

# LA BIOFILTRACIÓN COMO ALTERNATIVA PARA EL TRATAMIENTO DE CORRIENTES GASEOSAS CONTAMINADAS CON DISULFURO DE CARBONO

Naiara Rojo

Iker Obregón

Rafael Manrique de Lara

Ana Elías

Astrid Barona

*Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. Escuela Técnica Superior de Ingeniería. Universidad del País Vasco. Alda Urquijo s/n, 48013, Bilbao.*

## Abstract

Carbon disulfide (CS<sub>2</sub>) is a volatile organosulfur compound used in a variety of applications, such as the production of regenerated cellulose (rayon and cellophane) and the manufacture of organic sulfur compounds including agricultural, pharmaceutical and rubber chemicals. Due to the toxicity, the environmental negative impact and explosive properties of this compound, anthropogenic CS<sub>2</sub> abatement in the air must be prioritized. Bioreactors designed for gas treatment represent an interesting alternative to the traditional physical chemical abatement methods, due to their wide range of application, high removal efficiency and comparatively reduced operating costs. Nevertheless, experiences on the treatment of CS<sub>2</sub> vapors with conventional biofilters are scarce in the literature. The main problems have been reported to be the bacteriostatic properties of the CS<sub>2</sub>, the limited number of bacterial taxa found to grow on CS<sub>2</sub>, sulphate accumulation over the packing material and the consequent acidification of the system.

The present study describes the operation of laboratory scale biofilter for the treatment of CS<sub>2</sub>-polluted gaseous streams (inlet concentrations up to 1 g m<sup>-3</sup>) with an empty bed residence time of 240 seconds.

**Keywords:** *carbon disulphide; biofilter; start-up; sulphate accumulation*

## Resumen

El disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>) es un compuesto con una gran variedad de aplicaciones, como son la producción de celulosa regenerada o la fabricación de productos químicos empleados en agricultura o en la industria farmacéutica. La eliminación de este compuesto de las emisiones antropogénicas es de vital importancia, dada su toxicidad, su impacto negativo en el medio ambiente y sus propiedades explosivas.

Los biofiltros diseñados para el tratamiento de gases contaminados representan una alternativa interesante frente a los métodos físico-químicos utilizados tradicionalmente para este fin, ya que presentan ventajas como un amplio rango de aplicación, elevadas eficacias de eliminación y reducidos costes de operación. No obstante, su utilización para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con vapores de CS<sub>2</sub> es escasa. Los principales factores que limitan su aplicabilidad al tratamiento de CS<sub>2</sub> son las propiedades bactericidas del compuesto, el número limitado de bacterias capaces de crecer en presencia de CS<sub>2</sub>, la acumulación de sulfatos sobre el material de relleno y la acidificación del sistema.

El presente trabajo describe la operación de un biofiltro a escala de laboratorio diseñado para tratar una corriente contaminada con  $\text{CS}_2$  (concentraciones de hasta  $1 \text{ g m}^{-3}$ ) y tiempos de residencia de 240 segundos.

**Palabras clave:** *disulfuro de carbono; biofiltro; arranque; acumulación de sulfatos*

## 1. Introducción

El disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ) en estado puro es un líquido incoloro que tiene un agradable olor dulce similar al cloroformo. Sin embargo, el  $\text{CS}_2$  que se usa a nivel industrial como reactivo contiene cantidades traza de otros compuestos de azufre que hacen que su olor sea muy desagradable. El umbral olfativo varía notablemente con la presencia y la formación de impurezas, por lo que los valores descritos en la literatura se engloban dentro de un amplio rango comprendido entre 0.016 y 0.42 ppm (Yang, Togna & Blunk, 1994; Kraakman, 2003).

Este compuesto es altamente volátil e inflamable y su toxicidad se evalúa en 1.7 en un ranking de peligrosidad para la salud humana desde 1 (mínimo) hasta 3 (máximo) (Australian Government, 2005). Es el principal precursor del sulfuro de carbonilo (COS), compuesto de azufre más abundante en la atmósfera y fuente importante del peligroso aerosol ácido atmosférico (sin considerar la contribución de las erupciones volcánicas) (Torres et al., 1980; Chin & Davies, 1993; Bartholomeus & Haritos, 2005). Ha sido clasificado como contaminante peligroso por la US-EPA e incluido en el Title III of the Clean Air Act Amendments (CAAA) de 1990.

La demanda internacional de  $\text{CS}_2$  como reactivo ha cambiado drásticamente a lo largo de las dos últimas décadas, especialmente desde el año 1980. El 70% de la demanda total se destina a la producción de celulosa regenerada, sector en el que se espera un crecimiento del 4% para el periodo 2010-2015. Sin embargo, su empleo (y emisiones) a nivel mundial viene marcado geográficamente por el sector industrial concreto. Por ejemplo, China e India consumen (y emiten) grandes cantidades de  $\text{CS}_2$  en el sector de fibras sintéticas actualmente en expansión. En Canadá, USA y Australia las emisiones más importantes provienen de otras fuentes como son la industria alimentaria, industria agrícola, minería y estaciones depuradoras de aguas residuales (Australian Government, 2010-2011; Blagoev & Funada, 2011).

Las fuentes antropogénicas contribuyen en un 58% de las emisiones totales y alrededor de 100 plantas industriales en el mundo emiten conjuntamente más de 250.000 toneladas de  $\text{CS}_2$  por año (Kraakman, 2003). Lógicamente, el rango de emisión de las diferentes industrias depende de la fuente concreta. A modo de ejemplo, una planta típica de envolturas de celulosa para alimentos puede emitir entre 1,36 y 1,81 millones de kilos de  $\text{CS}_2$  por año, con concentraciones en los gases de salida que pueden variar entre  $<10$  y  $>1000$  ppmv de  $\text{CS}_2$  (Yang, Togna & Blunk, 1994).

A nivel legislativo nacional la emisión de  $\text{CS}_2$  a la atmósfera está regulada por el Real Decreto 509/2007 (BOE 96, 2007), el cual establece un límite de emisión para las plantas de producción de viscosa de 20 kg de S por tonelada de producto. Es de señalar que este valor de 20 kg de S se refiere al contenido de azufre contenido en  $\text{CS}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  en su conjunto, por lo tanto sin diferenciar entre ambos compuestos. En cuanto al ámbito laboral, en 2011 el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT) redujo el Valor Límite Ambiental de Exposición Diaria (VLA-ED) de 10 ppm<sub>v</sub> ( $31 \text{ mg m}^{-3}$ ) a 5 ppm<sub>v</sub> ( $15 \text{ mg m}^{-3}$ ) (INSHT, 2011). En Estados Unidos, a partir de 2006, el valor recomendado para este parámetro por la American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) y el

National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) se ha reducido de 10 ppm a 1 ppm, ya que el valor anterior de 10 ppm no aseguraba la salud de los colectivos más sensibles (Kraakman & de Waal, 2006; Gelbke et al., 2009). Esta reducción está haciendo que otros países se planteen adoptar también este límite, lo que exigiría a las empresas emisoras revisar y actualizar sus técnicas de reducción y tratamiento actuales.

### 1.1. Tecnologías disponibles para el tratamiento de corrientes contaminadas con CS<sub>2</sub>

Tradicionalmente se han empleado métodos basados en tratamientos físico-químicos, como la absorción (Yegiazarov et al., 2005), la adsorción (Enneking, 2002) o la condensación (Enneking, 2002; Delhomenie & Heitz, 2005). Más recientemente la hidrogenación y la hidrólisis del CS<sub>2</sub> han sido empleadas para eliminar este compuesto de corrientes gaseosas a escala de laboratorio (Rhodes et al., 2000; Clark, Dowling & Huang, 2001; Li et al., 2008; Li, Shudong & Quan, 2010). No obstante, todos estos métodos presentan desventajas como un elevado consumo energético, la transferencia del contaminante a otro medio con la consecuente generación y necesidad de gestión de residuos (absorción, adsorción), obtención de productos secundarios (subproductos de azufre), elevados costes de inversión y operación (condensación), etc.

El desarrollo de las tecnologías biológicas para el tratamiento de corrientes gaseosas en Europa cobró fuerza en las décadas de los 80-90, como alternativa a los métodos utilizados tradicionalmente. La gran novedad de estos métodos estaba basada en que no transferían el contaminante de una fase a otra, sino que suponían su transformación a productos no nocivos con costos muy moderados, considerándose además procesos respetuosos con el medio ambiente. A pesar de que existen numerosas configuraciones (Kennes, Rene & Veiga, 2009), en lo relativo al CS<sub>2</sub> se han empleado principalmente biofiltros (Yang, Togna & Blunk, 1994; Vaith & Heydorn, 1997; Yang & Alibeckoff, 1997; Hartikainen, Ruuskanen & Martikainen, 2001) y filtros percoladores (Revah, Hinojosa & Morales, 1994; Alcántara et al., 1999).

Básicamente, los biofiltros se consideran reactores de lecho fijo en los que se trata biológicamente corrientes de aire con contenidos moderados de contaminantes volátiles. Son útiles para caudales grandes de hasta  $5 \cdot 10^5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  y contenidos de contaminantes de hasta  $5 \text{ g m}^{-3}$ . Los contaminantes pasan de la fase gas a una fase líquida que es retenida sobre un soporte sólido y contiene la biomasa. Esta biomasa es la responsable de la biodegradación de los contaminantes, tras lo cual se obtienen subproductos "no nocivos" como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, algunos compuestos que generalmente se pueden acumular en el lecho y biomasa que puede estar activa o no (Devinny, Deshusses & Webster, 1999; Kennes & Veiga, 2001).

Resulta vital la cuidada selección de ciertos elementos para asegurar un buen funcionamiento del reactor. Por una parte, el material del relleno o soporte (que puede ser orgánico o sintético) debe cumplir ciertos requerimientos como son: alta capacidad de retención de humedad (y biomasa), alta área superficial y una porosidad de lecho con valores recomendados entre 0,40 y 0,94, lo que contribuye a evitar pérdidas de carga y el colapso del sistema (Kennes, Rene & Veiga, 2009). Por otra parte, la biomasa es un elemento decisivo para el funcionamiento eficaz del biofiltro. Contrariamente a lo que ocurre con el H<sub>2</sub>S, la biomasa capaz de degradar el CS<sub>2</sub> no parece ser tan versátil, debido posiblemente a las características físico-químicas. Hasta la fecha, un número muy limitado de cepas pertenecientes a los géneros *Thiothrix*, *Paracoccus*, *Thiobacillus* y *Thioalkalivibrio* han resultado ser capaces de usar el CS<sub>2</sub> como sustrato y fuente de energía.

Adicionalmente a la acertada selección de la biomasa, la aclimatación de los microorganismos juega un papel fundamental de cara a que el periodo de arranque del biofiltro sea relativamente corto. A pesar de que un periodo de aclimatación típico puede ser considerado entre 6 y 8 semanas, el disulfuro de carbono requiere periodos más largos que hay que determinar experimentalmente. Revah, Hinojosa y Morales (1994) lograron altas eficacias de eliminación tras 10 semanas de aclimatación del inóculo, lo que permitió el desarrollo de gran diversidad de microorganismos resistentes a la acidificación del lecho. En otro estudio, un periodo de 10 meses permitió obtener una eficacia de eliminación de  $95 \text{ g CS}_2 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  (Revah et al., 1995).

Los sistemas biológicos de tratamiento deben de ser robustos para que su implantación en la industria sea una realidad. Esto significa que es necesario analizar y corregir los puntos débiles y problemas de operación que puedan surgir para asegurar su eficacia y robustez de funcionamiento. En relación a los biofiltros para el tratamiento de disulfuro de carbono, y basados en nuestra experiencia previa y en la bibliografía, los problemas de operación más previsibles son: el largo del tiempo de arranque del bioreactor, la dificultad en la obtención de una biomasa activa y selectiva, así como la acumulación de productos tóxicos para el desarrollo microbiano (principalmente los sulfatos producidos en la biodegradación del  $\text{CS}_2$ ).

## 2. Objetivos

El objetivo de este estudio ha sido el arranque y operación de un biofiltro para el tratamiento de corrientes gaseosas contaminadas con disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ). Se ha evaluado la influencia de la ausencia de riego en la eficacia de eliminación del biofiltros, dedicada de la consecuente pérdida de humedad del lecho y la acumulación de sulfatos sobre el material de soporte.

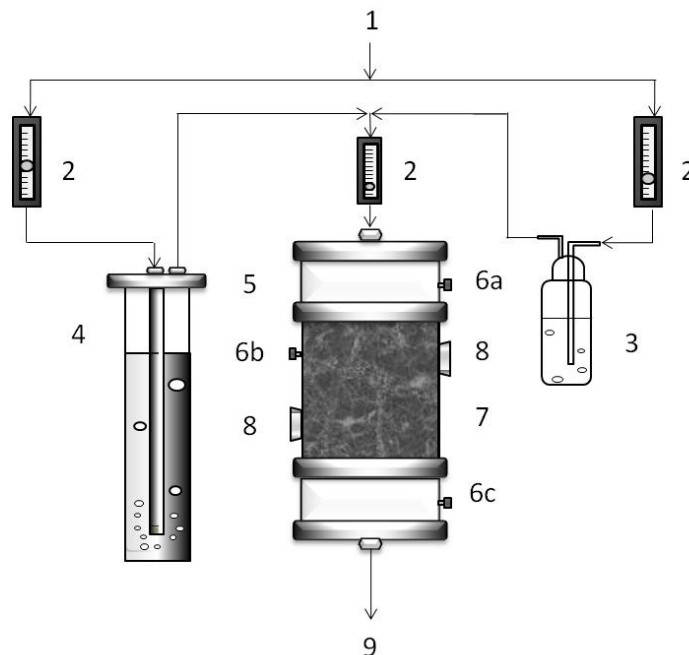
## 3. Metodología

### 3.1. Descripción de la planta de laboratorio y condiciones de operación

Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente ( $21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en un biofiltro de laboratorio construido en PVC y con un volumen total de 1,2 L (altura: 15 cm; diámetro: 10 cm) (ver Figura 1). La corriente de entrada al biofiltro se sintetizó mezclando diferentes proporciones de una corriente de aire saturado en humedad (libre de disulfuro de carbono,  $\text{CS}_2$ ) y una corriente saturada en  $\text{CS}_2$  en una cámara de mezcla. Las proporciones de cada una de estas corrientes y, por lo tanto, la concentración de  $\text{CS}_2$  a la entrada del biofiltro, se controlaron mediante rotámetros. La concentración de  $\text{CS}_2$  se determinó en tres puertos de muestreo de gas situados a diferentes alturas a lo largo del lecho (a la entrada, a 3 cm de la entrada y a la salida). Dos puertos de muestreo adicionales situados a 3 y 11 cm de la entrada de gas permitieron la toma de muestra del material de relleno para monitorizar periódicamente el contenido de humedad y la concentración de sulfatos acumulados sobre el material de relleno.

El material de relleno (1000 g aprox.) consistió en un material orgánico compuesto por una mezcla de purín de cerdo y serrín (ABONLIR, SLIR, España). Este material de soporte no se inoculó con microorganismos específicos capaces de biodegradar  $\text{CS}_2$ , con el fin de comprobar si la biomasa originalmente presente en el material de relleno era capaz de degradar este contaminante.

**Figura 1: Diagrama de la planta de biofiltración a escala de laboratorio. 1. Aire comprimido; 2. Rotámetros; 3. Evaporador de CS<sub>2</sub>; 4. Humidificador; 5. Cámara de mezcla; 6. Puertos de muestreo (6a: entrada, 6b: 3 cm de la entrada, 6c: salida); 7. Biofiltro; 8. Puertos de muestreo de material de relleno; 9. Salida del gas tratado. Fuente: Adaptado de Rojo et al. (2012)**



El biofiltro se operó de manera continua durante 932 días, introduciendo el gas a tratar por la parte superior del reactor (flujo descendente) y con un tiempo de residencia del gas de 240 segundos. La operación se puede dividir en tres grandes etapas: arranque del sistema (días 0-398), operación en condiciones de humedad del lecho óptima (días 398-672) y operación en ausencia de riego (días 672-932).

#### **Arranque (días 0-398)**

En la fase inicial (398 días) el biofiltro se operó con concentraciones de CS<sub>2</sub> de entrada inferiores a 50 ppm<sub>v</sub>. Durante los primeros 392 días no se humidificó el material de relleno, ya que experiencias anteriores llevadas a cabo con el mismo material de soporte y compuestos azufrados (H<sub>2</sub>S) no requirieron ajuste adicional de la humedad para alcanzar elevadas eficacias de eliminación. El día 392 de operación el lecho se regó con 300 mL de agua desionizada, con el fin de restablecer la humedad del lecho y lavar los sulfatos acumulados sobre el material de soporte durante esta fase.

#### **Operación en condiciones de humedad del lecho óptima (días 398-672)**

El biofiltro se operó con una carga másica de entrada de  $6,2 \pm 2,0 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  durante 274 días. Se estableció una frecuencia de riego de 40-50 días (empleando 300 mL de agua desionizada), con el fin de restablecer los valores óptimos de humedad del material de relleno y lavar los productos generados en la bio-oxidación del CS<sub>2</sub> durante dicho periodo. Tras cada operación de lavado se determinaron el pH y la concentración de ión sulfato en el lixiviado recogido.

#### **Operación en ausencia de riego (días 672-932)**

Tras una reducción inicial en la concentración de entrada de  $\text{CS}_2$ , la carga másica de entrada al biofiltro se incrementó progresivamente desde  $2,6 \pm 0,9$  hasta  $15,8 \pm 3,0 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  en cinco fases sucesivas. El riego del lecho se suprimió durante los primeros 70 días de esta etapa (días 672-742), con el fin de estudiar la influencia de la reducción de la humedad y la acumulación de sulfatos en el comportamiento global del biofiltro. A partir del día 742 se estableció una “estrategia de recuperación” de la eficacia de eliminación del sistema, basada en la mezcla y lavado del lecho los días 742, 762, 792, 834, 876 y 917. En los primeros riegos se emplearon diferentes volúmenes de agua desionizada, hasta que se estableció el volumen óptimo de agua desionizada (aproximadamente  $500 \text{ mL kg}_{\text{pellet}}^{-1}$ ) que aseguraba el restablecimiento de la humedad del material de soporte y el lavado de los sulfatos acumulados sobre el mismo entre riegos. Tras cada lavado se determinaron el pH y la concentración de ión sulfato en el lixiviado recogido.

### 3.2. Métodos analíticos

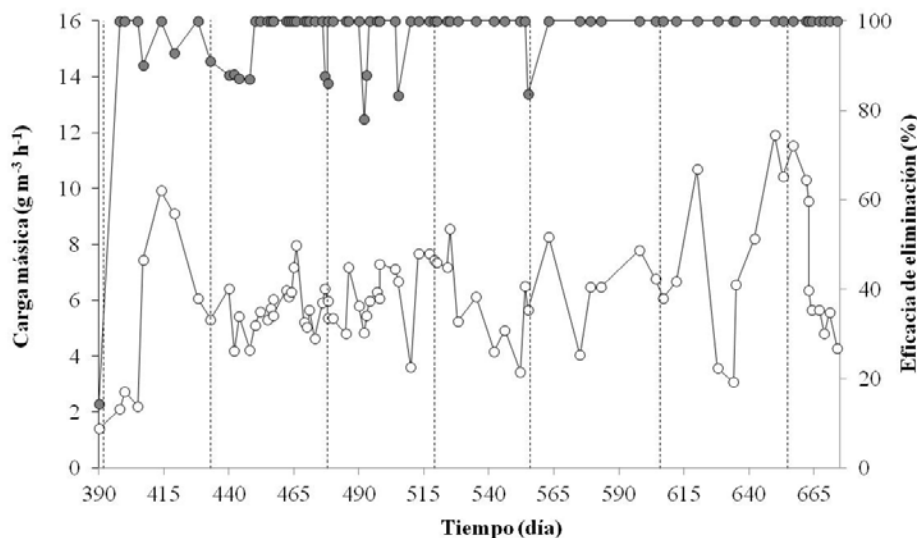
La concentración de  $\text{CS}_2$  se analizó con un micro-cromatógrafo de gases Varian equipado con un detector de conductividad temperatura (TCD) (Rojo et al., 2012). La concentración de sulfatos se determinó por cromatografía líquida, con un equipo Dionex ICS-3000 (Rojo et al., 2012). El pH se midió según el método estándar descrito para el análisis de aguas y aguas residuales. Para determinar la humedad del soporte se empleó un analizador halógeno HB43-S METTLER TOLEDO. La superficie del material de soporte se observó por microscopía electrónica de barrido con un microscopio Hitachi S-4800 (Gallastegui et al., 2011).

## 4. Resultados

El periodo inicial, en el que el biofiltro operó en condiciones de sequedad (días 0-392), estuvo caracterizado por eficacias de eliminación bajas, inferiores al 30%. La figura 2 muestra el comportamiento del biofiltro durante los días 392-672. Se observó que el riego con agua desionizada el día 392 tuvo un efecto positivo en el comportamiento del biofiltro y, como consecuencia, la eficacia de eliminación aumentó hasta el 100% en seis días tras el riego (ver Figura 2). Esta rápida mejora en el comportamiento del biofiltro indicó que el material de soporte contenía los nutrientes inorgánicos suficientes para el desarrollo de la biomasa y que, a pesar de haber operado en condiciones de sequedad, el periodo inicial permitió la adaptación de las poblaciones microbianas originalmente presentes en el material de soporte a la degradación de  $\text{CS}_2$ .

La eficacia de eliminación se mantuvo al 100% (excepto variaciones puntuales) durante la etapa de operación en condiciones óptimas de humedad del lecho (días 398-672), a pesar de las fluctuaciones en la carga másica de la corriente gaseosa de entrada (ver Figura 2).

**Figura 2: Evolución de la carga másica de entrada y la eficacia de eliminación entre los días 398 y 672. Las líneas discontinuas verticales indican los días en los que se regó el lecho**

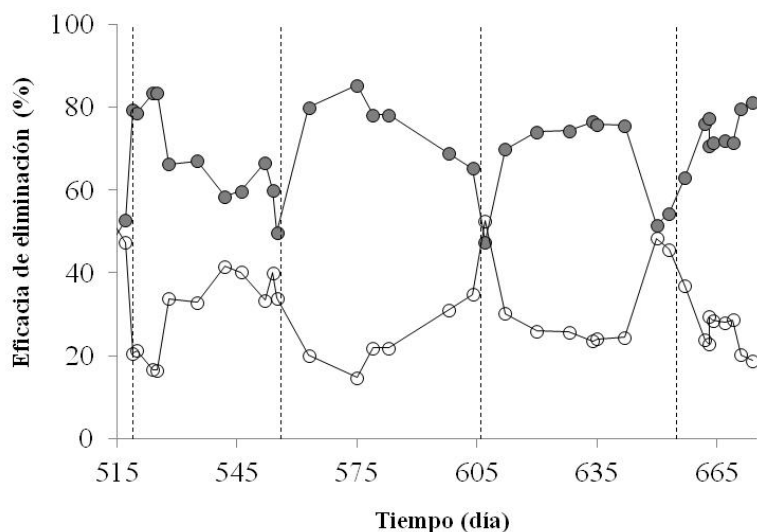


La determinación de la eficacia de eliminación a 3 cm de la entrada del reactor (primer quinto del lecho) mostró que la actividad de eliminación de  $\text{CS}_2$  se encontraba concentrada en la fracción superior del lecho (ver Figura 3). Se observó que la eficacia de eliminación obtenida en dicha fracción tras el riego aumentaba inicialmente hasta el 80% y posteriormente decrecía gradualmente, reduciéndose hasta el 50% cada 45 días (aproximadamente). Este comportamiento se atribuyó a la inactivación microbológica asociada al efecto conjunto de la reducción (y consumo) del contenido de agua del material de soporte y la acumulación de sulfatos sobre el mismo. Por lo tanto, se estableció una frecuencia de riego óptima de 40-50 días, lo que permitió, por una parte, restablecer el contenido de humedad hasta los valores óptimos (37-40%), y, por la otra, lavar parte de los sulfatos acumulados sobre el soporte entre riegos.

Durante los 40-50 días transcurridos entre riegos, la humedad del material de soporte situado en la parte superior del lecho se redujo del 40% (humedad del soporte inmediatamente después del riego) al 10% (aprox.), mientras que la humedad del material de relleno situado a 11 cm de la entrada se mantuvo prácticamente constante. Esta diferencia en la variación de la humedad en función de la altura del lecho está asociada al modo de operación del biofiltro (sentido de flujo descendente), el cual favorece la reducción de la humedad en la fracción que se encuentra en contacto con la entrada del gas (en este caso la parte superior del lecho).

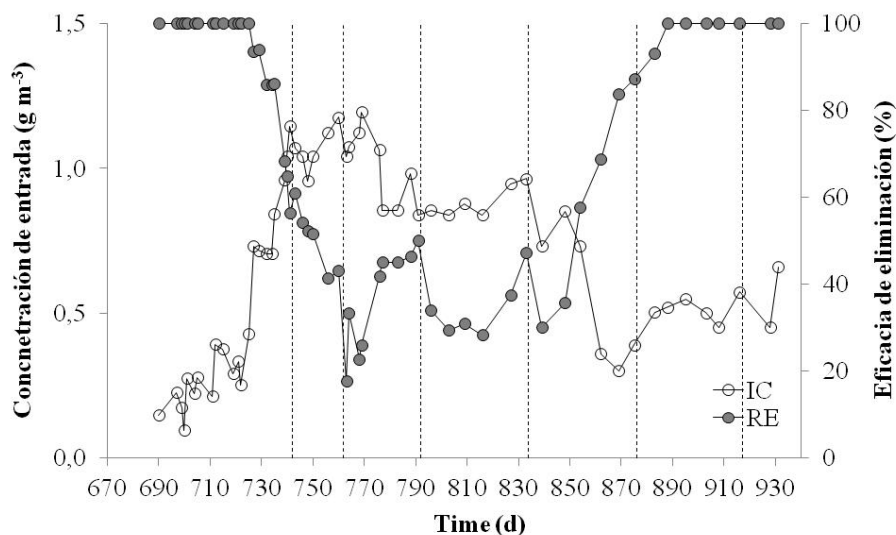
El único producto de la biodegradación del  $\text{CS}_2$  detectable en el lixiviado fue el ión sulfato, cuya concentración en el medio líquido tras cada lavado fue 8 veces superior al contenido en el medio de lavado antes de su aplicación. La eliminación de sulfatos por lavado del lecho fue de  $1,3 \text{ mg}_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot \text{g}_{\text{pellet seco}}^{-1}$ , valor que se mantuvo aproximadamente constante en cada uno de los riegos. El pH del lixiviado se mantuvo ligeramente ácido, en torno a  $\text{pH} = 6$ .

**Figura 3: Evolución de la eficacia de eliminación con el tiempo en los primeros 3 cm del lecho (●) y en los 12 cm restantes (○) entre los días 515 y 665. Las líneas discontinuas verticales indican los días en los que se regó el lecho**



Tras 280 días operando con la frecuencia de riego descrita, se estudió el efecto de la ausencia de riego en la operación del biofiltro. Inicialmente se redujo la carga másica de entrada a  $2,6 \pm 0,9 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  y se fue incrementando sucesivamente hasta  $15,8 \pm 3,0 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ . Tal y como se observa en la figura 4, durante los 53 primeros días de esta fase de operación el  $\text{CS}_2$  fue completamente biodegradado (eficacia de eliminación del 100%). A partir de este día la eficacia de eliminación bajó drásticamente hasta alcanzar un mínimo de 18% (día 763).

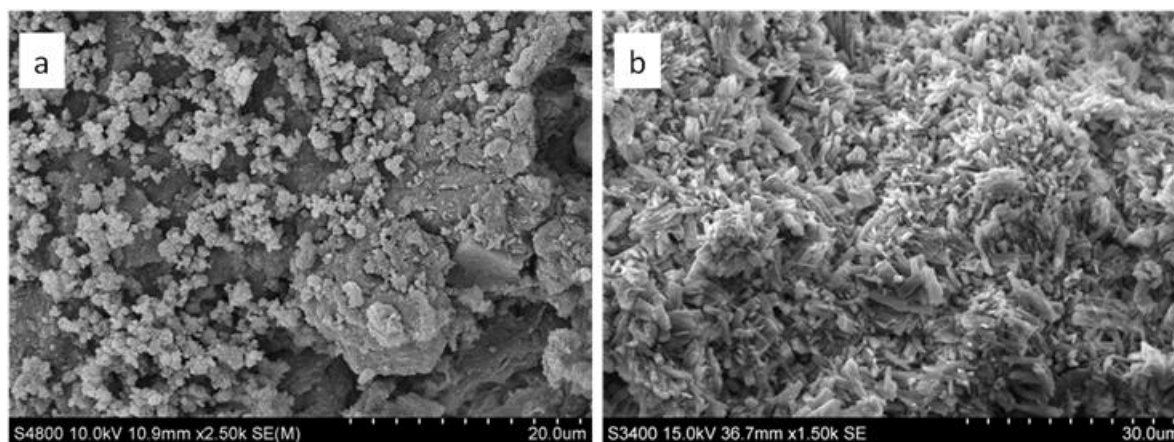
**Figura 4. Evolución de la concentración de entrada y la eficacia de eliminación entre los días 672 y 932. Las líneas discontinuas verticales indican los días en los que se regó el lecho**



El día 742 se tomó una muestra del material de relleno de la parte superior del biofiltro y se empleó un microscopio electrónico de barrido para observar la superficie de dicho material y compararla con la superficie del material de soporte original (Figuras 5a y 5b).



**Figura 5: Imagen de la superficie del material de soporte a) el día 0 (soporte original) y b) el día 742 (acumulación de sulfatos)**



Como se puede apreciar en la figura 5b, la superficie exterior del material de relleno se encontraba completamente recubierta por sales de sulfato, lo cual reducía drásticamente la superficie disponible para la colonización microbiana y el desarrollo del biofilm. Además de la barrera para la transferencia de masa, se ha demostrado que la acumulación de sulfatos por encima de ciertas concentraciones puede tener un efecto negativo en la eliminación de disulfuro de carbono, debido a su fuerza iónica y/o efectos inhibitorios sobre los microorganismos (Hartel & Haines, 1992; Yang & Allen, 1994; Hartikainen et al., 2002). A la vista de los resultados, se concluyó que tanto la reducción de la humedad del lecho como la acumulación de sulfatos eran los factores clave responsables de la reducción de la eficacia de eliminación del biofiltro. Por lo tanto, se procedió a diseñar una estrategia de “recuperación de la eficacia de eliminación” basada en la mezcla y el riego del material de soporte los días 742, 762, 792, 834, 876 y 917. Los tres primeros riegos no tuvieron un efecto positivo inmediato en el comportamiento del biofiltro y la eficacia de eliminación entre los días 742 y 854 se mantuvo en  $40\pm 11\%$ . A partir del cuarto riego el comportamiento del biofiltro comenzó a mejorar y, el día 885, se recuperó la eficacia de eliminación inicial ( $100\%$ ). Esta recuperación se atribuyó tanto a la mejora tanto de las condiciones de operación y ambientales, como a la reducción de la carga másica de entrada al reactor a partir del día 852, lo que permitió el desarrollo de nueva biomasa capaz de degradar  $CS_2$ . Durante esta fase de operación la concentración máxima de sulfatos determinada sobre el material de soporte fue de  $36 \text{ mg-S g}_{\text{soporte seco}}^{-1}$ , valor que se encuentra dentro del rango crítico descrito en literatura para biofiltros que tratan compuestos de azufre (Yang & Allen, 1994; Hartikainen et al., 2002). Un biofiltro operado en condiciones de operación similares pero con sentido de flujo alterno (ascendente-descendente, con una frecuencia de cambio de 10 días) presentó un comportamiento similar (Rojo et al., 2012). La principal diferencia fue que la eficacia de eliminación promedio durante el periodo de acumulación de sulfatos fue de  $63\pm 9\%$ , frente al  $40\pm 11\%$  obtenido con el biofiltro de flujo unidireccional. Estos resultados sugieren que la alternancia de la dirección de flujo es una estrategia interesante a la hora de operar biofiltros que tratan corrientes contaminadas con  $CS_2$ , ya que permite controlar mejor tanto la humedad del material de soporte como la acumulación de sulfatos sobre el lecho.

La capacidad de eliminación máxima alcanzada por el biofiltro fue de  $11,6 \text{ g } CS_2 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  para una carga másica de entrada de  $13,5 \text{ g } CS_2 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ .

## 5. Conclusiones

Un biofiltro con un soporte orgánico compuesto de purín de cerdo y serrín operó con eficacias de eliminación inferiores al 30% durante el periodo de arranque en ausencia de riego del material de soporte. Tras el lavado del lecho con agua desionizada, la eficacia de eliminación aumentó hasta el 100% en tan solo seis días y se mantuvo en torno a este valor durante los siguientes 274 días, en los cuales el biofiltro operó con una carga másica de entrada de  $6,2 \pm 2,0 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ . Se observó que una gran fracción del  $\text{CS}_2$  alimentada al biofiltro era eliminada en los 3 cm superiores del lecho y que la eficacia de eliminación en esta fracción se reducía del 80 al 50% en aproximadamente 45 días. Por lo tanto, se estableció una frecuencia de riego de 40-50 días, con el fin de mantener la humedad del lecho en dentro del rango de valores óptimo (37-40%) y lavar los sulfatos acumulados sobre el material de soporte durante el periodo entre riegos. La ausencia de riego durante 70 días tuvo como consecuencia una reducción de la eficacia de eliminación hasta un valor mínimo de 18%, debido tanto a la reducción de la humedad del lecho por debajo de los valores recomendados, como a la excesiva acumulación de sulfatos sobre el material de relleno. El desarrollo de una estrategia de recuperación del biofiltro, basada en la mezcla y lavado del material de soporte, tuvo como consecuencia la recuperación de la eficacia de eliminación hasta el valor inicial (100%). La capacidad de eliminación máxima alcanzada por el biofiltro fue de  $11,6 \text{ g CS}_2 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  para una carga másica de entrada de  $13,5 \text{ g CS}_2 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ .

## 6. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Gobierno Vasco a través de los Proyectos: BIOADSOR-SAIOTEK S-PE11UN008, TAICAB-Comunidad Transpirenaica-(BOPV nº 247-2011) y BERRILUR-Etortek III IE10-273.

## 7. Referencias

- Alcantara, S., Estrada, I., Vasquez, M.S., & Revah, S. (1999). Carbon disulfide oxidation by a microbial consortium from a trickling filter. *Biotechnology Letters*, 21, 815-819.
- Australian Government. 2005. Carbon disulfide fact sheet (update 2005). Obtenido el noviembre 2, 2009, de <http://chemical.ihs.com/CEH/Public/Reports/625.5000>.
- Australian Government. (2010-2011) National Pollutant Inventory. Carbon disulfide. Obtenido el marzo 30, 2011, de <http://www.npi.gov.au/npidata/action/load/emission-by-source-result/criteria/year/2011/destination/ALL/substance/19/source-type/ALL/subthreshold-data/Yes/substance-name/Carbon%2Bdisulfide>
- Bartholomaeus, A. R., & Haritos, V.S. (2005). Review of the toxicology of carbonyl sulfide, a new grain fumigant. *Food and Chemical Toxicology*, 43, 1687-1701.
- Blagoev., M. and Funada, C. (2011). Carbon disulfide. SRI Consulting. Obtenido el marzo 30, 2012, de <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/625.5000/>.
- BOE (2007) REAL DECRETO 509/2007, de 20 de abril, por el que se aprueba el Reglamento para el desarrollo y ejecución de la Ley 16/2002, de 1 de julio, de prevención y control integrados de la contaminación. BOE num. 96 de 21.04.2007.
- Chin, M., & Davies, D. D. (1993). Global sources and sinks of OCS and  $\text{CS}_2$  and their distributions. *Global Biogeochemical Cycles*, 7, 321-337.
- Clark, P. D., Dowling, N.I., & Huang, M. (2001). Conversion of  $\text{CS}_2$  and COS over alumina and titania under Claus process conditions: reaction with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_2$ . *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, 107-112.

- Delhomenie, M. C., & Heitz, M. (2005). Biofiltration of air: a review. *Critical Reviews in Biotechnology*, 25, 53-72.
- Devinny, J. S., Deshusses, M. A., & Webster, T. S. (1999). Application of biofilters. En J.S. Devinny, M.A. Deshusses & T.S. Webster (Eds.), *Biofiltration for air pollution control* (págs. 211-250). USA: CRC Press.
- Enneking, J. C. (2002). Control of carbon disulfide emissions from viscose processes. *Environmental Progress*, 21, 169-174.
- Gallastegui, G., Muñoz, R., Barona, A., Ibarra-Berastegi, G., Rojo, N., & Elías, A. (2011). Evaluating the impact of water supply strategies on p-xylene biodegradation performance in an organic media-based biofilter. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1019-1026.
- Gelbke, H. P., Göen, T., Mäurer, M., & Sulsky, S. I. (2009). A review of health effects of carbon disulfide in viscose industry and a proposal for an occupational exposure limit. *Critical Reviews in Toxicology*, 39, 1-126.
- Hartel, P. G., & Haines, B. L. (1992) Effects of potential plant CS<sub>2</sub> emissions on bacterial growth in the rhizosphere. *Soil Biology and Biochemistry*, 24, 219-224.
- Hartikainen, T., & Ruuskanen, J., & Martikainen, P. J. (2001). Carbon disulfide and hydrogen sulfide removal with a peat biofilter. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 51, 387-392.
- Hartikainen, T., Martikainen, P. J., Olkkonen, M., & Ruuskanen, J. (2002). Peat biofilters in long-term experiments for removing odorous sulphur compound. *Water, Air, & Soil Pollution*, 133, 335-348.
- INSHT (Instituto Nacional de Salud e Higiene en el Trabajo). (2011). Límites de exposición profesional para agentes químicos en España. Obtenido el marzo 30, 2012, de [http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/Valores\\_Limite/limite\\_s2011/Limites2011web.pdf](http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/Valores_Limite/limite_s2011/Limites2011web.pdf).
- Kennes, C., & Veiga, M.C. (2001). Conventional biofilters. En C. Kennes & M. C. Veiga (Eds.), *Bioreactors for waste gas treatment* (págs. 47-54). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Kennes, C., Rene, E. R., & Veiga, M. C. (2009). Bioprocesses for air pollution control. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 1419-1436.
- Kraakman, N. J. R. (2003). Robustness of a full-scale biological system treating industrial CS<sub>2</sub> emissions. *Environmental Progress*, 22, 79-85.
- Kraakman, N. J. R., & de Waal, K. J. A. (2006). Treatment of carbon disulfide from industrial waste gas emissions: pollutant converted into reusable sulfuric acid. En P. Lens, C. Kennes, P. Le Cloirec & M.A. Deshusses (Eds.), *Waste Gas Treatment for Resource Recovery* (págs. 433-449). London: IWA Publishing.
- Li, W., Diyong, W., Shudong, W., & Quan, Y. (2008) Coupling catalytic hydrolysis and oxidation for CS<sub>2</sub> removal. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 436-440.
- Li, W., Shudong, W., & Quan, Y. (2010). Removal of carbon disulfide: Experimental and modeling results. *Fuel*, 89, 1716-1720.
- Revah, S., Hinojosa, A., & Morales, V. (1994). Air biodesulphurisation in process plants. Bioremediation: the Tokyo '94 Workshop, OECD Documents, Paris, France.
- Revah, S., Acosta, M., Hugler, W., Trinidad, R., Avila, C., Estrada, I., & Hinojosa, A. (1995). Air biodesulfurization from viscose plants: carbon disulfide elimination. Conference on biofiltration (an air pollution control technology), Southern California, Los Angeles, USA.

Rhodes, C., Riddel, S. A., West, J., Williams, B. P., & Hutchings, G. J. (2000). The low-temperature hydrolysis of carbonyl sulfide and carbon disulfide: a review. *Catalysis Today*, 59, 443-464.

Rojo, N., Muñoz, R., Gallastegui, G., Barona, A., Gurtubay, L., Prenafeta-Boldú, F. X., & Elías, A. (2012) Carbon disulfide biofiltration: Influence of the accumulation of biodegradation products on biomass development. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. DOI 10.1002/jctb.3743

Torres, A. L., Maroulis, P. J., Goldberg, A. B., & Bandy, A. R. (1980) Atmospheric OCS measurements on project GAMETAG. *Journal of Geophysical Research*, 85, 7357–7360.

Vaith, K., & Heydorn, J. (1997). Comparison of biofilter performance for hydrogen sulfide, methyl mercaptan, carbon disulfide, and dimethyl disulfide removal. Control of odors and VOC emissions specialty conference, Houston, USA.

Yang, Y., & Allen, E. (1994). Biofiltration control of hydrogen sulfide 1. Design and operational parameters. *Journal of Air and Waste Management Association*, 44, 863-868.

Yang, Y., Togna, A. P., & Blunk, J.R. (1994). Oxidative destruction of carbon disulfide vapors using biofiltration. Air & Waste Management Association's 87th Annual Meeting & Exhibition, Pittsburgh, PA, USA.

Yang, Y., & Alibeckoff, D. (1997). Biofiltration for control of carbon disulfide and hydrogen sulfide vapors. Air & Waste Management Association's 87th Annual Meeting & Exhibition, Toronto, Ontario, Canada.

Yegiazarov, Y., Clark, J., Potapova, L., Radkevich, V., Yatsimirsky, V., & Brunel, D. (2005). Adsorption-catalytic process for carbon disulfide removal from air. *Catalysis Today*, 102-103, 242-247.

**Correspondencia** (Para más información contacte con):

Naiara Rojo

Phone: + 34 916018205

Fax: + + 34 916014179

E-mail: naiara.rojo@ehu.es