



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES

**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**  
**ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES**

Grado en Ingeniería Química

**Tratamiento de emisiones diluidas de metano  
empleando biorreactores de flujo de Taylor**

Autor:

**Sánchez García, Cora**

Tutor 1: Muñoz Torre, Raúl

Tutor 2: González Martín, Javier

*Departamento de Ingeniería Química y  
Tecnología del Medio Ambiente*

**Valladolid, Julio de 2023**



## RESUMEN

El metano es un potente gas de efecto invernadero, con un potencial de calentamiento mundial 72 veces superior al del dióxido de carbono, por lo que poner el foco en su tratamiento y mitigación es decisivo en la protección del medio ambiente. Este trabajo aborda el tratamiento de emisiones diluidas de metano empleando un biorreactor de flujo de Taylor multicapilar inoculado con un consorcio mixto metanótrofo. Se estudió la eficacia de eliminación de metano empleando capilares de dos diámetros diferentes (1,5 y 3 mm), variando la carga de contaminante alimentada, las condiciones de operación y el efecto de la adición de tensioactivos al caldo de cultivo. El empleo de una corriente de entrada al 0,17 % v/v de metano y el uso de tensioactivos permitió obtener eficiencias de eliminación sobre el 30 %.

Palabras clave: biodegradación, eficacia de eliminación, flujo de Taylor, metano, tensioactivos.

## ABSTRACT

Methane is a potent greenhouse gas with a global warming potential 72 times higher than that of carbon dioxide. Therefore, special attention should be given to its treatment and mitigation to protect the environment. This study assessed the treatment of dilute methane emissions using a multi-capillary Taylor flow bioreactor inoculated with a mixed methanotrophic consortium. The removal efficiency of methane was studied using capillaries of two different diameters (1.5 and 3 mm), varying the pollutant load fed, the operating conditions and the supply of surfactants to the culture broth. The use of a 0.17 % v/v methane inlet stream and the use of surfactants resulted in removal efficiencies of over 30 %.

Keywords: biodegradation, methane, removal efficiency, surfactants, Taylor flow.



## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL.....	1
1.2. DESARROLLO SOSTENIBLE .....	2
1.3. GASES DE EFECTO INVERNADERO .....	3
1.4. METANO .....	4
1.5. BIODEGRADACIÓN DEL METANO.....	5
1.6. TECNOLOGÍAS DE TRATAMIENTO DE CORRIENTES GASEOSAS .....	8
1.7. PRINCIPIOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA .....	16
2. OBJETIVOS .....	21
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	23
3.1. MEDIO DE CULTIVO.....	23
3.2. MONTAJE EXPERIMENTAL .....	24
3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	30
3.4. PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS .....	31
3.4.1. CONCENTRACIÓN DE METANO .....	31
3.4.2. PRESIÓN DE OPERACIÓN.....	32
3.4.3. CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS SUSPENDIDOS.....	32
3.4.4. CONDUCTIVIDAD Y pH.....	33
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	35
4.1. EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DEL PROCESO CON TUBOS CAPILARES DE PLÁSTICO .....	35
4.2. EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DEL PROCESO CON TUBOS CAPILARES DE VIDRIO.....	45
5. CONCLUSIONES .....	55
6. BIBLIOGRAFÍA .....	57
ANEXOS.....	61
ANEXO I: Rectas de calibración de metano .....	61



## Índice de Figuras

Figura 1. Objetivos de desarrollo sostenible .....	3
Figura 2. Emisiones globales de metano antropogénico ( <i>Global Methane, 2020, p. 1</i> ) .....	5
Figura 3. Oxidación del metano ( <i>Gancedo Verdejo, 2018, p. 4</i> ).....	6
Figura 4. Ruta anabólica de la ribulosa monofosfato ( <i>Gancedo Verdejo, 2018, p. 4</i> ). 7	
Figura 5. Ruta anabólica de la serina ( <i>Gancedo Verdejo, 2018, p. 5</i> ).....	8
Figura 6. Biorreactor de tanque agitado ( <i>Merchán Catalina, 2018, p. 5</i> ).....	11
Figura 7. Biofiltro ( <i>Merchán Catalina, 2018, p. 4</i> ).....	12
Figura 8. Biofiltro percolador ( <i>Merchán Catalina, 2018, p. 4</i> ).....	13
Figura 9. Biorreactor de columna de burbujeo ( <i>Merchán Catalina, 2018, p. 7</i> ).....	14
Figura 10. Biorreactor airlift ( <i>Merchán Catalina, 2018, p. 6</i> ) .....	15
Figura 11. Configuraciones de procesos combinados de biofiltración y adsorción ( <i>Luengas et al., 2015</i> ).....	16
Figura 12. Patrones de flujo en canales capilares en función de las velocidades relativas gas-líquido ( <i>Kreutzer et al., 2005</i> ).....	19
Figura 13. Cámara superior.....	26
Figura 14. Cámara inferior.....	26
Figura 15. Membrana perforada .....	26
Figura 16. Cámara de mezcla.....	26
Figura 17. Manómetro (psi, bar).....	27
Figura 18. Controlador de flujo másico .....	27
Figura 19. Rotámetro con válvula de regulación (L/min) .....	27
Figura 20. Rotámetro de plástico (L/h).....	27
Figura 21. Bomba recirculación ( <i>Aquaforte, España</i> ) .....	27
Figura 22. Compresor.....	27
Figura 23. Diagrama de flujo experimental.....	28
Figura 24. Diagrama de flujo con recirculación interna de gas .....	29
Figura 25. Diagrama de flujo con regulación de la recirculación de líquido.....	36
Figura 26. Montaje para el estudio visual de la solubilidad de surfactantes .....	39
Figura 27. Cámara superior con cilindro sobrepuesto.....	47
Figura 28. Diagrama de flujo con recirculación interna de gas con nueva cámara de mezcla incorporada .....	49

## Índice de Tablas

Tabla 1. Composición del medio mineral salino.....	23
Tabla 2. Composición de la solución de micronutrientes agregada al medio mineral salino.....	23
Tabla 3. Cantidad de surfactante añadido semanalmente a las botellas (expresado en mg) y concentraciones finales obtenidas (mg/L).....	39
Tabla 4. Condiciones de operación y resultados obtenidos en los ensayos 2 y 6 .....	44
Tabla 5. Condiciones de operación y resultados obtenidos en el ensayo 7 .....	53



## Índice de Gráficos

Gráfico 1. Concentraciones de metano a la entrada (ppmv). Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado. ....	41
Gráfico 2. Concentraciones de metano a la salida (ppmv). Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado. ....	42
Gráfico 3. Carga volumétrica de entrada (●) y degradada (▲). Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado. ....	42
Gráfico 4. Degradación de metano expresada en porcentaje. Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado. ....	43
Gráfico 5. Concentración de sólidos suspendidos totales (●) y volátiles (▲) de la fase líquida. Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado. ....	43
Gráfico 6. Evolución con el tiempo del pH (●) y la conductividad (▲) de la fase líquida. Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado. ....	44
Gráfico 7. Concentraciones de metano a la entrada (ppmv). Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado. ....	50
Gráfico 8. Concentraciones de metano a la salida (ppmv). Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado. ....	50
Gráfico 9. Carga volumétrica de entrada (●) y degradada (▲). Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado. ....	51
Gráfico 10. Degradación de metano expresada en porcentaje. Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado. ....	51
Gráfico 11. Concentración de sólidos suspendidos totales (●) y volátiles (▲) de la fase líquida. Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado. ....	52
Gráfico 12. Evolución con el tiempo del pH (●) y la conductividad (▲) de la fase líquida. Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado. ....	52
Gráfico 13. Recta de calibración de metano Enero 2022 .....	61
Gráfico 14. Recta de calibración de metano Marzo 2023 .....	61



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES



# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL

La sociedad se encuentra polarizada en torno a la emergencia climática. Una parte de la población apoya el ecologismo como forma de vida y otros anteponen los beneficios económicos a la protección medioambiental. Ante esta disyuntiva surgen numerosas ideologías con distintos puntos de vista mientras que la crisis del medioambiente sigue acechando y creciendo.

El deterioro del planeta en las últimas décadas es un hecho que queda demostrado por muchas evidencias científicas, las cuales, se manifiestan en el aumento de 1,09°C de la temperatura global del planeta (*Pörtner et al., 2022, p. 8*), causando el deshielo polar y el incremento de aproximadamente 0,2 metros del nivel del mar en el último siglo (*E. Hauer et al., 2020, p. 28*). Como consecuencia de este cambio climático, muchas especies no se adaptan al medio, ocasionando una pérdida de biodiversidad (actualmente un millón de especies se encuentran en peligro de extinción (*Turnhout & Purvis, 2021, p. 669*)).

Ahora bien, para solventar estos problemas debemos conocer las causas que los han originado. Desde el inicio de la humanidad el ser humano ha influido en el medio ambiente ocasionando modificaciones y cambios. Sin embargo, estos no han sido relevantes hasta la llegada de la Revolución Industrial (s. XVIII) que, aunque supuso un gran avance para la sociedad, trajo consigo una amenaza medioambiental que crece exponencialmente debido al uso de combustibles fósiles, a las emisiones de gases de efecto invernadero, al aumento de la población que supone una mayor demanda productiva y al excesivo consumismo llevado a cabo por la sociedad.

La forma de garantizar la sostenibilidad del planeta es ser conscientes de que el cuidado del entorno afecta directamente en la salud y supervivencia de las especies. El objetivo inmediato debe contemplar un proyecto mundial en conjunto, que priorice la calidad de vida de la población y aporte los recursos y medios necesarios para llevar a cabo un plan comunitario que proteja el planeta.

Los principales problemas medioambientales a nivel mundial son (*Padrón Albertus & Lemus Valdés, 2021*):

- El calentamiento global debido a la acción humana.
- La contaminación del aire por la emisión a la atmósfera de gases de efecto invernadero.



- La deforestación y la consiguiente pérdida de biodiversidad unida a la extinción acelerada de especies.
- La sequía y la escasez de agua.
- El consumo abusivo de productos y el aumento de la generación de residuos.

La COP (Conferencia de las Partes) mantiene la lucha contra el cambio climático firmando acuerdos para reducir las emisiones contaminantes y adoptando medidas que velen por la sostenibilidad. El primer acuerdo internacional se firmó en Río de Janeiro en 1992, seguido por el Protocolo de Kioto en 1997, donde 84 países establecieron los límites de emisiones de CO<sub>2</sub>. Otro tratado relevante es el Acuerdo de París que entró en vigor en 2016 en el cual participan 192 países más la Unión Europea con el objetivo de reducir las emisiones de forma que el incremento de la temperatura media global del planeta no supere los 2°C (ajustándose si es posible a un incremento de 1,5°C) para 2050 (*Dormido et al., 2022, p. 11*).

Por su parte, la Unión Europea mediante el Pacto Verde adoptado en 2019 pretende reducir las emisiones de gases de efecto invernadero de cara al 2030 y lograr un compromiso de neutralidad climática en 2050. El objetivo de la UE es crear una economía sostenible realizando una transición climática que preserve, mantenga y mejore el capital, protegiendo la salud y el bienestar de la población frente a los riesgos y efectos medioambientales (*Dormido et al., 2022, p. 19*).

## 1.2. DESARROLLO SOSTENIBLE

La sostenibilidad se define como la estrategia de satisfacer las necesidades actuales sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras de atender sus propias necesidades. Esto significa que el desarrollo económico y social actual se realizará manteniendo un compromiso con la naturaleza que no infrinja un daño futuro (*Arteaga-Alcívar et al., 2022, p. 869*).

La calidad de vida unida a la salud de los ciudadanos se ve directamente afectada por los cambios producidos por el ser humano en el medio ambiente. Una forma de medir el impacto que genera nuestro modo de vida sobre el entorno es mediante la “huella ecológica”. Reducir la huella ecológica implica rechazar productos innecesarios utilizando en su lugar productos respetuosos con el medio ambiente, reducir productos y servicios, reutilizar, reciclar y reclamar la participación de la ciudadanía en la lucha contra el cambio climático.

La Asamblea General de la ONU plantea 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) que abarcan el ámbito económico, social y ambiental, los cuales deben ser cumplidos de cara al 2030. Los ODS quedan reflejados en la *Figura 1*.



*Figura 1. Objetivos de desarrollo sostenible*

El cumplimiento de dichos objetivos de forma sostenible es vital para asegurar la igualdad, proteger el planeta y garantizar la prosperidad.

El cuidado del medio ambiente es responsabilidad de cada ciudadano, pero el mayor compromiso debe asumirlo la industria por ser la mayor fuente contaminante. Para paliar la crisis climática, las empresas deben invertir en investigación y desarrollo con el fin de implantar tecnologías ecológicas que no comprometan el futuro del planeta. Además, las organizaciones gubernamentales asumen un papel importante en la transición ecológica, debiendo imponer leyes enfocadas a reducir emisiones y cargas residuales.

### 1.3. GASES DE EFECTO INVERNADERO

Los gases de efecto invernadero (GEI) son compuestos gaseosos emitidos a la atmósfera de forma natural y antropogénica, donde pueden acumularse. Estos compuestos absorben radiación en zonas del espectro electromagnético próximas a las radiaciones que emite la Tierra tras absorber la energía proveniente del Sol. Este hecho hace que la energía emitida por la Tierra se retenga, traducándose en un aumento de la temperatura terrestre, dando lugar al efecto invernadero.

Los compuestos gaseosos que contribuyen al efecto invernadero pueden ser directos, si afectan tal y como se emiten ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), o indirectos, si tras emitirse sufren una transformación química que origina la formación de otros



GEI (NO<sub>x</sub>, compuestos orgánicos volátiles). Los GEI directos son el dióxido de carbono, el metano, óxido nitroso y halocarbonos (CFCs) (algunas bibliografías incluyen el vapor de agua). El ozono troposférico (O<sub>3</sub>) es producido a partir de reacciones químicas de COVs (compuestos orgánicos volátiles) con óxidos de nitrógeno en presencia de luz (*Benavides Ballesteros & León Aristizabal, 2007, p. 36*).

#### 1.4. METANO

Este hidrocarburo, componente principal del gas natural, constituye uno de los principales gases de efecto invernadero, siendo el segundo contribuyente por detrás del dióxido de carbono al cambio climático. Además, aunque se emita en menores cantidades, su potencial de calentamiento global o capacidad de absorción de la radiación es superior al del CO<sub>2</sub> (12 frente a 1 del CO<sub>2</sub>), por lo que frenar sus emisiones o ser capaces de mitigarlas es un objetivo urgente.

Su principal fuente de emisión es la descomposición de la materia orgánica en sistemas biológicos y ambientes anaerobios. Los focos principales quedan reflejados en el gráfico circular de la *Figura 2* y son los siguientes (*Benavides Ballesteros & León Aristizabal, 2007, p. 38*):

- La fermentación entérica o proceso digestivo de los herbívoros en actividades ganaderas y la descomposición del estiércol producido en condiciones anaerobias.
- Actividades agrícolas, especialmente en cultivos de arroz en los que bacterias metanogénicas descomponen la materia orgánica de suelos inundados liberando CH<sub>4</sub>. Es preciso incluir en este punto las emisiones producidas en procesos de combustión de residuos vegetales.
- Disposición y descomposición en ausencia de oxígeno de residuos sólidos en vertederos.
- Tratamiento anaerobio de aguas residuales domésticas e industriales.

Otra fuente importante de emisión es debida al uso de los combustibles fósiles. Durante la extracción de petróleo, el procesamiento, almacenamiento y transporte se liberan grandes cantidades de este gas.

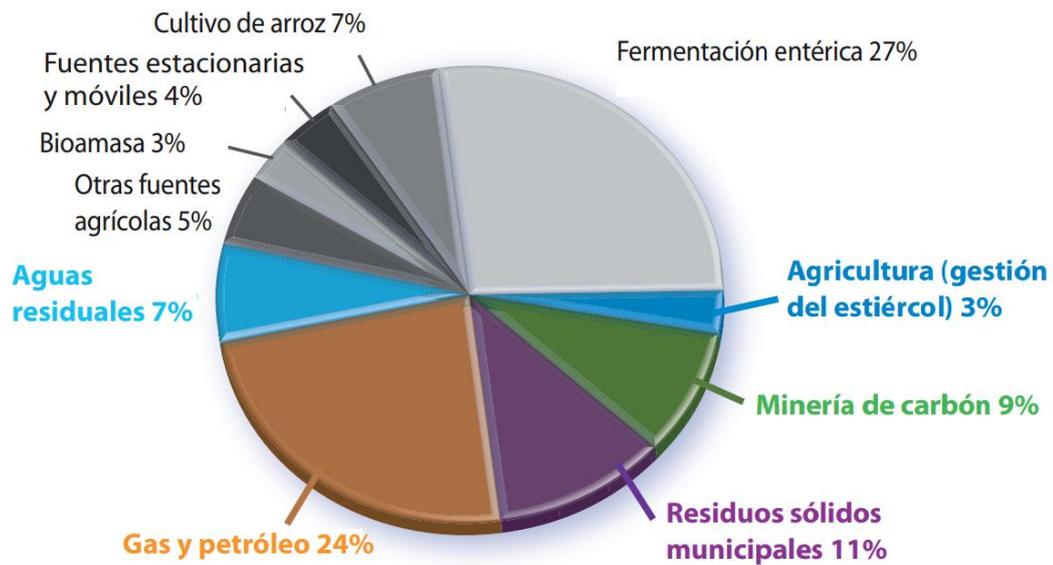


Figura 2. Emisiones globales de metano antropogénico (Global Methane, 2020, p. 1)

## 1.5. BIODEGRADACIÓN DEL METANO

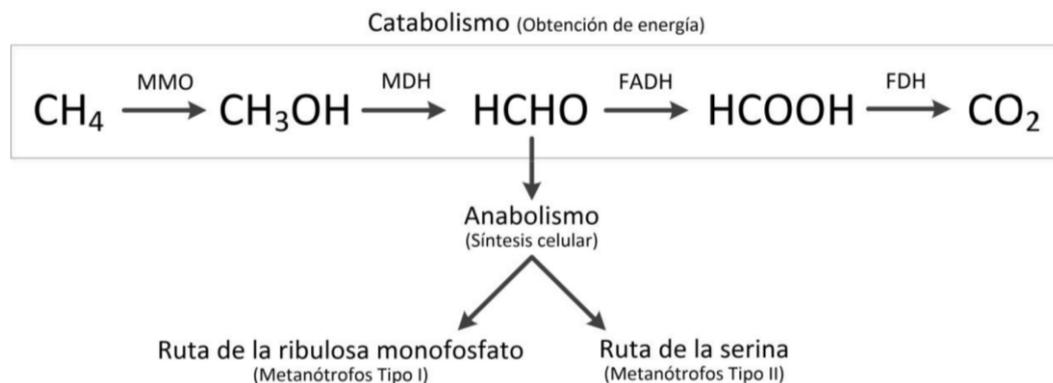
Los microorganismos encargados de degradar el metano pueden hacerlo en condiciones aerobias o anaerobias. La oxidación anaeróbica puede ser realizada por arqueas y bacterias que se encuentran en sedimentos marinos. La oxidación aeróbica se lleva a cabo por microorganismos metanótrofos, los cuales son bacterias en su mayoría, aunque también hay especies de levaduras, hongos y microalgas verdes con la capacidad de utilizar el metano como fuente de carbono y energía, transformándolo en dióxido de carbono. Los metanótrofos se encuentran en ambientes con oxígeno y metano tales como humedales, bosques, arrozales, aguas subterráneas, volcanes, zonas de musgos o fangos de depuradoras.

Las bacterias metanótrofas se clasifican en función de sus características fisiológicas y morfológicas lo cual influirá en la ruta metabólica de fijación del carbono que sigan. Estos son (Gancedo Verdejo, 2018, p. 2,3; Rodríguez Muñoz, 2022, p. 21,22):

- Tipo I ( $\gamma$ -Proteobacteria). Siguen la ruta de la ribulosa monofosfato. Presentan membranas intracitoplasmáticas como haces de discos vesiculares y contienen ácidos grasos fosfolípidos con longitudes de 14 a 16 carbonos. Incluye los géneros *Methylobacter*, *Methylococcus*, *Methylomicrobium*, *Methylomonas* y *Mathylosarcinas*.

- Tipo II ( $\alpha$ -Proteobacteria). Siguen la ruta de la serina. Presentan una membrana intracitoplasmática alineada a lo largo de la parte periférica de la célula y están formados por ácidos grasos fosfolípidos de 18 carbonos de longitud. Comprende los géneros *Methylocapsa*, *Methylocella*, *Methylocystis* y *Methylosinus*.
- Tipo X. Se consideran un subtipo de metanótrofos tipo I, compartiendo con estos la ruta de asimilación del carbono, aunque comparten características de los metanótrofos de tipo I y II. Abarca algunas especies de *Methylococcus*.

Los metanótrofos obtienen energía mediante la oxidación de metano a dióxido de carbono y agua en un proceso aerobio catalizado por enzimas que comprende varias etapas. El metano ( $\text{CH}_4$ ) se oxida a metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), formaldehído ( $\text{HCHO}$ ), ácido fórmico ( $\text{HCOOH}$ ) y por último a dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) tal y como se observa en la *Figura 3*.



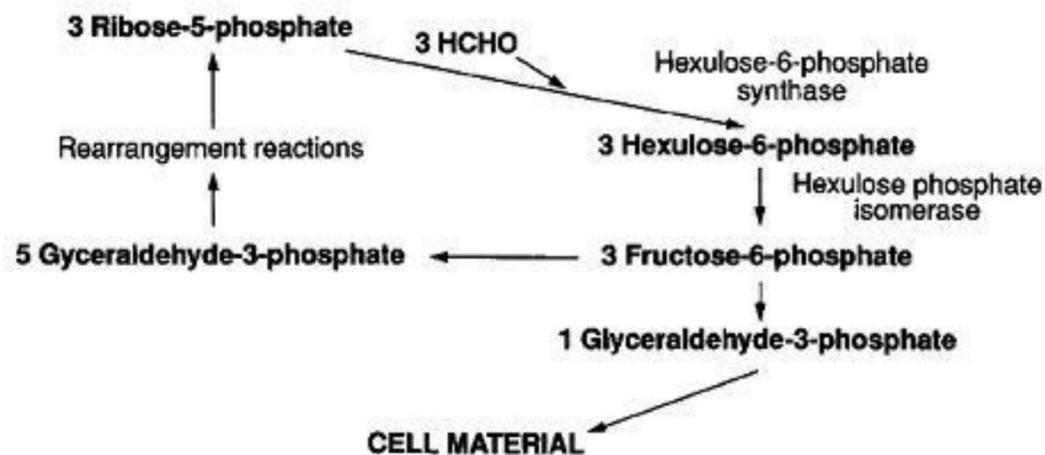
*Figura 3. Oxidación del metano (Gancedo Verdejo, 2018, p. 4)*

El paso crítico del proceso es la oxidación de metano a metanol, catalizado por la enzima metano-monooxigenasa (MMO), la cual rompe el enlace del oxígeno molecular. Uno de los átomos radicales de oxígeno se reduce a agua mientras que el otro se utiliza para formar metanol. Esta enzima puede encontrarse en dos posibles formas:

- Ligada a la membrana (pMMO). La metano-monooxigenasa particulada se puede encontrar en metanótrofos tipo I y tipo II. Tiene mayor afinidad por el metano oxidándolo de forma más eficiente y consiguiendo rendimientos de crecimiento más elevados.
- Disuelta en el citoplasma (sMMO). Se encuentra principalmente en metanótrofos tipo II, aunque también en algunos géneros de tipo I.

La enzima metanol-deshidrogenasa (MDH) cataliza la conversión del metanol a formaldehído. Este compuesto es el intermedio de reacción entre el catabolismo y anabolismo, produciéndose un desdoble de la ruta metabólica. Parte del formaldehído se utilizará como fuente de energía siguiendo el proceso indicado en la *Figura 3* y resultando en la formación de  $\text{CO}_2$ , y la otra parte se emplea en la síntesis de nuevo material celular. Los metanótrofos tipo I y tipo II difieren en el modo de fijar el carbono para la formación de nuevo material celular con dos posibles rutas metabólicas:

- Los metanótrofos tipo I siguen la ruta anabólica de la ribulosa monofosfato representada en la *Figura 4*.



*Figura 4. Ruta anabólica de la ribulosa monofosfato (Gancedo Verdejo, 2018, p. 4)*

- Los metanótrofos tipo II siguen la ruta anabólica de la serina, la cual se muestra en la *Figura 5*.





la tecnología adecuada dependerá de varios factores, siendo los criterios básicos de elección el coste económico de inmovilizado y operación, la concentración del contaminante en la corriente de gas, la eficacia requerida de eliminación y el caudal de gas a tratar.

Los métodos fisicoquímicos permiten operar con un amplio rango de concentraciones, presentando el inconveniente de trabajar en condiciones que requieren un aporte de energía o reactivos elevados y por lo tanto llevan asociado un importante coste económico.

Los tratamientos fisicoquímicos son los siguientes (*Gómez Cuervo, 2013, pp. 29–31; S. Devinny et al., 1999, pp. 3–5*):

- Lavadores o 'scrubbers'. Son sistemas de absorción en los que la corriente gaseosa a tratar asciende por una columna en contacto con una corriente líquida que desciende, capturando a su paso los contaminantes presentes en la corriente gaseosa. Para el tratamiento de contaminantes hidrofóbicos como es el caso del metano, las soluciones de lavado se basan en emulsiones acuosas de aceites de silicona. La efectividad de eliminación de los lavadores dependerá de la solubilidad del contaminante en la fase líquida y la presencia de una elevada superficie de transferencia de materia. Están indicados para tratar altas concentraciones de contaminante en corrientes de alto caudal. Es preciso indicar que este tratamiento no elimina el contaminante, solo lo transfiere de la fase gas a la líquida, siendo necesaria la existencia de un segundo tratamiento para su eliminación.
- Adsorción. Estos sistemas se basan en la transferencia de un contaminante presente en una corriente gaseosa a la superficie de un sólido adsorbente (por ejemplo, carbón activo o zeolitas). Habitualmente se usan materiales porosos para maximizar la superficie de adsorción. El rendimiento de la operación dependerá de la humedad de la corriente gaseosa (que disminuye la capacidad de adsorción del material poroso), la afinidad del compuesto por el material adsorbente y de la temperatura de operación (siendo favorables bajas temperaturas durante el proceso de adsorción). En los sistemas de adsorción, tal y como ocurre en los de absorción, no se elimina el contaminante, solo se traspassa de fase y para su eliminación se requiere de un tratamiento posterior.
- Condensación. Los contaminantes contenidos en la fase gas se condensan mediante una disminución de la temperatura o un aumento de la presión de la emisión gaseosa. Para que la operación resulte económicamente rentable interesa que el contaminante tenga un punto



de ebullición elevado. Al igual que en los casos anteriores el contaminante no se elimina. Esta tecnología es apta para la recuperación de compuestos orgánicos con valor de mercado, puesto que permite su reutilización.

- Combustión. Se basa en la oxidación del contaminante gaseoso, transformándolo en dióxido de carbono y agua. La combustión puede realizarse mediante ignición, utilizando un combustible para el aporte energético, o bien utilizar un catalizador (platino, paladio o rubidio). El proceso catalítico permite descender la temperatura del proceso a 300 – 700°C en lugar de los 700 – 1400°C que son necesarios para el proceso sin catalizador, pero el coste del catalizador y su envenenamiento suponen un alto coste de operación. Esta tecnología es adecuada para altas concentraciones de contaminante en la corriente gaseosa, que incluso pueden mantener una combustión autosostenida.

Por otro lado, se encuentran los métodos biológicos en los que se centrará este trabajo, por ser menos dañinos con el medio ambiente, permitiendo reducir emisiones, contribuyendo a un desarrollo sostenible.

Los sistemas biológicos utilizan microorganismos como bacterias, hongos y microalgas para eliminar los contaminantes presentes en la corriente gaseosa y usarlos como fuente de carbono y energía. Para ello, los compuestos tóxicos deben ser transferidos de la fase gas a la líquida donde se encuentran los microorganismos responsables de su eliminación. Estos sistemas son más efectivos cuando los contaminantes son biodegradables, no tóxicos para los microorganismos y solubles en la fase líquida.

Las tecnologías biológicas son adecuadas para tratar un amplio rango de caudales, pero están limitadas a concentraciones medias-bajas de contaminantes biodegradables, presentando la ventaja de tener menores costes de operación gracias a que se llevan a cabo en condiciones de presión y temperatura ambientales, y el uso de agua reciclada o parcialmente tratada contribuye también a la reducción de costes en los tratamientos biológicos. Además, no requieren de compuestos químicos adicionales y no generan subproductos tóxicos, resultando una tecnología más respetuosa con el medio ambiente.

Las biotecnologías más utilizadas son:

- Biorreactor de tanque agitado (*Merchán Catalina, 2018, p. 5; UVa, 2020*).

Son equipos cilíndricos con agitación mecánica que permite homogeneizar el medio de cultivo y la emisión gaseosa contaminada, y garantizar una mezcla

perfecta (la concentración es igual en todos los puntos del tanque) en el interior del reactor. El cultivo de microorganismos permanece en suspensión en el medio y gracias a su diseño se consigue una alta superficie para la transferencia de materia gas-líquido.

Los parámetros que controlan el proceso son el flujo de gas y la velocidad del agitador, que puede ser de palas planas, hélice o de tipo turbina de disco.

Las operaciones pueden ser en discontinuo, semicontinuo o en continuo, según la forma de alimentar el reactor. En la operación en semicontinuo el sistema se alimenta en cargas sin retirar producto con lo que el volumen del sistema varía durante el proceso. El biorreactor continuo se identifica por dos corrientes de entrada y salida de forma que el volumen se mantiene constante. La operación en discontinuo se consigue cargando en el reactor el medio de sustrato y el inóculo microbiano y dejando evolucionar el proceso.

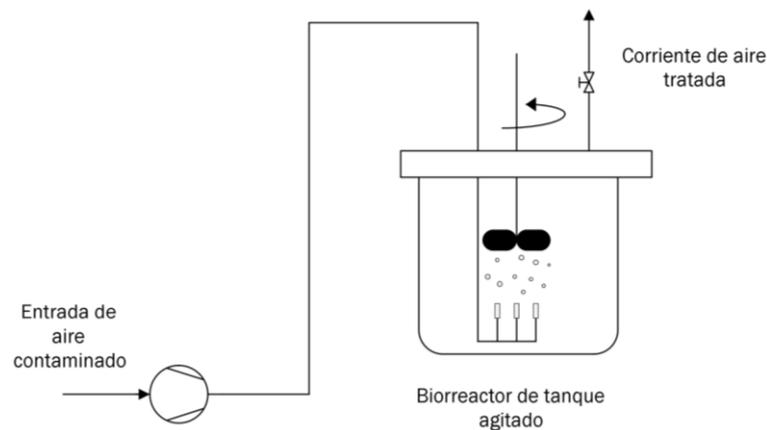


Figura 6. Biorreactor de tanque agitado (Merchán Catalina, 2018, p. 5)

- Biofiltro (Gómez Cuervo, 2013, p. 38,39; S. Deviny et al., 1999, p. 7,8; UnADM, 2022, p. 16).

El sistema consta de un tanque cerrado donde los microorganismos crecen en lechos empacados de un soporte sólido habitualmente orgánico (compost, virutas de madera, etc.). También es posible utilizar lechos inorgánicos, aunque en este caso es necesario el aporte de nutrientes externos. A través del lecho se hace circular el efluente gaseoso contaminado previamente humidificado. Los microorganismos colonizan el lecho y forman una biopelícula (estructura formada por agregados celulares que se adhieren a una superficie). Los contaminantes primero se absorben en la biopelícula o en la fase líquida y después son biodegradados por los microorganismos. El lecho se riega de forma periódica con agua o una disolución mineralizada que aporta los nutrientes necesarios.

En concreto, para el tratamiento y eliminación de emisiones de metano, se propone utilizar como material de relleno una mezcla compuesta por corteza de pino, perlita, compost y espuma de poliuretano (Soreanu & Dumont, 2020, p. 121).

La eficacia de la operación dependerá de las propiedades del medio de soporte tales como la porosidad, grado de compactación, capacidad de retención del agua, disponibilidad de nutrientes, así como la capacidad de albergar comunidades microbianas.

Las ventajas que aportan estos sistemas son los bajos costos de inversión y operación, la facilidad de arranque y la alta superficie de contacto entre las fases gas y líquida. Las desventajas incluyen el difícil control de la temperatura, el pH, el nivel de humedad y nutrientes y el flujo de oxígeno. Además, el crecimiento de microorganismos puede dar lugar al deterioro y obstrucción del lecho. Los biofiltros son adecuados para el tratamiento de bajas concentraciones de contaminante incluso en grandes volúmenes, aunque la eficiencia disminuye con altas concentraciones de contaminante.

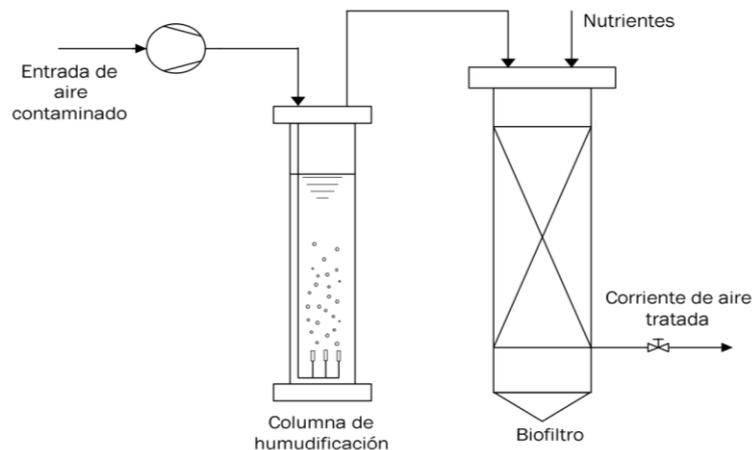


Figura 7. Biofiltro (Merchán Catalina, 2018, p. 4)

- Biofiltro percolador (Gómez Cuervo, 2013, p. 39; S. Devanny et al., 1999, p. 8,9; UnADM, 2022, p. 17).

Consiste en una columna rellena de un medio poroso inorgánico, generalmente sintético sobre el que se desarrolla una biopelícula (anillos plásticos, materiales cerámicos, roca volcánica, etc.). A través del lecho se alimenta la corriente de gas que contiene el contaminante que se quiere eliminar. A diferencia de los biofiltros, una fase líquida se recircula de forma continua a través del lecho, cuya función es aportar nutrientes a los microorganismos y mantener las condiciones de humedad y pH. La

eliminación de contaminantes se basa en la absorción en la fase líquida o en la biopelícula, donde es accesible a los microorganismos para su eliminación.

Los biofiltros percoladores operan con bajas caídas de presión, permiten el tratamiento de mayores cargas de contaminante y no presentan problemas de inhibición por subproductos generados tras la degradación, ya que la fase líquida es fácilmente reemplazable. Las desventajas de estos son el alto costo de inversión, operación y mantenimiento, la posibilidad de producir taponamiento debido a crecimiento excesivo de biomasa, así como la generación de lodos y la necesidad de suministrar nutrientes sin soportar periodos sin alimentación.

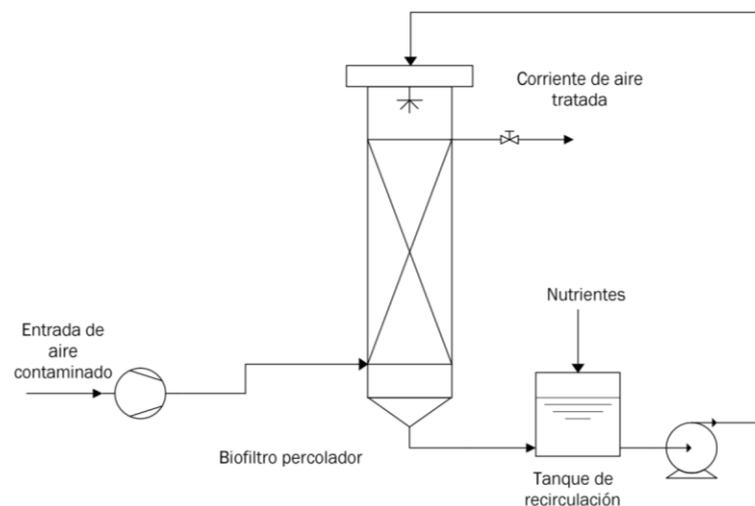


Figura 8. Biofiltro percolador (Merchán Catalina, 2018, p. 4)

- Biorreactor de columna de burbujeo (Merchán Catalina, 2018, p. 6; UnADM, 2022, p. 32).

La configuración de este sistema consiste en una columna vertical con un difusor acoplado en su base por el que se hace circular la corriente en fase gas que contiene el contaminante. Las burbujas recorren el seno de la fase líquida generando una agitación por gradiente de densidad. El burbujeo de la fase gas aumenta la superficie de contacto entre esta fase y la líquida donde se encuentran los microorganismos, mejorando la transferencia de materia.

Estos equipos pueden trabajar en tres configuraciones diferentes según la velocidad de suministro de gas. En régimen homogéneo la velocidad es baja, obteniendo un flujo laminar de mezclado y pequeñas burbujas. El régimen heterogéneo presenta altas velocidades de suministro de gas, existiendo un flujo turbulento con burbujas de gran tamaño. El régimen de flujo slug opera con elevados flujos de gas y combina burbujas de pequeño tamaño que se

mueven lentamente y burbujas de mayor tamaño (resultantes de la fusión de burbujas más pequeñas) que se estabilizan en la pared del reactor.

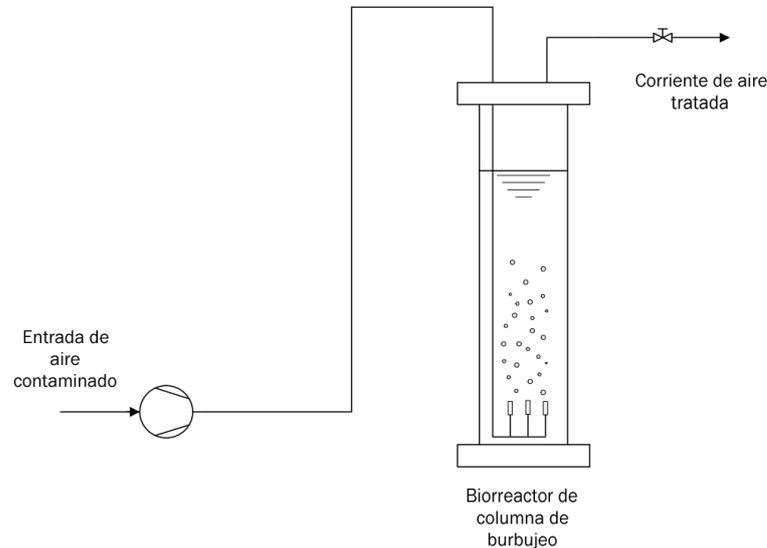


Figura 9. Biorreactor de columna de burbujeo (Merchán Catalina, 2018, p. 7)

- Biorreactor airlift (Merchán Catalina, 2018, p. 5; UnADM, 2022, p. 32).

El sistema es similar al biorreactor de columna de burbujeo, pero la columna cuenta con dos zonas concéntricas comunicadas entre sí. El flujo de aire contaminado se inyecta por la parte inferior de la zona ascendente interior ('riser'), provocando una disminución de la presión y un gradiente de densidades que impulsa al líquido a moverse hacia arriba. Una vez que ha llegado a la parte superior entra en la zona descendente exterior, donde el líquido se mueve hacia abajo, creando una turbulencia que asegura la mezcla.

Las ventajas de estos sistemas frente a los anteriores residen en las elevadas superficies de contacto, la obtención de un mezclado homogéneo, el elevado coeficiente de difusión del gas y la capacidad de soportar altas concentraciones de biomasa, lo que asegura una buena transferencia de materia y por tanto una alta degradación del contaminante. Como desventaja resalta la complejidad de la configuración, que conlleva mayores costes asociados de inversión, operación y mantenimiento. Además, el crecimiento excesivo de biomasa puede dificultar el control de la operación.

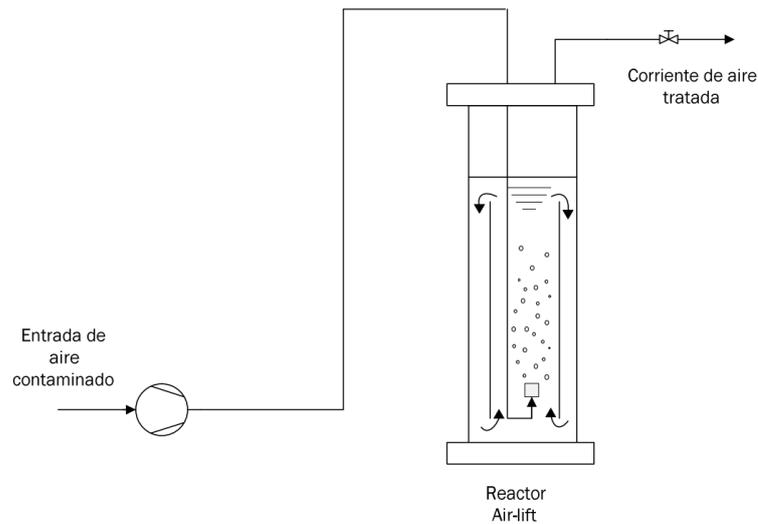


Figura 10. Biorreactor airlift (Merchán Catalina, 2018, p. 6)

Finalmente, hay que mencionar la existencia de sistemas híbridos que combinan tecnologías fisicoquímicas con biológicas para aumentar la efectividad del proceso de eliminación. Por ejemplo, en los 'bioscrubbers' o biolavadores, el tratamiento tiene lugar en dos etapas (Gómez Cuervo, 2013, p. 39,40; UnADM, 2022, pp. 17-19). Primero, el contaminante a degradar, junto con el oxígeno, es absorbido en una fase líquida contenida en un 'scrubber'. Después, la fase líquida se hace circular por un biorreactor empacado de un material inerte que contiene la biopelícula encargada de eliminar el contaminante. Estos sistemas conllevan un alto costo de inversión, operación y mantenimiento, pueden generar lodos residuales y necesitan suministro de nutrientes en continuo; no obstante, la eficacia del proceso aumenta, además de ser equipos compactos que trabajan con bajas caídas de presión, permiten un mejor control del proceso y evitan la acumulación de subproductos generados gracias a la recirculación del líquido y su fácil intercambio.

Otra tecnología híbrida es la adsorción combinada a la biofiltración (Luengas et al., 2015, p. 515). El uso de una columna de adsorción que retenga el contaminante previamente (Figura 11a) permite suavizar las variaciones producidas por cargas inestables de contaminantes. Si la columna de adsorción se coloca aguas abajo del biorreactor (Figura 11b) se evita la emisión de contaminantes no biodegradables y subproductos producidos en el proceso biológico. Ambas configuraciones aumentan las eficiencias de eliminación, pero es preciso evaluar la rentabilidad del proceso, puesto que las temperaturas de desorción requeridas suponen mayores costos

energéticos y pueden comprometer la viabilidad de la microbiología si se instalan aguas abajo.

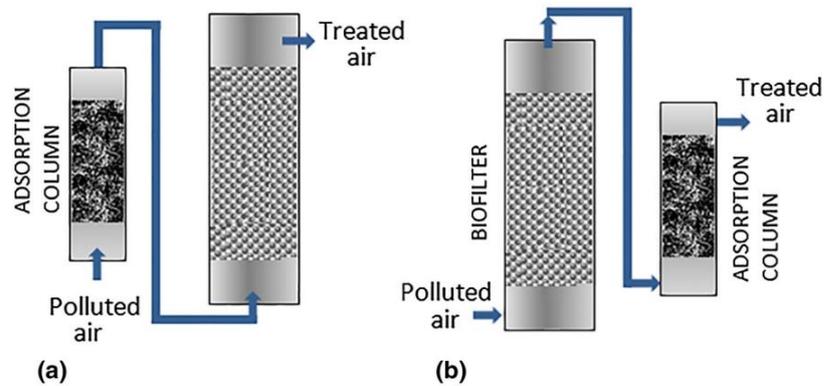


Figura 11. Configuraciones de procesos combinados de biofiltración y adsorción (Luengas et al., 2015)

## 1.7. PRINCIPIOS DE TRANSFERENCIA DE MATERIA

Las biotecnologías, como ha quedado expuesto, presentan numerosas ventajas, pero a menudo su uso se reduce al tratamiento de bajas concentraciones de contaminante, mayoritariamente hidrofílicos. Su campo de aplicación está limitado por la transferencia de materia de compuestos hidrofóbicos de la fase gaseosa a la fase líquida acuosa (N.J.R. Krakman, González-Martín, et al., 2021). Además, las bajas velocidades cinéticas alcanzadas en la mayoría de los sistemas biológicos restringen su uso al tratamiento de bajas concentraciones de contaminante. Por este motivo, es preciso conocer los pasos limitantes que afectan el rendimiento de dichas tecnologías, con el fin de optimizar el diseño que aumente la cinética de los procesos biológicos.

Se distinguen dos mecanismos que gobiernan la transferencia de materia; un término difusivo, cuya fuerza impulsora es un gradiente de concentración y un término convectivo que se produce por el propio movimiento del fluido en sistemas turbulentos.

La transferencia de materia de un compuesto en fase gaseosa a una fase líquida se explica con la teoría de doble película de Lewis y Whitman (1923). Esta teoría establece que las fases en contacto tienen diferente concentración y, por lo tanto, no se encuentran en equilibrio de acuerdo con la ley de Henry. Únicamente existe tal equilibrio en la capa límite entre ambas fases y los compuestos difunden a cierta velocidad a través de la bicapa. La resistencia que opone el contaminante gaseoso a difundir hacia la fase líquida depende del coeficiente de transferencia de materia global ( $k_{total}$ ), el



cual a su vez es función de los coeficientes de transferencia de materia individuales según la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{k_{total}} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_B} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde  $k_G$ ,  $k_L$  y  $k_B$  son los coeficientes de transferencia de materia en el lado del gas, del líquido y en la biopelícula respectivamente. Estos coeficientes son función de las propiedades fisicoquímicas del contaminante y del medio, del diseño del reactor, así como de las condiciones de operación del sistema (velocidad de las fases gas y líquida, temperatura, presión).

En el tratamiento de compuestos hidrofóbicos, como es el metano, la resistencia a la transferencia de materia en el gas y en la biopelícula se consideran despreciables, especialmente en el tratamiento de bajas concentraciones de contaminante (*Norbertus J.R. Kraakman et al., 2011*). Se deduce entonces que la resistencia a la difusión molecular se encuentra principalmente en el medio acuoso y viene dada por:

$$R = k_L a \left( \frac{C_G}{H} - C_L \right) = \frac{D_{GL}}{\delta} a \left( \frac{C_G}{H} - C_L \right) \quad (\text{Ecuación 2})$$

La ecuación de Koch (1990) establece que la tasa volumétrica global de transferencia de materia ( $R$ ) es función del coeficiente de transferencia de materia de la fase líquida ( $k_L$ ), del área interfacial específica entre ambas fases ( $a$ ), de las concentraciones de contaminante en cada una de las fases ( $C_G$ ,  $C_L$ ) y de la constante de Henry ( $H$ ). El coeficiente de transferencia de materia en la zona líquida ( $k_L$ ) es directamente proporcional a la difusividad del contaminante en la fase líquida ( $D_{GL}$ ) e inversamente proporcional al espesor de la película líquida ( $\delta$ ).

Atendiendo a la *Ecuación 2* se deduce que para favorecer la transferencia de materia se puede actuar disminuyendo el espesor de la capa líquida, aumentando el área de contacto entre las fases o variando la constante de Henry, lo que implica aumentar la afinidad del contaminante por la fase líquida (actuando sobre la composición del medio acuoso o, en el caso de compuestos hidrofóbicos, transformando el contaminante en un subproducto más soluble).

El aumento del área superficial se consigue a menudo con difusores que insuflen el aire contaminado en forma de burbujas de pequeño tamaño. Además, las velocidades de ascensión se ralentizan en el caso de pequeñas burbujas, haciendo que estas permanezcan más tiempo en el caldo de cultivo, aumentando la retención del gas en el medio acuoso y actuando favorablemente en la solubilidad del contaminante en el líquido. Sin embargo,



diámetros de burbujas menores de 2–3 mm disminuye el valor de  $k_L$  debido a efectos superficiales (Elsevier, 2013, p. 401).

Otra estrategia para aumentar la solubilidad de compuestos hidrofóbicos consiste en la adición de una fase líquida no acuosa. Generalmente suele ser un disolvente orgánico con alta afinidad por el contaminante, inmiscible, no tóxico para los microorganismos y no biodegradable (Norbertus J.R. Kraakman et al., 2011).

En los sistemas de macromezcla (tanques agitados, columnas de burbujeo o reactores airlift) se favorece la transferencia de materia por convección. El movimiento turbulento rompe las burbujas de gas, disminuyendo el espesor de la capa líquida y aumentando el área de contacto entre ambas fases; sin embargo, hay que considerar minuciosamente los criterios de operación ya que, por encima de un valor óptimo de energía, esta se disipa creando remolinos que no contribuyen a la transferencia, llevando asociados altos costos de operación.

Los reactores laminares (biofiltros o biofiltros percoladores) operan con menores requerimientos energéticos, pero proporcionan menores áreas de contacto que dificultan la transferencia de masa de compuestos hidrofóbicos. Además, la presencia de heterogeneidades a lo largo del reactor provoca gradientes de concentración, creándose a menudo canales preferentes y la posible formación de regiones anaeróbicas en el lecho, dificultando el equilibrio y la transferencia del contaminante a la fase acuosa (N.J.R. Kraakman, González-Martín, et al., 2021).

Los reactores multicapilares combinan una buena transferencia de materia gas-líquido (con coeficientes de transferencia equivalentes a los reactores de macromezcla) con bajos requerimientos energéticos (Rocha-Rios et al., 2012). Esto es posible gracias a la secuencia de burbujas de gas y tramos de líquido producida en los capilares, lo que permite aumentar el área de contacto entre las fases y reducir el espesor de la película líquida. El patrón de flujo del gas parece ser laminar, pero acoplado a la recirculación interna del líquido produce un flujo de pistón (sin macromezcla y una mínima dispersión axial), donde la baja caída de presión producida en los capilares permite minimizar las necesidades energéticas de operación (Norbertus J.R. Kraakman et al., 2011).

Los posibles patrones de flujo gas-líquido en capilares dispuestos verticalmente se pueden observar en la Figura 12. La formación de los diversos patrones dependerá de la geometría del capilar y de las propiedades y velocidades relativas de las fases gas y líquido (Kreutzer et al., 2005).

Para conseguir una óptima transferencia aire-agua en los capilares, donde predominen las fuerzas de tensión superficial sobre las inerciales y gravitacionales, el diámetro del capilar debe ser menor de 5 mm, aunque hay que tener en cuenta que canales demasiado estrechos producen pérdidas de presión significativas (*N.J.R. Kraakman, González Martín, et al., 2021*). Por otro lado, es preferible el uso de capilares redondos frente a capilares cuadrados, ya que en estos últimos la influencia de la gravedad sobre el espesor de la película líquida es más pronunciada (*Kreutzer et al., 2005*).

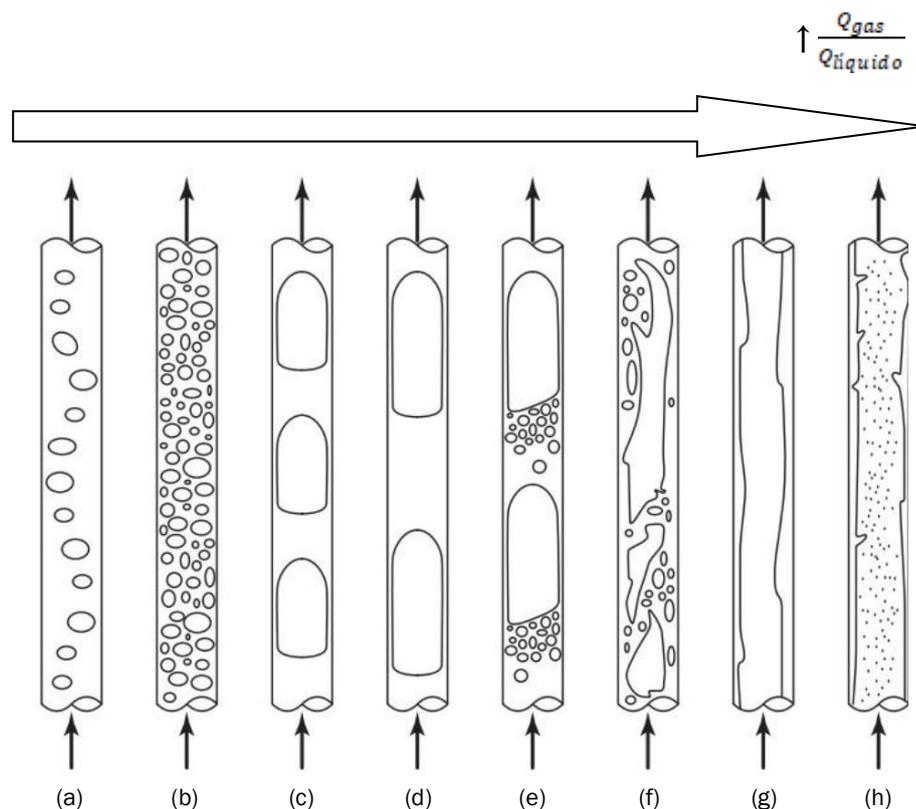


Figura 12. Patrones de flujo en canales capilares en función de las velocidades relativas gas-líquido (*Kreutzer et al., 2005*)

La discriminación de los diferentes patrones de flujo bifásico se realiza generalmente de forma visual.

Para bajas velocidades superficiales de gas se consigue un flujo burbujeante (*Figura 12, a y b*), donde el gas se encuentra disperso en el líquido en forma de burbujas individuales. A medida que se aumenta la velocidad de la fase gaseosa, las burbujas colisionan entre sí, formando burbujas lo suficientemente grandes para abarcar prácticamente la totalidad de la sección transversal del capilar, formando paquetes de gas en el seno del líquido (*Figura 12, c y d*). Al aumentar aún más la velocidad de la fase gas, se provoca la ruptura de los paquetes de líquido, adoptando un flujo caótico y



turbulento, sin una frontera bien definida entre las fases (*Figura 12, e y f*). Cuando la velocidad del gas es muy alta se obtiene un flujo anular (*Figura 12, g*), donde el gas fluye por el centro del capilar, arrastrando consigo la película líquida en forma de una capa delgada adherida a las paredes del capilar; o un flujo de neblina (*Figura 12, h*), donde las bajas fracciones de líquido son arrastradas en forma de pequeñas gotas por el gas.

Se tratará de adaptar las velocidades relativas de las fases aire-agua para alcanzar un flujo segmentado o flujo de Taylor (*Figura 12, c y d*) que maximiza el área interfacial entre las fases y reduce el espesor de la película líquida, favoreciendo la transferencia de materia.



## 2. OBJETIVOS

La finalidad de este trabajo es la degradación de metano a bajas concentraciones, presente en una corriente de aire, mediante el uso de microorganismos capaces de eliminar dicho compuesto.

Para lograr este objetivo principal se ha llevado a cabo el diseño, construcción y optimización de un innovador biorreactor de flujo de Taylor, con una alta transferencia de masa, inoculado con bacterias metanótrofas e incluyendo surfactantes.

Los objetivos específicos perseguidos son:

- Diseño, construcción e implantación de un biorreactor de flujo de Taylor.
- Estudio de la influencia del diámetro de capilar en la eficiencia del proceso de degradación de metano.
- Estudio de la influencia de la adición de surfactantes al medio de cultivo del biorreactor.
- Estudio de la influencia del tiempo de residencia del gas.
- Estudio de la influencia de recirculación interna del gas.



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES



### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. MEDIO DE CULTIVO

Como medio de cultivo se ha utilizado medio mineral salino, al cual se adicionó un inóculo bacteriano previamente cultivado y un lodo activo fresco proveniente de la EDAR de Valladolid. Además, después de cuatro meses de experimentación y tras su estudio previo en biorreactores en lote, se han añadido distintos tensioactivos.

El medio mineral salino estuvo formado por los siguientes compuestos:

Tabla 1. Composición del medio mineral salino

$\text{KH}_2\text{PO}_4$	700 mg/L
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	920 mg/L
$\text{KNO}_3$	3000 mg/L
$\text{NaCl}$	200 mg/L
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	350 mg/L
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26 mg/L
Solución de micronutrientes	2 ml/L

- La solución de micronutrientes está constituida por compuestos traza en las concentraciones mostradas en la [Tabla 2](#).

Tabla 2. Composición de la solución de micronutrientes agregada al medio mineral salino

EDTA	500 mg/L
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	200 mg/L
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10 mg/L
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3 mg/L
$\text{H}_3\text{BO}_3$	3 mg/L
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20 mg/L
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1 mg/L
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2 mg/L
$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 mg/L

Los reactivos químicos utilizados tienen una pureza de al menos un 99,0 % y fueron adquiridos en Panreac® (Barcelona; España).

**Inóculo.** Se empleó una mezcla de cultivo mixto de *Methylocystis parvus* (bacteria metanótrofa) y lodos activos. El cultivo inicial de *Methylocystis parvus*, crioconservado en glicerol a - 80°C, se reactivó y cultivó en



condiciones apropiadas antes de inocular el reactor en concentración inicial 0,2 g/L (*Rodríguez et al., 2022, p. 2,3*).

**Tensioactivos.** El objetivo de añadir agentes tensioactivos es aumentar la solubilidad del metano en la fase líquida, mejorar la transferencia de materia, así como aumentar la afinidad microbiana por el contaminante. Se utilizaron los siguientes tensioactivos aniónicos y no iónicos, por ser menos tóxicos para los microorganismos que los tensioactivos catiónicos (*Ríos Ruiz, 2014*):

- Polidimetilsiloxano (PCode: 1003003181, EEUU).
- Tween 60 (PCode: 4102312869, EEUU).
- Brij 58 (PCode: 1003356338, EEUU).
- Dodecibencenosulfonato de sodio (PCode: 102467714, Francia).

### 3.2. MONTAJE EXPERIMENTAL

El biorreactor de flujo de Taylor estuvo compuesto por los siguientes elementos:

- Cámaras de cloruro de polivinilo (PVC): el reactor está compuesto por dos tanques cilíndricos que cuentan con 25 orificios donde se conectan los tubos capilares que conectan ambas partes.
  - El depósito superior (*Figura 13*) tiene 16 cm de diámetro y un volumen de 8,5 L. Cuenta con una tubería de entrada para introducir medio mineral y dos salidas de fase líquida, una de ellas para tomar muestras del medio de cultivo y otra actúa como tubería de succión de la bomba. Además, tiene una salida de la fase gaseosa hacia una trampa de agua que protege el tomamuestras.
  - El tanque inferior (*Figura 14*) se compone de dos partes separadas por una membrana. La parte superior tiene un diámetro de 12,5 cm y 1,5 L de capacidad y cuenta con dos entradas provenientes de la recirculación del medio y una salida de recolección de muestras líquidas. La parte inferior, de 12 cm de diámetro y 1 L de volumen, cuenta con un cono inferior provisto de una válvula para retirar posibles filtraciones de líquido, además de una entrada lateral por la que se introduce la corriente de aire contaminado con metano.
- Membrana perforada (*Figura 15*): fabricada en neopreno con 19,5 cm de diámetro y 3 mm de espesor. Cuenta con 473 orificios (realizados con aguja de 0,5 mm) homogéneamente distribuidos en su parte central de 8 cm de diámetro. Su función es permitir el paso de aire en pequeñas



burbujas hacia los capilares, así como restringir la caída del medio de cultivo a la parte inferior. Se encuentra separando las dos partes en la cámara inferior del reactor, tal y como se muestra en la [Figura 14](#).

- Tubos capilares: se utilizaron 25 tubos capilares de 1 m de longitud. Para comprobar la eficacia de degradación del metano se realizaron dos experimentos con tubos de distintos diámetros internos (1,5 mm y 3 mm). Los tubos capilares de 1,5 mm fueron de polietileno, mientras que los tubos capilares de 3 mm fueron de vidrio.
- Cámara de mezcla ([Figura 16](#)): depósito cilíndrico de cloruro de polivinilo de 12,5 cm de diámetro y 2,2 L de capacidad, donde tiene lugar la mezcla del aire y del metano puro proveniente de un cilindro a presión. En la última fase de la experimentación se empleó otra cámara de mezcla cilíndrica de tres conexiones, 8 cm de diámetro y 0,6 L de volumen.
- Botella de vidrio Pyrex de 1 L: se emplea como trampa de agua para reducir la cantidad de humedad de la corriente de salida del reactor, para proteger al tomamuestras de condensaciones.
- Manómetro ([Figura 17](#)): se utiliza para controlar la presión del aire (1,2 bar) proveniente de la línea general.
- Rotámetros: en este estudio se han utilizado dos tipos.
  - Corriente gaseosa: cuentan con válvula de regulación de caudal. En la corriente de aire se ha dispuesto un rotámetro de rango 0–5 L/min ([Figura 19](#)). En la corriente de recirculación interna de aire se utilizó un rotámetro de 0–10 L/min. Ambos de la marca Aalborg Inc. (Nueva York, EEUU).
  - Corriente líquida: para la lectura del caudal proporcionado por la bomba de recirculación se han utilizado dos caudalímetros de diferente rango (0–1000 L/h y 0–1 L/min) en función de las necesidades de operación ([Figura 20](#)).
- Controlador de flujo másico ([Figura 18](#)): permite regular el flujo de entrada de metano. Se utilizaron dos controladores de rangos 0–20 ml/min y 0–200 ml/min (modelo GFC17, Aalborg Inc., EEUU).
- Toma-muestras de gases: se han empleado dos toma-muestras de vidrio (Afora S.A, Barcelona, España) para obtener las muestras gaseosas de entrada y salida del sistema.
- Bomba de recirculación: su función es impulsar el medio de cultivo proveniente de la cámara superior hacia la inferior. Se han utilizado dos

bombas durante la experimentación, una peristáltica (Watson Marlow) y posteriormente una bomba centrífuga de estanque (*Figura 21*; modelo DM-22000 Vario S, Aquaforte, España) con el fin de evitar los pulsos producidos por la primera al operar con altos caudales.

- Compresor de aire (*Figura 22*; H5P3 P 1 230V 50Hz, ElectroAD): dispuesto en la línea de recirculación interna, permite la circulación de aire desde la cámara superior a la inferior.
- Válvulas: para regular el paso del flujo en la línea gaseosa se utilizaron válvulas “on/off” para tuberías de 8 y 6 mm de diámetro externo. En la línea de recirculación líquida se dispuso una válvula antirretorno para evitar el retroceso del medio de cultivo a la bomba peristáltica y una válvula de bola que permitía la regulación del caudal recirculado durante la primera fase del experimento. Hacia el final de la experimentación se instaló una válvula antirretorno en la línea de aire.



Figura 13. Cámara superior



Figura 14. Cámara inferior

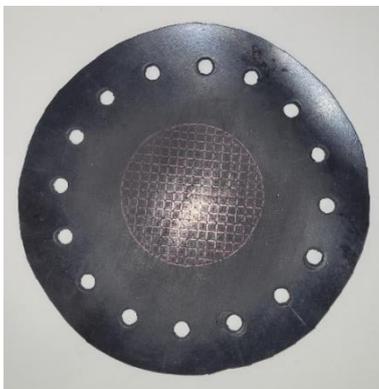


Figura 15. Membrana perforada



Figura 16. Cámara de mezcla



Figura 17. Manómetro (psi, bar)



Figura 18. Controlador de flujo másico

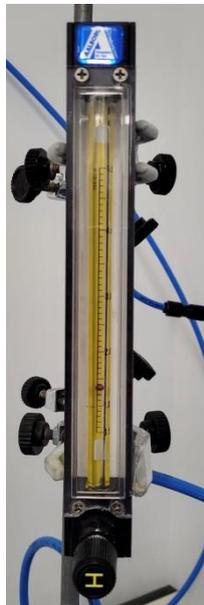


Figura 19. Rotámetro con válvula de regulación (L/min)



Figura 20. Rotámetro de plástico (L/h)



Figura 21. Bomba recirculación (Aquaforce, España)

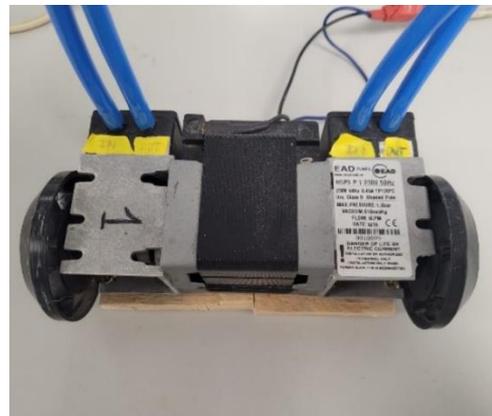
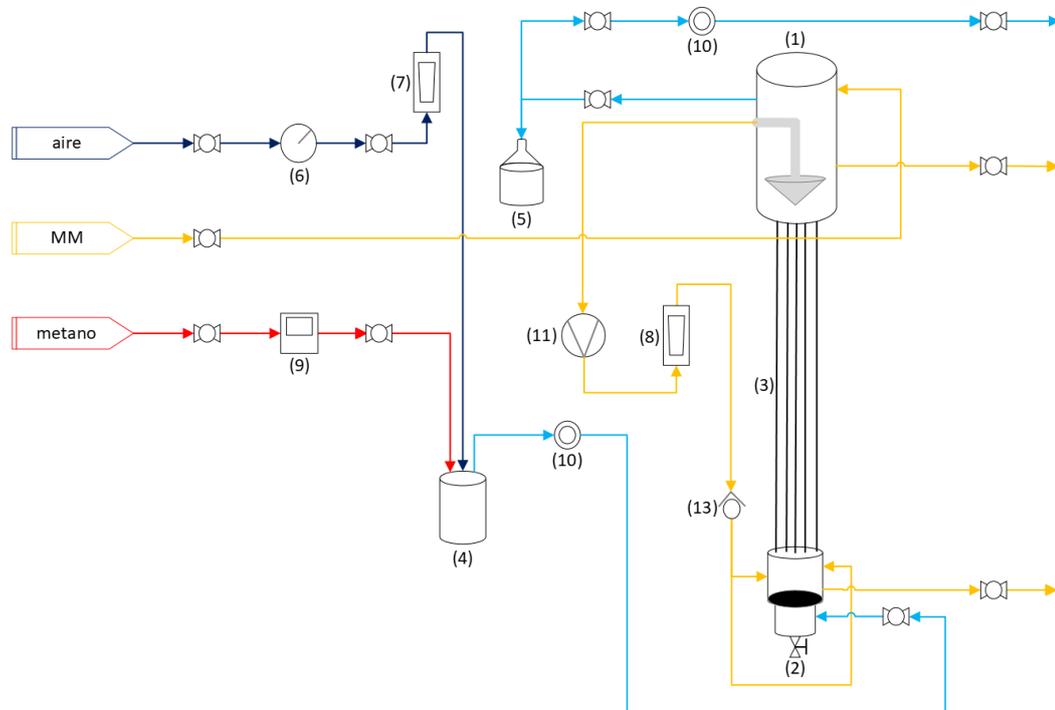


Figura 22. Compresor

El diagrama de flujo del proceso experimental realizado queda representado en la *Figura 23*:



*Figura 23. Diagrama de flujo experimental*

El experimento se llevó a cabo en un biorreactor de flujo de Taylor de 7,3 L de volumen útil de trabajo. El biorreactor estuvo formado por dos cámaras cilíndricas de cloruro de polivinilo, separadas por 25 tubos capilares circulares, por donde asciende el medio y el aire en un flujo segmentado. El biorreactor se instaló en una sala de temperatura controlada ( $24 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

En el transcurso de la experimentación se utilizaron dos tipos de tubos capilares de 1 m de longitud. Los primeros ensayos se realizaron con capilares de polietileno de 1,5 mm de diámetro interno. Posteriormente, se sustituyeron por tubos de vidrio de 3 mm de diámetro interno.

La cámara superior (1) contiene 5,5 L de medio de cultivo y un espacio de cabezas de 3 L. En su interior cuenta con un cono para lograr una correcta distribución de las burbujas de aire y de esta forma aumentar la transferencia de materia entre las fases y con un imán para resuspender la biomasa desde su exterior y evitar su aglomeración en la base y paredes del reactor.

El tanque inferior (2) contiene un depósito en su parte baja por donde se introduce el aire cargado de metano y asciende a la cámara principal a través de una membrana perforada.





### 3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La experimentación comienza con el montaje del biorreactor de flujo de Taylor y la realización de una prueba hidráulica para detectar posibles fugas de gas y líquido, y fallos en la hidrodinámica del sistema. Tras su comprobación se procede a inocular el reactor y establecer las condiciones de operación.

El experimento se desarrolla variando los flujos de metano, aire y caudal recirculado con el fin de conseguir las condiciones de operación del biorreactor que aseguren una correcta degradación de metano. Según el diseño del reactor se distinguen dos experimentos claramente diferenciados:

1) Durante los primeros 195 días de experimentación, se utilizaron capilares de plástico de 1,5 mm de diámetro interno. Se diferenciaron seis ensayos realizados con esta configuración.

- Ensayo1 (11/08 – 7/09; 28 días)

Aire (L/min)	Metano (ml/min)	Recirculación (L/min)
1	5	1,7 – 2,5

- Ensayo 2 (12/09 – 25/10; 44 días)

Aire (L/min)	Metano (ml/min)	Recirculación (L/min)
1	5	0,4 – 1

- Ensayo 3 (25/10 – 21/11; 28 días)

Aire (L/min)	Metano (ml/min)	Recirculación (L/min)
1	2,5	0,5

- Ensayo 4 (21/11 – 08/12; 18 días)

Aire (L/min)	Metano (ml/min)	Recirculación (L/min)
0,75	1,3	0,5

- Ensayo 5 (08/12 – 30/01; 54 días): adición de surfactantes

Aire (L/min)	Metano (ml/min)	Recirculación (L/min)
0,75	1,3	0,5 – 0,8

- Ensayo 6 (31/01 – 21/02; 22 días)

Aire (L/min)	Metano (ml/min)	Recirculación (L/min)
0,75	1,3	1,3 – 1,8



2) Durante los últimos 92 días de operación, el biorreactor se operó con capilares de vidrio de 3 mm de diámetro interno. Se han llevado a cabo 3 ensayos variando las velocidades relativas de las fases, así como la carga de contaminante alimentada.

- Ensayo 7 (27/03 - 24/04; 28 días)

Aire (L/min)	Metano (ml/min)	Recirculación (L/min)
1,5	2,6	2,5

- Ensayo 8 (02/05 - 11/05; 10 días)

Aire (L/min)	Metano (ml/min)	Recirculación (L/min)
1,3	3,5	2,5

- Ensayo 9 (15/05 - 7/07; 54 días): recirculación interna

Aire (L/min)	Metano (ml/min)	Recirculación (L/min)
1,3	3,5	2,5

### 3.4. PROCEDIMIENTOS ANALÍTICOS

#### 3.4.1. CONCENTRACIÓN DE METANO

Las concentraciones de metano a la entrada y salida del reactor se midieron con un cromatógrafo de gases (Agilent 8860) equipado con un inyector en modo Split, una columna Agilent HP-5 (30m x 320µm x 0,25µm) y un detector de ionización de llama (FID). Las temperaturas de inyector, columna y detector se fijaron a 150°C, 40°C y 250°C, respectivamente. Se usó helio como gas portador (3,9 ml/min) y como gas “make up” nitrógeno (25 ml/min). Para el detector se usaron flujos de 300 mL/min y 30 mL/min de aire e hidrógeno, respectivamente.

Las muestras gaseosas a la entrada y salida del sistema se tomaron diariamente con una jeringa para gases de 500 µL (modelo 1750 SL SYR, Hamilton, EEUU).

El tiempo de análisis de cada muestra es de 2 min, siendo el tiempo de retención de metano de 0,95 min. Los cromatogramas obtenidos aportan las áreas de pico de metano, resultados utilizados para hallar las concentraciones de entrada y salida y la eficacia de eliminación de metano.

La señal analítica proporcionada por el cromatógrafo se relaciona linealmente con la concentración a través de una recta de calibrado. Para realizar el



calibrado se utilizaron patrones externos de concentración conocida de metano, preparados en una bolsa de muestreo de gas con válvula de cierre a presión de 1 L (Tedlar) y un bulbo de vidrio de 250 ml (Sigma-Aldrich, España).

La pendiente de la recta de calibrado se relaciona con las áreas obtenidas en los cromatogramas para calcular las concentraciones de entrada ( $[CH_4]_{in}$ ) y salida ( $[CH_4]_{out}$ ) de metano del sistema experimental (expresadas en ppmv). También se calcula el flujo másico de entrada ( $\dot{m}_{in}$ ) y salida ( $\dot{m}_{out}$ ) teniendo en cuenta las condiciones experimentales de presión (0,947 atm) y temperatura (25°C) y la masa molecular del metano (16,04 g/mol).

La eficacia de eliminación de metano se expresa en porcentaje (%EE), caudal másico degradado ( $\dot{m}$ ) y carga volumétrica degradada ( $C_V$ ) a través de las siguientes ecuaciones:

$$EE (\%) = \frac{[CH_4]_{in} - [CH_4]_{out}}{[CH_4]_{in}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$\dot{m} (mg h^{-1}) = ([CH_4]_{in} - [CH_4]_{out}) \cdot Q_{aire} \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$C_V (g m^{-3} h^{-1}) = \frac{\dot{m}}{V_{reactor}} \quad (\text{Ecuación 5})$$

### 3.4.2. PRESIÓN DE OPERACIÓN

La medida de la presión de la corriente gaseosa se realizó diariamente en los toma-muestras de entrada y salida con un sensor electrónico de presión diferencial con pantalla digital (S/N 000007482313 ifm electronic, Alemania).

### 3.4.3. CONCENTRACIÓN DE SÓLIDOS SUSPENDIDOS

La determinación de los sólidos suspendidos totales (SST) y volátiles (SSV) se ha realizado mediante gravimetría conforme al PNT-16-01 (*Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, 2014*).

Los SST son la fracción de sólidos retenidos en un filtro de fibra de vidrio de 0,45  $\mu m$  de tamaño de poro que posteriormente se seca en una estufa a 105°C durante 3 horas. Transcurrido este tiempo se coloca el filtro en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente y se pesa en una balanza hasta peso constante.



Los SSV representan la porción de sólidos volatilizables al calcinar el filtro en una mufla a 550°C durante 45 minutos y se asimilan a la concentración de biomasa.

Las muestras de cultivo fueron tomadas semanalmente y conservadas en el frigorífico hasta su análisis.

#### 3.4.4. CONDUCTIVIDAD Y pH

La medida del pH y de la conductividad se llevó a cabo mediante el PNT-9-01 (*Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, 2021*) en un medidor de pH (modelo basic 20+, Crison, España) tras calibración previa mediante tres disoluciones tampón (pH 4,7 y 9).



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES



## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DEL PROCESO CON TUBOS CAPILARES DE PLÁSTICO

La primera parte de la experimentación se realizó con capilares de polietileno de 1,5 mm de diámetro interno. Esta configuración se mantuvo durante seis ensayos en los que se fueron variando las condiciones de operación.

A continuación, se exponen de forma individual las observaciones, incidencias y soluciones aportadas en cada uno de los ensayos.

- **Ensayo 1 (28 días):**

En el primer ensayo se operó con un caudal de aire de 1 L/min y un caudal de metano de 5 ml/min. La bomba peristáltica se configuró a la mínima potencia que permitía la succión del medio de cultivo desde la cámara superior hacia la inferior con el objetivo de aportar un caudal de 100–150 L/h (1,7–2,5 L/min).

Con estas condiciones se observó que en pocos capilares se mantuvo un flujo de Taylor estable, tres de ellos incluso obstruyéndose temporalmente. La biomasa creció lentamente tal y como queda reflejado en los análisis de sólidos suspendidos en el Gráfico 5. El pH aumentó con el crecimiento de la biomasa, mientras que la conductividad disminuyó (*Gráfico 6*).

A pesar de operar la bomba en el mínimo caudal, la cámara inferior se llenó por completo. El décimo día del ensayo, como consecuencia de este hecho, se observó que parte del medio traspasó la membrana de la cámara inferior debido al peso del medio acumulado y la obstrucción de varios capilares. Tras parar la bomba para vaciar el desagüe de la cámara inferior, se recogieron 850 ml de medio que se devolvieron a la cámara superior. Dos días después se observó nuevamente medio de cultivo en el desagüe (200 ml), por lo que se pensó en la posible rotura de la membrana.

El decimoquinto día se paró el sistema para incorporar una válvula de regulación y crear un “loop” en la bomba (*Figura 25*). Esto permitió que parte del caudal recirculado regresase a la bomba, evitando que el medio se acumulara en la cámara inferior. Además, se instaló una nueva membrana de neopreno para evitar la filtración del medio de cultivo.

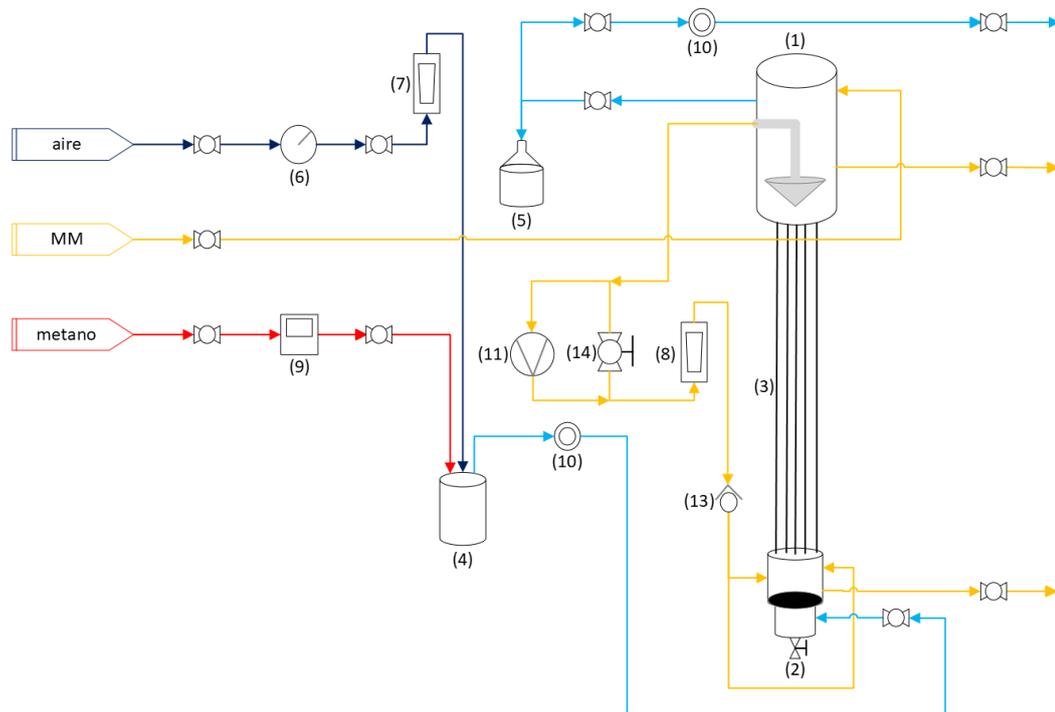


Figura 25. Diagrama de flujo con regulación de la recirculación de líquido

Los resultados muestran unas concentraciones de entrada de metano de  $1969 \pm 107$  ppmv (Gráfico 1) y unas concentraciones de salida de  $1739 \pm 142$  ppmv (Gráfico 2), eliminándose de media  $1,2 \pm 0,6$  g m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup> de contaminante (Gráfico 3).

Las máximas degradaciones obtenidas en este primer ensayo son de 22,4 % y 22,8 % los días 22 y 23 respectivamente, tal y como se observa en el Gráfico 4.

- **Ensayo 2 (44 días):**

El nuevo experimento comenzó sustituyendo el rotámetro de la corriente líquida de recirculación por uno de menor rango (0–1 L/min). Los caudales de aire y metano se mantuvieron invariables respecto al anterior ensayo (1 L/min y 5 ml/min, respectivamente), disminuyendo únicamente el caudal de líquido recirculado que se fija en torno a 0,5 L/min.

Además, se sustituyó la tubería de impulsión por una de plástico más rígido para evitar riesgos de fuga, ya que, debido a los pulsos producidos por la bomba peristáltica, la tubería sufría una expansión y desgaste que comprometían la integridad de la tubería.

Los cuatro primeros días del ensayo apenas se registró degradación, llegando el quinto día a degradaciones en torno al 20 %, las cuales se mantuvieron estables durante diez días, momento en el cual se alcanzó una eliminación



del 41,5 %. Se suceden tres días con degradaciones que superan el 40 % y después descendieron arrojando resultados comprendidos entre el 20–30 %.

Las concentraciones medias de entrada y salida en el ensayo 2 fueron  $2165 \pm 145$  ppmv y  $1657 \pm 209$  ppmv, respectivamente, para una eliminación media de metano del  $23,3 \pm 9,4$  % (Gráfico 4). La carga volumétrica de metano degradado se dobló respecto al ensayo anterior ( $2,6 \pm 1,1$  g m<sup>-3</sup> h<sup>-3</sup> frente a  $1,2 \pm 0,6$  g m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup>) tal y como puede observarse en el Gráfico 3. El menor caudal de recirculación durante esta etapa, con el que se consiguió un flujo de Taylor más estable, podría explicar esta mejora en la capacidad de eliminación de metano.

Los sólidos suspendidos volátiles se mantuvieron estables las cuatro primeras semanas de experimentación en torno a  $1,25 \pm 0,2$  g/L. Sin embargo, se apreció un incremento bastante notable la quinta semana, llegando a concentraciones de  $2,19$  g/L (Gráfico 5). Este momento de mayor concentración de biomasa coincidió con un descenso en la eliminación de metano (15 % de degradación).

El pH se mantuvo estable los primeros días del presente ensayo, apreciándose un incremento notorio al aumentar la biomasa del medio de cultivo, disminuyendo a su vez la conductividad (Gráfico 6).

- **Ensayo 3 (28 días):**

En el tercer ensayo se redujo la concentración de entrada de metano respecto a los anteriores ensayos, tal y como se muestra en el Gráfico 1. El caudal de metano se disminuyó a la mitad, fijando el controlador en 2,5 ml/min, mientras que el caudal de aire se conservó en 1 L/min. La recirculación de medio se mantuvo invariante respecto al anterior ensayo, fluctuando entre 0,4–0,7 L/min.

Este ensayo transcurrió sin incidencias ni cambios significativos en las concentraciones de entrada ( $1236 \pm 50$  ppmv). Se obtuvo una menor eliminación de contaminante, alcanzando un máximo de 27,1 % y descendiendo en la última fase del ensayo con degradaciones del 10 % (Gráfico 4).

Las mayores degradaciones se dieron a un pH de 7,96 y valor de conductividad de 164 mS/cm. Posteriormente, el pH aumentó drásticamente ( $8,53 \pm 0,3$ ) y la conductividad disminuyó ( $155 \pm 2$  mS/cm), coincidiendo con el descenso en la eliminación de contaminante.

La concentración de biomasa en esta etapa disminuyó gradualmente, obteniendo unas concentraciones medias de  $1,84 \pm 0,31$  g/L en sólidos suspendidos volátiles.



- **Ensayo 4 (18 días):**

En esta etapa, la concentración de entrada de contaminante se redujo de nuevo ( $797 \pm 84$  ppmv). El controlador de flujo másico de metano se fijó en 1,3 ml/min y el aire en 0,75 L/min. La recirculación interna de medio se mantuvo sin variación.

Las degradaciones aumentaron progresivamente durante los diez primeros días, alcanzando un máximo de 32,8 % de degradación. En los días restantes, hubo un descenso general en las eliminaciones y se obtuvieron valores menores al 10 % de eliminación.

La concentración de sólidos suspendidos volátiles alcanzó mínimos de 0,21 g/L (*Gráfico 5*), apreciándose este hecho visualmente en un descenso de la cantidad de biomasa en suspensión. Este descenso en la biomasa pudo deberse a la gradual disminución en la concentración de metano, que constituyó la única fuente de carbono y energía del biorreactor.

El pH de la fase líquida se incrementó, obteniendo valores en torno a  $8,48 \pm 0,24$  frente a niveles de pH de  $8,23 \pm 0,25$  del anterior ensayo (*Gráfico 6*). La conductividad se mantuvo en torno a  $157 \pm 4$  mS/cm durante la etapa de aumento en la tasa de degradación y aumentó hasta 181 mS/cm en la última fase del ensayo.

- **Ensayo 5 (54 días):**

El quinto ensayo se realizó con el objetivo de comprobar la eficacia de eliminación de metano al adicionar surfactantes, manteniendo las mismas condiciones de operación.

Se realizó un estudio previo en diez botellas de cristal herméticas de 2,1 L de volumen, en las que se inocularon 500 ml de medio mineral salino, con 10 ml de medio de cultivo procedente del sistema experimental. La corriente de salida del biorreactor, aún con suficiente contenido en metano, se hizo circular por el espacio de cabezas de cada botella, actuando como única fuente de carbono y energía para los microorganismos. Las botellas se mantuvieron en continua agitación (400 rpm), empleando dos de ellas como control negativo (sin aditivo, botellas 1 y 9). En otras dos (botellas 2 y 10) se añadió polidimetilsiloxano (15 ml, 2,9 % en volumen) como aditivo orgánico modelo, ya que previamente ha sido utilizado en biorreactores como potenciador de transferencia de materia gas-líquido en la remoción de metano (*Muñoz et al., 2012*). En las botellas restantes, se añadieron semanalmente (durante cuatro semanas) los surfactantes en las siguientes cantidades:

Tabla 3. Cantidad de surfactante añadido semanalmente a las botellas (expresado en mg) y concentraciones finales obtenidas (mg/L)

Botella	Surfactante	Semanas				Concentración
		1	2	3	4	
3	Tween 60	4,5	4,5	9,0		35,29
4	Tween 60	4,5	4,5	9,0	18,0	70,59
5	Brij 58	14,0	14,0	28,0		109,80
6	Brij 58	14,0	14,0	28,0	56,0	219,61
7	SDBS	1,6	1,6	3,1		12,35
8	SDBS	1,6	1,6	3,1	6,3	24,71

El montaje realizado queda ilustrado en la *Figura 26*.



Figura 26. Montaje para el estudio visual de la solubilidad de surfactantes

Trascurridos dos meses de adaptación, se realizó un análisis de hidrofobicidad de la biomasa según un método ligeramente modificado utilizado por Wu y colaboradores. Este método consistió en la toma de 40 ml de muestra de cada una de las botellas tras previa agitación turbulenta y posterior centrifugación (5 min, 5000 rpm). Posteriormente, se resuspendió la parte orgánica en el medio original y se midió la absorbancia de las muestras con un espectrómetro UV-Vis a 600 nm ( $A_1$ ). A continuación, se tomaron 3 ml de cada una de las soluciones de microorganismos en suspensión anteriores, se añadieron 0,75 ml de n-hexadecano, se agitó en un vórtex (2 min, 2500 rpm) y se dejaron reposar durante 30 min. Por último, se separó la fase orgánica de la fase acuosa y se midió la absorbancia de la fase acuosa ( $A_2$ ) a



la misma longitud de onda (600 nm). La hidrofobicidad de la superficie celular se calculó según la siguiente ecuación:

$$\text{Hidrofobicidad (\%)} = \left(1 - \frac{A_2}{A_1}\right) \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 6})$$

El análisis de hidrofobicidad concluyó que el surfactante que mostraba mayor hidrofobicidad de la superficie celular era el dodecibencenosulfonato de sodio (SDBS).

Por este motivo, se decidió añadir 101,6 mg de SDBS al sistema experimental, obteniendo una concentración de 13,9 mg/L (suponiendo 7,3 L de medio de cultivo). Inmediatamente la degradación aumentó hasta un 21,6 %, pero horas después disminuyó a los valores anteriores (7 %). Al día siguiente, se añadieron 98,9 mg de SDBS, duplicando la concentración de surfactante en el medio de cultivo del sistema experimental y, tras el análisis cromatográfico, se obtuvo una degradación del 20,6 %. En los días posteriores, la eliminación disminuyó progresivamente. Esto pudo ser debido a la biodegradación del tensioactivo en el medio de cultivo (*Ríos Ruiz, 2014*).

Las continuas inestabilidades en las concentraciones de entrada ( $824 \pm 68$  ppmv) y salida ( $722 \pm 67$  ppmv) no permitieron observar ninguna mejora significativa en el sistema tras la adición del surfactante.

Con el fin de obtener una comunidad de microorganismos ya adaptada a este tensioactivo, dos días previos a la finalización del presente ensayo, se centrifugaron las botellas 7 y 8, que contenían SDBS en concentraciones de 12,35 mg/L y 24,71 mg/L. La biomasa resultante se añadió al sistema experimental. La eliminación de estos días aumentó rápidamente hasta el 15,5 % y 18,5 % respectivamente, lo que indicó que los microorganismos se adaptaron satisfactoriamente al metano en las botellas.

- **Ensayo 6 (22 días):**

El último ensayo transcurrió en las mismas condiciones de operación con concentraciones de entrada de  $780 \pm 75$  ppmv.

Los pulsos producidos por la bomba peristáltica desgastaron el sistema de tuberías que conecta la salida del reactor con el rotámetro de recirculación de líquido, por lo que se decidió sustituir la tubería por una más rígida. Esto supuso alteraciones en el caudal de recirculación, perdiendo el control del caudal recirculado y sin posibilidad de regulación mediante la válvula. Además, se produjo un incremento bastante significativo en la caída de presión del sistema debido a la acumulación de medio de cultivo en la cámara inferior, resultado del aumento de caudal recirculado.

Puesto que el rotámetro no permitió la lectura del caudal recirculado, se midió el tiempo de descarga de la bomba, resultando un caudal de 1,8 L/min. En

este caso no tendríamos en cuenta la caída de presión así que se decidió medir el caudal succionado por la bomba resultando 1,3 L/min. El dato del caudal recirculado se tomó como la media entre estas dos mediciones.

No obstante, pese a los problemas ocasionados en la recirculación, en este ensayo se obtuvieron las mayores degradaciones, con valores máximos sobre el 40 %. Además, las eliminaciones fueron relativamente estables, obteniendo una media del  $30,5 \pm 6,3$  % de metano degradado. Este mejor funcionamiento, puede ser atribuido a la adición de la biomasa de las botellas que contenían SDBS, con microorganismos adaptados a la presencia de este tensioactivo.

Los análisis de la fase líquida mostraron una drástica disminución de los sólidos suspendidos al añadir el tensioactivo, manteniéndose bastante estables con concentraciones comprendidas entre  $0,82 \pm 0,11$  g/L de SST y  $0,57 \pm 0,05$  g/L de SSV (*Gráfico 5*). Igualmente, se apreció un ligero descenso en el pH obteniendo valores de  $8,06 \pm 0,11$  (frente a pH de  $8,24 \pm 0,17$  previos a la adición del tensioactivo). La conductividad no sufrió cambios significativos manteniendo valores de  $170 \pm 10$  mS/cm (*Gráfico 6*).

Una vez expuestos los ensayos de forma individual, se adjuntan los gráficos correspondientes a la primera fase del experimento, donde se distinguen mediante líneas verticales los inicios de nuevos ensayos.

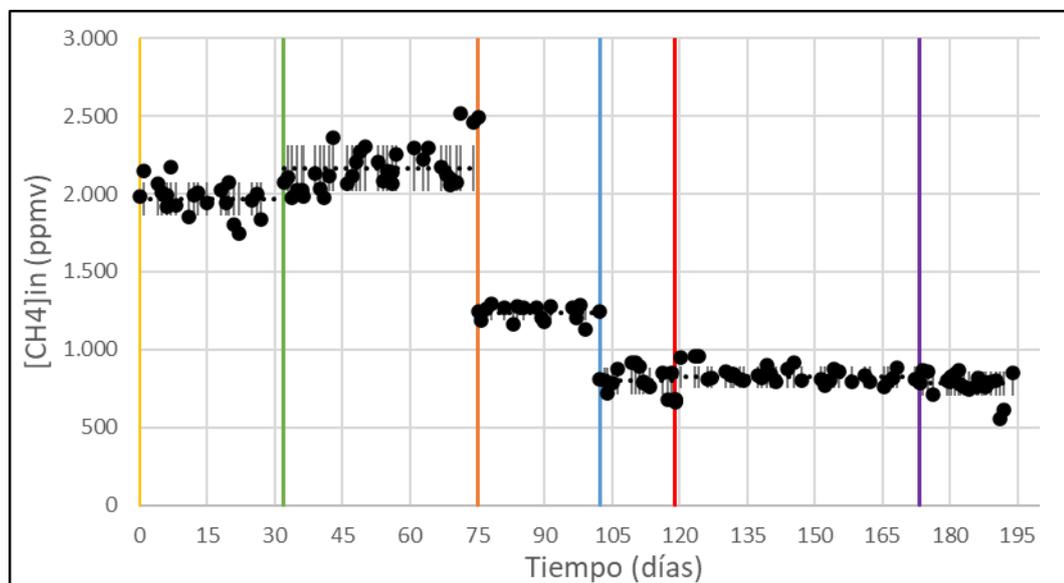


Gráfico 1. Concentraciones de metano a la entrada (ppmv). Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado.

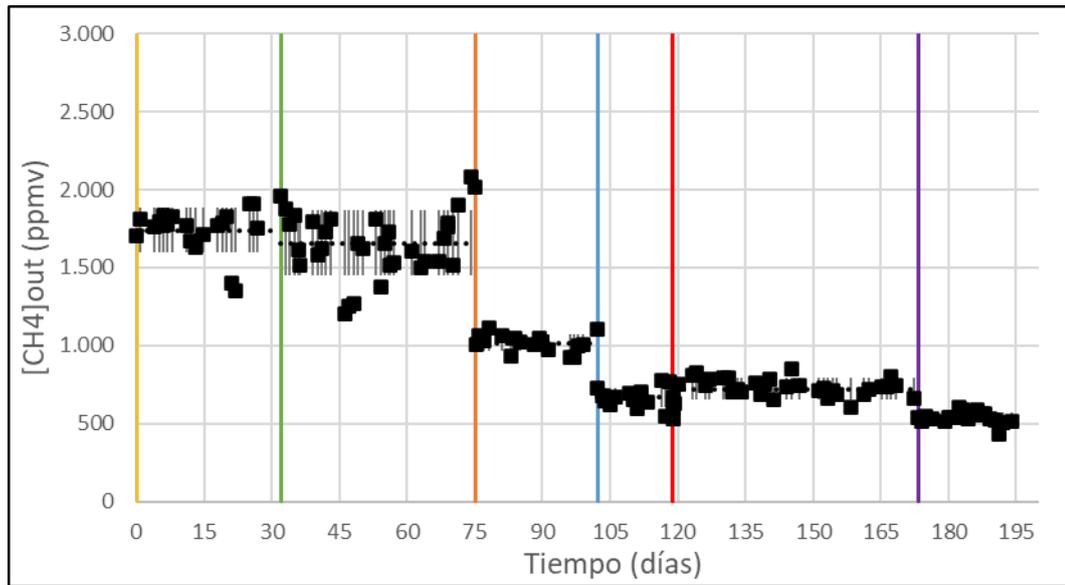


Gráfico 2. Concentraciones de metano a la salida (ppmv). Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado.

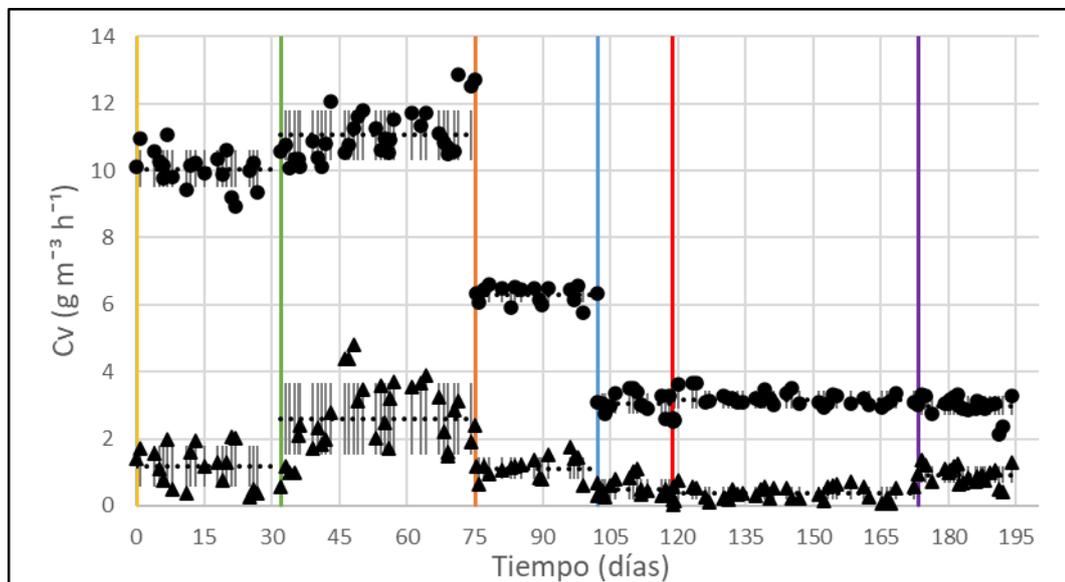


Gráfico 3. Carga volumétrica de entrada (●) y degradada (▲). Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado.

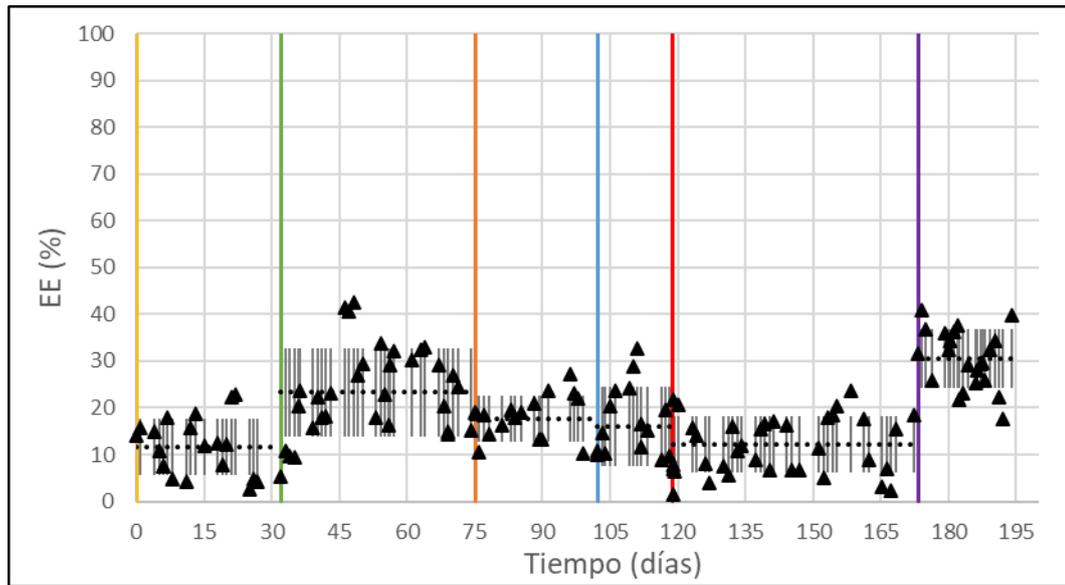


Gráfico 4. Degradación de metano expresada en porcentaje. Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado.

Las tasas más altas de degradación con esta primera configuración se consiguieron en el segundo y sexto ensayo ( $23,3 \pm 9,4$  % y  $30,5 \pm 6,3$  % respectivamente), en los que se operó con caudales de 1 L/min de aire y 5 ml/min de metano en el segundo ensayo y 0,75 L/min de aire y 1,3 ml/min en el sexto. La recirculación de líquido se mantiene entre 0,5 - 1 L/min en el segundo ensayo y en 1,5 L/min en el sexto.

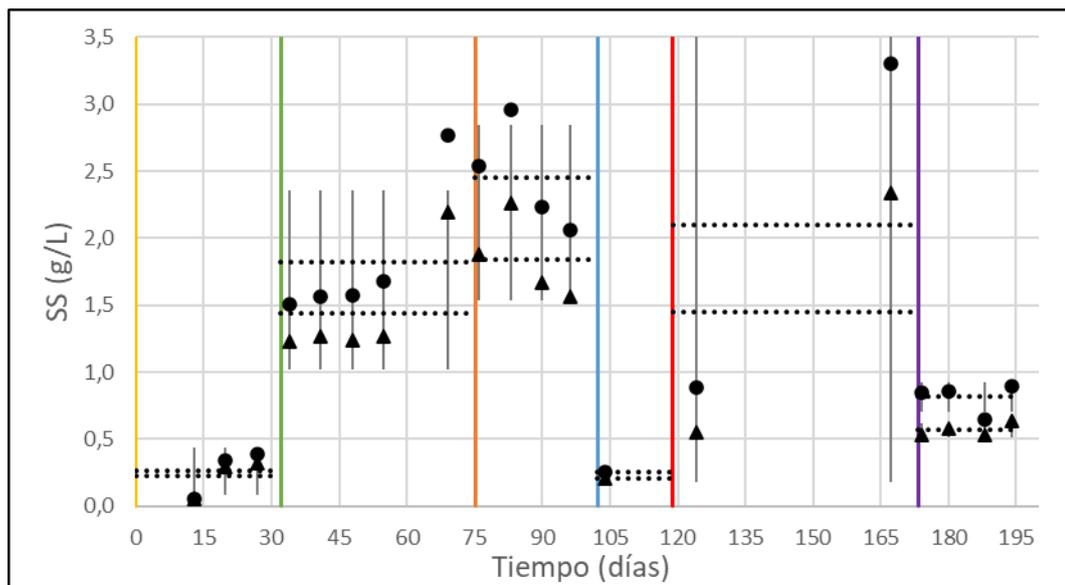


Gráfico 5. Concentración de sólidos suspendidos totales (●) y volátiles (▲) de la fase líquida. Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado.

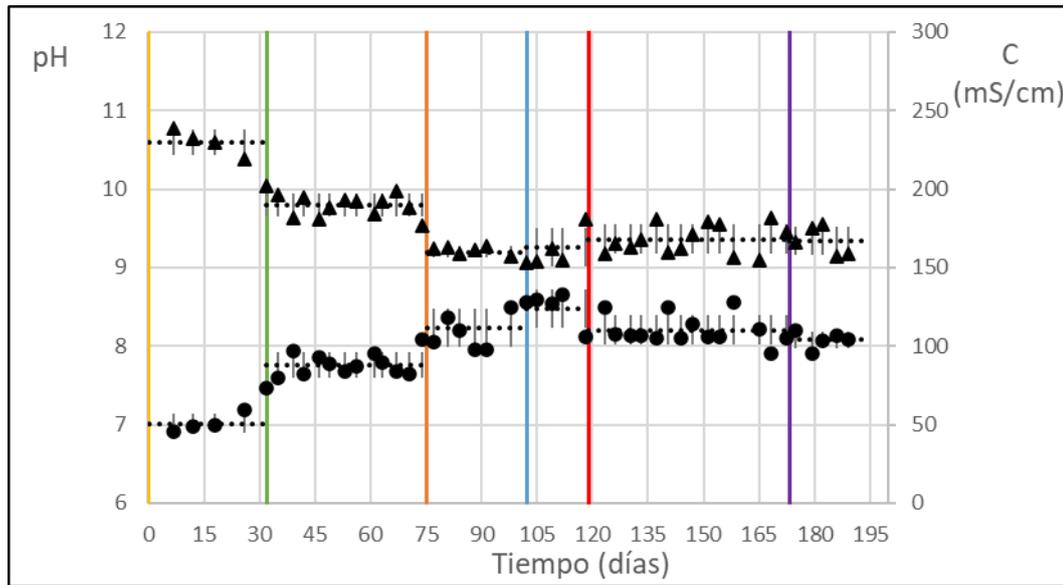


Gráfico 6. Evolución con el tiempo del pH (●) y la conductividad (▲) de la fase líquida. Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado.

Respecto a los análisis de la fase líquida es interesante apreciar la disminución gradual de los sólidos suspendidos en el tercer ensayo (*Gráfico 5*), al someter al medio de cultivo a una disminución del metano alimentado. Se redujo la concentración de biomasa y este hecho conllevó menores tasas de degradación obtenidas. Los niveles de biomasa se recuperan a medida que el medio se adapta a las nuevas condiciones, aunque no se aprecia este hecho en las degradaciones obtenidas por las continuas inestabilidades en las concentraciones durante el quinto ensayo.

En la *Tabla 4* se muestran las condiciones de operación y degradaciones de los ensayos en los que se obtuvieron mayores eficacias de remoción:

Tabla 4. Condiciones de operación y resultados obtenidos en los ensayos 2 y 6

	2	6
Relación $Q_{\text{gas}}/Q_{\text{líquido}}$	1 - 2	0,5
Carga metano en aire (% v/v)	0,50	0,17
Carga entrada ( $\text{gm}^{-3}\text{h}^{-1}$ )	$11,0 \pm 0,7$	$3,0 \pm 0,3$
Carga eliminada ( $\text{gm}^{-3}\text{h}^{-1}$ )	$2,6 \pm 1,1$	$0,9 \pm 0,3$
Eficacia eliminación (%)	$23,3 \pm 9,4$	$30,5 \pm 6,3$



SSV (g/L)	1,44±0,42	0,57±0,05
pH	7,75±0,16	8,08±0,11
Conductividad (mS/cm)	190±7	167±9

Como se aprecia en la *Tabla 4*, en el ensayo 2 las concentraciones de metano en la entrada fueron el triple que en el ensayo 6, apreciándose una mayor estabilidad en las concentraciones en éste al operar con menores concentraciones. La tasa de degradación aumentó en el ensayo 6 como consecuencia de la adición del tensioactivo SDBS y la comunidad de microorganismos adaptada en las botellas.

Investigaciones similares muestran una capacidad de remoción de metano comprendida entre el 29 – 34 % en biofiltros operados en continuo, con cargas comprendidas entre  $16\pm 2 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  y un 0,2% v/v de metano (*Gómez Cuervo, 2013*). Otras bibliografías muestran eficiencias de eliminación del 70 % utilizando mayor carga de contaminante (3 % v/v) en un sistema de biofiltración empacado con vermiculita (*Villa et al., 1997*). Biorreactores de columna de burbujeo, inoculados con un consorcio metanótrofo presentaron eficiencias de eliminación de metano de  $31,22\pm 4,22 \%$  (*Merchán Catalina, 2018*).

#### 4.2. EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DEL PROCESO CON TUBOS CAPILARES DE VIDRIO

La segunda parte de la experimentación se llevó a cabo con tubos capilares de vidrio de 3 mm de diámetro interno.

Las condiciones de operación se modificaron respecto a las anteriores, siendo necesaria una mayor recirculación del medio de cultivo. Por este motivo, se sustituyó el rotámetro de rango 0 – 1 L/min por el de 0 – 1000 L/h.

Al introducir los tubos de vidrio se modificó la presión del sistema y las concentraciones de entrada y salida comenzaron a desestabilizarse. Se decidió sustituir la bomba peristáltica por una bomba centrífuga para evitar los pulsos producidos por la anterior, pudiendo ser este el motivo de la inestabilidad en las concentraciones. Además, se prescindió de la válvula de bola para controlar la recirculación y de la válvula antirretorno. Se instaló una nueva membrana de neopreno con 429 orificios de 0,5 mm de diámetro de poro.



Se realizó una nueva recta de calibrado en el GC-FID y una vez se estabilizaron las concentraciones se dio comienzo a los ensayos.

- **Ensayo 7 (28 días):**

Las condiciones de operación con las que se experimentó fueron de 1,5 L/min de caudal de aire y 150 L/h de caudal recirculado (2,5 L/min). El controlador de flujo másico se fijó en 2,6 ml/min por lo que la concentración de metano se duplicó respecto al ensayo anterior con áreas de entrada de  $1406 \pm 96$  ppmv (*Gráfico 7*).

Se apreció un descenso en la cantidad de biomasa presente en el reactor. Los análisis de sólidos suspendidos volátiles arrojaron resultados comprendidos entre  $0,27 \pm 0,05$  g/L (*Gráfico 11*). Esto podría atribuirse al estrés ocasionado por el cambio drástico de condiciones en el reactor, como el aumento de la turbulencia al incrementar la recirculación de la fase líquida.

Los resultados mostraron una carga degradada de  $2,5 \pm 0,6$  g m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup> frente a los  $11 \pm 1$  g m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup> de entrada (*Gráfico 9*). Esto se tradujo en una menor tasa de degradación en comparación con el experimento anterior ( $23,2 \pm 5,2$  % respecto a  $30,5 \pm 6,3$  %), lo cual pudo ser debido al aumento de la carga de entrada de metano, al descenso de la cantidad de biomasa en el reactor o al peor transporte gas-líquido dentro de los capilares de mayor diámetro.

- **Ensayo 8 (10 días):**

Con el fin de estudiar la capacidad del sistema a mayores concentraciones de contaminante y estimular el crecimiento de biomasa del medio de cultivo, se aumentó el flujo de metano fijando el controlador en 3,5 ml/min, además de disminuir el flujo de aire hasta 1,3 L/min. El caudal de líquido recirculado se mantuvo en 150 L/h (2,5 L/min).

El segundo día del ensayo las concentraciones de entrada disminuyeron considerablemente, por lo que se pensó en la posibilidad de una fuga de gas en el sistema. Finalmente, se encontró un problema en el controlador de flujo másico, ya que estaba averiado y no suministraba adecuadamente el metano al biorreactor. Por tanto, se sustituyó dicho controlador por uno de mayor rango (0-200 ml/min) y al día siguiente se recuperaron las concentraciones anteriores.

Los días posteriores se observaron inestabilidades en las concentraciones, incluso hacia el final del experimento las concentraciones de salida fueron superiores a las de entrada, obteniendo degradaciones negativas. Se realizó un chequeo general del sistema para detectar posibles causas de esta inestabilidad: revisión de fugas en las tuberías y en la cámara de mezcla, cambio de los septum usados de los toma-muestras, comprobación del controlador de flujo másico, revisión de rotámetros, etc. Finalmente, se

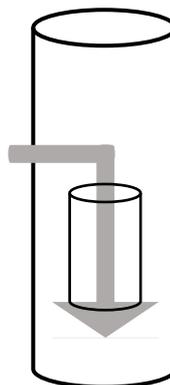
observó que todo estaba en buen estado por lo que no se pudo localizar la causa del problema. Además, se revisó el GC-FID y se probó la toma de muestra a través de otra jeringa de gases, pero las degradaciones no mejoraron.

- **Ensayo 9 (26 días):**

Este ensayo se realizó con el fin de aumentar las tasas de degradación en el sistema experimental. Para ello se añadió un sistema de recirculación interna del gas que aumentara la turbulencia y el tiempo de contacto entre las fases, redirigiendo la corriente gaseosa de salida de la cámara superior hacia la entrada de la corriente gaseosa de la cámara inferior, mediante el uso de un compresor intermedio, tal y como se muestra en la *Figura 24*. Las condiciones de operación y la carga de metano de entrada se mantuvieron como en el anterior ensayo, fijando un caudal de recirculación de gas de 5 L/min.

Tras el cambio surgieron las siguientes incidencias:

- Al introducir mayor turbulencia al sistema por el aumento del caudal de aire alimentado a través de la recirculación, parte de las burbujas alcanzaban la tubería de succión de la bomba, lo que provocaba la falta de recirculación de líquido y una pérdida energética considerable. Como solución a este problema se decidió incorporar un cilindro de plástico en la cámara superior, sobre el cono que distribuye las burbujas, tal y como se muestra en la *Figura 27*, de forma que las burbujas estuvieran más dispersas y no llegasen a ser succionadas por la tubería bomba.



*Figura 27. Cámara superior con cilindro sobrepuesto*

- Al introducir mayor pérdida de carga debido al compresor de recirculación de gas, la bomba de recirculación líquida perdía potencia a lo largo del día, no logrando mantener el caudal recirculado necesario y unas condiciones de operación estables.



- Debido al funcionamiento en continuo del compresor, el aire de entrada sufrió un incremento de temperatura que se transmitía al medio de cultivo, llegando a alcanzar temperaturas de  $35,3 \pm 0,2$  °C.

El primer día se obtuvo una degradación del 39,5 %, pero al día siguiente la tasa de degradación descendió hasta 13,9 % (*Gráfico 10*). Se sucedieron dieciséis días en los que la concentración de entrada de metano variaba en exceso, con tasas de degradación en torno a  $19,0 \pm 6,4$  %. Esta inestabilidad hizo que se llegase incluso a degradaciones negativas debido a un descenso acusado en las concentraciones de entrada ( $1537 \pm 190$  ppmv frente a los  $2199 \pm 143$  ppmv anteriores). Con el fin de recuperar las concentraciones de entrada iniciales se aumentó el flujo de metano fijando el controlador de flujo másico en 4 ml/min. No obstante, esto no causó ningún cambio favorable, ni se recuperaron totalmente las concentraciones iniciales de entrada, registrando concentraciones de  $1980 \pm 543$  ppmv. Posteriormente, se aumentó aún más la carga de contaminante fijando el controlador en 6 ml/min para observar si se producía algún cambio, obteniendo concentraciones de entrada incluso menores a las anteriores ( $1701 \pm 219$  ppmv). Se sospechó que la inestabilidad estaba causada por el compresor de recirculación y cambios de presión incontrolados. Tras prescindir del compresor, las concentraciones de entrada solo aumentaron temporalmente a los valores esperados, pero la inestabilidad volvió rápidamente.

Para disminuir la inestabilidad en la presión del caudal de entrada se procedió a recoger muestras de la corriente de entrada con una bolsa Tedlar, creando una bifurcación en la tubería del gas de entrada desde donde se llenaba la bolsa. Después se tomaba la muestra con la aguja para el análisis GD-FID. Las concentraciones aumentaron, pero continuaban siendo inestables. Además, se incorporó una válvula antirretorno a la salida de la cámara de mezcla, aguas arriba del toma-muestras de entrada, para evitar cualquier posible cambio de presión que provocase una inversión del flujo de corriente gaseosa, pero los resultados no mejoraron.

Puesto que el problema parecía residir en la presión de entrada del aire, se diseñó un cambio en el sistema como se muestra en la *Figura 28*. Se incorporó una nueva cámara de mezcla para mezclar la corriente gaseosa recirculada con la corriente de entrada al sistema, manteniendo el toma-muestras de entrada a presión ambiental, además de colocar el compresor de recirculación de gas tras esta cámara de mezcla. Nuevamente, los valores se recuperaron temporalmente, pero descendieron al día siguiente obteniendo nulas degradaciones (incluso negativas).

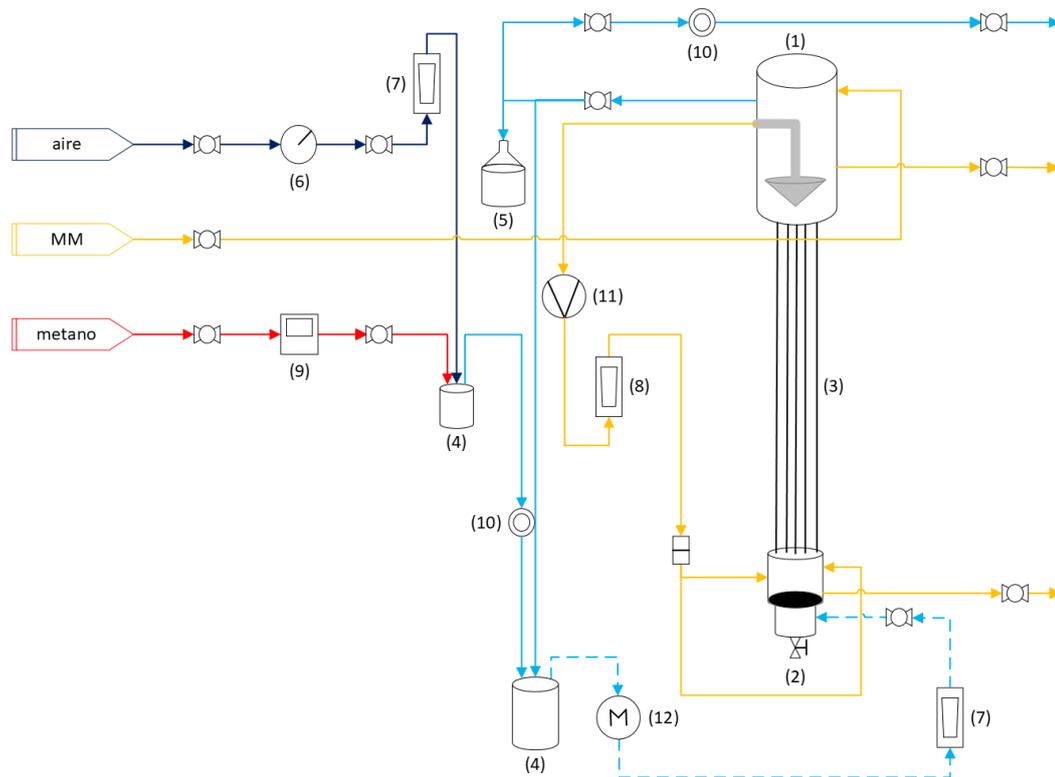


Figura 28. Diagrama de flujo con recirculación interna de gas con nueva cámara de mezcla incorporada

Tras 16 días con esta configuración en los que continuaron las inestabilidades en las concentraciones, parecía que el sistema comenzaba a estabilizarse, pero obteniendo concentraciones de entrada y salida similares. Esto podría ser debido al deterioro de los microorganismos, a su vez provocado por la falta de estabilidad del sistema y el aumento de la temperatura causado por la bomba centrífuga. Para evitar una limitación biológica reflejada en las bajas degradaciones registradas y en las bajas concentraciones de biomasa en el medio de cultivo (*Gráfico 11*), se decidió reinocular el biorreactor con un cultivo de la bacteria metanótrofa *Methylocystis hirsuta* adquirido en el Instituto Libniz (Alemania) (*Rodríguez et al., 2020*).

En la última parte de la experimentación las concentraciones fueron más estables, obteniendo concentraciones de entrada de  $1536 \pm 197$  ppmv (*Gráfico 7*) y salidas en torno a  $1486 \pm 87$  ppmv (*Gráfico 8*) aunque registrando valores de entrada y salida similares. Las eficacias de eliminación fueron muy bajas, incluso negativas. Esto se podría atribuir a la falta de adaptación de los microorganismos al sistema experimental y a las altas temperaturas registradas en el medio de cultivo que dificultan la transferencia del metano del contaminante a la fase acuosa.

A continuación, se muestran los resultados de esta segunda parte de la experimentación, donde se distinguen mediante líneas verticales los inicios

de los ensayos y, en el caso del último, los cambios en las condiciones de operación, diseño y reinoculación expuestos anteriormente.

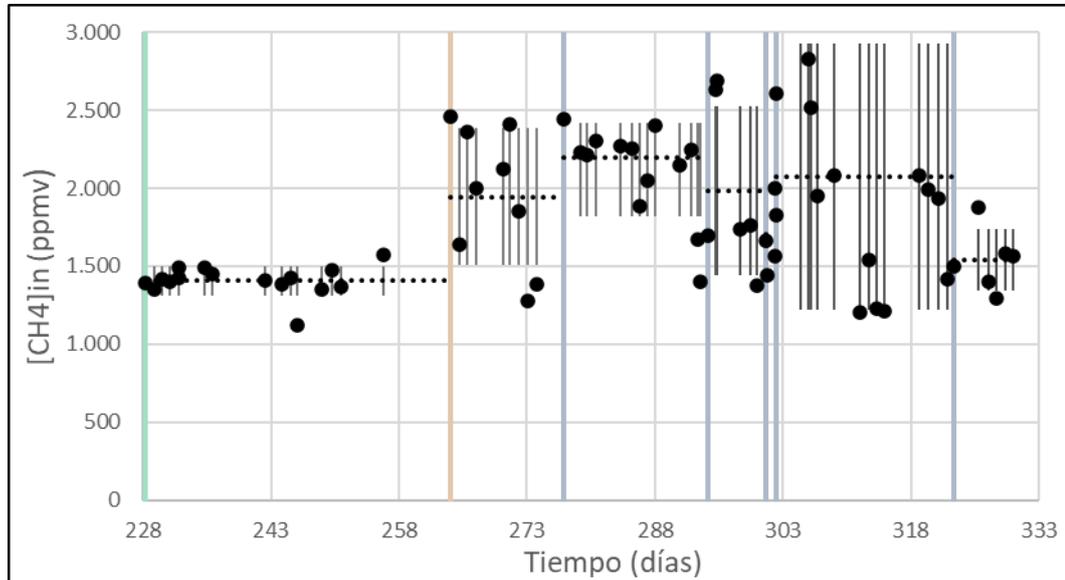


Gráfico 7. Concentraciones de metano a la entrada (ppmv). Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado.

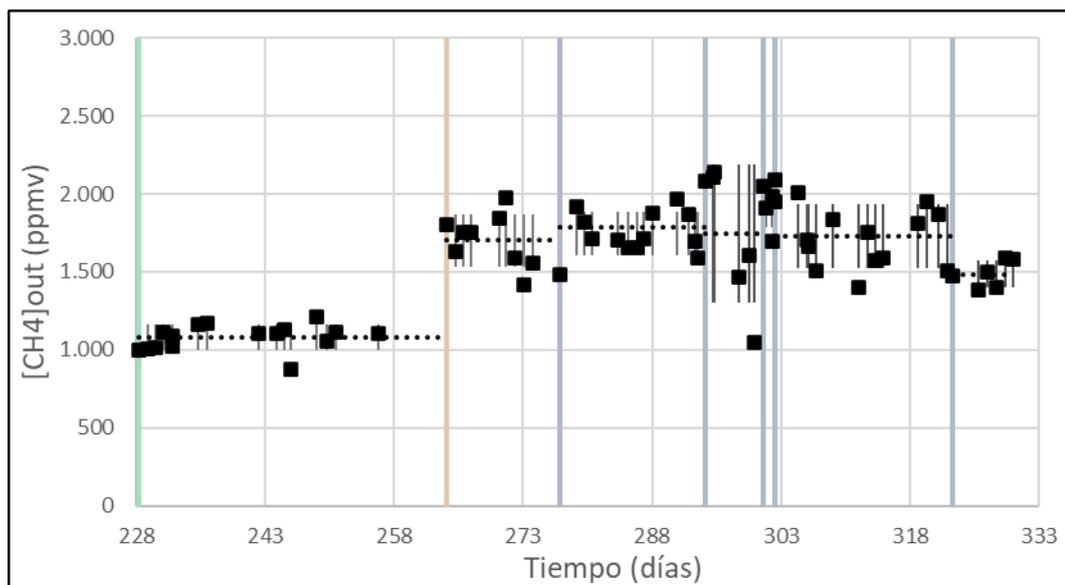


Gráfico 8. Concentraciones de metano a la salida (ppmv). Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado.

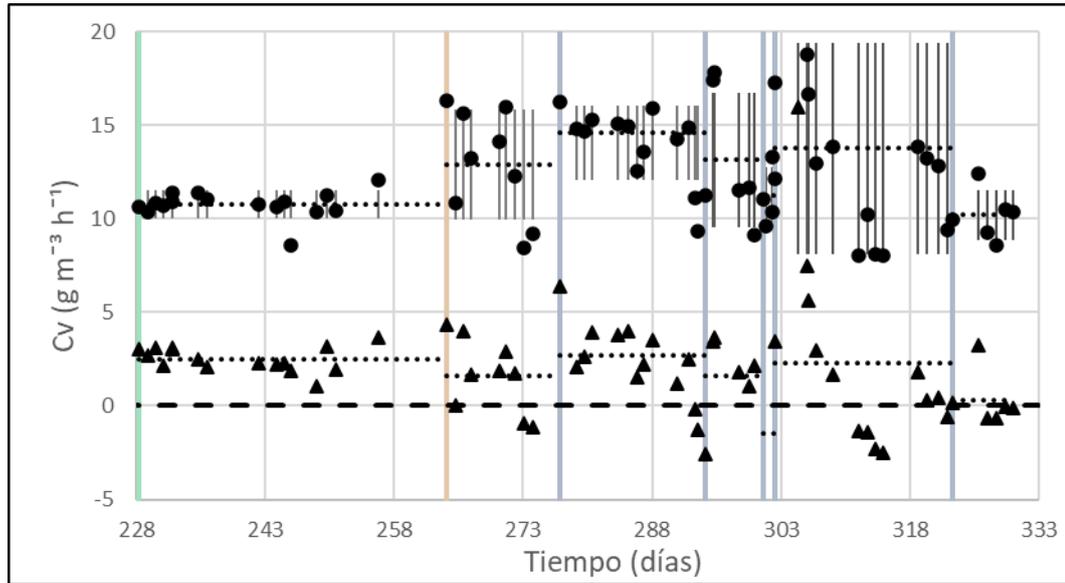


Gráfico 9. Carga volumétrica de entrada (●) y degradada (▲). Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado.

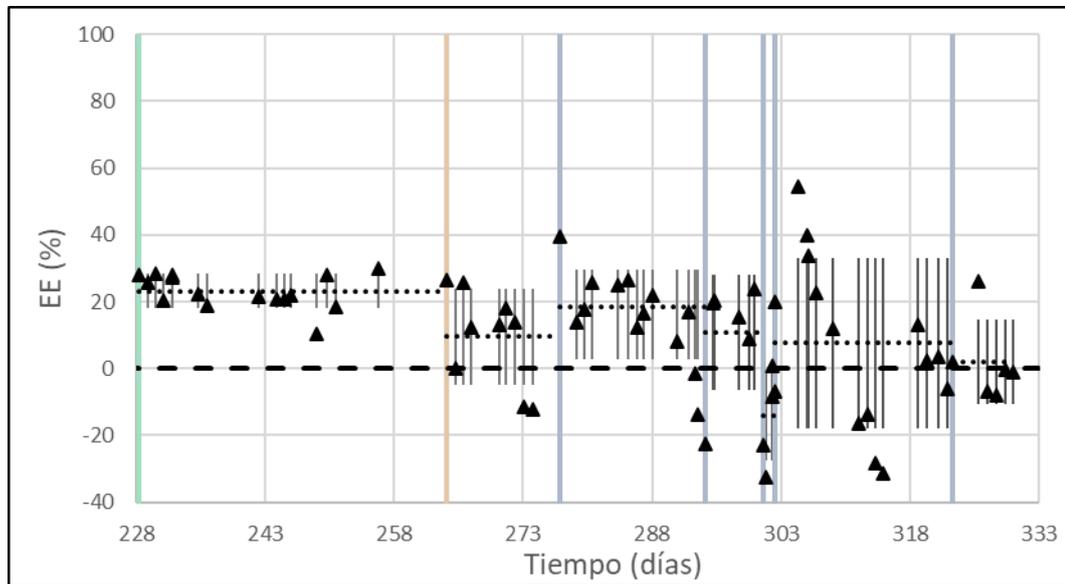


Gráfico 10. Degradación de metano expresada en porcentaje. Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado.

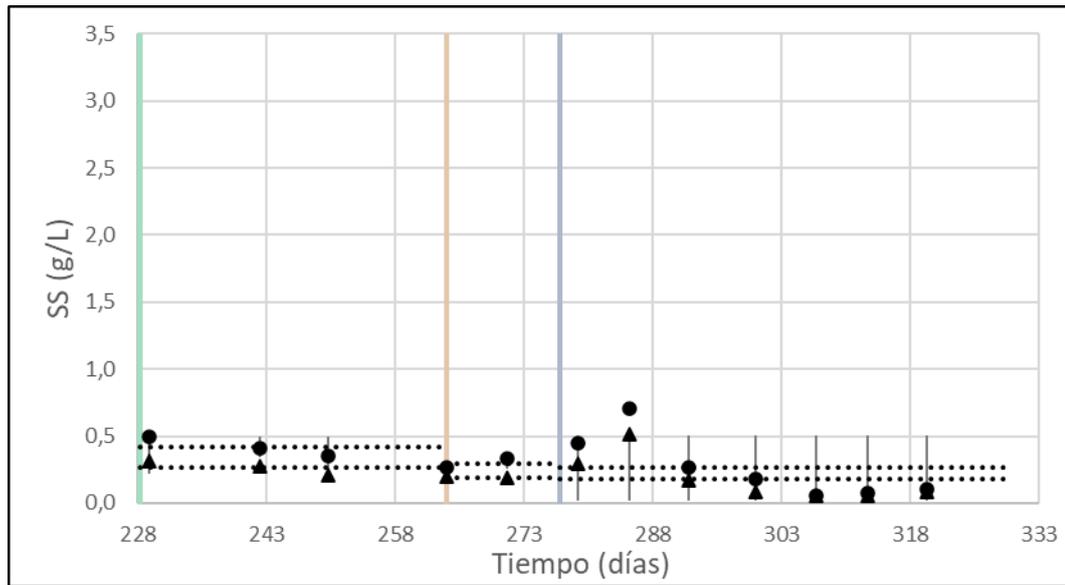


Gráfico 11. Concentración de sólidos suspendidos totales (●) y volátiles (▲) de la fase líquida. Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado.

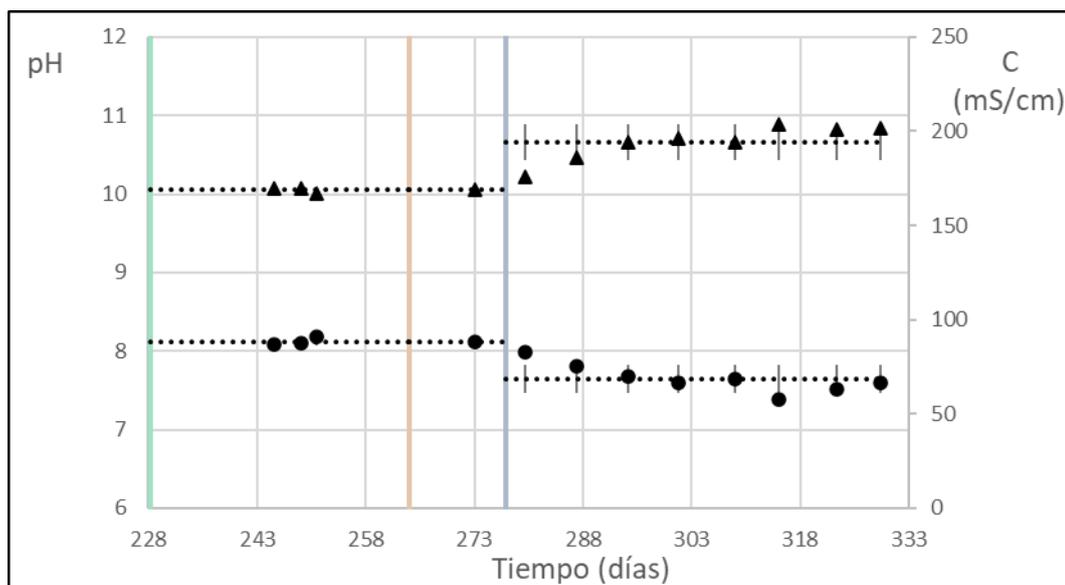


Gráfico 12. Evolución con el tiempo del pH (●) y la conductividad (▲) de la fase líquida. Barras verticales corresponden a la desviación estándar de mediciones en duplicado.

Puesto que los dos últimos ensayos realizados con esta configuración mostraron unas claras inestabilidades no fue posible sacar conclusiones fiables si se tuvieran en cuenta. Por este motivo, los resultados obtenidos durante la experimentación con la configuración de los capilares de vidrio de 3 mm de diámetro interno se resumen en el ensayo 7, cuyos resultados se muestran en la [Tabla 5](#).



Tabla 5. Condiciones de operación y resultados obtenidos en el ensayo 7

Relación $Q_{\text{gas}}/Q_{\text{líquido}}$	0,6
Carga metano en aire (% v/v)	0,17
Carga entrada ( $\text{gm}^{-3}\text{h}^{-1}$ )	$10,8 \pm 0,7$
Carga eliminada ( $\text{gm}^{-3}\text{h}^{-1}$ )	$2,5 \pm 0,6$
Eficacia eliminación (%)	$23,2 \pm 5,2$
SSV (g/L)	$0,27 \pm 0,05$
pH	$8,12 \pm 0,05$
Conductividad (mS/cm)	$169 \pm 2$



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES



## 5. CONCLUSIONES

El reactor de flujo de Taylor, a pesar de los altos coeficientes de transferencia registrados en trabajos previos, no fue capaz de superar la limitación de transporte durante el tratamiento de emisiones diluidas de metano.

Cargas de entrada de  $11,0 \pm 0,7 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  (0,50 % v/v de metano) con una relación gas-líquido de 1 – 2 mostraron eficacias de eliminación del  $23,3 \pm 9,4 \%$  frente a los  $11,7 \pm 6,1 \%$  registrados con relaciones gas-líquido menores (0,4 – 0,6).

Al disminuir la carga de metano (0,25 % v/v) y manteniendo una relación gas-líquido de 2 el sistema sufrió un leve descenso en las degradaciones obtenidas con eficacias de eliminación del  $17,6 \pm 4,9 \%$  (frente a eficacias de eliminación del  $23,3 \pm 9,4 \%$  obtenidas con cargas del 0,50 % v/v).

Un aumento del tiempo de residencia del gas (9,7 min) y un flujo de metano alimentado al 0,17 % v/v se tradujo en degradaciones del  $16,0 \pm 8,4 \%$ , frente a los  $17,6 \pm 4,9 \%$  registrados con tiempos de residencia menores (7,3 min) y cargas de entrada al 0,25 % v/v de metano.

La adición del tensioactivo SDBS supuso una solución a la limitación en la transferencia de materia y las degradaciones aumentaron llegando a eficacias de eliminación del  $30,5 \pm 6,3 \%$  con cargas de metano al 0,17 % v/v y una relación gas-líquido de 0,5.

El uso de capilares de mayor diámetro interno no supuso cambios significativos en las degradaciones. Cargas de entrada de  $10,8 \pm 0,7 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  mostraron eficacias de eliminación de  $23,2 \pm 5,2 \%$  (ensayo 7), frente a los  $23,3 \pm 9,4 \%$  obtenidos con tubos capilares de menor diámetro y cargas de entrada similares (ensayo 2).

Las múltiples inestabilidades en las medidas no permitieron evaluar la influencia de la implementación de recirculación interna de gas.



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES



## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Arteaga-Alcívar, Y. A., Begnini-Domínguez, L. F., Cabezas-Arellano, M. J., & Salcedo-Rúales, I. A. (2022). Desarrollo Sostenible y Responsabilidad Social Corporativa. *Revista Ciencias Económicas y Empresariales*, 8(3), 868–880.
- Benavides Ballesteros, H. O., & León Aristizabal, G. E. (2007). GASES DE EFECTO INVERNADERO. *Academia*, 08(Información técnica sobre gases de efecto invernadero y el cambio climático), 1–92.
- Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. (2014). *Procedimiento Normalizado De Trabajo PNT-16-01*.
- Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. (2021). *Procedimiento Normalizado de Trabajo PNT-9-01*.
- Dormido, L., Garrido, I., L'Hotellerie-Fallois, P., & Santillán, J. (2022). El cambio climático y la sostenibilidad del crecimiento: iniciativas internacionales y políticas europeas. *Documentos Ocasionales Nº 2213*, 1–34.
- E. Hauer, M., Fussell, E., Mueller, V., Burkett, M., Call, M., Abel, K., McLeman, R., & Wrathall, D. (2020). Sea-level rise and human migration. *Nature Reviews Earth and Environment*, 1(1), 28–39. <https://doi.org/10.1038/s43017-019-0002-9>
- Elsevier. (2013). Mass transfer. In *Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 58, Issue 12, pp. 379–444). <https://doi.org/10.1021/ie50684a007>
- Gancedo Verdejo, J. (2018). *Aislamiento de bacterias metanótrofas productoras de polihidroxibutirato (PHB)*.
- Global Methane. (2020). *Las emisiones globales de metano y oportunidades de mitigación. Emisiones globales de metano antropogénico estimadas por fuente, 2020*, 1–4.
- Gómez Cuervo, S. (2013). *Tratamiento biológico de emisiones difusas de metano*.
- Kraakman, N.J.R., González-Martín, J., Pérez, C., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2021). Recent advances in biological systems for improving indoor air quality. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 20(2), 363–387. <https://doi.org/10.1007/s11157-021-09569-x>
- Kraakman, N.J.R., González Martín, J., Pérez, C., Rodríguez, E., Lebrero, R., A. Deshusses, M., & Muñoz, R. (2021). Capillary Bioreactor for Trace Gas Hydrophobic Pollutant Abatement : A Case of Mass Transfer Optimised by Gas-Liquid Segmented Flow. *Chemosphere*, 36.
- Kraakman, Norbertus J.R., Rocha-Rios, J., & Van Loosdrecht, M. C. M. (2011). Review of mass transfer aspects for biological gas treatment. *Applied*



*Microbiology and Biotechnology*, 91(4), 873–886.  
<https://doi.org/10.1007/s00253-011-3365-5>

- Kreutzer, M. T., Kapteijn, F., Moulijn, J. A., & Heiszwolf, J. J. (2005). *Multiphase monolith reactors : Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels* (Vol. 60). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.03.022>
- Luengas, A., Barona, A., Hort, C., Gallastegui, G., Platel, V., & Elias, A. (2015). A review of indoor air treatment technologies. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 14(3), 499–522.  
<https://doi.org/10.1007/s11157-015-9363-9>
- Merchán Catalina, L. (2018). *Biodegradación de metano en un biorreactor de columna de burbujeo con recirculación interna acoplada a la producción de biopolímeros*.
- Muñoz, R., Daugulis, A. J., Hernández, M., & Quijano, G. (2012). Recent advances in two-phase partitioning bioreactors for the treatment of volatile organic compounds. *Biotechnology Advances*, 30(6), 1707–1720. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.08.009>
- Padrón Albertus, A., & Lemus Valdés, C. (2021). *Problemas medioambientales: sus causas y daños en la salud humana*. 16.
- Pörtner, H.-O., C. Roberts, D., M. B. Tignor, M., Poloczanska, E., Mintenbeck, K., Alegría, A., Craig, M., Langsdorf, S., Löschke, S., Möller, V., Okem, A., & Rama, B. (2022). *Climate Change 2022: Impacts, Adaptation, and Vulnerability. Working Group II Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*.  
<https://doi.org/10.1017/9781009325844>
- Ríos Ruiz, F. (2014). *Comportamiento ambiental de tensioactivos comerciales : biodegradabilidad, toxicidad y ozonización*.  
<http://hdl.handle.net/10481/42048>
- Rocha-Rios, J., Kraakman, N. J. R., Kleerebezem, R., Revah, S., Kreutzer, M. T., & van Loosdrecht, M. C. M. (2012). A capillary bioreactor to increase methane transfer and oxidation through Taylor flow formation and transfer vector addition. *Chemical Engineering Journal*, 217, 91–98.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.065>
- Rodríguez Muñoz, Y. (2022). *Biogas conversion into biopolymers: strategies to boost process performance*.
- Rodríguez, Y., Firmino, P. I. M., Pérez, V., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2020). Biogas valorization via continuous polyhydroxybutyrate production by *Methylocystis hirsuta* in a bubble column bioreactor. *Waste Management*, 113(2020), 395–403. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.06.009>
- Rodríguez, Y., García, S., Pérez, R., Lebrero, R., & Muñoz, R. (2022). Optimization of nitrogen feeding strategies for improving polyhydroxybutyrate production from biogas by *Methylocystis parvus* str.



OBBP in a stirred tank reactor. *Chemosphere*, 299(June 2021).  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134443>

S. Deviny, J., A. Deshusses, M., & S. Webster, T. (1999). *Biofiltration for air pollution control* (pp. 1–22).

Soreanu, G., & Dumont, É. (2020). *From Biofiltration to Promising Options in Gaseous Fluxes Biotreatment*. Susan Dennis. [www.elsevier.com](http://www.elsevier.com)

Turnhout, E., & Purvis, A. (2021). Biodiversity and species extinction: categorisation, calculation, and communication. *Griffith Law Review*, 29(4), 669–685. <https://doi.org/10.1080/10383441.2020.1925204>

UnADM. (2022). *Clasificación, aplicación y diseño de biorreactores no convencionales*. 1–74.

UVa. (2020). *Diseño básico de biorreactores* (pp. 1–36).

Villa, M., Gamier, P., Revah, S., & Auria, R. (1997). *Proceso de remoción de metano en un sistema de biofiltración* (Vol. 8).



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES



## ANEXOS

### ANEXO I: Rectas de calibración de metano

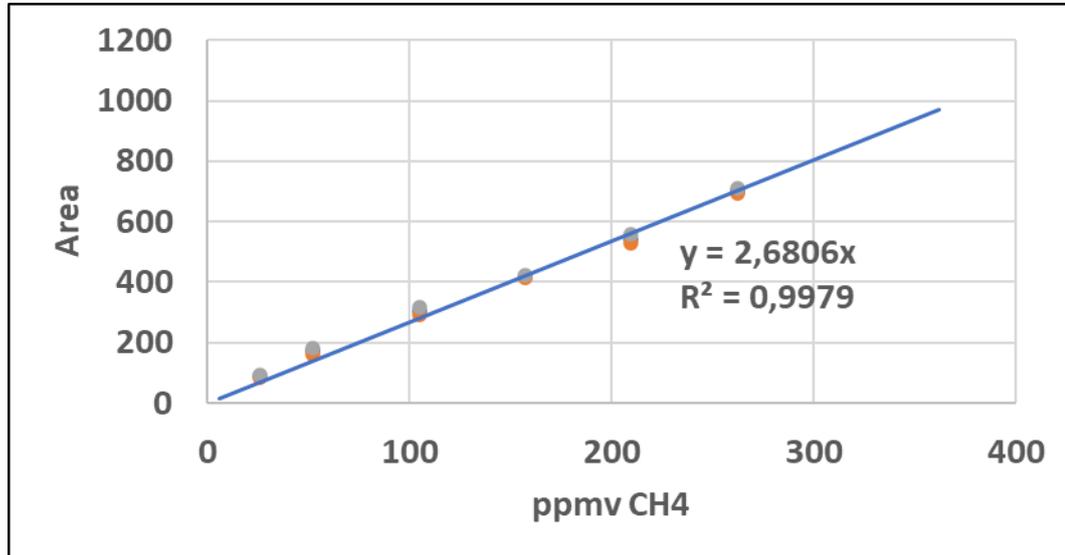


Gráfico 13. Recta de calibración de metano Enero 2022

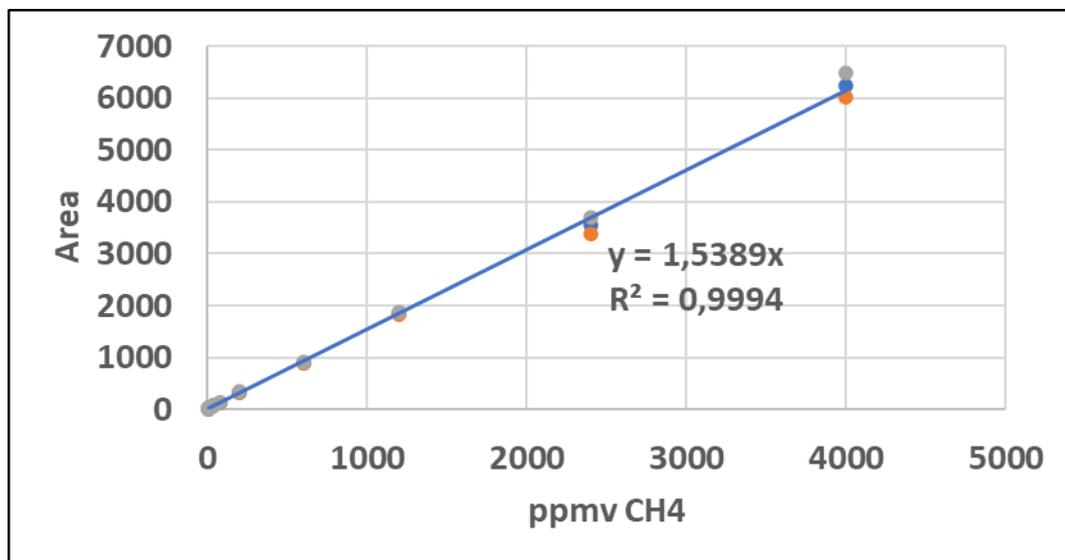


Gráfico 14. Recta de calibración de metano Marzo 2023