

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2011/074932 A2

(43) Fecha de publicación internacional
23 de junio de 2011 (23.06.2011)

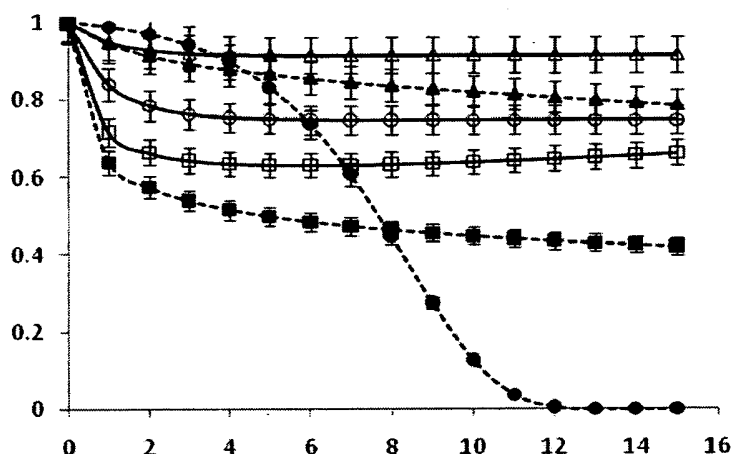
- (51) Clasificación Internacional de Patentes: Sin clasificar
- (21) Número de la solicitud internacional: PCT/MX2010/000155
- (22) Fecha de presentación internacional: 16 de diciembre de 2010 (16.12.2010)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad: MX/a/2009/013966
17 de diciembre de 2009 (17.12.2009) MX
- (71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C. [MX/MX]; Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a Sección, C.P. 78216 San Luis Potosí, S.L.P. (MX).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): GUTIÉRREZ ACOSTA, Olga Brígida [MX/MX]; C S R H 1036, Col. 18 de Agosto, C.P. 36590, Irapuato, Guanajuato (MX). ESCOBAR BARRIOS, Vladimir Alonso [MX/MX]; Rincón de Sorbara 109 A, Col. Rinconada de los Andes, C.P. 78210, San Luis Potosí,
- (74) Mandatarios: BARRON PASTOR, Daniel @ et al.; Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a. Sección, C.P. 78216 San Luis Posotí, S.L.P. (MX).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: PACKING MATERIAL COMPRISING STARCH-MODIFIED POLYURETHANE FOR THE BIOFILTRATION OF ORGANIC COMPOUNDS PRESENT IN GASEOUS OR LIQUID EFFLUENTS, PRODUCTION METHODS THEREOF AND BIOFILTRATION SYSTEM

(54) Título : MATERIAL DE EMPAQUE PARA BIOFILTRACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS PRESENTES EN EFLUENTES GASEOSOS O LÍQUIDOS, CON BASE EN POLIURETANO MODIFICADO CON ALMIDÓN, MÉTODOS PARA LA MANUFACTURA DEL MISMO Y SISTEMA DE BIOFILTRACIÓN

Figura 1



(57) Abstract: The invention relates to a packing material for biofilters, comprising a polyurethane polymer and starch. The packing material is resistant to compaction, can sorb pollutant organic compounds and reduces the start-up time of the biofilter. The packing material can be used as a substrate in the biofiltration of volatile and/or semi-volatile organic compounds present in gaseous or liquid effluents.

(57) Resumen: La presente invención describe un material de empaque para biofiltros que comprende un polímero de poliuretano y almidón. El material de empaque es resistente a la compactación, es capaz de sorber compuestos orgánicos contaminantes y reduce el tiempo de arranque del biofiltro. El material de empaque puede ser utilizado como soporte en la biofiltración de compuestos orgánicos volátiles y/o semi-volátiles presentes en efluentes gaseosos o líquidos.

WO 2011/074932 A2

IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **Publicada:**

— *sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe (Regla 48.2(g))*

Material de empaque para biofiltración de compuestos orgánicos presentes en efluentes gaseosos o líquidos, con base en poliuretano modificado con almidón, métodos para la manufactura del mismo y sistema de biofiltración.

5

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se relaciona con un material de empaque, con base en poliuretano modificado con almidón, el cual es inoculado con microorganismos que son capaces de degradar compuestos orgánicos, individuales o en mezcla. El material de empaque inoculado exhibe capacidad de sorción de compuestos orgánicos y está lo suficientemente espumado para promover el contacto entre los contaminantes y los microorganismos.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las emisiones de contaminantes a la atmósfera y la descarga de éstos al agua tienen serias afectaciones en la salud humana y al medio ambiente. Se ha encontrado que la inhalación o ingestión de contaminantes, aun en bajas cantidades, puede provocar daños irreversibles en la salud humana. Dentro de los principales efectos en la salud se encuentran ataques de asma, bronquitis, cáncer, malformaciones genéticas y enfermedades cardíacas.

20

Los compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles (COVs) son fáciles de encontrar en el ambiente como vapores y en fase gas o líquida, y usualmente poseen una alta toxicidad. Los COVs son la segunda clase más diversa y abundante de emisiones atmosféricas, después de las partículas suspendidas; además, debido a sus propiedades fisicoquímicas pueden disolverse en agua contribuyendo a su contaminación. Dentro de estos compuestos se encuentran los compuestos aromáticos, alcanos, alquenos, compuestos clorados, alcoholes, aldehídos y cetonas, ésteres, entre otros. Además, estos compuestos son tan variados que sus efectos no son del todo conocidos. Por ejemplo, se sabe que el benceno tiene características cancerígenas.

El tratamiento biológico de este tipo de contaminantes, presentes en efluentes gaseosos o líquidos es una alternativa promisoría debido a su bajo costo de operación y su reducido impacto ambiental. Aunado a lo anterior, es una alternativa de tratamiento de efluentes gaseosos o líquidos contaminados con la cual se pueden obtener altas eficiencias de eliminación o biodegradación transformando los COVs, por vía aerobia, a productos menos dañinos como agua, dióxido de carbono y biomasa (Chan, W.; Lu, M., *J. Polym. Environm.*, **2005**, 13 (1), 7-17 y Desshusses MA, Hammer G., *Bioproc. Eng.* **1994**, 9, 141-146). Los microorganismos que catalizan la oxidación de COVs pueden estar soportados sobre el material de empaque formando así una biopelícula.

De manera general, podemos decir que tanto el tipo de microorganismo como el tipo de empaque usado en biofiltros para tratamiento de COVs son las dos partes primordiales que contribuyen al desempeño del reactor. Las capacidades de eliminación (CE) obtenidas en un biofiltro son función de las características fisicoquímicas del material de empaque. Se ha propuesto el uso de diferentes tipos de material de empaque, los cuales pueden ser naturales o sintéticos. Es importante mencionar que en el caso de materiales minerales, se requiere adicionar nutrientes para mantener la actividad de los microorganismos, lo cual limita su aplicación a escala industrial ya que los costos de operación se incrementan. Por otro lado, el material de empaque debe tener cierta capacidad de retención de agua, porosidad y resistencia fisicoquímica en un amplio intervalo de pH.

Se han descrito diversos estudios o sistemas que utilizan material de empaque inoculado para la degradación de algunos contaminantes.

A manera de ejemplo, la patente Canadiense No. 2,211,564 describe un medio filtrante que comprende una mezcla de a) turba granulada, b) agente aglutinante como el poli (alcohol vinílico), poli (ácido acrílico), poliacrilamida, silicatos, cemento o goma guar, c) agente amortiguante, d) material de retención de humedad y e) un material determinado que adsorbe los contaminantes no degradados.

Este medio filtrante se utilizó para soportar microorganismos. Sin embargo, el uso de numerosos elementos hace que dicha invención tenga un alto costo de fabricación, por lo que el costo beneficio no cumple con las expectativas del sistema. Cabe señalar que en dicho documento no se sugiere o describe el uso de poliuretanos modificados con almidón.

Por otro lado, Sakuma et al. (Sakuma, T., Hattori, T. and Deshusses, M. J. *Air & Waste Manage. Assoc.*, **2006**, 56, 1567-1575) estudiaron y compararon diferentes materiales de empaque para la biofiltración de contaminantes en aire. Materiales cerámicos, minerales y espumas de poliuretano fueron comparados durante la biodegradación de tolueno. Se concluyó que la espuma de poliuretano tuvo el desempeño más bajo en la eliminación de COVs comparada con los otros materiales. Dicha espuma de poliuretano no fue modificada y tuvo una reducida capacidad de retención de agua aunado a que no proveía ninguna fuente de carbono ni energía para los microorganismos.

Ahora bien, una característica esencial en un material de empaque para biofiltros es su capacidad de retención de humedad, lo cual es fundamental para promover la actividad microbiana durante la biodegradación. En el estado de la técnica se han propuesto diversas alternativas para lograr dichas características.

En primera instancia, la solicitud internacional WO 02/089959 describe el proceso y el sistema para la biofiltración de compuestos

orgánicos volátiles. El biofiltro descrito se basa en material de conchas de pescado el cual tiene un gran contenido de material calcáreo capaz de retener humedad. Aún cuando hay un cierto nivel de retención de humedad, dicho material no provee una fuente de energía para el sostenimiento de los microorganismos involucrados en la biodegradación. Cabe señalar que en dicho documento no se utilizó un material como el poliuretano modificado con almidón.

Asimismo, la solicitud internacional WO 02/085499 describe un sistema de biofiltración para la eliminación de COVs usando un material poroso con base en materiales poliméricos. Tales materiales poliméricos fueron seleccionados del grupo de poliéteres, poliésteres, polietileno o polipropileno. A pesar de lo anterior, dicho sistema no provee de fuentes de energía para la sobrevivencia de los microorganismos y además no se describe el uso de poliuretano modificado.

En relación al uso de poliuretano como material de empaque para biofiltros, se han utilizado diversas alternativas de compuestos con base en poliuretano en virtud de sus características químicas y mecánicas. Convencionalmente, los poliuretanos han sido sintetizados mediante la reacción de polioles con poliisocianato en proporciones estequiométricas o proporciones desiguales de NCO:OH con el fin de dejar disponible al grupo isocianato (NCO), el cual puede usarse para alguna reacción posterior. Estos materiales se conocen como prepolímeros de poliuretano.

Los prepolímeros de poliuretano son también conocidos como prepolímeros de poliisocianato, y son ampliamente utilizados en aplicaciones donde las propiedades elastoméricas son requeridas. Las características elastoméricas se refieren a la capacidad del material para soportar esfuerzos mecánicos recuperando su forma después de que han sido liberados del esfuerzo.

El comportamiento elastomérico es importante cuando el material será sometido a ciertos esfuerzos con el fin de soportarlos y disiparlos sin ningún detrimento sobre la estructura del material. En este sentido, las espumas de poliuretano son excelentes materiales que soportan los esfuerzos mecánicos.

Otra característica fundamental de los materiales de empaque utilizados en biofiltros es que deben ser materiales capaces de resistir degradación mecánica con el objetivo de prevenir el taponamiento del biofiltro, el cual reduce su desempeño. En este sentido, se han propuesto diversos materiales tanto naturales como sintéticos.

Los materiales naturales como turba, madera, composta y suelo han sido utilizados como soporte de microorganismos. Sin embargo, a pesar que estos soportes aportan nutrientes para favorecer la actividad microbiana, el consumo de estos a lo largo del tiempo puede resultar en una disminución de su resistencia mecánica, lo cual ocasiona la compactación del lecho, problemas de transferencia de masa, y el

taponamiento del biofiltro. Esto se traduce en la presencia de importantes caídas de presión que traen consigo mayores requerimientos energéticos para hacer pasar corrientes gaseosas o líquidas de compuestos volátiles o semivolátiles a través del lecho, en este caso los costos de operación se
5 incrementan.

Los materiales minerales como perlita, carbón activado, vermiculita y otros, también han sido utilizados como materiales de empaque en biofiltros, teniendo la ventaja sobre los materiales naturales de ofrecer resistencia mecánica, pero no contienen nutrientes que
10 contribuyan al crecimiento de microorganismos o incremento de biomasa, por lo que se requiere adicionar nutrientes durante el proceso de biofiltración.

A manera de ejemplo, la Patente británica GB 1243352 describe un filtro para la eliminación de gases y vapores del aire, y para
15 desodorizar el aire; el cual comprende un material poroso con un sistema catalítico redox. Dentro de los materiales a utilizar se encuentran opcionalmente poliuretano y almidón, los cuales no están asociados entre sí ni provee un sitio activo para la biodegradación de compuestos orgánicos. La degradación se lleva a cabo por medio de interacciones
20 químicas (redox), considerándose por lo tanto un sistema fisico-químico de tratamiento de emisiones.

Por otro lado, la solicitud de patente Norteamericana US 2003140794 A1 describe un filtro esponjoso para filtrar impurezas, toxinas y olores de aire y agua, en donde el elemento principal es el alcohol polivinílico, el cual es procesado y mezclado con almidón. Sin embargo, esta mezcla no es suficiente para llevar a cabo el filtrado y se necesita 5 agregar carbón activado y formaldehído para completar la pasta, la cual se debe calentar y acetalizar con poliuretano. Dicha solicitud de patente no representa arte previo cercano para la presente invención ya que no es un material de empaque utilizado para la biotratamiento de 10 contaminantes, simplemente, dicho empaque es utilizado para llevar a cabo procesos de sorción de contaminantes en aire y agua. Además requiere elementos adicionales, y la base de material es alcohol polivinílico.

Otro ejemplo de materiales para biofiltros es descrito en la 15 patente Coreana KR 100433644 (B1) y en la solicitud de patente coreana KR 200341511, en donde se proponen métodos para preparar un polímero poroso para un biofiltro para la eliminación de contaminantes. En dicho método se utiliza una cantidad pequeña de polímero, junto con compuestos basados en aldehído, carbón activado o zeolitas y se mezcla 20 con dextrinas o almidón, agregando un agente espumante y ácido a dicha mezcla y finalmente se elimina el almidón o dextrina. Sin embargo, el proceso de fabricación del material es en tres pasos, lo cual eleva costos y presenta dificultad en su preparación. Además, durante la síntesis

del referido material se elimina el compuesto orgánico, que en la presente invención es el almidón y constituye un elemento esencial en la invención, ya que es una fuente de carbono para los microorganismos involucrados en la biodegradación de compuestos orgánicos. Por lo anterior, dichos
5 documentos coreanos no afectan la novedad o actividad inventiva de la presente solicitud..

Como se puede apreciar a partir de los documentos antes comentados, los materiales sintéticos más utilizados son polietileno, polipropileno, y poliuretano. No obstante, no existe documento alguno en
10 donde se describa o sugiera que el poliuretano haya sido modificado con almidón con la finalidad de que se mejore la capacidad de retención de agua y sorción de contaminantes orgánicos; y que a su vez sirva como fuente de carbono y energía para los microorganismos que soporta. Así, la presente invención supera y satisface la necesidad de obtener un material
15 de empaque para biofiltros de bajo costo y fácil preparación, en donde los constituyentes esenciales son poliuretano modificado con almidón, en donde dicho material de empaque puede ser inoculado con microorganismos capaces de degradar compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles, individuales o en mezcla, que puedan estar presentes en
20 corrientes gaseosas o líquidas contaminadas. El material de empaque inoculado exhibe capacidad de sorción de compuestos orgánicos y está lo suficientemente espumado para promover el contacto entre los contaminantes y los microorganismos. El material puede ser utilizado en

diferentes configuraciones de bioreactores que involucren un material de soporte de microorganismos, por ejemplo, biofiltros en biorreactores de lecho escurrido, de partición de dos fases sólido-líquido, de lecho fluidizado, entre otros. Además, estos bioreactores pueden operarse en alimentación tanto en lote como en flujo continuo. Dicho material tiene características de mínima compactación, adecuada capacidad de retención de agua y evita altas caídas de presión; además, el almidón presente en el material sirve como fuente de carbono y energía para los microorganismos. Por lo que, es capaz de mantener la actividad microbiana para llevar a cabo el proceso de biofiltración de compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles, presentes en efluente gaseosos o líquidos contaminados, de una manera efectiva y con tiempos de arranque cortos. Por último, cabe mencionar que parte de los datos de la presente solicitud fueron presentados en el Congreso Biotechniques for Air Pollution Control, el 28 de septiembre de 2009, en los trabajos titulado "Effect of polyamine on adsorption and degradation of toluene by biocomposite based on natural fiber " y "Biodegradation of a mixture of hydrocarbons vapors using a modified polymeric support ", en donde no se hizo mención al almidón, ni se revelaron los aspectos claves de la invención.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Figura 1. En esta figura se muestra la velocidad de biodegradación de hexano, tolueno y metil etil cetona (MEC) con el material de la formulación G. En el eje de las abscisas se muestra el tiempo en días, y en el eje de las ordenadas se muestra la concentración adimensional C/C_0 . Simbología: —▲— hexano, 0%; —■— tolueno, 0%; —○— Control MEC, 0%; —●— MEC, 0%; —△— Control hexano, 0%; —□— Control tolueno, 0%.

Figura 2. En esta figura se muestra la velocidad de biodegradación de hexano, tolueno y MEC con el material de la formulación B. En el eje de las abscisas se muestra el tiempo en días, y en el eje de las ordenadas se muestra la concentración de contaminante adimensional C/C_0 . Simbología: —▲— hexano, 20%; —■— tolueno, 0%; —○— Control MEC, 20%; —●— MEC, 20%; —△— Control hexano, 20%; —□— Control tolueno, 20%.

Figura 3. En esta figura se muestra la velocidad de biodegradación de hexano, tolueno y MEC con el material de la formulación C. En el eje de las abscisas se muestra el tiempo en días, y en el eje de las ordenadas se muestra la concentración de contaminante adimensional C/C_0 . Simbología: —▲— hexano, 30%; —■— tolueno, 30%; —○— Control MEC, 30%; —●— MEC, 30%;

—△— Control hexano, 30%; —□—Control tolueno, 30%.

Figura 4. En esta figura se muestra la velocidad de biodegradación de hexano, tolueno y MEC con el material de la formulación D. En el eje de las abscisas se muestra el tiempo en días, y en el eje de las ordenadas se muestra la concentración de contaminante adimensional C/C_0 . Simbología: —▲— hexano, 40%; —■— tolueno, 40%;

—○— Control MEC, 40%; —●— MEC, 40%; —△— Control hexano, 40%;
—□—Control tolueno, 40%.

Figura 5. Microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido para las formulaciones G, B, C, y D, al final del experimento de biodegradación de compuestos orgánicos volátiles.

Figura 6. En esta figura se muestra el efecto de la carga de alimentación de contaminante sobre la capacidad de eliminación (CE) de contaminante. En el eje de las abscisas se mide la carga ($\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$), en el eje principal de las ordenadas se muestra la CE total ($\text{g}/\text{m}^3/\text{h}$) y en el eje secundario de las ordenadas se presenta el % de eliminación.

Figura 7. Esta figura muestra las microfotografías del Poliuretano modificado con almidón (Formulación D); sin microorganismos a $300\ \mu\text{m}$ (A); y con microorganismos en el día 60 de operación, a $50\ \mu\text{m}$, $300\ \mu\text{m}$ y $1\ \text{mm}$ (B, C, D, respectivamente).

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

En la presente invención se describe y reclama un material de empaque, caracterizado porque comprende un polímero de poliuretano y almidón, un agente espumante y agua; en donde dicho material comprende entre 20% al 95% de poliuretano en peso del material de empaque; en donde dicho polímero de poliuretano es obtenido a partir de un prepolímero de poliuretano que contiene de 10 a 18% de isocianato libre. Dicho prepolímero de poliuretano se selecciona a partir del grupo que consiste de productos con base en prepolímeros de poliuretano a partir de poliéster o poliéter, prepolímero de poliuretano a partir de poliésteres y dispersiones acuosas de poliuretano a partir de polioles y/o poliésteres. Adicionalmente, el material de empaque de la presente solicitud comprende entre 5% al 80% de almidón en peso del material de empaque, en donde dicho almidón proviene de cualquier fuente vegetal como por ejemplo, pero no limitado a maíz, avena, papa o arroz. Asimismo, dicho material de empaque comprende entre 0.5% a 2.0% de agente espumante en peso del material de empaque, en donde dicho agente espumante es un compuesto de amina, preferentemente óxido de amina, el cual se selecciona a partir del grupo que consiste de óxido de dimetil coco amina, óxido de dimetil lauril amina, óxido de decil dimetil amina, óxido de alquil dimetil amina. Además, dicho material de empaque comprende entre 0.25% a 1.0% de agua en peso del material de empaque. Una característica importante es que dicho material de

empaques tiene una capacidad de retención de agua entre 12% a 61% en peso, en base al peso seco del material de empaque.

En una modalidad adicional de la invención, se describe y reclama un método para preparar el material de empaque descrito anteriormente, caracterizado porque comprende los pasos de: a) mezclar un prepolímero de poliuretano, almidón, un agente espumante y agua; b) permitir espumar, y c) secar. Cabe señalar que los ingredientes utilizados en dicho método son aquellos descritos para el material de empaque antes descrito y mencionado. Asimismo, el paso de mezclar puede ser, pero no limitarse a un proceso de mezclado mecánico, mismo que es realizable a una temperatura entre 10°C y 50°C. Además, el paso de espumar es realizable a una temperatura entre 10°C y 50°C, y el paso de secar es realizable a una temperatura entre 30°C y 70°C. Dicho método para preparar el material de empaque comprende el paso adicional de dar forma dicho material de empaque en donde dicha forma del material de empaque se puede adaptar por medio de presión o corte.

Es un objeto adicional de la presente invención describir y reclamar un sistema de biofiltración, caracterizado porque comprende un contenedor que contiene un material de empaque como el que se menciona anteriormente, un medio de cultivo y microorganismos capaces de degradar compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles presentes en efluentes gaseosos o líquidos. Dicho contenedor tiene puertos de entrada y salida para admitir y liberar compuestos orgánicos. Es de remarcar que el

medio de cultivo puede ser, pero no estar limitado a un medio de cultivo mineral. Asimismo, los microorganismos son levaduras, bacterias u hongos, o mezclas de los mismos. Adicionalmente, dicho sistema es alimentable con compuestos orgánicos volátiles y/o semi-volátiles, individuales o en
5 mezcla, desde $1 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ hasta $640 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Es importante señalar finalmente que el sistema de biofiltración tiene una eficiencia de biodegradación de compuestos orgánicos volátiles y/o semi-volátiles en al menos 85 por ciento respecto a la concentración inicial de dichos compuestos orgánicos.

10 **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION**

La presente invención provee un material de empaque con base en poliuretano modificado con almidón, el cual puede ser inoculado con microorganismos con la finalidad de biodegradar compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles, presentes en efluentes gaseosos o
15 líquidos, como por ejemplo pero no limitado a: metil etil cetona, hexano, tolueno, entre muchos otros. Dicho poliuretano modificado es muy útil como material de empaque ya que puede soportar y promover el crecimiento de microorganismos al contener una fuente de energía y carbono de fácil asimilación. Por lo tanto, el material de empaque
20 inoculado con microorganismos es utilizado para la biodegradación de compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles, presentes en efluentes gaseosos o líquidos, con alta eficiencia de eliminación y con tiempos de arranque cortos.

En una modalidad de la presente invención, la corriente de aire contaminada con compuestos orgánicos volátiles y/o semi-volátiles puede alimentarse al bioreactor, y hacerse pasar a través del material de empaque descrito en la presente solicitud y que ha sido previamente inoculado con un microorganismos. Posteriormente, la corriente de aire bio-tratada abandona el biofiltro. La biodegradación de compuestos orgánicos volátiles y/o semi-volátiles se puede evaluar, por ejemplo, mediante cromatografía de gases, tomando muestras en los puertos de entrada y salida del bioreactor.

En una modalidad adicional de la presente invención, la corriente de líquido contaminada con compuestos orgánicos volátiles y/o semi-volátiles puede alimentarse al bioreactor, y hacerse pasar a través del material de empaque descrito en la presente solicitud, que ha sido previamente inoculado con microorganismos. Posteriormente, la corriente de líquido bio-tratada abandona el biofiltro. La biodegradación de compuestos orgánicos se evalúa mediante cromatografía de gases o cromatografía de líquidos de alta resolución, tomando muestras en los puertos de entrada y salida del bioreactor.

Los microorganismos utilizados en el material de empaque serán todos aquellos capaces de utilizar almidón como fuente de carbono y energía, con la capacidad adicional de biodegradar los compuestos orgánicos contaminantes, presentes en efluentes gaseosos o líquidos.

Así, un primer aspecto de la presente invención consiste en la formulación del polímero de poliuretano modificado con almidón:

5 a) Prepolímero de poliuretano, el cual puede ser adicionado con una composición de 20 a 95 % en peso, relacionado al peso total del composito.

b) Almidón, el cual puede ser adicionado en cantidades que van de 5 a 80 % en peso, en base al peso total del composito.

10 c) Agente espumante, cuya concentración varía de 0.5 a 2 % en peso con base en el peso del Prepolímero de poliuretano.

d) Agua, la cual es adicionada en cantidades que van de 0.2 a 1.5 % en peso, con base en el Prepolímero de poliuretano.

15 En un segundo aspecto, el método de preparación del material de empaque consiste en mezclar todos los componentes durante el tiempo necesario para su total incorporación. Posteriormente dejar espumar el composito hasta que no tenga pegajosidad, para dejarlo a una temperatura de entre 10 y 45 °C y reposando en agua destilada por lo
20 menos durante 24 horas previo a su uso. Cabe señalar que la temperatura de polimerización del material de empaque va de 10 a 50 °C, siendo

preferida una temperatura de entre 20 a 45°C. Adicionalmente, la temperatura de espumado es de entre 10 y 50°C. Finalmente, la temperatura de secado va de 25 a 70°C, siendo preferida una temperatura de entre 40 a 60°C.

5 Una vez que se ha secado el polímero, se puede adaptar su forma por algún medio físico, tales como, pero no limitado a presión o corte, de acuerdo con las necesidades del usuario.

Los prepolímeros de poliuretano útiles para la presente invención se seleccionan a partir del grupo que comprende, por ejemplo,
10 productos con base en prepolímeros de poliuretano a partir de poliéster o poliéter, (Bayer Corporation, Pittsburgh, Pa., USA), prepolímero de poliuretano a partir de poliésteres (NeoResins, Wilmington, Mass., USA), y dispersiones acuosas de poliuretano a partir de polioles y/o poliésteres (Crompton Corporation, Greenwich, Conn., USA).

15 En una modalidad de la presente invención, son preferidos los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato (NCO) libres en contenido de 10 a 18 % en peso, muy preferentemente los poliisocianatos alifáticos. Un ejemplo de prepolímero de poliuretano es, pero no se limita a prepolímero de poliisocianato con base en
20 difenilmetilen diisocianato.

El almidón utilizado en la presente invención puede provenir de cualquier fuente vegetal, siendo, en una modalidad preferida, más no

limitante al alcance de la presente solicitud, almidón de maíz, avena, papa o arroz, sin ningún otro aditivo y especialmente seco.

Los aditivos usados en la presente invención comprenden un agente espumante y agua. El agente espumante es necesario para
5 obtener un material espumado que facilite la interacción entre el flujo de aire contaminado y los microorganismos inoculados en el material. Entre los agentes espumantes, las aminas, como las terciarias, son efectivas dentro del sistema aquí descrito. El contenido de agente espumante en la formulación del material de empaque se encuentra en el intervalo de 0.5
10 a 2.0 % en peso, en base al contenido total de la formulación. Los compuestos de amina preferidos son óxidos de aminas los cuales se pueden seleccionar, pero no están limitados al grupo que consiste de: óxido de dimetil coco amina, óxido de dimetil lauril amina, óxido de decil dimetil amina, óxido de alquil dimetil amina, siendo preferidos los
15 compuestos con base en óxido de lauril amina.

En cuanto al agua como aditivo, es adicionada para la polimerización del prepolímero de poliisocianato, con el objetivo de proveer un protón activo que reaccione con los grupos NCO del prepolímero de poliisocianato.

20 Una vez descrito el material de empaque que comprende un poliuretano modificado con almidón cabe mencionar que sirve además como soporte de microorganismos y a su vez como fuente de carbono y

energía para acelerar la formación de biomasa inicial. El material posee capacidad de sorción de compuestos orgánicos volátiles y/o semi-volátiles presentes en efluentes gaseosos o líquidos. El material de empaque es inoculado con microorganismos para la degradación de compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles, presentes en efluentes gaseosos o líquidos.

Se encontró que la adición de almidón al prepolímero de poliuretano, forma una matriz polimérica que, provee de una fuente de carbono y energía para los microorganismos inoculados en tal material. Dicho material puede ser usado como material de soporte de microorganismos en sistemas biológicos, por ejemplo, un sistema de biofiltración u algunos otros sistemas anteriormente mencionados. Además, el almidón le proporcionó al poliuretano capacidad de retención de agua sin que éste perdiera por completo su carácter hidrofóbico.

Así, la presente invención provee un material polimérico, capaz de soportar microorganismos que puedan llevar a cabo la biodegradación de compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles, presentes en efluentes gaseosos o líquidos. El material de empaque puede usarse en diferentes configuraciones de biorreactores, por ejemplo: biofiltros, biofiltros de lecho escurrido, biorreactores de partición de dos fases sólido-líquido, biorreactores de lecho fluidizado, entre otros. Los

cuáles pueden presentar diferentes formas geométricas ya sean cilíndricos, cuadrados, rectangulares.

Adicionalmente, esta invención provee un material de empaque que puede ser inoculado con microorganismos, los cuales
5 crecerán de manera rápida acortando el tiempo de arranque del bioreactor, durante la biodegradación de compuestos orgánicos volátiles, debido al contenido de una fuente de carbono de fácil asimilación como el almidón. De tal forma que, se mejora la eficiencia de eliminación de contaminantes orgánicos volátiles y/o semivolátiles presentes en efluentes
10 gaseosos o líquidos, y por lo tanto, el desempeño del bioreactor es mejorado.

Además, la presente invención provee un material de empaque para la biodegradación de compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles, presentes en efluentes gaseosos o líquidos, que puede ser
15 usado en un bioreactor en modo continuo o en lote.

El material de empaque de la presente invención es efectivo para ser inoculado con microorganismos y promover el crecimiento de tales microorganismos permitiendo la biofiltración y consecuente biodegradación de compuestos orgánicos volátiles con tiempos de
20 arranque cortos, altas eficiencias de eliminación y velocidades de biodegradación. Además, el uso de este material en el biofiltro mostró tener alta estabilidad mecánica y química, lo cual se comprueba al

mantener altas eficiencias de eliminación por largos periodos de operación en el biorreactor.

Tomando en cuenta lo antes mencionado, el material de empaque y el método de preparación, descritos anteriormente, se conforma un sistema de biofiltración con la adición de los microorganismos capaces de biodegradar compuestos orgánicos e volátiles y/o semi-volátiles, presentes en efluentes gaseosos o líquidos.

A continuación se describen algunos ejemplos de las formulaciones de material de empaque de poliuretano modificado con almidón, así como de los resultados de biodegradación de compuestos obtenidas utilizando dichas formulaciones. Cabe señalar que dichos ejemplos no pretenden limitar en forma alguna el alcance de la invención, sino que ilustran algunos de los mejores métodos y formulaciones de la misma.

15

EJEMPLO 1.

Material de empaque Formulación A

100 gramos de muestra fue preparada en un matraz de vidrio a temperatura ambiente, con la siguiente composición: 90% en peso (p/p) de prepolímero de poliisocianato con contenido de NCO libre en un intervalo de 14.8-16.2 %; 10 % en peso (p/p) de almidón de maíz; 2 % en peso (p/p) de agente espumante (en relación al peso total de la

formulación); 0.25 % en peso (p/p) de agua (relacionado al peso del poliisocianato). La secuencia de mezclado fue la siguiente: el poliisocianato y el almidón fueron mezclados durante 20 segundos, después el agente espumante fue adicionado y mezclado durante 40
5 segundos y finalmente se adicionó agua y se mezcló durante 1 minuto. Después la mezcla se dejó espumar libremente hasta que su superficie no tuviese pegajosidad. Después el material de empaque se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas, y posteriormente se secó a 50 °C en un horno, durante 1 hora.

10

EJEMPLO 2.**Material de empaque Formulación B**

100 gramos de muestra fue preparada en un matraz de vidrio a temperatura ambiente, con la siguiente composición: 80 % en peso (p/p) de prepolímero de poliisocianato con contenido de NCO libre en un
15 intervalo de 14.8-16.2 %; 20 % en peso (p/p) de almidón de maíz; 2 % en peso (p/p) de agente espumante (en relación al peso total de la formulación); 0.25 % en peso (p/p) de agua (en relación al peso del poliisocianato). La secuencia de mezclado fue la siguiente: el poliisocianato y el almidón fueron mezclados durante 20 segundos,
20 después el agente espumante fue adicionado y mezclado durante 40 segundos y finalmente se adicionó agua y se mezcló durante 1 minuto. Posteriormente, la mezcla se dejó espumar libremente hasta que su

superficie no tuviese pegajosidad. Después, el material de empaque se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas, y posteriormente se secó a 50 °C en un horno, durante 1 hora.

EJEMPLO 3

5 Material de empaque Formulación C

100 gramos de muestra fue preparada en un matraz de vidrio a temperatura ambiente, con la siguiente composición: 70 % en peso (p/p) de prepolímero de poliisocianato con contenido de NCO libre en un intervalo de 14.8-16.2 %; 30 % en peso (p/p) de almidón de maíz; 2 % en peso (p/p) de agente espumante (en relación al peso total de la formulación); 0.25 % en peso (p/p) de agua (en relación al peso del poliisocianato). La secuencia de mezclado fue la siguiente: el poliisocianato y el almidón fueron mezclados durante 20 segundos, después el agente espumante fue adicionado y mezclado durante 40 segundos y finalmente se adicionó agua y se mezcló durante 1 minuto. Posteriormente, la mezcla se dejó espumar libremente hasta que su superficie no tuviese pegajosidad. Después, el material de empaque se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas, y posteriormente se secó a 50 °C en un horno, durante 1 hora.

20 EJEMPLO 4

Material de empaque Formulación D

100 gramos de muestra fue preparada en un matraz de vidrio a temperatura ambiente, con la siguiente composición: 60 % en peso (p/p) de prepolímero de poliisocianato con contenido de NCO libre en un intervalo de 14.8-16.2 %; 40 % en peso (p/p) de almidón de maíz; 2 % en peso (p/p) de agente espumante (en relación al peso total de la formulación); 0.25 % en peso (p/p) de agua (en relación al peso del poliisocianato). La secuencia de mezclado fue la siguiente: el poliisocianato y el almidón fueron mezclados durante 20 segundos, después el agente espumante fue adicionado y mezclado durante 40 segundos y finalmente se adicionó agua y se mezcló durante 1 minuto. Posteriormente, la mezcla se dejó espumar libremente hasta que su superficie no tuviese pegajosidad. Después, el material de empaque se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas, y posteriormente se secó a 50 °C en un horno, durante 1 hora.

15

EJEMPLO 5**Material de empaque Formulación E**

100 gramos de muestra fue preparada en un matraz de vidrio a temperatura ambiente, con la siguiente composición: 40 % en peso (p/p) de prepolímero de poliisocianato con contenido de NCO libre en un intervalo de 14.8-16.2 %; 60 % en peso (p/p) de almidón de maíz; 2 % en peso (p/p) de agente espumante (en relación al peso total de la formulación); 0.25 % en peso (p/p) de agua (en relación al peso del

poliisocianato). La secuencia de mezclado fue la siguiente: el poliisocianato y el almidón fueron mezclados durante 20 segundos, después el agente espumante fue adicionado y mezclado durante 40 segundos y finalmente se adicionó agua y se mezcló durante 1 minuto.

5 Posteriormente, la mezcla se dejó espumar libremente hasta que su superficie no tuviese pegajosidad. Después, el material de empaque se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas, y posteriormente se secó a 50 °C en un horno, durante 1 hora.

EJEMPLO 6

10

Material de empaque Formulación F

100 gramos de muestra fue preparada en un matraz de vidrio a temperatura ambiente, con la siguiente composición: 20 % en peso (p/p) de prepolímero de poliisocianato con contenido de NCO libre en un intervalo de 14.8-16.2 %; 80 % en peso (p/p) de almidón de maíz; 2 % en peso (p/p) de agente espumante (en relación al peso total de la formulación); 0.25 % en peso (p/p) de agua (en relación al peso del poliisocianato). La secuencia de mezclado fue la siguiente: el poliisocianato y el almidón fueron mezclados durante 20 segundos, después el agente espumante fue adicionado y mezclado durante 40 segundos y finalmente se adicionó agua y se mezcló durante 1 minuto. Posteriormente, la mezcla se dejó espumar libremente hasta que su superficie no tuviese pegajosidad. Después, el material de empaque se

dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas, y posteriormente se secó a 50 °C en un horno, durante 1 hora.

EJEMPLO 7

Material de empaque Formulación G.

5 100 gramos de muestra fue preparada en un matraz de vidrio a temperatura ambiente, con la siguiente composición: 100 % en peso (p/p) de prepolímero de poliisocianato con contenido de NCO libre en un intervalo de 14.8-16.2 %; 2 % en peso (p/p) de agente espumante (en
10 relación al peso total de la formulación); 0.25 % en peso (p/p) de agua (en relación al peso del poliisocianato). La secuencia de mezclado fue la siguiente: el poliisocianato y el agente espumante fueron mezclados durante 20 segundos, después se adicionó agua y se mezcló durante 1 minuto. Posteriormente, la mezcla se dejó espumar libremente hasta que su superficie no tuviese pegajosidad. Después, el material de empaque se
15 dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se secó a 50 °C en un horno, durante 1 hora.

EJEMPLO 8

Caracterización de las formulaciones.

Dado que una de las características más importantes del
20 material de empaque de la presente invención es su capacidad para retener agua, que, a su vez, mantiene la actividad de los microorganismos

capaces de biodegradar compuestos orgánicos volátiles y semi-volátiles, presentes en efluentes gaseosos o líquidos, se determinó dicha Capacidad de Retención de Agua (CRA) al sumergir en agua destilada una cantidad del material sintetizado, previamente pesado en seco (P_s). El material se dejó sumergir durante 48 horas. Una vez transcurridas las 48 horas, se retiró el material y se midió el peso húmedo de la muestra (P_H). La capacidad de retención de agua se evaluó mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ CRA} = [(P_H - P_s) / P_s] \times 100$$

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

10 **Tabla 1.** Capacidad de retención de agua del poliuretano modificado y del poliuretano sin modificar.

Formulación	% CRA
A	23.0
B	26.5
C	32.0
D	34.0
E	57.0
F	61.0
G	12.5

Como se puede apreciar en la Tabla 1, la adición de almidón mejora la capacidad de retención de agua del poliuretano, como consecuencia de los grupos hidroxilos del almidón, los cuales pueden establecer puentes

15

de hidrógeno con las moléculas de agua. La retención de agua es una característica importante ya que favorece las condiciones aerobias y de humedad en el bioreactor, necesarias para mantener el crecimiento y actividad de los microorganismos.

5 Otro aspecto importante a tomar en cuenta, en relación al material de empaque, es la resistencia mecánica, ya que no debe ocurrir la compactación del material a lo largo del tiempo, con la finalidad de evitar taponamientos y elevadas retro-presiones, las cuales reducen el desempeño del biofiltro cuando son operados por tiempos largos.

10 En este sentido, el material sintetizado en la presente invención, exhibió un comportamiento mayormente elastomérico a medida que se redujo el contenido de almidón y mayormente rígido a medida que se incrementó el contenido de almidón. De tal forma que con un contenido de 80% en peso de almidón dio lugar a un material de
15 empaque quebradizo, en tanto que el material de empaque con 40 % en peso de almidón, el cual se utilizó en el biofiltro, tuvo un comportamiento mecánico adecuado, en términos de su recuperación elástica y resistencia al esfuerzo, sin que se haya presentado compactación.

Con la finalidad de establecer la eficiencia de eliminación y
20 capacidad de eliminación de los compuestos orgánicos volátiles probados con los diferentes materiales de empaque sintetizados, de acuerdo a las formulaciones descritas, los siguientes ejemplos describen la

eliminación y eficiencias de eliminación de contaminantes con los diferentes materiales de empaque sintetizados de acuerdo a los ejemplos 1 a 7.

EJEMPLO 9

5 140 miligramos de material sintetizado de acuerdo a la formulación B (ver ejemplo 2), e inoculados con 50 microlitros de la mezcla de medio mineral y microorganismos, fueron colocados en un recipiente de vidrio con un volumen de 120 mililitros. El frasco de vidrio se cerró utilizando válvulas Mininert® de teflón. Posteriormente, se adicionaron al mismo tiempo 4 g/m³ de tolueno, 4 g/m³ de hexano y 4 g/m³ de metil etil cetona (MEC), y se dejó incubar a 28 °C. El experimento se realizó por triplicado.

La concentración de tolueno, hexano y MEC se midió diariamente. Además, la concentración de dióxido de carbono (CO₂), en la parte superior del recipiente (volumen vacío), se midió al inicio y al final del experimento, con el objetivo de corroborar la completa oxidación de los contaminantes probados. Se realizaron análisis cualitativos y cuantitativos de la biomasa al final del experimento.

EJEMPLO 10

20 140 miligramos de material sintetizado de acuerdo a la formulación C (ver ejemplo 3), e inoculados con 50 microlitros de la mezcla de medio mineral y microorganismos, fueron colocados en un recipiente

de vidrio con un volumen de 120 mililitros. El frasco de vidrio se cerró utilizando válvulas Mininert® de teflón. Posteriormente, se adicionaron al mismo tiempo 4 g/m³ de tolueno, 4 g/m³ de hexano y 4 g/m³ de metil etil cetona (MEC), y se dejó incubar a 28 °C. El experimento se realizó por
5 triplicado.

La concentración de tolueno, hexano y MEC se midió diariamente. Además, la concentración de dióxido de carbono (CO₂), en la parte superior del recipiente (volumen vacío), se midió al inicio y al final del experimento, con el objetivo de corroborar la completa oxidación de
10 los contaminantes probados. Se realizaron análisis cualitativos y cuantitativos de la biomasa al final del experimento.

EJEMPLO 11

140 miligramos de material sintetizado de acuerdo a la formulación D (ver ejemplo 4), e inoculados con 50 microlitros de la mezcla
15 de medio mineral y microorganismos, fueron colocados en un recipiente de vidrio con un volumen de 120 mililitros. El frasco de vidrio se cerró utilizando válvulas Mininert® de teflón. Posteriormente, se adicionaron al mismo tiempo 4 g/m³ de tolueno, 4 g/m³ de hexano y 4 g/m³ de metil etil cetona (MEC), y se dejó incubar a 28 °C. El experimento se realizó por
20 triplicado.

La concentración de tolueno, hexano y MEC se midió diariamente. Además, la concentración de dióxido de carbono (CO₂), en

la parte superior del recipiente (volumen vacío), se midió al inicio y al final del experimento, con el objetivo de corroborar la completa oxidación de los contaminantes probados. Se realizaron análisis cualitativos y cuantitativos de la biomasa al final de la operación de los procesos de biodegradación mencionados anteriormente.

EJEMPLO 12

140 miligramos de material sintetizado de acuerdo a la formulación G (ver ejemplo 7), e inoculados con 50 microlitros de la mezcla de medio mineral y microorganismos, fueron colocados en un recipiente de vidrio con un volumen de 120 mililitros, y después se adicionaron 50 microlitros de medio mineral sobre el material sintetizado. El frasco de vidrio se cerró utilizando válvulas Mininert® de teflón. Posteriormente, se adicionaron al mismo tiempo 4 g/m³ de tolueno, 4 g/m³ de hexano y 4 g/m³ de metil etil cetona (MEC), y se dejó incubar a 28 °C. El experimento se realizó por triplicado.

En los experimentos descritos en los ejemplos 9 a 12, la concentración de tolueno, hexano y MEC se midió diariamente. Además, la concentración de dióxido de carbono (CO₂), en la parte superior del recipiente (volumen vacío), se midió al inicio y al final del experimento, con el objetivo de corroborar la completa oxidación de los contaminantes probados. Se realizaron análisis cualitativos y cuantitativos de la biomasa al

final de la operación del proceso de biodegradación mencionado anteriormente.

En relación a la variación de la concentración con el tiempo respecto a la concentración inicial (C/C_0) de los compuestos orgánicos volátiles para los ejemplos 9 a 12, ésta se siguió durante 15 días, es decir, se registró el consumo del contaminante.

En la Figura 1, se puede apreciar una reducción en la concentración de los compuestos orgánicos volátiles probados en los experimentos control, sin microorganismos, únicamente con el material de la formulación G y los compuestos volátiles, lo que indica que inicialmente existió un mecanismo de sorción de los tres compuestos sobre el material. Sin embargo, se observa que el material se saturó de contaminantes, en menos de 24 horas, por lo que a partir de ese tiempo, el proceso que predominó fue la biodegradación, el cual se corroboró con las mediciones de dióxido de carbono al final del experimento. Si se aprecia el comportamiento de los tres contaminantes, en términos de su variación de concentración con el tiempo, se puede ver que el hexano y el tolueno mostraron un decaimiento rápido en su concentración desde el día 1 del experimento, a diferencia del MEC, el cual fue hasta después del día 3 que tuvo una biodegradación perceptible, aunque la biodegradación de este compuesto fue total.

En la Figura 2, se puede ver que con la formulación B se obtuvieron mayores velocidades de biodegradación que con la formulación G, sin embargo, sólo se obtuvo el 27 % de degradación de hexano. El tolueno fue degradado completamente en el día 15, mientras que MEC fue biodegradado completamente a partir del día 7. Este aumento en las velocidades de degradación se puede atribuir a la adición de 20 % de almidón durante la polimerización del poliuretano (formulación B). Lo anterior se debe a que el almidón sirvió como fuente de carbono y energía para los microorganismos inoculados en el material de la formulación B, y por tanto, se promovió el rápido crecimiento de éstos, y consecuentemente el incremento en las tasas de biodegradación de los COV's.

En la Figura 3, se puede ver que con la formulación C la biodegradación de hexano se favoreció notoriamente, ya que se obtuvo en 15 días el 69 % de biodegradación. En cuanto a tolueno, éste fue degradado de manera completa también en el día 15, pero, en un lapso de 9 días se alcanzó el 90 % de biodegradación, lo cual fue más rápido que al utilizar la formulación B. En tanto que el MEC fue completamente degradado en 7 días, también más rápido que con la formulación B. Además, es importante señalar que para este composito, la velocidad de biodegradación del MEC se modificó drásticamente respecto a la formulación B, siendo incluso mayor que la biodegradación de tolueno.

Como se puede apreciar en la Figura 4, en donde se utilizó la Formulación D, el MEC se degradó en su totalidad en tan solo 6 días. Mientras que el tolueno se degradó por completo en 7 días. Es importante señalar que solamente utilizando esta formulación, se alcanzó la biodegradación completa de hexano en el día 14.

A partir de los datos mostrados en las Figuras 1 a 4, se puede decir que definitivamente el contenido de almidón en el material sintetizado tiene un efecto importante y notorio en la biodegradación de compuestos orgánicos volátiles, debido a que se promueve el crecimiento de biomasa, lo cual se ve reflejado en una mayor tasa de biodegradación de compuestos volátiles, es decir, se pueden asociar estos parámetros con la cantidad de almidón presente en el material sintetizado con base en poliuretano de acuerdo a las formulaciones B, C y D.

Además, con este resultado se comprueba que a pesar de que el almidón es considerado una fuente de carbono fácilmente biodegradable, su presencia en el material de empaque no promovió la aparición del proceso de represión catabólica por el consumo de COVs por los microorganismos; es decir, el o los microorganismos consumieron al mismo tiempo el almidón y los COVs. El comportamiento anterior, es de gran importancia para la aplicación de este soporte a escala industrial, ya que por un lado se favorece el crecimiento de biomasa que tiene un efecto directo en la reducción del tiempo de arranque de los sistemas de

biofiltración y por otro lado; las propiedades fisicoquímicas del composito sintetizado incrementaron la sorción de COVs implicando con esto un mayor contacto entre el contaminante y los microorganismos, lo cual se traduce en un aumento en las tasas de biodegradación. Además, debido
5 al contenido de grupos hidroxilo en el composito conferidos por el contenido de almidón, se favorece la actividad microbiana debido a la alta capacidad de retención de agua del composito, inclusive el contenido de estos grupos hidroxilo de alguna manera incrementaron las interacciones del composito con los COVs más solubles (metil etil cetona y
10 tolueno), todo esto como ya se mencionó para efficientar el proceso de biodegradación de COVs. Aunado al hecho de que el material sintetizado es capaz de servir como un medio de amortiguamiento para las variaciones de carga orgánica en las corrientes de contaminantes orgánicos volátiles y semi-volátiles, presentes en efluentes gaseosos o
15 líquidos, dada su capacidad de sorción de éstos.

Con la finalidad de corroborar el efecto del contenido de almidón en el crecimiento de biomasa, se realizó el análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido para las muestras de las formulaciones B, C, D y G al final del experimento de biodegradación. Las
20 imágenes se muestran en la Figura 5.

En la Figura 5 se puede apreciar un crecimiento importante de biomasa a medida que se incrementó el contenido de almidón en el

material de empaque. De tal manera que el almidón promueve el crecimiento de biomasa, ya que actúa como fuente de carbono y energía para los microorganismos, cuando se inocula el material de empaque. Lo anterior fomenta la rápida formación de una biopelícula estable, y por ello, como ya se mencionó, el tiempo de arranque de la biodegradación de los compuestos orgánicos volátiles se reduce sustancialmente. Además, la cuantificación de proteína (biomasa) en los materiales, B, C, D y G, comprueban que el material D presenta el mayor contenido de biomasa respecto a los , B, C, y G (Ver Tabla 2).

10 **Tabla 2.** Concentración de biomasa final en el material de las formulaciones B, C, D y G.

Formulación	▼Biomasa final (mg proteína/g material seco)
G	0.43 ± 0.0
B	1.87 ± 0.05
C	2.11 ± 0.11
D	2.76 ± 0.46

EJEMPLO 13

Sistema de biofiltración

Con el objetivo de corroborar que el material de la formulación D, es un excelente material de empaque, 20 gramos de material sintetizado de acuerdo a la formulación D, e inoculados con la mezcla de medio mineral y microorganismos, fueron colocados en una columna de vidrio (biofiltro) con un volumen de 100 mililitros. El biofiltro tenía un puerto superior de entrada y un puerto inferior de salida del flujo de la corriente de aire contaminada con una mezcla de los compuestos orgánicos volátiles, específicamente hexano, tolueno y metil etil cetona, a una carga total de 180 gramos de compuestos orgánicos volátiles por cada metro cúbico de material empacado, en una hora. A través del puerto superior se alimentó la corriente de aire contaminada, la cual una vez que pasaba a través del material de empaque, era desalojada por el puerto inferior. El biofiltro se operó durante 70 días en modo continuo con flujo constante de la corriente de aire contaminada con compuestos orgánicos volátiles, con un tiempo de residencia del lecho vacío de 1 min.

La concentración de los compuestos orgánicos volátiles se midió diariamente en los puertos de entrada y salida del flujo de aire contaminado. Además, se determinó la concentración de dióxido de carbono (CO_2) para corroborar la completa oxidación de los contaminantes. Se realizaron análisis cualitativos y cuantitativos de la biomasa al final de la operación del proceso de biofiltración.

El resultado obtenido para el desempeño del biofiltro empacado con el material de acuerdo a la formulación D, se muestra en

la Figura 6 en donde se puede apreciar que se obtuvo una capacidad de eliminación máxima total de $435 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ con una eliminación del 73 % de la mezcla de tolueno, metil etil cetona y hexano alimentada. El resultado demuestra que el biofiltro empacado con el material de la Formulación D, tiene un excelente desempeño en términos de eficiencia de biodegradación de compuestos orgánicos volátiles. Se obtuvieron valores de capacidad de eliminación de compuestos volátiles mayores a los reportados por Shim, C. et al, 2006 (*Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40: 3089-3094), quienes estudiaron diferentes materiales de empaque para biofiltrar una mezcla de compuestos orgánicos volátiles compuesta por benceno, tolueno y xileno; estos autores reportaron una capacidad de eliminación máxima de $340 \text{ g m}^{-3}\text{h}^{-1}$ al utilizar un biofiltro empacado con poliuretano comercial.

La Figura 7, muestra una micrografía del material de la formulación D, al final de la operación del biofiltro. Se puede apreciar que la biopelícula de microorganismos no se encuentra en exceso formando multicapas, es decir se observa solo una capa de micelio fúngico cubriendo el material (monocapa).

Además, se puede apreciar en la Figura 7, que los microorganismos son básicamente hongos cubriendo la partícula del material polimérico. Se aprecia la formación de hifas que se entrecruzan y cubren el empaque polimérico, como ocurrió durante los experimentos alimentados en lote. Otra ventaja que presenta este material es que,

debido a la porosidad, el crecimiento de biomasa durante la operación en continuo ocurrió sobre el contorno de los poros del material, por lo que no existió un impedimento del flujo de la corriente contaminada, es decir, no se presentó el taponamiento de la columna, y por lo tanto se mantuvo una alta eficiencia de biodegradación, por períodos de operación largos. Con esto se corrobora que el sistema empacado con poliuretano modificado, es capaz de soportar altas cargas sin que ocurra el taponamiento de la columna, y sin que se presenten problemas de transferencia de masa de contaminantes y oxígeno hacia la biopelícula. Además, la compactación del lecho medida en el día 70 de operación del bioreactor fue de cero cm, lo que indica que el lecho empacado con el material de la Formulación D, es capaz de seguir funcionando como material de soporte de microorganismos por periodos prolongados de tiempo, sin sufrir la compactación del lecho.

NOVEDAD DE LA INVENCION

REIVINDICACIONES

1.- Un material de empaque, caracterizado porque comprende un polímero de poliuretano y almidón, un agente espumante
5 y agua.

2.- El material de empaque de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque comprende entre 20% al 95% de poliuretano en peso del material de empaque.

3.- El material de empaque de conformidad con la
10 reivindicación 1, caracterizado además porque dicho polímero de poliuretano es obtenido a partir de un prepolímero de poliuretano que contiene de 10 a 18% de isocianato libre.

4.- El material de empaque de conformidad con la
15 reivindicación 3, caracterizado además porque dicho prepolímero de poliuretano se selecciona a partir del grupo que consiste de productos con base en prepolímeros de poliuretano a partir de poliéster o poliéter, prepolímero de poliuretano a partir de poliésteres y dispersiones acuosas de poliuretano a partir de polioles y/o poliésteres.

5.- El material de empaque de conformidad con la
20 reivindicación 1, caracterizado además porque comprende entre 5% al 80% de almidón en peso del material de empaque.

6.- El material de empaque de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado además porque dicho almidón proviene de cualquier fuente vegetal.

7.- El material de empaque de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado además porque dicha fuente vegetal es maíz, avena, papa o arroz.

8.- El material de empaque de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque comprende entre 0.5% a 2.0% de agente espumante en peso del material de empaque.

9.- El material de empaque de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado además porque dicho agente espumante es un compuesto de amina.

10.- El material de empaque de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado además porque dicho compuesto de amina es un óxido de amina.

11.- El material de empaque de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado además porque dicho óxido de amina se selecciona a partir del grupo que consiste de óxido de dimetil coco amina, óxido de dimetil lauril amina, óxido de decil dimetil amina, óxido de alquil dimetil amina.

12.- El material de empaque de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque comprende entre 0.25% a 1.0% de agua en peso del material de empaque.

13.- El material de empaque de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque tiene una capacidad de retención de agua entre 12% a 61% en peso, en base al peso seco del material de empaque.

5 14.- Un método para preparar un material de empaque, caracterizado porque comprende los pasos de: a) mezclar un prepolímero de poliuretano, almidón, un agente espumante y agua; b) permitir espumar, y c) secar.

10 15.- El método para preparar un material de empaque de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado además porque dicho prepolímero de poliuretano contiene de 10 a 18% de isocianato libre.

15 16.- El método para preparar un material de empaque de conformidad con la reivindicación 15, caracterizado además porque dicho prepolímero de poliuretano se selecciona a partir del grupo que consiste de productos con base en prepolímeros de poliuretano a partir de poliéster o poliéter, prepolímero de poliuretano a partir de poliésteres y dispersiones acuosas de poliuretano a partir de polioles y/o poliésteres.

20 17.- El método para preparar un material de empaque de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado además porque comprende entre 5% al 80% de almidón en peso del material de empaque.

18.- El material de empaque de conformidad con la reivindicación 17, caracterizado además porque dicho almidón proviene de cualquier fuente vegetal.

19.- El método para preparar un material de empaque de conformidad con la reivindicación 18, caracterizado además porque dicha fuente vegetal es maíz, avena, papa o arroz.

20.- El método para preparar un material de empaque de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado además porque comprende entre 0.5% a 2.0% de agente espumante en peso del material de empaque.

21.- El método para preparar un material de empaque de conformidad con la reivindicación 20, caracterizado además porque dicho agente espumante es un compuesto de amina.

22.- El método para preparar un material de empaque de conformidad con la reivindicación 21, caracterizado además porque dicho compuesto de amina es un óxido de amina.

23.- El método para preparar un material de empaque de conformidad con la reivindicación 22, caracterizado además porque dicho óxido de amina se selecciona a partir del grupo que consiste de óxido de dimetil coco amina, óxido de dimetil lauril amina, óxido de decil dimetil amina, óxido de alquil dimetil amina.

24.- El método para preparar un material de empaque de conformidad la reivindicación 14, caracterizado además porque

comprende entre 0.25% a 1.0% de agua en peso del material de empaque.

25.- El método para preparar un material de empaque de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado además porque tiene
5 una capacidad de retención de agua entre 12% a 61% en peso, en base al peso seco del material de empaque.

26.- El método para preparar un material de empaque de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado además porque dicho paso de mezclar es por medio de un proceso de mezclado
10 mecánico.

27.- El método para preparar un material de empaque de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado además porque el paso de mezclar se realiza a una temperatura entre 10 °C y 50°C. 28.- El método para preparar un material de empaque de conformidad con la
15 reivindicación 14, caracterizado además porque el paso de espumar se realiza a una temperatura entre 10 °C y 50°C.

29.- El método para preparar un material de empaque de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado además porque el paso de secar se realiza a una temperatura entre 30°C y 70°C.

20 30.- El método para preparar un material de empaque de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado además porque comprende el paso adicional de dar forma dicho material de empaque.

31.- El método para preparar un material de empaque de conformidad con la reivindicación 30, caracterizado además porque la forma del material de empaque se puede adaptar por medio de presión o corte.

5 32.- Un sistema de biofiltración, caracterizado porque comprende un contenedor que contiene un material de empaque como el que se reclama en las reivindicaciones 1 a 13, un medio de cultivo y microorganismos capaces de degradar compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles presentes en efluentes gaseosos o líquidos.

10 33.- El sistema de biofiltración de conformidad con la reivindicación 32, caracterizado además porque dicho contenedor tiene puertos de entrada y salida para admitir y liberar compuestos.

 34.- El sistema de biofiltración de conformidad con la reivindicación 32, caracterizado además porque dicho medio de cultivo
15 es un medio de cultivo mineral.

 35.- El sistema de biofiltración de conformidad con las reivindicaciones 32 o 33, caracterizado además porque los microorganismos son bacterias, levaduras u hongos o mezclas de los mismos.

20 36.- El sistema de biofiltración de conformidad con las reivindicaciones 32 o 33, caracterizado además porque dicho sistema es alimentado con compuestos orgánicos volátiles, individuales o en mezcla, con cargas de alimentación que van desde $1 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ hasta $640 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$.

37.- El sistema de biofiltración de conformidad con la reivindicación 32, caracterizado además porque la eficiencia de biodegradación de compuestos es al menos de un 85 por ciento respecto a la concentración inicial de dichos compuestos.

1/4

Figura 1

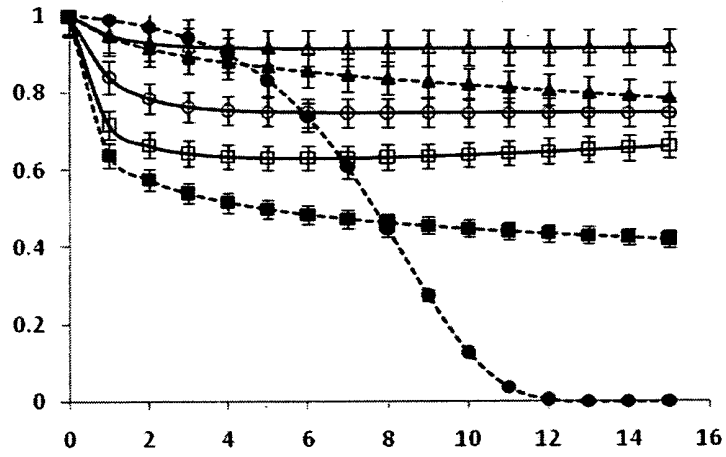


Figura 2

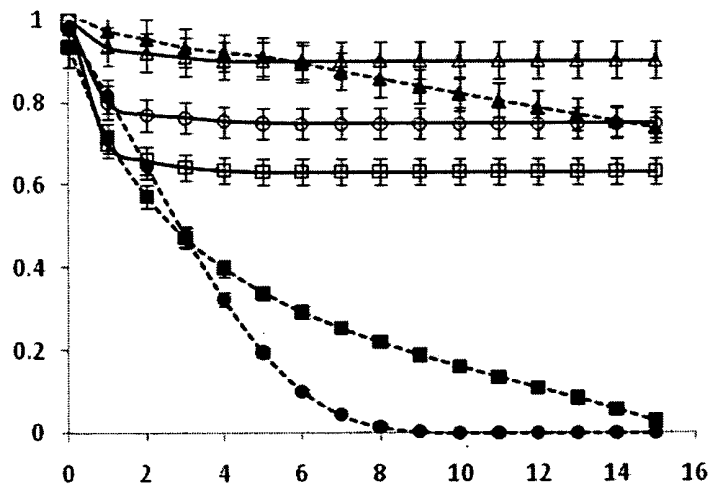


Figura 3

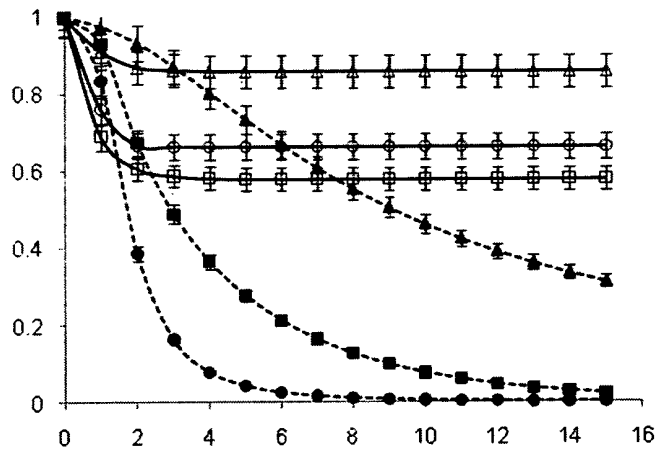


Figura 4

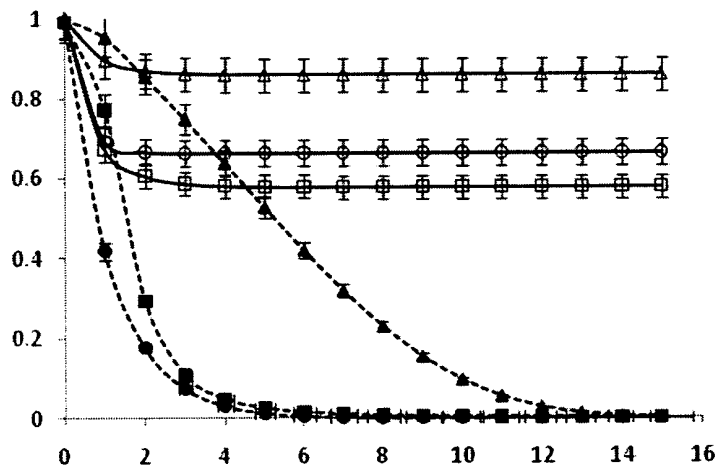
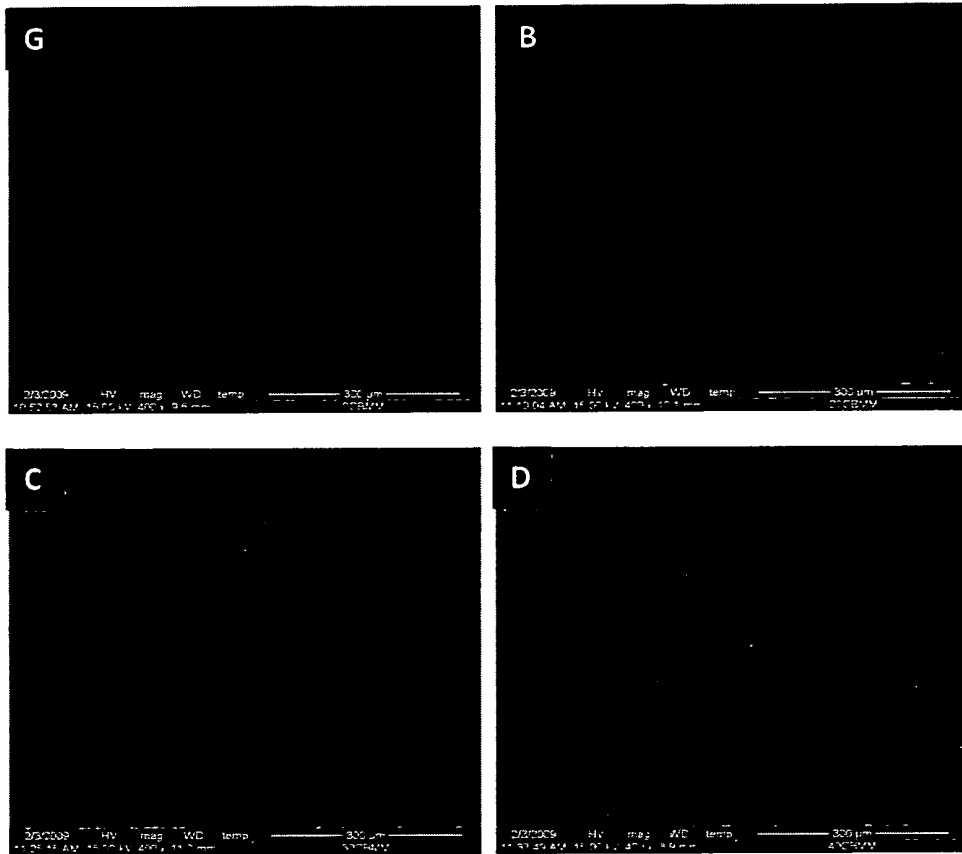


Figura 5



5

Figura 6

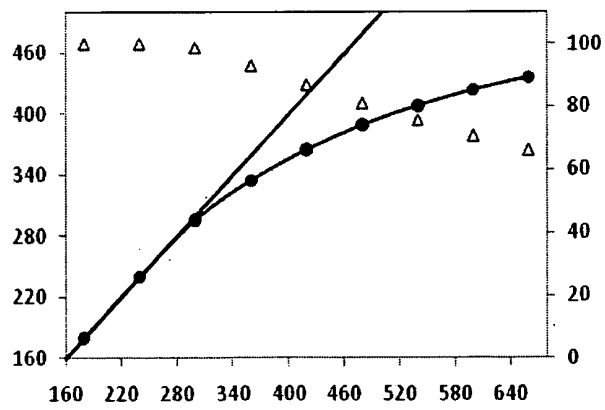


Figura 7

