($K_F = 0.1196$). However, IPM150 is not attractive from economic perspective of monomer consumption, in addition to its inferior compression strength (40 N) (Hernández-Meléndez et al., to appear).

Water activity measurement

Contrary to the water content, a_w represents the amount of water actually available to microorganisms. The water requirement of each type of microorganisms is defined in terms of its minimum a_w within they can grow. The optimal a_w for growth of most filamentous fungi, is found between 0.93 and 0.98, although some species grow better at higher values. For most bacteria, the growth is optimal at a_w above 0.99, while their minimum a_w falls within the range of 0.9–0.99 (Pitt and Christian, 1968). As observed in Figure 10, a_w of humid supports as a function of %RH let us to complete the water desorption isotherms. It is appreciated a typical behavior of materials having high water contents (Gottlieb, 1988).

A_w includes both a combined part (e.g. water of hydration or bound water) and an active part. The active part is the amount of moisture which, under normal circumstances, that

can be exchanged between the product and its environment. The point that differs to these two zones is also known as the equilibrium point. The synthetic polymer grafted to those fibres enlarged the bound water zone in view of PM, SPS and perlite references. Similar desorption isotherm patterns were observed for PM, IPM50 and IPM150. The maximum a_w of IPM samples dropped below 1; this behavior should be attributed to eminent mineral matter content (Karel, 1976).

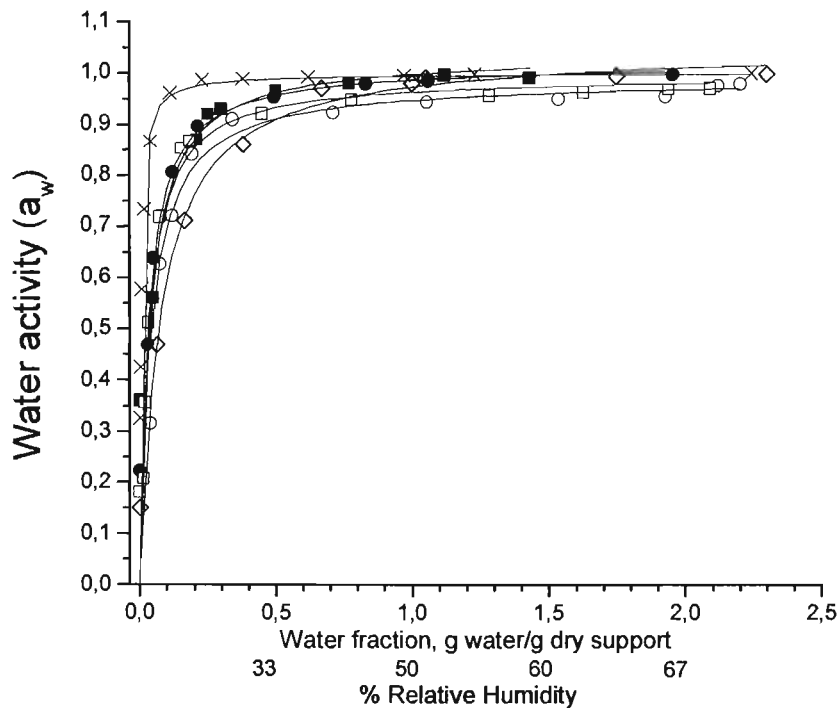


Figure 10. A_w for (●) SPS; (◇) PM; (×) perlite; (■) ISPS35; (○) IPM50; (□) IPM150 as a function of W and %RH. Full lines: fitted Langmuir model.

A_w was determined to EB1 and EB2 biofilter samples including biomass from day 30, and is reported as 0.925 ± 0.015 . This a_w is lower than a_w measurements reported by Aizpuru et al., 2005 over ceramic rings (a_w near to 1 at %RH close to 8, and in accordance to the perlite reference) in biofiltration of toluene by the fungus *Paecilomyces variotii* CBS 115145; however, is located near the threshold value considered as optimal a_w , thus limiting bacterial growth (Pitt and Christian, 1968). Brown (1976) reported minimum a_w for growth of *Fusarium sp.* as 0.9, which is consistent with the actual determination. Accordingly to Figure

10, the %RH values needed to ensure minimum a_w were: perlite: 5; SPS: 23; ISPS35: 23.1; PM: 34.6; IPM50: 38.6 and IPM150: 29.6.

Subsequently, the amount of sorbed hexane is presented as a function of %RH for SPS, ISPS35, PM, IPM50, IPM150 and perlite, and is shown in Figure 11. The sorbed hexane decreased by increasing %RH up to 45% mostly over ISPS35 and IPM50 samples. According to the Langmuir isotherm models fitted to a_w data, in addition to Freundlich isotherm models fitted to hexane adsorption, a model for fractional adsorption capacities as a function of RH (comprised between 0-1) could be fitted as reported by Chou and Chiou, 1997:

$$\frac{q_{hexane}}{q_e} = 1 - k RH^{1/n}$$

Where q_{hexane} is the equilibrium sorbed hexane as a function of RH. The hexane sorption data and the fitted model are shown in Figure 11. The fractional adsorption capacities corresponding to minimum a_w within the supports were: perlite: 0.99; SPS: 0.98; ISPS35: 0.97; PM 0.97; IPM50: 0.90 and IPM150: 0.99. It is noticeable that the hexane sorption capacities remained near to 1 at the interval of RH needed for typical hexane biofiltration conditions, that is, as if hexane adsorption was performed over dry supports, promoting enhanced hydrophobic/humid interfaces.

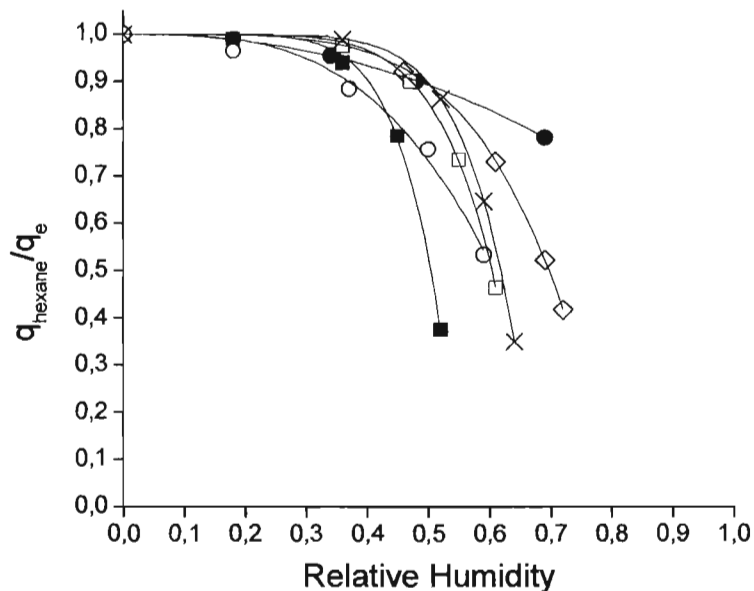


Figure 11. Variations of fractional adsorption capacities with RH in microcosms experiments at constant hexane concentration 16.7 g.m^{-3} for (●) SPS; (◇) PM; (×) perlite; (■) ISPS35; (○) IPM50; (□) IPM150. Full lines: calculated from equation reported by Chou and Chiou, 1997.

Considering the solubility of hexane in water as 0.013 mg/g water (Zhu et al., 2004); the soluble hexane in the moistened samples considering W corresponding to $a_w = 0.925$ and a hexane headspace concentration of $16.7\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, should be $[\text{mg}_{\text{hexane}}/\text{moistened support (g)}]$: SPS: 0.003; PM: 0.005; perlite: 0.001; ISPS35 0.003; IPM50: 0.005 and IPM150: 0.004. Such values are noticeably inferior compared to sorbed hexane in the supports $[\text{mg}_{\text{hexane}}/\text{moistened support (g)}]$, that is: SPS: 0.4; PM: 1.23; perlite: 0.25; ISPS35 0.71; IPM50: 1.6 and IPM150: 1.9.

Similar hydrophobic/hydrophilic behavior was obtained in toluene sorption over moistened PM, as reported by Acuña et al., 1999. A more realistic explanation to this observation and considering moistened heterogeneous materials such as PM, suggested a number of hydrophobic substrate partition into the humic acid and humin fractions itself (now enhanced by the grafted polymer), rather than over the mineral matter occupied at this time by the water phase, as reported by Peppas and Lustig, 1986. Chiou et al., 2000; postulated potentially nonlinear sorption over humid PM-based materials by partition of hydrophobic solutes over high surface area carbonaceous material (HSACM) and soil/sediment organic matter (SOM), whereas the water molecules are adsorbed over the mineral matter (competitive adsorption with hexane). Finally, at the beginning of the process of biofiltration of highly hydrophobic VOCs, this phenomenon should promote enhanced available hexane to microorganisms enhancing reduced start-up periods.

CONCLUSIONS

The development of improved PM and SPS supports with synthetic polymer addition, enhanced the hexane adsorption capacity of raw PM and SPS in addition to compression strength. IPM50 and ISPS35 promoted satisfactory biological elimination of the highly hydrophobic hexane due to the enhanced hydrophobic/hydrophilic duality obtained in the supports. The predominance of fungus into the biofilters was induced by controlling the pH, by antibacterial additions and by physical-chemical properties found in the supports. Minimum a_w of 0.925 was required to develop fungal strains composed mainly by *Fusarium solani*, limiting tolerant low-pH bacterial growth. Despite the high bound water content in IPM and ISPS, the adsorption capacities remained almost unchanged, promoting a reduced

start-up period either in EB1 and EB2 biofilters. Complex partition of hexane over strong hydrophobic sites should be present in the humid supports, enhancing available sorbed hexane to microorganisms and consequently its biodegradation.

References

- Acuña, M. E., Pérez, F., Auria, R., Revah, S. 1999. Microbiological and kinetic aspects of a biofilter for the removal of toluene from waste gases. *Biotechnol. Bioeng.* 63:175–184.
- Aizpuru, A., Dunat, B., Christen, P., Auria, R., García-Peña, I., Revah, S. 2005. Fungal biofiltration of toluene on ceramic rings. *J. Environ. Eng.* 131: 396–402.
- Allen, S. J., McKay, G., Porter, J. F. 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science.* 280: 322–333.
- Amanullah, M. D., Farooq, S., Viswanathan, S. 2000. Effect of adsorption capacity of the solid support on the performance of a biofilter. In D. D. Do (Ed.), *Adsorption science and technology, Proceedings of the second Pacific basin conference* (pp. 209–213). Singapore, Singapore: World Scientific Publishing.
- Arriaga, S., Revah, S. 2005. Improving hexane removal by enhancing fungal development in a microbial consortium biofilter. *Biotechnol. Bioeng.* 90: 107-115.
- Auria, R., Frere, G., Morales, M., Acuña, M. E., Revah, S. 2000. Influence of mixing and water addition on the removal rate of toluene vapors in a Biofilter. *Biotechnol. Bioeng.* 68: 448–455.
- Bibeau, L., Kiared, K., Brzezinski, B., Viel, G., Heitz, M. 2000. Treatment of air polluted with xylenes using a biofilter reactor. *Water, Air, and Soil Pollution.* 118: 377–393.
- Brown, A. D. 1976. Microbial water stress. *Bacteriological Reviews.* 40 (4): 803-846.
- Budwill, K., Coleman, R. 1999. Biofiltration of gaseous emissions from forest products manufacturing. *Microbiology research and development. Environmental Technologies Alberta Research Council. Project Report 1999-1, May 1999* (http://sfm-1.biology.ualberta.ca/english/pubs/PDF/PR_1999-1.pdf).
- Chan, W. C., Lu, M. C. 2003. A new type synthetic filter material for biofilter: poly(vinyl alcohol)/peat composite bead. *J. Appl. Polym. Sci.* 88 : 3248-3355.
- Chiou, C., Kile, D., Rutherford, D., Guangyao, S., Stephen, A. B. 2000. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: potential sources of the sorption nonlinearity. *Environ. Sci. Technol.* 34: 1254-1258.

- Chou, M. S., Chiou, J.-H. 1997. Modeling effects of moisture on adsorption capacity of activated carbon for VOCs. *Journal of Environmental Engineering*. 123 (5): 437-443.
- Cox, H. H. J., Moerman, R. E., Van Baalen, S., Van Heiningen, W. N. M., Doddema, H. J., Harder, W. 1997. Performance of styrene-degrading biofilter containing the yeast *Exophiala jeanselmei*. *Biotechnol. Bioeng.* 53: 261-266.
- Delhoménie, M.-C., Bibeau, L., Heitz, H. 2002. A study of the impact of particle size and adsorption phenomena in a compost-based biological filter. *Chem. Eng. Sci.* 57: 4999-5010.
- Devinny, J. S., Deshusses, M. A., Webster, T. S. 1999. *Biofiltration for air pollution control*, CRC Press, Lewis, Boca Raton, Fla.
- Devinny, J. S., Ramesh, J. 2005. A phenomenological review of biofilter models. *Chemical Engineering Journal*. Article in press.
- Gottlieb, M., 1988. *Swelling of polymer networks in biological and synthetic polymer networks*, first ed. Elsevier, New York.
- Hernández-Meléndez, O., Peydecastaing, J., Bárzana, E., Vaca-García, C., Hernández-Luna, M., Borredon, M. E. 2006. Graft polymerization of Wood Sawdust or Peat with Ethylene Carbonate. A novel method for the preparation of hydrophilic/hydrophobic supports with enhanced mechanical properties to be used in biofiltration of waste gases. *Biores. Technol.* Article in press.
- Janni, K. A., Maier, W. J., Kuehn, T. H., Yang, C.-H., Bridges, B. B., Velsey, D., Nellis, M. A. 2001. Evaluation of biofiltration of air-An innovative air pollution control technology. *ASHRAE Transactions*. 107: 198-214.
- Karel, M. 1976. Technology and application of new intermediate moisture foods, in: *Intermediate moisture foods*, ed. Applied science publishers LTD, London, pp. 4-31.
- Kennes, C., Thalasso, F., 1998. Review: Waste Gas Biotreatment Technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72: 303-319.
- Kennes, C., Veiga, M. C. 2004. Fungal biocatalysts in the biofiltration of VOC-polluted air, *J. Biotechnol.* 113: 305-319.
- Kibazohi, O., Yun, S., Anderson, W.A., 2004. Removal of hexane in biofilters packed with perlite and a peat-perlite mixture. *World J. Microb. Biot.* 20, 337-343.
- Morales, M., Revah, S., Auria, R. 1998. Start up and gaseous ammonia addition on a biofilter for elimination of toluene vapors. *Biotechnol. Bioeng.* 60: 483-491.
- Morgenroth, E., Schroeder, E. D., Chang, D. P. Y., Scow, K. M. 1996. Nutrient limitation in a compost biofilter degrading hexane. *J Air Waste Manage Assoc* 46: 300-308.

- Ortiz, I., Revah, S., Auria, R. 2003. Effects of packing material on the biofiltration of benzene, toluene and xylene (BTX) vapors. *Environ. Technol.* 24: 265–276.
- Pagella, C., Fumi, M. D., Spigno, G., De Faveri, D. M. 2001. Current studies of biotechnology, Vol. II (p. 223). Zagreb: Croatian Society of Biotechnology.
- Peppas, N. A., Lustig, S. R. 1986. Solute diffusion in hydrophilic network structures, in *Hydrogels in Medicine and pharmacy*, Peppas, N. A., Ed. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Pitt, J. I., Christian, J. H. B. 1968. Water relations of xerophilic fungi isolated from prunes. *Appl. Microbiol.* 16: 1853-1858.
- Quintero, R. 1981. *Ingeniería bioquímica. Teoría y aplicaciones*. Editorial Alhambra mexicana. México, pp 156.
- Spigno, G., Pagella, C., Fumi, M. D., Molteni, R., De Faveri, D. M. 2003. VOCs removal from waste gases: gas-phase bioreactor for the abatement of hexane by *Aspergillus niger*. *Chem. Eng. Sci.* 58: 739–746.
- Treybal, R. E. 1981. *Mass transfer operations* (3rd Ed.). New York: McGraw-Hill Inc.
- Van Soest, P. J., Wine, R. H. 1968. Determination of lignin and cellulose in acid-detergent fiber with permanganate. *J. Assoc. Of. Anal. Chem.* 51: 780-785.
- Van Groenestijn, J. W., van Heiningen, W. N. M., Kraakman, N. J. R. 2001. Biofilters based on the action of fungi, *Water Sci. Technol.* 44 (9): 227–232.
- Van Groenestijn, J. W., Liu, J. X. 2002. Removal of alpha-pinene from gases using biofilters containing fungi. *Atmos Environ* 36: 5501–5508.
- Van Groenestijn, J. W., Kraakman, N. J. R. 2005. Recent developments in biological waste gas purification in Europe. *Chem. Eng. J.* Article in press.
- Zhu, X., Suidan, M. T., Pruden, A., Yang, C., Alonso, C., Kim, B. J., Kim, B. R. 2004. Effect of substrate Henry's constant on biofilters performance. *J Air Waste Manage Assoc* 54: 409–418.

CONCLUSIONES.

⇒ La reacción de polimerización por injerto del CE sobre el SPS o el PM puede llevarse a cabo con carbonato de sodio en lugar de catalizadores organometálicos con impacto ecológico. Se puede asumir que el injerto del CE sobre la materia lignocelulósica ocurre bajo un patrón similar a la polimerización del CE solo.

⇒ El injerto del CE sobre el SPS o el PM se estableció mediante la espectroscopia infrarroja (FTIR) al monitorear los valores de las absorbancias correspondientes a las bandas CH_2 (2895 cm^{-1}), carbonato (1748 cm^{-1}) y éter (1120 cm^{-1}); éstas fueron normalizadas a la banda R-OH (3382 cm^{-1}).

⇒ El injerto de cadenas de PEEC al SPS y al PM fue considerable; prueba de ello fue el rendimiento de 230% obtenido en el reactor SSR para el SPS, aunque se produjo una cantidad apreciable de homopolímeros. Para aumentar el rendimiento de la reacción hacia los polímeros injertados ISPS e IPM, se suministró CE en fase vapor.

⇒ Las tabletas de ISPS-MDI e IPM-MDI sintetizadas mostraron una tendencia general a incrementar la retención de agua en proporción al PEEC injertado. Este comportamiento se atribuye posiblemente a la formación de una SIPN.

Aunque las tabletas de ISPS-MDI presentaron una fuerza de compresión similar a las tabletas SPS-MDI agregadas físicamente (250 N), estas presentaron una capacidad de adsorción de hexano considerable debido a la presencia de grupos PEEC injertados fuertemente hidrofóbicos; es decir, ISPS60 (60% de PEEC injertado) mostró una K_F 2.2 veces mayor que el SPS.

Las tabletas de IPM-MDI mostraron una fuerza de compresión menor en comparación a las tabletas PM-MDI agregadas físicamente. Este comportamiento fue debido al debilitamiento térmico de las fibras de PM; sin embargo, presentaron una capacidad de adsorción de hexano considerable, es decir, IPM150 (150% de PEEC injertado) presentó una K_F 1.75 veces mayor que la obtenida en el PM. Las tabletas ISPS60 e IPM150 mostraron una K_F 3.7 y 7.9 veces mayor que soportes normalmente empleados del tipo cerámico como la perlita.

⇒ En particular las tabletas de IPM15 (15% de PEEC injertado) (es decir, un consumo de monómero bajo) mostraron una fuerza de compresión considerable (180 N) y una humedad relativa (base húmeda) superior a 60%. Las tabletas de ISPS35 (35% de PEEC injertado) (consumo de monómero bajo) mostraron una fuerza de compresión considerable (250 N) y una humedad relativa (base húmeda) de 56.5%. En ambos sistemas se obtuvieron parámetros satisfactorios para mantener una actividad microbiana óptima en las condiciones de operación típicas de biofiltración de los COV.

⇒ La predominancia de los hongos en los biofiltros empacados con IPM50 E ISPS35 fue inducida mediante el control del pH y por medio de las propiedades fisicoquímicas intrínsecas de los soportes. Para desarrollar la actividad microbiana del hongo *Fusarium solani* principalmente, es necesario mantener una a_w de 0.925, limitando de esta forma la actividad microbiana. Aunque la cantidad de agua retenida en los soportes ISPS35, IPM50 e IPM150 fue elevada, la capacidad de sorción del hexano fue muy similar a la capacidad de adsorción del mismo sobre los soportes secos. La combinación de una estructura sólida, con una capacidad de retención de agua elevada y disponibilidad de hexano sorbido en los soportes orgánicos modificados, promovieron un periodo de arranque corto en los biofiltros.

⇒ El hexano sorbido en los soportes húmedos de ISPS-MDI e IPM-MDI es mucho mayor que el hexano soluble en el agua disponible en los mismos. Es posible que se lleve a cabo una partición del hexano compleja en los sitios fuertemente hidrofóbicos.

⇒ Los materiales lignocelulósicos injertados con polímero pueden ser fácilmente moldeados y presentan propiedades mejoradas para su uso potencial en biofiltros nivel industrial.

BIBLIOGRAFIA GENERAL

Abraham, J., Rajasekharan, P. 1996. Membrane-encapsulated controlled-release urea fertilizers based on acrylamide copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 60 (2): 2347-2351.

Acemoglu, M., Nimmerfall, F., Bantle, S., 1997. Poly(ethylene carbonate)s, part I: syntheses and structural effects on biodegradation. *J. Control. Release*. 49: 263-276.

Acuña, M. E., Pérez, F., Auria, R., Revah, S. 1999. Microbiological and kinetic aspects of a biofilter for the removal of toluene from waste gases. *Biotechnol. Bioeng*. 63:175–184.

Aizpuru, A., Dunat, B., Christen, P., Auria, R., García-Peña, I., Revah, S. 2005. Fungal Biofiltration of toluene on ceramic rings. *J. Environ. Eng.*131: 396–402.

Allen, S. J., Mckay, G., Porter, J. F. 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *J. Colloid Interface Sci*. 280: 322–333.

Amanullah, M. D., Farooq, S., Viswanathan, S. 2000. Efect of adsorption capacity of the solid support on the performance of a biofilter. In D. D. Do (Ed.), *Adsorption science and technology, Proceedings of the second Pacific basin conference* (pp. 209–213). Singapore, Singapore: World Scientific Publishing.

Aniedobe, N. E., Thies, M. C. 1997. Formation of cellulose acetate fibers by the rapid expansion of supercritical methanol solutions. *Macromolecules*. 30: 9.

Arriaga, S., Revah, S. 2005. Improving hexane removal by enhancing fungal development in a microbial consortium biofilter. *Biotechnol. Bioeng*. 90 (1): 107-115.

Athawale, V. D., Lele, V. 2000. Syntheses and characterisation of graft copolymers of maize starch and methacrylonitrile. *Carbohydrate Polymers*. 41 (4): 407-416.

Auria, R., Frere, G., Morales, M., Acuña, M. E., Revah, S. 2000. Influence of mixing and water addition on the removal rate of toluene vapors in a Biofilter. *Biotechnol. Bioeng.* 68: 448–455.

Baltzis, B.C., Shareefdeen, Z. 1994. Biofiltration of VOC mixtures: modeling and pilot scale experimental verification. In: *Proceedings of the 87th Annual Meeting and Exhibition, Air and Waste Management Association, Cincinnati, Ohio, paper A907.*

Bikales, N. M., Segal, L. 1985. In: *Cellulose and cellulose derivatives. High polymers, Part 5.* Wiley-Interscience. Pages 907-935. New York.

Bibeau, L., Kiared, K., Brzezinski, B., Viel, G., Heitz, M. 2000. Treatment of air polluted with xylenes using a biofilter reactor. *Water, Air, and Soil Pollution.* 118: 377–393.

Billmeyer, F.W., 1984. *Textbook of Polymer Science*, first ed. Wiley, New York.

Bohn, H. L., Bohn, R. K. 1986. Gas scrubbing by bio-washers and biofilters. *Pollution Engineering.* 18: 34.

Bohn, H. 1992. Consider biofiltration for decontaminating gases. *Chemical Engineering Progress.* 88 (4): 34-40.

Budwill, K., Coleman, R. 1999. Biofiltration of gaseous emissions from forest products manufacturing. Microbiology research and development. Environmental Technologies Alberta Research Council. Project Report 1999-1, May 1999 (http://sfm-1.biology.ualberta.ca/english/pubs/PDF/PR_1999-1.pdf).

Cárdenas, B., Revah, S., Hernández, M. S., Martínez, A. 2003. Tratamiento biológico de compuestos orgánicos volátiles de fuentes fijas. Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT) México. <http://www.ine.gob.mx>.

Carlson, D. A., Leiser, C. P. 1966. Soil beds for the control of sewage odors. *J. Water Pollut.*

Control. Federation. 38 (5): 829-840.

Carneiro, M. J., Fernandes, A., Figueiredo, C. M., Fortes, A. G. 2001. Synthesis of carbohydrate based polymers. *Carbohydrate Polymers*. 45: 135-138.

Chan, W. C., Lu, M. C., 2003. A new type synthetic filter material for biofilter: poly(vinyl alcohol)/peat composite bead. *J. Appl. Polym. Sci.* 88: 3248-3355.

Chauvelon, G., Renard, C. M., Saulnier, L., Buléon, A., Thibault, J.-F., Benhaddou, R., Granet, R., Krauz, P. 1998. Preliminary study of formation of films from cellulose-enriched agricultural by-products. *Journal of Applied Polymer Science*, 68: 331-337.

Chauvelon, G., Gergaud, N., Saulnier, L., Lourdin, D., Buléon, A., Thibault, J.-F., Krausz, P. 2000. Esterification of cellulose-enriched agricultural by-products and characterization of mechanical properties of cellulosic films. *Carbohydrate Polymers* 42 (4): 385-392.

Chiou, C., Kile, D., Rutherford, D., Guangyao, S., Stephen, A. B. 2000. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: potential sources of the sorption nonlinearity. *Environ. Sci. Technol.* 34: 1254-1258.

Cho, K., Hirai, M., Shoda, M. 1992. Enhanced removal efficiency of malodorous gases in a pilot-scale peat biofilter inoculated with *Thiobacillus thioparus* DW44. *J. Ferment. Bioeng.* 73: 46-50.

Chou, M. S., Chiou, J.-H. 1997. Modeling effects of moisture on adsorption capacity of activated carbon for VOCs. *Journal of Environmental Engineering*. 123 (5): 437-443.

Chtourou, H., Riedl, B. 1993. Synthetic pulp fiber ozonation: An ESCA and FTIR study. *Journal of Applied Polymer Science*. 49 (3): 361-373.

Corsi, L. R., Seed L. Biofiltration of BTEX: Media, substrate, and loadings effects. 1995. *Environmental Progress*. 14: 151-158.

Cox, H., Moerman, R., van Baalen S., van Heiningen, W., Doddema, H., Harder, W. 1997. Performance of a styrene-degrading biofilter containing the yeast *Exophilia jeanselmei*. *Biotechnol. Bioeng.* 53: 259-266.

Delhoménie, M.-C., Bibeau, L., Heitz, H. 2002. A study of the impact of particle size and adsorption phenomena in a compost-based biological filter. *Chem. Eng. Sci.* 57: 4999-5010.

Dalouche, A., Gillet, M., Lemasle, M., Martin, G., Orain, L. 1981. Biodésodorisation des effluents gazeux. *Pol. Atmos.* 23: 317-322.

Devinny, J. S., Hodge, D. S. 1995. Formation of acidic and toxic intermediates in overloaded ethanol biofilters. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 45: 125-131.

Devinny, J. S., Deshusses, M. A., and Webster, T. S. 1999. *Biofiltration for air pollution control*, CRC Press, Lewis, Boca Raton, Fla.

Devinny, J. S., Ramesh, J. 2005. A phenomenological review of biofilter models. *Chemical Engineering Journal*. Article in press.

Dicks, R. M. M., Ottengraf. S. P. P. 1991. Verification studies of a simplified model for the removal of dichloromethane from waste gases using a biological trickling filter (part I). *Bioprocess Engineering.* 6 (3): 93-99.

Dolfing, J., van den Wijngaard, Janssen D. B. 1993. Microbiological aspects of the removal of chlorinated hydrocarbons from air. *Biodegradation* 4:261-282.

Euphrosine-Moy, V. 1988. *Modelisation de la degradation de la lignine par l'ozone en lit fixe, en systeme triphasique*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.

Fagerburg, D. R., 1984. Kinetics of phthalic anhydride/ethylene carbonate reactions. *J. Appl. Polym. Sci.* 29: 4287-4295.

Gangopadhyay, R., Ghosh, P. 1999. Uncatalyzed photografting of polyacrylamide from functionalized cellulosic and lignocellulosic materials. *Journal of Applied Polymer Science*. 74 (7): 1623-1634.

García-Peña, E. I., Hernández, S., Favela-Torres, E., Auria, R., Revah, S. 2001. Toluene biofiltration by the fungus *Scedosporium apiospermum* TB1. *Biotechnol. Bioeng.* 76 (1): 61-69.

Gottlieb, M., 1988. Swelling of polymer networks in biological and synthetic polymer networks, first ed. Elsevier, New York.

Gunatillake, P. A., Meijs, G. F., McCarthy, S. J., Adhikari, R., 1998. Synthesis and characterization of a series of poly(alkylene carbonate) macrodiols and the effect of their structure on the properties of polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* 69: 1621–1633.

Harris, R. F., 1989. Molecular weight advancement of poly(ethylene ether carbonate) polyols. *J. Appl. Polym. Sci.* 38: 463-476.

Harris, R. F., 1990. Effect of catalyst on the molecular weight advancement of poly(ethylene ether carbonate) polyols. *J. Appl. Polym. Sci.* 40: 1265-1279.

Hartmans, S. Leenen, E. J., Voskuilen, G. T. 1992. Membrane bioreactor with porous hydrophobic membranes for waste-water treatment. *Biotechniques for Air Pollution Abatement and Odour Control Policies*, A. J. Dragt and J. van Ham, eds., pp. 103-105. Elsevier Science Publishers.

Heinze, T., Schaller, J. 2000. New water soluble cellulose esters synthesized by an effective acylation procedure. *Macromolecular Chemistry and Physics.* 201 (12): 1214-1218.

Heinze, T., Dicke, R., Koschella, A., Kull, A. H., Klohr, E.-A., Koch, W. 2000. Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent. *Macromolecular Chemistry and Physics.* 201 (6): 627-631.

Hernández, M. S. 2001. Tesis de maestría en ingeniería química. Estudios básicos sobre biofiltración: Caracterización del soporte, estudio microbiológico y obtención de parámetros cinéticos. Universidad Autónoma Metropolitana.

Hirai, M., Ohtake, M., Shoda, M., 1990. Removal kinetics of hydrogen sulfide, methanethiol and dimethyl sulfide by peat biofilters. *J. Ferment. Bioeng.* 70: 334-339.

Holly, F. J., Refojo, M. F. 1975. Water wettability of hydrogels. I. Poly(2-hydroxiethyl methacrylate). *J. Biomed. Mater. Res.* 9: 315.

Jang, J. H., Hirai, M., Shoda, M., 2004. Styrene degradation by *Pseudomonas* sp. SR-5 in biofilters with organic and inorganic packing materials. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 65: 349-355.

Janni, K. A., Maier, W. J., Kuehn, T. H., Yang, C.-H., Bridges, B. B., Velsey, D., Nellis, M. A. 2001. Evaluation of biofiltration of air-An innovative air pollution control technology. *ASHRAE Transactions.* 107: 198-214.

Johns, M. M., Marshall, W. E., Toles, C. A. 1998. Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* 71 (2): 131-140.

Johns, M. M., Marshall, W. E., Toles, C. A. 1999. The effect of activation method on the properties of pecan shell-activated carbons. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* 74 (11): 1037-1044.

Karel, M. 1976. Technology and application of new intermediate moisture foods, in: *Intermediate moisture foods*, ed. Applied science publishers LTD, London, pp. 4-31.

Karlsson, J. O., Gatenholm, P. 1997. Preparation and characterization of cellulose-supported HEMA hydrogels. *Polymer.* 38 (18): 4727-4731.

Karlsson, J. O., Andersson, M., Berntsson, P., Chihani, T., Gatenholm, P. 1998. Swelling behavior of stimuli-responsive cellulose fibers. *Polymer*. 39 (16): 3589-3595.

Karlsson, J. O., Gatenholm, P. 1999. Cellulose fibre-supported pH-sensitive hydrogels. *Polymer*. 40 (2): 379-387.

Karlsson, J. O., Henriksson, A., Michálek, J., Gatenholm, P. 2000. Control of cellulose-supported hydrogel microstructures by three-dimensional graft polymerization of glycol methacrylates. *Polymer*. 41 (4): 1551-1559.

Kennes, C., Cox, H. H. J., Doddema, H. J., Harder, W. 1996. Design and performance of biofilters for the removal of alkylbenzene vapors, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 66: 300–304.

Kennes, C., Thalasso, F. 1998. Review: Waste gas biotreatment technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72: 303-319.

Kennes, C., Veiga, M. C. 2004. Fungal biocatalysts in the biofiltration of VOC-polluted air, *J. Biotechnol.* 113: 305–319.

Kibazohi, O., Yun, S., Anderson, W.A., 2004. Removal of hexane in biofilters packed with perlite and a peat-perlite mixture. *World J. Microb. Biot.* 20: 337–343.

Kim, S. Y., Cho, S. M., Lee, Y. M., Kim, S. J. 2000. Thermo- and pH-responsive behaviors of graft copolymer and blend based on chitosan and N-isopropylacrylamide. *Journal of Applied Polymer Science*. 78 (7): 1381-1391.

Kimura, S., Kidchob, T., Imanishi, Y. 2001. Controlled release from amphiphilic polymer aggregates. *Polymers for Advanced Technologies*. 12 (1): 85-95.

Kirchner, K. P., Kramer, P., Rehm H. J. 1985. Absorption and oxidation of pollutants using bacterial cultures (monocultures). *Inter. Chemical. Engineering*. 25 (3): 428-425.

Ko, Y. G., Ha, K. Y., Dong P. K., Lee, H. J., Park, W. K., Dal, H., Hyun, K. S. 2001. Immobilization of poly(ethylene glycol) or its sulfonate onto polymer surfaces by ozone oxidation. *Biomaterials*. 22 (15): 2115-2123.

Lee, B.D., Apel, W.A., Walton, M.R. 1996. Treatment of methanol contaminated air streams using biofiltration. In: 89th Annual Meeting and Exhibition, Air and Waste Management Association, Nashville, Tennessee, paper 96-RP87C.03.

Leson, G., Winer, A. M. 1991. Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions. *Journal of the Air and Waste Management Association*. 41 (8): 1045-1054.

MacManus, L. F., Walzak, M. J., McIntyre, N. S. 1999. Study of ultraviolet light and ozone surface modification of polypropylene. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 37 (14): 2489-2501.

McCormick, C. L., Dawsey, R. 1990. Preparation of cellulose derivatives via ring-opening reactions with cyclic reagents in lithium chloride/N,N-dimethylacetamide. *Macromolecules*. 23: 3606-3610.

Medina, V. E., Webster, T., Ramaratnam, M., Devinsky, J. S. 1995. Treatment of gasoline residuals by granular activated carbon based biological filtration. *Journal of Environmental Science & Health, Part A: Environmental Science & Engineering & Toxic & Hazardous Substance control* 30 (2): 407-422.

Mench, J. W. 1968. Addition of amines to crotonic acid esters of cellulose. *Industrial and Engineering Chemistry Research and Development*. 7 (1): 2-7.

Mohseni, W., Allen, D. G. 2000. Biofiltration of mixtures of hydrophilic and hydrophobic volatile organic compounds. *Chemical Engineering Science*. 55: 1545-1558.

Morales, M., Revah, S., Auria, R. 1998. Start-up and the effect of gaseous ammonia additions on a biofilter for the elimination of toluene vapors. *Biotechnol. Bioeng.* 60: 483-491.

Morgan-Sagastume, J. M., Noyola A., Revah, S., Ergas S. J. 2003. Changes in physical properties of a compost biofilter treating hydrogen sulfide. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 53 (8): 1011-1021.

Morgenroth, E., Schroeder, E. D., Chang, D. P. Y., Scow, K. M. 1996. Nutrient limitation in a compost biofilter degrading hexane. *J Air Waste Manage Assoc* 46:300-308.

Morris, C. E., Morris, N. M., Trask-Morrell, B. J. 1996. Interaction of meso-1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid with phosphorus-containing catalysts for esterification cross-linking of cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (3): 950-953.

Nouwezema, R., Borredon, M. E., Parisib, J. P., Gaset, A. 1993. Improvement of thermosetting properties of lignocellulosic waste by treatment with ozone. *Bioresource Technology*. 45 (1): 43-46.

Okieimen, F. E. 2003. Preparation, characterization, and properties of cellulose-polyacrylamide graft copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 89 (4): 913-923.

Ortiz, I., Revah, S., Auria, R. 2003. Effects of packing material on the biofiltration of benzene, toluene and xylene (BTX) vapors. *Environ. Technol.* 24: 265-276.

Ottengraf, P. P. S., van den Oever. 1983. Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biological filter. *Biotechnology and Bioengineering* 25: 3086-3102.

Ottengraf, P. P. S. 1986. Exhaust gas purification. Rehm H. S. & Redd, G. Eds. *En biotechnology*. Vol. 8 VCH Verlagsgesellsch. Weinheim. 425-452.

Ottengraf, P. P. S., Meesters J. J. P., van den Oever, A. H. C., Rozema, H. R. 1986. Biological elimination of volatiles xenobiotic compounds in biofilters. *Bioprocess Engineering* 1 (1): 61-69.

Ottengraf, P. P. S. 1987. Biological systems for waste gas elimination. *Trends in*

DEBE
ESTAS TESIS NO DEBEN
SALIR DE LA BIBLIOTECA

biotechnology. 5 (5): 132-136.

Pagella, C., Fumi, M. D., Spigno, G., De Faveri, D. M. 2001. Current studies of biotechnology, Vol. II (p. 223). Zagreb: Croatian Society of Biotechnology.

Pandey, K. K. 1999. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of applied polymer science*. 71 (12): 1969-1975.

Patil, Y. P., Gajre, B., Dusane, D., Chavan, S., Mishra, S. 2000. Effect of maleic anhydride treatment on steam and water absorption of wood polymer composites prepared from wheat straw, cane bagasse, and teak wood sawdust using Novolac as matrix. *Journal of Applied Polymer Science*. 77 (13): 2963-2967.

Peppas, N. A., Lustig, S. R. 1986. Solute diffusion in hydrophilic network structures, in *Hydrogels in Medicine and pharmacy*, Peppas, N. A., Ed. CRC Press, Boca Raton, FL.

Pitt, J. I., Christian, J. H. B. 1968. Water relations of xerophilic fungi isolated from prunes. *Appl. Microbiol.* 16: 1853-1858.

Qu, X., Wirsén, A., Albertsson, A. -C. 1999. Synthesis and characterization of pH-sensitive hydrogels based on chitosan and D, L-lactic acid. *Journal of Applied Polymer Science*. 74 (13): 3193-3202.

Quintero, R. 1981. *Ingeniería bioquímica. Teoría y aplicaciones*. Editorial Alhambra mexicana. México, pp 156.

Rehm, H. J., Reed, G., Pühler, A., Stadler, P. J. W. 1993. *Biotechnology Vol. 3, 2nd ed. Bioprocessing*. VCH Publishers: New York, N.Y.

Samios, E., Dart, R. K., Dawkins, J. V. 1997. Preparation, characterization and biodegradation studies on cellulose acetates with varying degrees of substitution. *Polymer*. 38 (12): 3045-3054.

Santana Olguín, A. 2004. Biofiltración de metanol por *Pichia methanolica*. Tesis de maestría en Biotecnología, Universidad Autónoma Metropolitana, México.

Saraydin, D., Karadag, E., Güven, O. 1998. The releases of agrochemicals from radiation induced acrylamide/crotonic acid hydrogels. *Polymer Bulletin*. 41 (5): 577-584.

Schurz, J. 1999. A bright future for cellulose. *Progress in Polymer Science*. 24 (4): 481-483.

Shareefdeen, Z., Baltzis, B. C., Oh, Y. S. 1993. Biofiltration of methanol vapor. *Biotechnol. Bioeng.* 41: 512-524.

Shi, J., Sverin, B. F., Neilson, L. M., Cybul, B. G., Furstenberg, J., Steffke, E., Kim, B. J. 1995. Simulation of steady state and dynamic loading of a coatings process VOC (ethylacetate): Treatment by engineered media biofiltration. *Conference on Biofiltration, and Air Pollution Technology*, pp. 151-164. Los Angeles: University of Southern California.

Solomons, G., Fryhle, C. 2000. *Organic Chemistry*. Seventh Ed, pp 512, 516.

Spigno, G., Pagella, C., Fumi, M. D., Molteni, R., De Faveri, D. M. 2003. VOCs removal from waste gases: gas-phase bioreactor for the abatement of hexane by *Aspergillus niger*, *Chem. Eng. Sci.* 58: 739-746.

Thiebaud, S., 1995. Valorisation chimique de composés lignocellulosiques: obtention de nouveau matériaux. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, France.

Thiebaud, S., Borredon, M. E. 1995. Solvent-free wood esterification with fatty acid chlorides. *Biores. Technol.* 52: 169-173.

Thiebaud, S., Borredon, M. E., Baziard, G., Senocq, F. 1997. Properties of wood esterified by fatty-acid chlorides. *Biores. Technol.* 59: 103-107.

Trejo-Aguilar, G., Revah, S., Lobo-Oehmichen, R. 2005. Hydrodynamic characterization of a

trickle bed air biofilter. *Chemical Engineering Journal*. Article in press.

Treybal, R. E. 1981. In *Mass transfer operations* (3rd Ed.). New York: McGraw-Hill Inc.

Trimnell, D., Fanta, G. F., Salch, J. H. 1996. Graft polymerization of methyl acrylate onto granular starch: Comparison of the $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$ and ceric initiating systems. *Journal of Applied Polymer Science*. 60 (3): 285-292.

Vaca-Garcia, C., Borredon, M. E. 1999. Solvent-free fatty acylation of cellulose and lignocellulosic wastes. Part 2: reactions with fatty acids. *Bioresource Technology*. 70 (2): 135-142.

Van Groenestijn J. W., Hessenlink P. 1993. *Biotechniques for air pollution control*. *Biodegradation* 4: 283-301.

Van Groenestijn, J. W., van Heiningen, W. N. M., Kraakman, N. J. R. 2001. Biofilters based on the action of fungi, *Water Sci. Technol.* 44 (9): 227–232.

Van Groenestijn, J. W., Liu, J. X. 2002. Removal of alpha-pinene from gases using biofilters containing fungi. *Atmosph. Environ.* 36 (35): 5501–5508.

Van Groenestijn, J. W., Kraakman, N. J. R. 2005. Recent developments in biological waste gas purification in Europe. *Chem. Eng. J.* Article in press.

Van Langenhove, H., Wuyts, E., Schamp, N. 1986. Elimination of hydrogen sulphide from odorous air by a wood bark biofilter. *Water Research* 20 (12): 1471-1476.

Van Soest, P. J., Wine, R. H. 1968. Determination of lignin and cellulose in acid-detergent fiber with permanganate. *J. Assoc. Of. Anal. Chem.* 51: 780-785.

Veir, J. K., Schroeder, E. D., Chang, D. P. Y. 1996. Interaction between toluene and dichloromethane degrading populations in a compost biofilter. In: *89th Annual Meeting and*

Exhibition, Air and Waste Management Association, Nashville, Tennessee, paper 96-WP87A.07.

Wang, Z., Govind, R., Bishop, D.F., 1996. Review of biofiltration-effect of support media on biofilter performance. In: Proceedings of the 89th Annual Meeting and Exhibition, Air and Waste Management Association, Nashville, Tennessee, paper A.05.

Wartelle, L. H., Marshall, W. E. 2000. Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. *Advances in Environmental Research*. 4: 1-7.

Webster, T. S., Torres, E. M., Basrai, S. 1995. Study of biofiltration for control of odor, VOC, and toxic emissions from wastewater treatment plants: phase II bench and pilot-scale studies. Conference on biofiltration. An air pollution technology, pp 259-272. Los Angeles: University of Southern California.

Williamson, S. L., Armentrout, R. S., Stafford, C. M., McCormick, C. L. 1999. Electrolyte and pH responsive surfactant association in ionic semi-interpenetrating networks containing cellulose or chitin synthesized in lithium chloride-N, N-dimethylacetamide. *Journal of Applied Polymer Science*. 71 (6): 989-998.

Wittorf, F., Klein, J., Korner, K., Unterlohner, O., Ziehr, H. 1993. Biocatalytic treatment of waste air. *Chemical Engineering & Technology*. 16 (1): 40-45.

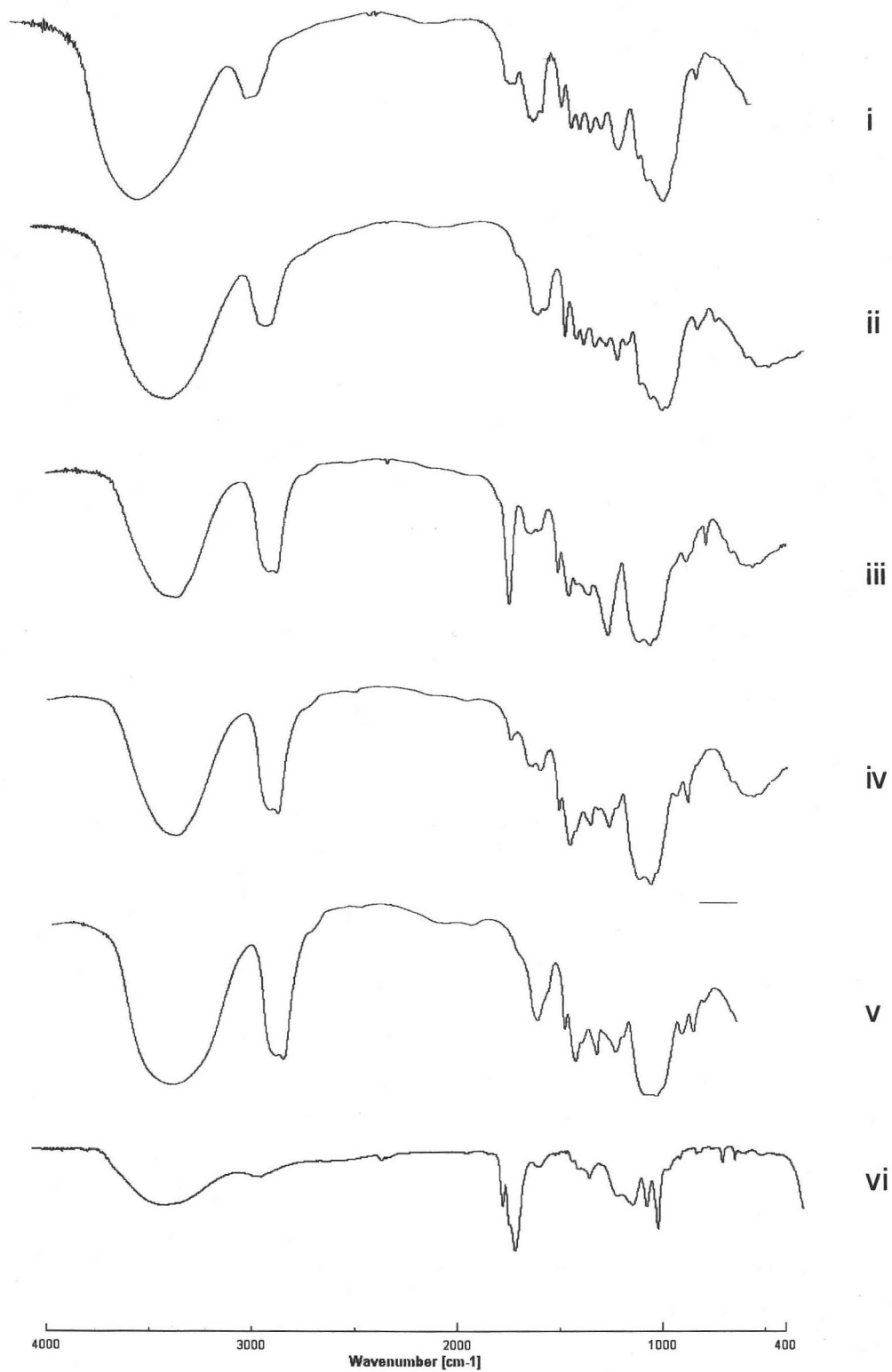
Xie, J., Hsieh, Y-L. 2003. Thermosensitive poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels bonded on cellulose supports. *Journal of Applied Polymer Science*. 89 (4): 999-1006.

Yagodin, B. A. 1982. *Agroquímica*. Editorial Mir Moscow. Vol I.

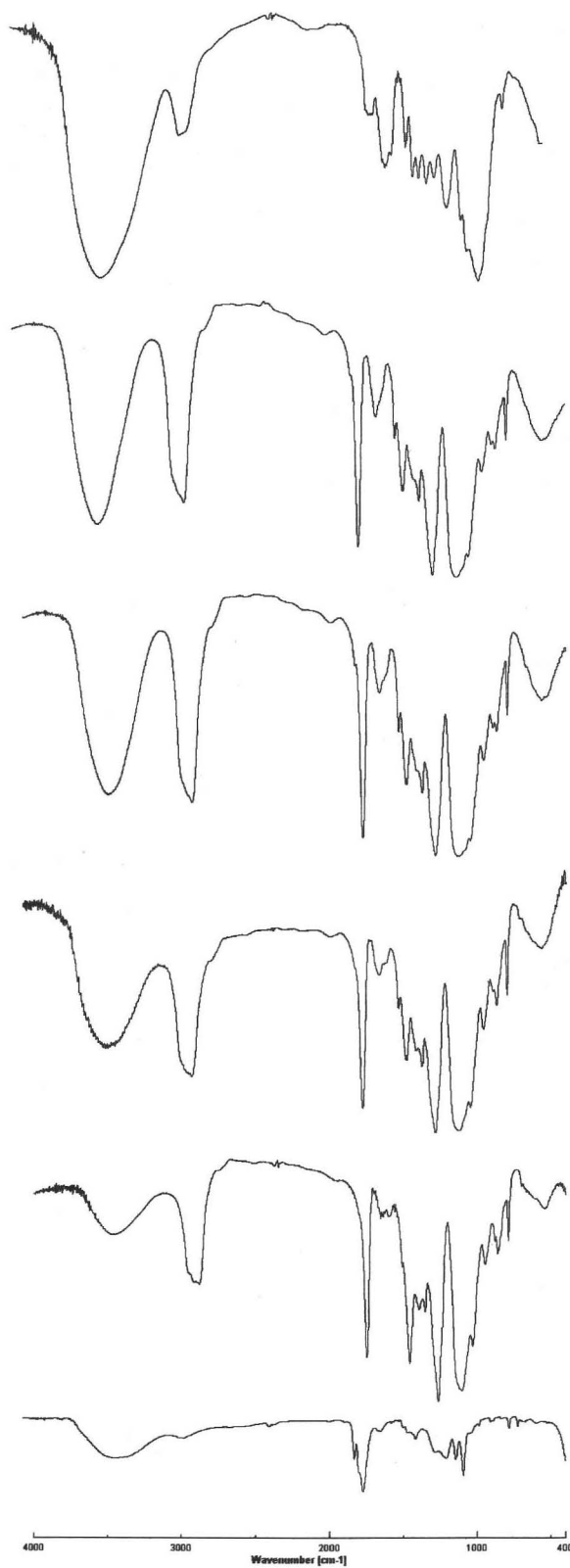
Zhang, Z. B., McCormick, C. L. 1997. Structopendant unsaturated cellulose esters via acylation in homogeneous lithium chloride/N, N'-dimethylacetamide solutions. *Journal of Applied Polymer Science*. 66 (2): 293-305.

Zhu, X., Suidan, M. T., Pruden, A., Yang, C., Alonso, C., Kim, B. J., Kim, B. R. 2004. Effect of substrate Henry's constant on biofilters performance. *J Air Waste Manage Assoc* 54: 409–418.

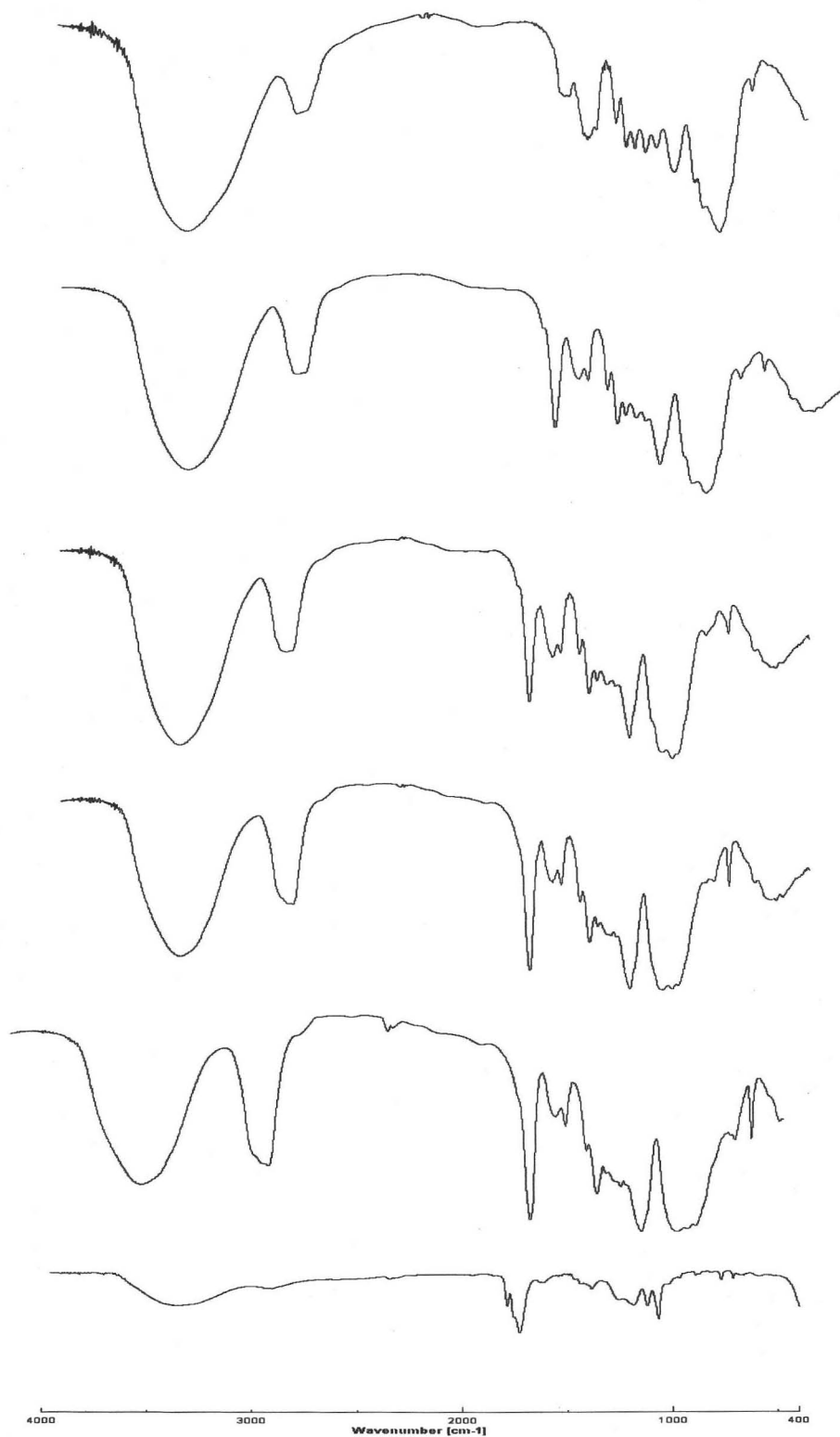
Zilli, M., Fabiano, B., Ferraiolo, A. 1996. Macro-kinetic investigation on phenol uptake from air by biofiltration: influence of superficial gas flow rate and inlet pollutant concentration. *Biotechnol. Bioeng.* 49: 391-398.



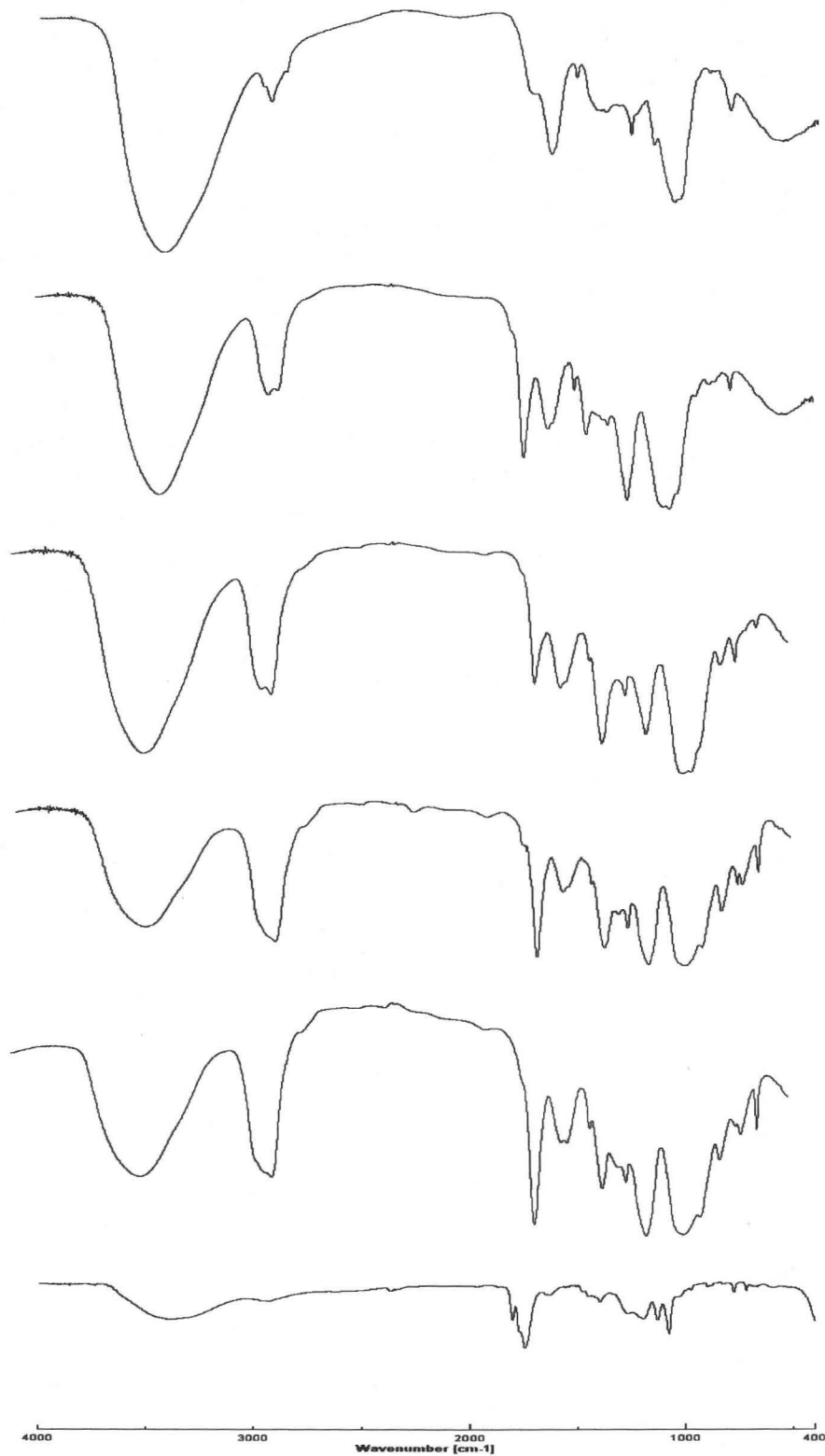
A-1 Espectros FTIR para las muestras de SPS carbonatadas en experimentos BSR.
i) SPS; ii) E11; iii) E14; iv) E16; v) E18; vi) poli(etilen éter carbonato) poliol.



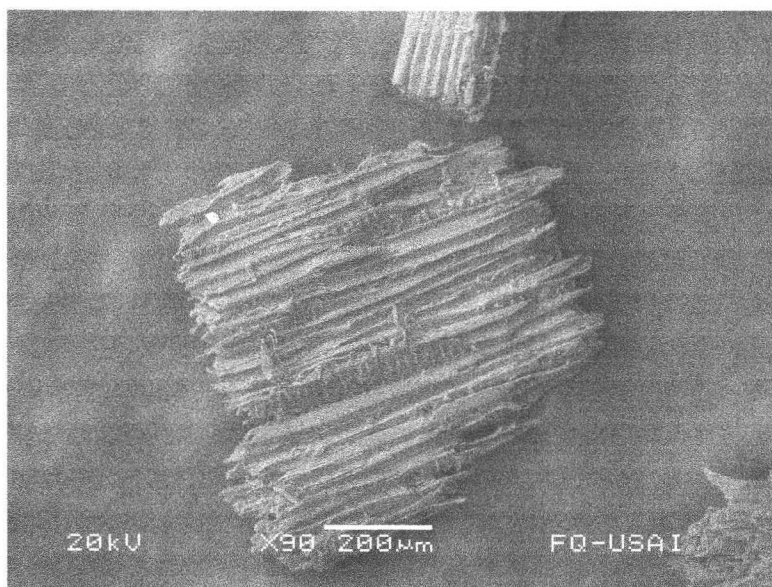
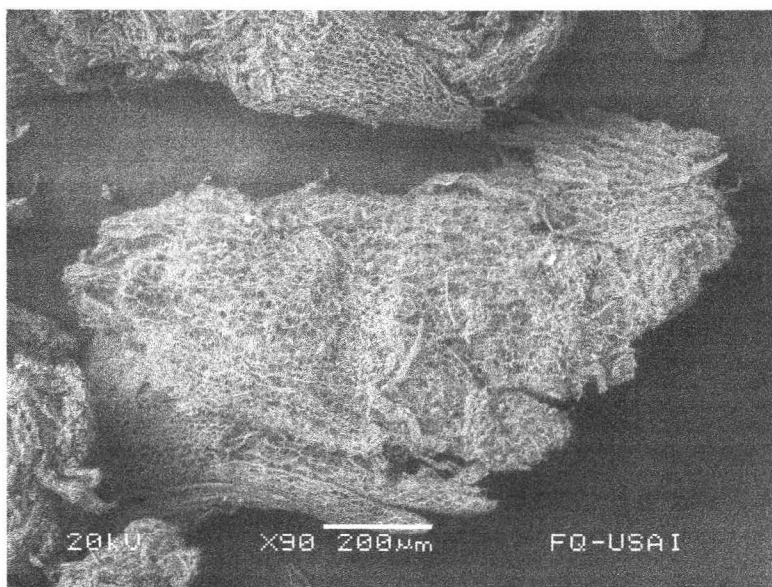
A-2 Espectros FTIR para las muestras de SPS carbonatadas en experimentos SSR.
i) SPS; ii) E22; iii) E23; iv) E24; v) E25; vi) poli(etilen éter carbonato) poliol.



A-3 Espectros FTIR para las muestras de SPS carbonatadas en experimentos CVTR.
i) SPS; ii) E33; iii) E34; iv) E35; v) E36; vi) poli(etilen éter carbonato) poliol.



A-4 Espectros FTIR para las muestras de PM carbonatadas en experimentos CVTR.
i) PM; ii) E41; iii) E42; iv) E43; v) E44; vi) poli(etilen éter carbonato) poliol.



A-5 Aspecto de las muestras de PM y SPS sin tratamiento (SEM).