



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID  
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**Eliminación de siloxanos del biogás:  
estudio comparativo de sistemas físicos y  
biológicos**

**Autor:**

**Antolín Alonso, David**

**Tutores:**

**Lebrero Fernández, Raquel**

**Pascual Centeno, Celia**

**Departamento de Ingeniería Química y  
Tecnología del Medio Ambiente**

**Valladolid, Julio 2022**



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

## RESUMEN

El biogás es una fuente de energía renovable que presenta siloxanos que deben eliminarse ya que dañan los equipos de combustión de biogás. La degradación biológica constituye una alternativa de bajo coste e impacto ambiental comparada con tecnologías convencionales. En este trabajo se compara el rendimiento de eliminación de siloxanos a bajas concentraciones ( $\sim 60 \text{ mg/m}^3$ ) bajo condiciones anóxicas en tres biofiltros percoladores con: anillos plásticos (BTF-1), espuma de poliuretano (BTF-2) y mezcla de anillos plásticos y carbón activo (80:20% v/v) (BTF-3); e inoculados con fango anaerobio. El BTF-3 presenta una eficacia de eliminación total del 90% respecto al 33 y 34% del BTF-1 y BTF-2, siendo el L3 el siloxano con mayor eliminación en el estudio (98%). El aumento en la velocidad de recirculación de líquido (BTF-1 y 2) y la disminución del EBRT de 60 a 42 min (BTF-3) influyeron negativamente en el rendimiento de eliminación.

**Palabras clave:** Biodegradación, biofiltro percolador, biogás, eficacia de eliminación, siloxanos.

## ABSTRACT

Biogas is a renewable energy source with siloxanes that must be removed as they damage biogas combustion equipment. Biological siloxanes removal is a cost-effective and environmentally friendly alternative compared to conventional technologies. This work compares the removal performance of siloxanes at low concentrations ( $\sim 60 \text{ mg/m}^3$ ) under anoxic conditions in three biotrickling filter with: plastic rings (BTF-1), polyurethane foam (BTF-2) and a mixture of plastic rings and activated carbon (80:20% v/v) (BTF-3) as packing materials; and inoculated with anaerobic sludge. BTF-3 shows a total removal efficiency of 90% compared to 33 and 34% for BTF-1 and BTF-2, with L3 being the siloxane with the highest removal in the study (98%). Increasing the liquid recirculation rate (BTF-1 and 2) and decreasing the EBRT from 60 to 42 min (BTF-3) had a negative influence on the removal efficiency.

**Keywords:** Biodegradation, biogas, biotrickling filter, removal efficiency, siloxanes.



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**



## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>11</b>
1.1. El biogás. Definición, proceso de obtención y principales aplicaciones.....	11
1.2. Siloxanos.....	14
1.2.1. Aspectos generales y características.....	14
1.2.2. Eliminación de siloxanos del biogás .....	16
1.2.2.1. Efecto de los siloxanos presentes en el biogás .....	16
1.2.2.2. Técnicas convencionales de eliminación de siloxanos .....	20
1.3. Eliminación biológica de siloxanos del biogás .....	27
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>33</b>
<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
3.1. Inóculo y medio mineral utilizado .....	35
3.2. Materiales y tipos de relleno empleados en el sistema .....	36
3.3. Diseño del sistema experimental. Diagrama de flujo .....	40
3.4. Procedimiento experimental.....	41
3.5. Métodos analíticos .....	44
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>47</b>
4.1. Biodegradación de siloxanos en las botellas de enriquecimiento ....	47
4.2. Test abiótico del sistema experimental.....	51
4.3. Rendimiento de los BTFs durante la operación en continuo .....	55
4.3.1. Evolución temporal de la concentración de siloxanos en la fase gas..	56
4.3.2. Comparativa de las eficacias y capacidades de eliminación de siloxanos en los BTFs.....	60
4.3.3. Estudio de la producción de CO <sub>2</sub> y fase líquida.....	66
4.4. Caídas de presión en los BTFs .....	72
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>75</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>77</b>



<b>ANEXOS .....</b>	<b>81</b>
ANEXO I: Cálculos experimentales .....	81
ANEXO II: Rectas de calibrado de los distintos siloxanos a estudio .....	84
ANEXO III: Calibración de los rotámetros del sistema.....	86
ANEXO IV: Calibración de las bombas de recirculación .....	88
ANEXO V: Gráficas experimentales .....	90

## ÍNDICE FIGURAS

Figura 1: Estimación mundial de empleo de energías renovables para producir electricidad (Das et al., 2022) .....	11
Figura 2: Cadena de procesado de biogás (Khan et al., 2021) .....	12
Figura 3: a) Producción de energías renovables en Europa en 2018; b) Producción de biogás por países (Bragança et al., 2020) .....	13
Figura 4: Estructura del hexametildisiloxano (L2), octametiltrisiloxano (L3), octametilciclotetrasiloxano (D4) y decametilciclopentasiloxano (D5) (Meltem et al., 2021) .....	15
Figura 5: Hidrólisis del PDMS a D4 (Ae et al., 2008) .....	16
Figura 6: Depósitos de siloxanos en diferentes piezas de un motor (Meltem et al., 2021) .....	17
Figura 7: Acumulación de siloxanos en turbinas y calderas (Origen, Efecto y Tratamiento de Los Siloxanos En El Biogás, <a href="https://condorchem.com/es/blog/tratamiento-siloxanos-biogas/">https://condorchem.com/es/blog/tratamiento-siloxanos-biogas/</a> ) .....	18
Figura 8: Proceso de adsorción de contaminantes para la purificación de biogás (Mulu et al., 2021) .....	21
Figura 9: Diferentes tipos de adsorbentes para la eliminación de siloxanos (Nyamukamba et al., 2020) .....	22
Figura 10: Mecanismo de degradación biológica del D4 en un sistema BTF (Das et al., 2022) .....	28
Figura 11: Esquema general de un sistema BTF (Pascual et al., 2021) .....	29
Figura 12: Fango empleado en el estudio .....	35
Figura 13: Anillos de relleno Kaldnes K1 Micro .....	39
Figura 14: Espuma de poliuretano .....	39
Figura 15: Carbón activo .....	39
Figura 16: Diagrama de flujo del sistema experimental empleado .....	40
Figura 17: Imagen del sistema experimental empleado .....	41
Figura 18: Recipiente del medio mineral: (a) inoculación con 15% en volumen del fango enriquecido, (b) caldo de cultivo clarificado tras la fijación de los microorganismos en el lecho .....	43
Figura 19: Cromatógrafo GC-FID .....	44
Figura 20: Cromatógrafo GC-TCD .....	45
Figura 21: Analizador de TOC, IC y TN .....	45
Figura 22: Cromatógrafo HPLC .....	46
Figura 23: Evolución de la concentración ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) de L2, L3, D4 y D5 en las Botellas 1 y 2 del ensayo de enriquecimiento. Las líneas verticales en color rojo muestran los días en los que se realizó una inyección de mezcla de siloxanos en la botella, y la línea en color verde representan el día en el que se realizó el cambio de medio mineral y la inyección de siloxanos en la botella .....	48

Figura 24: Evolución de la concentración de L2, L3, D4 y D5 en Botella mezcla .....	49
Figura 25: Evolución de la concentración de CO <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> en las Botellas 1 y 2 durante el ensayo de enriquecimiento .....	50
Figura 26: Concentración de CO <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> en la botella mezcla .....	50
Figura 27: Evolución de la concentración (mg/m <sup>3</sup> ) durante el ensayo abiótico de L2, L3, D4 y D5 en los BTF-1, BTF-2 y BTF-3. La línea vertical en color amarillo muestra el día de introducción del material de relleno y la línea gris el inicio de la recirculación del medio líquido.....	53
Figura 28: Evolución de la concentración de CO <sub>2</sub> durante ensayo abiótico ...	54
Figura 29: Evolución de la concentración de O <sub>2</sub> durante ensayo abiótico .....	55
Figura 30: Evolución de la concentración de L2 durante el periodo experimental a la entrada (verde) y salida del BTF1 (amarillo), BTF2 (morado) y BTF3 (azul oscuro). La línea vertical azul claro indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación. ....	56
Figura 31: Evolución de la concentración de L3 durante el periodo experimental a la entrada (verde) y salida del BTF1 (amarillo), BTF2 (morado) y BTF3 (azul oscuro). La línea vertical azul claro indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación. ....	57
Figura 32: Evolución de la concentración de D4 durante el periodo experimental a la entrada (verde) y salida del BTF1 (amarillo), BTF2 (morado) y BTF3 (azul oscuro). La línea vertical azul claro indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación. ....	58
Figura 33: Evolución de la concentración de D5 durante el periodo experimental a la entrada (verde) y salida del BTF1 (amarillo), BTF2 (morado) y BTF3 (azul oscuro). La línea vertical azul claro indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación. ....	59
Figura 34: Evolución de la RE del L2 en el BTF-1 (amarillo), BTF-2 (rojo) y BTF-3 (verde). La línea vertical azul claro indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación. ....	61
Figura 35: Evolución de la RE del L3 en el BTF-1 (amarillo), BTF-2 (rojo) y BTF-3 (verde). La línea vertical azul claro indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación. ....	61
Figura 36: Evolución de la RE del D4 en el BTF-1 (amarillo), BTF-2 (rojo) y BTF-3 (verde). La línea vertical azul claro indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación .....	62

Figura 37: Evolución de la RE del D5 en el BTF-1 (amarillo), BTF-2 (rojo) y BTF-3 (verde). La línea vertical azul claro indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación ..... 63

Figura 38: RE (amarillo) y EC (verde) del BTF-1 (La línea vertical azul indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación) ..... 64

Figura 39: RE (amarillo) y EC (verde) del BTF-2. La línea vertical azul indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación ..... 65

Figura 40: RE (amarillo) y EC (verde) del BTF-3 (La línea vertical azul indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación) ..... 66

Figura 41: Evolución de la concentración de CO<sub>2</sub> durante el estudio experimental (La línea vertical azul indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación) ..... 67

Figura 42: Producción de CO<sub>2</sub> durante el estudio experimental (La línea vertical azul indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación) ..... 68

Figura 43: Evolución de la concentración de O<sub>2</sub> en el estudio experimental (La línea vertical azul indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación) ..... 69

Figura 44: Evolución pH del medio líquido de los diferentes BTFs ..... 70

Figura 45: Evolución TOC e IC en BTF-1 ..... 71

Figura 46: Evolución TOC e IC en BTF-2 ..... 71

Figura 47: Evolución TOC e IC BTF-3 ..... 72

Figura 48: Caída de presión en los diferentes BTFs ..... 73

Figura 49: Rectas de calibración de los siloxanos a estudio: a) L2, b) L3, c) D4 y d) D5..... 84

Figura 50: Segunda calibración de los siloxanos estudiados: a) L2, b) L3, c) D4 y d) D5..... 85

Figura 51: Recta de calibrado del rotámetro situado en la entrada del BTF-186

Figura 52: Recta de calibrado del rotámetro situado en la entrada del BTF-286

Figura 53: Recta de calibrado del rotámetro situado en la entrada del BTF-387

Figura 54: Recta de calibrado de la bomba de recirculación del BTF-1 ..... 88

Figura 55: Recta de calibrado de la bomba de recirculación del BTF-2 ..... 88

Figura 56: Recta de calibrado de la bomba de recirculación del BTF-3 ..... 89



Figura 57: Perfil de temperatura del sistema experimental .....	90
Figura 58: Nivel N <sub>2</sub> en sistema experimental.....	90
Figura 59: Evolución TN (rojo) y aniones NO <sub>2</sub> - (amarillo) y NO <sub>3</sub> - (verde) en BTF-1.....	91
Figura 60: Evolución TN (rojo) y aniones NO <sub>2</sub> - (amarillo) y NO <sub>3</sub> - (verde) en BTF-2.....	91
Figura 61: Evolución TN (rojo) y aniones NO <sub>2</sub> - (amarillo) y NO <sub>3</sub> - (verde) en BTF-3.....	91
Figura 62: Evolución del caudal de salida del BTF-1, BTF-2 y BTF-3 durante el sistema experimental .....	92

## ÍNDICE TABLAS

Tabla 1: Características del biogás (Manual de Biogás, 2011) .....	14
Tabla 2: Propiedades de diferentes especies de siloxanos (Nyamukamba et al., 2020) .....	20
Tabla 3: Composición medio mineral .....	36
Tabla 4: Composición disolución de elementos traza.....	36

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. El biogás. Definición, proceso de obtención y principales aplicaciones

El empleo de combustibles fósiles en la mayoría de sectores económicos, junto con la creciente preocupación en los últimos años por su contribución al calentamiento global y el cambio climático, ha provocado que las organizaciones internacionales hayan establecido medidas para disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero que estos combustibles generan, impulsando el desarrollo y empleo de energías renovables limpias y con menor impacto ambiental para alcanzar un desarrollo más sostenible (Figura 1) (Santos-Clotas et al., 2019).

Este impulso también se ha visto favorecido por el agotamiento de las reservas de energía no renovable y el incremento en sus precios que ha repercutido en la economía mundial, lo que ha llevado a las instituciones a tomar medidas para hacerles frente (Khan et al., 2021). Entre dichas medidas destaca el impulso por parte de las Naciones Unidas en la Conferencia sobre el Cambio Climático “COP26” (2021) del empleo de energías renovables reduciendo el uso de combustibles fósiles, ya que permiten una mejor gestión de residuos orgánicos generados en diferentes sectores económicos y una eficiencia elevada de los recursos respecto a los combustibles fósiles (Pioquinto García et al., 2021). En 2019 se firmó el “European Green Deal” (Pacto Verde Europeo), en el cual se establecieron diferentes objetivos para frenar el cambio climático reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero y proteger la biodiversidad frente a la contaminación, recogiendo además acciones enfocadas en la economía circular, eficiencia energética y economía verde.

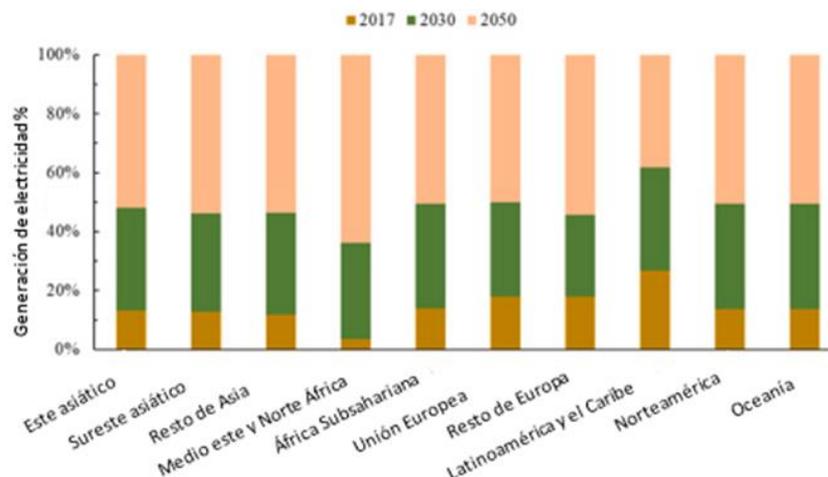


Figura 1: Estimación mundial de empleo de energías renovables para producir electricidad (Das et al., 2022)

En este contexto, el biogás se presenta como una fuente de energía renovable con gran potencial para sustituir el uso de combustibles fósiles, debido a su versatilidad para ser empleada en gran variedad de aplicaciones, haciendo que su desarrollo sea muy prometedor para avanzar en la transición energética e impulsar la economía circular (Mendiara et al., 2021). El biogás se genera en el proceso de digestión anaerobia de materia orgánica procedente de actividades agroindustriales, ganaderas, vertederos y lodos generados en estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) en su mayoría, y que por lo general constituye materia orgánica abundante y barata, lo que permite reducir el coste de operación. (Biogás | Idae, <https://www.idae.es/tecnologias/energias-renovables/uso-termico/biogas>)

Debido a su alto contenido en metano, su producción se ha visto incrementada en gran parte de vertederos y estaciones depuradoras para su empleo en la generación de calor y electricidad, como combustible para el transporte o para su inyección en redes de distribución de gas natural entre otros usos (Figura 2) (Santos-Clotas et al., 2019).

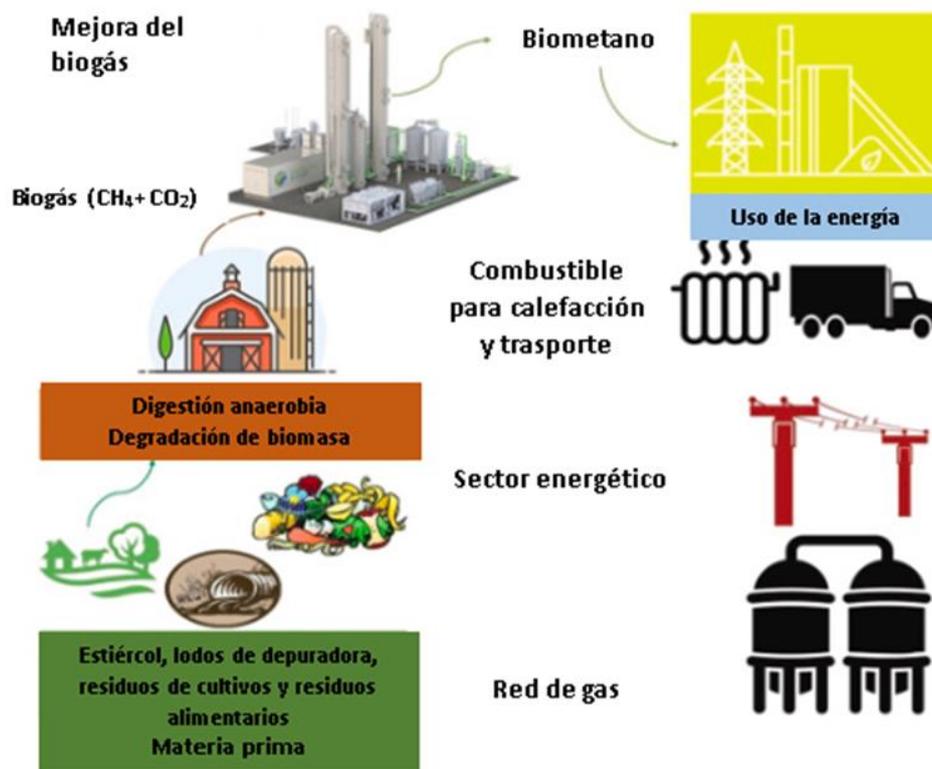


Figura 2: Cadena de procesamiento de biogás (Khan et al., 2021)

Actualmente, las mayores producciones de biogás en el mundo se encuentran en Europa, EEUU y China, consumiendo cerca de 35 Mtep de biogás con una capacidad de producción de energía de 18 GW, siendo el biogás el tercer

recurso energético renovable más desarrollado (en 2018 un 13%), sólo por detrás de la energía hidráulica y eólica (Bragança et al., 2020). En concreto, Alemania es el país con mayor producción de biogás en Europa (Figura 3) con 94 plantas productoras y 120 de optimización de biogás (Pioquinto García et al., 2021).

Se estima que en los próximos años el consumo de biogás se incremente de forma considerable hasta los 95 y 150 Mtep en 2030 y 2040 respectivamente (Mendiara et al., 2021).

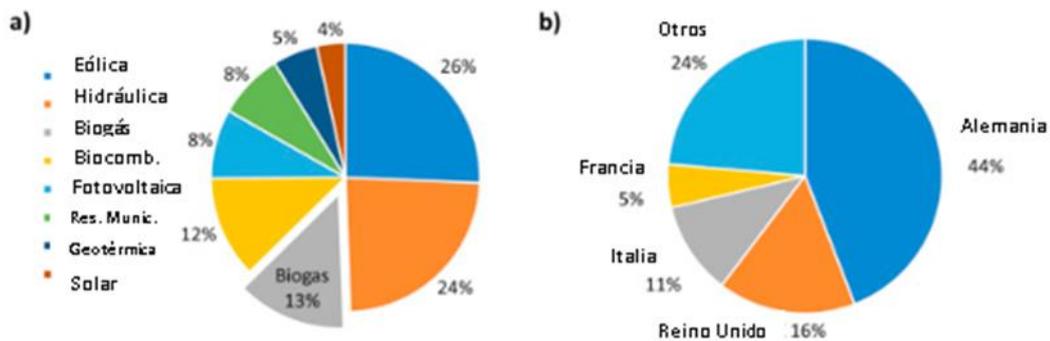


Figura 3: a) Producción de energías renovables en Europa en 2018; b) Producción de biogás por países (Bragança et al., 2020)

El biogás es una mezcla gaseosa que está formada principalmente por metano (55-70% CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (30-45% CO<sub>2</sub>), y pequeñas concentraciones de otros gases (<2%) (Tabla 1), que dependiendo de su cantidad influyen en las características del biogás, como el hidrógeno (H<sub>2</sub>), nitrógeno (N<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), oxígeno (O<sub>2</sub>), compuestos orgánicos volátiles (COVs), sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S; 50-10000 ppmv), o metilsiloxanos volátiles (VMS; 10-140 mg/m<sup>3</sup> hasta 400 mg/m<sup>3</sup>) entre otros (Santos-Clotas et al., 2019). Estos contaminantes son responsables de reducir el poder calorífico del biogás (PCS entre 15 y 30 MJ/Nm<sup>3</sup>) y provocar daños en los equipos empleados en la combustión de biogás, disminuyendo su vida útil (Yang & Corsolini, 2019). Estos daños suponen un aumento en los costes de mantenimiento y operación y, por consiguiente, en una menor eficiencia (Meltem et al., 2021). Tanto el contenido del metano en el biogás como los contaminantes que presenta dependen del origen, condiciones de operación, tipo, edad y composición de la materia orgánica empleada en su producción.

Por lo tanto, la calidad del biogás, que depende de su contenido en metano y de la concentración de dichos contaminantes traza, es uno de los factores limitantes para su explotación. Su conversión a biometano mediante la eliminación previa del CO<sub>2</sub> y de estas impurezas constituye una etapa fundamental para la mayoría de sus aplicaciones, conocida como purificación

o upgrading. Los métodos de tratamiento del biogás pueden representar un 30% del coste total del proceso de obtención del biogás final (Yang & Corsolini, 2019).

Tabla 1: Características del biogás (Manual de Biogás, 2011)

Composición (%)	55-70% CH <sub>4</sub> 30-45% CO <sub>2</sub> Trazas de otros gases
Contenido energético	6,0-6,5 kWh/m <sup>3</sup>
Equivalente de combustible	0,60-0,65 L petróleo/m <sup>3</sup> biogás
Límite de explosión	6-12 % de biogás en el aire
Temperatura de ignición	650-750 °C (con dicho contenido en CH <sub>4</sub> )
Presión crítica	74-88 atm
Temperatura crítica	-82,5 °C
Densidad normal	1.2 Kg/m <sup>3</sup>
Olor	Similar a huevo podrido (el biogás desulfurado es imperceptible)
Masa molar	16,043 kg/kmol

Asegurar una eliminación completa de todas las impurezas que puede contener el biogás es todo un desafío. En este sentido, para determinadas aplicaciones existe una legislación que establece el nivel de concentración límite de impurezas que puede contener el biogás purificado. La Resolución del 8 de octubre de 2018 sobre el Real Decreto 949/2001 detalla las especificaciones de calidad del biometano para poder ser inyectado en redes de gas natural (BOE.Es - Agencia Estatal Boletín Oficial Del Estado, <https://www.boe.es/>).

## 1.2. Siloxanos

### 1.2.1. Aspectos generales y características

Los siloxanos son un conjunto de compuestos poliméricos formados por una cadena principal constituida por átomos de oxígeno y silicio alternos (Si-O-Si), y grupos laterales orgánicos (grupos metilo, etilo o fenilo) conectados al átomo de silicio formando estructuras lineales o cíclicas (Meltem et al., 2021). Las configuraciones estructurales lineales se nombran, según la IUPAC, con la abreviatura “L<sub>n</sub>” y las cíclicas como “D<sub>n</sub>”, siendo “n” el número de átomos de silicio que contienen (Piechota, 2021a).

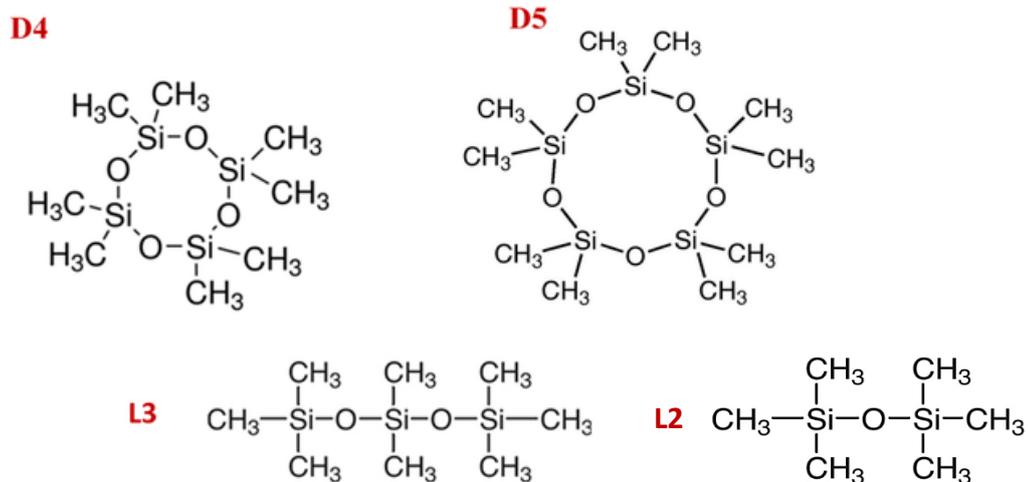


Figura 4: Estructura del hexametildisiloxano (L2), octametiltrisiloxano (L3), octametilciclotetrasiloxano (D4) y decametilciclopentasiloxano (D5) (Meltem et al., 2021)

Debido a su composición y estructura (Figura 4), estos compuestos presentan una baja tensión superficial, baja inflamabilidad, hidrofobicidad, estabilidad térmica y resistencia a la oxidación, entre otras propiedades físico-químicas (Abatzoglou & Boivin, 2008).

Estas propiedades permiten que los siloxanos, principalmente en forma de polidimetilsiloxanos (PDMS), se encuentran en multitud de productos para una amplia variedad de aplicaciones tales como (Das et al., 2022):

- Productos de limpieza
- Aditivos en combustibles
- Productos de tratamiento de superficies
- Productos textiles
- Productos de higiene personal, como champús o pasta de dientes.
- Productos farmacéuticos

Debido al uso cada vez más extendido en gran variedad de productos (más de 10000 aplicaciones actuales, con vistas a aumentar diez veces su cantidad en los próximos años) (*Sistema de Remoción de Siloxanos y VOCs Para Biogás – AlterLat*, [https://alterlat.com/?page\\_id=866](https://alterlat.com/?page_id=866)), estos compuestos son liberados al medio ambiente. Aunque algunos se emitan a la atmósfera y se descompongan en CO<sub>2</sub>, sílice y agua con el paso del tiempo, muchos de ellos terminan finalmente en las aguas residuales o en vertederos (*Origen, Efecto y Tratamiento de Los Siloxanos En El Biogás*, <https://condorchem.com/es/blog/tratamiento-siloxanos-biogas/>). Debido a su alta hidrofobicidad, los siloxanos se adsorben en los lodos sin retenerse en el agua (Nyamukamba et al., 2020).

En las estaciones depuradoras y en los vertederos, estos compuestos se hidrolizan a metilsiloxanos volátiles (VMS) (compuestos de menor peso molecular) durante la digestión anaerobia de los lodos residuales y de los desechos sólidos contaminados de siloxanos (Figura 5), y se volatilizan pasando a formar parte del biogás generado (Das et al., 2022).

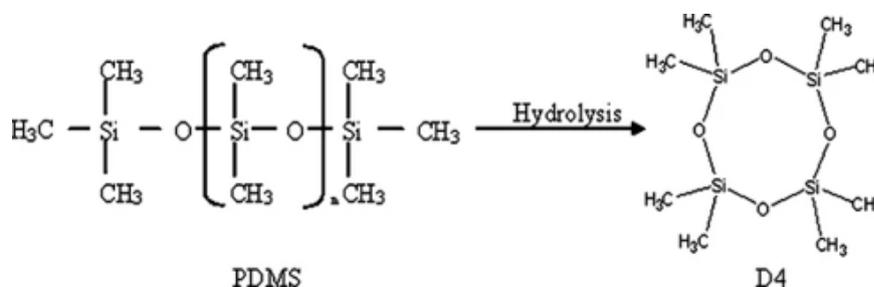


Figura 5: Hidrólisis del PDMS a D4 (Ae et al., 2008)

Generalmente, el biogás presenta distintos tipos de siloxanos como (Das et al., 2022): hexametildisiloxano (L2), octametiltrisiloxano (L3), decametiltetrasiloxano (L4), dodecametilpentasiloxano (L5), hexametilciclotrisiloxano (D3), octametilciclotetrasiloxano (D4), decametilciclopentasiloxano (D5) o el dodecametilciclohexasiloxano (D6).

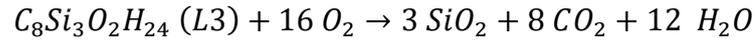
Hasta ahora, los siloxanos eran considerados como compuestos no nocivos, pero su empleo de forma creciente y continuada durante los últimos años ha provocado un aumento de su concentración en organismos acuáticos y un daño potencial en órganos como el hígado y el sistema inmunológico (Yang & Corsolini, 2019).

## 1.2.2. Eliminación de siloxanos del biogás

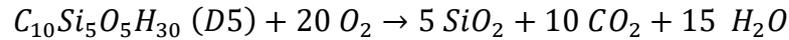
### 1.2.2.1. Efecto de los siloxanos presentes en el biogás

Los siloxanos tienen un impacto perjudicial en el empleo del biogás como fuente de energía, ya que durante la combustión del biogás para su valorización, se genera sílice (SiO<sub>2</sub>), silicatos (Si<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) y cuarzo microcristalino provenientes de la oxidación de estos contaminantes (Meltem et al., 2021).

La oxidación de estos compuestos lineales y cíclicos genera además CO<sub>2</sub> y agua (Piechota, 2021a), como se puede apreciar en la combustión del L3 (lineal) y D5 (cíclico):



Ecuación 1: Reacción combustión L3



Ecuación 2: Reacción combustión D5

En la combustión, factores como la temperatura, la presión y la presencia de oxígeno u otros compuestos del biogás afectan en los depósitos de sílice generados (Piechota, 2021b). La sílice puede acumularse con el tiempo formando depósitos de varios milímetros de espesor y de varias formas, desde depósitos cristalinos blancos hasta depósitos amorfos relacionados con elementos como el azufre o calcio; haciendo que su eliminación sea un desafío mediante métodos mecánicos o químicos (Ae et al., 2008).

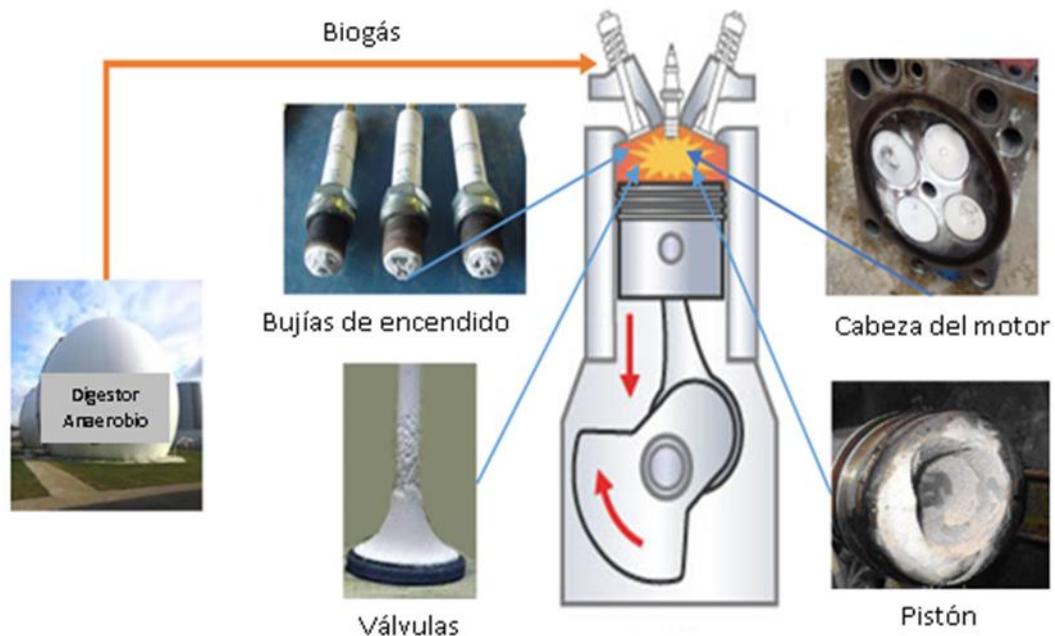


Figura 6: Depósitos de siloxanos en diferentes piezas de un motor (Meltem et al., 2021)

Estos depósitos sólidos son responsable de daños en la superficie de los equipos de combustión obstruyendo piezas (pistones, válvulas, superficies de intercambiadores de calor o paletas de turbinas entre otros) (Figura 6), del sobrecalentamiento de piezas internas y de la abrasión de superficies de motores de combustión, turbinas de gas, calderas o generadores eléctricos (*Eliminación de Siloxanos Del Biogás | Desotec*, <https://www.desotec.com/es/carbonologia/casos/eliminaci-n-de-siloxanos-del-biog-s>). Por ello, reducen la eficiencia (actuando como aislante eléctrico, y dificultando la conducción del calor y la lubricación) (Ajhar et al., 2010) y la vida útil de los equipos de producción de energía, además de aumentar los costes operativos y de mantenimiento (Pioquinto García et al., 2021). Una pequeña

concentración de siloxanos en los motores de combustión interna podría provocar una disminución de entre el 10 y 20% de la potencia del motor, aumentando la frecuencia de mantenimiento (*Eliminación de Siloxanos Del Biogás* | Desotec, <https://www.desotec.com/es/carbonología/casos/eliminacion-de-siloxanos-del-biog-s>).

En sistemas combinados de producción de calor y electricidad (cogeneración), la combustión del biogás contaminado de siloxanos provoca la acumulación de sílice en la cámara de combustión de los motores formando capas y disminuyendo su rendimiento (Piechota, 2021a) y desencadena la inactividad de los catalizadores empleados en el control de emisiones (el lecho se obstruye disminuyendo el número de sitios activos para llevar a cabo la reacción catalítica sin manera de regenerarlos), liberando por consiguiente mayores concentraciones de contaminantes no deseados (CO y NO<sub>x</sub> entre otros) (Ae et al., 2008).

En turbinas de gas, una alta concentración de siloxanos en el biogás genera descompensaciones en sus partes móviles como consecuencia de las deposiciones de sílice (Figura 7), llegando a provocar averías graves a causa de las altas velocidades de rotación con las que se opera (superiores a 10000 rpm) (*Origen, Efecto y Tratamiento de Los Siloxanos En El Biogás*, <https://condorchem.com/es/blog/tratamiento-siloxanos-biogas/>).



Figura 7: Acumulación de siloxanos en turbinas y calderas (*Origen, Efecto y Tratamiento de Los Siloxanos En El Biogás*, <https://condorchem.com/es/blog/tratamiento-siloxanos-biogas/>)

En general, estos efectos producen un aumento en la necesidad de mantenimiento de los equipos, disminuyendo desde 20000-40000 horas de operación hasta 14000 horas, o en casos más graves hasta 2000-4000 horas. Este problema se pudo observar en la planta del vertedero de Trecatti en Gales, en la que se produjeron daños en los equipos tras 200 horas de servicio debido a que el gas de vertedero superaba los 400 mg/m<sup>3</sup> de siloxanos (*Presencia de Siloxanos En Biogás y Su Efecto En Motores y Turbinas - Medioambiente y Seguridad*, <https://medioambienteysseguridad.es/presencia-de-siloxanos-en-biogas-y-su-efecto-en-motores-y-turbinas/>).

Para reducir estos impactos se han propuesto modificaciones en los equipos y el empleo de materiales que tengan mayor tolerancia a la corrosión del biogás, aunque presentan un coste elevado, que en ocasiones no es rentable. Por ello, el tratamiento previo del biogás para eliminar contaminantes es la manera más eficaz de evitar daños en los equipos de generación de energía (Mulu et al., 2021).

Además de los efectos adversos en los equipos de generación de energía, también hay que tener en cuenta los efectos adversos que pueden tener en la salud humana y en el medio ambiente. En la combustión de siloxanos, las partículas de sílice producidas que no se depositan se emiten en forma de nanopartículas (40-70 nm) que pueden introducirse en las vías respiratorias provocando efectos tóxicos en la salud (Mendiara et al., 2021). Además la persistencia y toxicidad de las partículas de sílice en el ambiente pueden producir daños potencialmente graves en mamíferos, animales acuáticos y el suelo (Bragança et al., 2020).

Estos problemas originados por la presencia de siloxanos han conducido a que su eliminación previa a la explotación de biogás sea cada vez más importante para reducir los impactos económicos, ambientales y sociales. En las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), el rango de concentraciones de siloxanos presentes en el biogás se sitúa entre 1-400 mg/m<sup>3</sup> (Pioquinto García et al., 2021), mientras que el gas procedente de vertederos se suele situar entre 3-24 mg/m<sup>3</sup> (Ajhar et al., 2010). En estudios previos realizados en plantas EDAR se ha demostrado que los compuestos D4 (hasta 60% de la concentración total de VMS) (Popat & Deshusses, 2008) y D5 se encuentran en mayor proporción que otros compuestos de estructura lineal con concentraciones entre 1-25 mg/m<sup>3</sup> (Yang & Corsolini, 2019). En los vertederos, los tipos de siloxanos más frecuentes son L2, L3, D3, D4 y D5, con un orden de concentración D4-L2-D5-L3, siendo el D4 el componente mayoritario (Bragança et al., 2020). Eso se asocia con el hecho de que los compuestos lineales y de elevado peso molecular son inestables y tienden a descomponerse en compuestos más pequeños. Los compuestos cíclicos pequeños consiguen volatilizarse de manera rápida; sin embargo, los cíclicos grandes de peso molecular elevado (como el D5) no se volatilizan fácilmente debido a su menor presión de vapor (Tabla 2).

Tabla 2: Propiedades de diferentes especies de siloxanos (Nyamukamba et al., 2020)

Nombre	Fórmula	Abrev.	Peso molec. (g/mol)	Solub. agua 25°C (mg/L)	P. vapor 25°C (kPa)	Punto ebul. (°C)
Hexametildisiloxano	$C_6H_{18}OSi_2$	L2	162	0,93	5,613	101
Octametiltrisiloxano	$C_8H_{24}O_2Si_3$	L3	237	0,034	0,445	153
Decametiltetrasiloxano	$C_{10}H_{30}O_3Si_4$	L4	311	0,00674	0,05	194
Dodecametilpentasiloxano	$C_{12}H_{36}O_4Si_5$	L5	385	0,00031	0,013	230
Hexametildidotrisiloxano	$C_6H_{18}O_3Si_3$	D3	222	1,56	1,16	135,2
Octametildidotetrasiloxano	$C_8H_{24}O_4Si_4$	D4	297	0,056	0,14	175,7
Decametildicopentasiloxano	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$	D5	371	0,017	0,03	211,1

Muchas compañías de motores han establecido unos rangos de concentración de siloxanos en el biogás admisibles de 0,03 a 28 mg/m<sup>3</sup> (Pioquinto García et al., 2021) para su empleo en los equipos, aunque para un adecuado funcionamiento del equipo no debería ser superior a 5 mg/m<sup>3</sup> (*Origen, Efecto y Tratamiento de Los Siloxanos En El Biogás*, <https://condorchem.com/es/blog/tratamiento-siloxanos-biogas/>).

Alemania es uno de los países más estrictos frente al control de siloxanos en el biogás, estableciendo la concentración límite inferior en 6 mg/m<sup>3</sup>. En España se ha establecido un límite de concentración máxima de siloxanos de 10 mg/m<sup>3</sup>. Estos límites han tenido que ser modificados durante los últimos años debido al aumento progresivo de estos contaminantes en el biogás (Nyamukamba et al., 2020).

### 1.2.2.2. Técnicas convencionales de eliminación de siloxanos

Las tecnologías más utilizadas actualmente en la industria para la eliminación de siloxanos en el biogás se basan en procesos físico-químicos, como son los procesos de adsorción, absorción, procesos catalíticos, filtración por membrana o las técnicas de condensación/enfriamiento entre otros. Algunas de las tecnologías de purificación mencionadas pueden alcanzar eficacias de eliminación muy elevadas (>90%), lo que supone a su vez costes de inversión y operación relativamente altos para alcanzar dichos objetivos. Entre estas técnicas de eliminación la más empleada es la adsorción con adsorbentes sólidos como carbón activo, gel de sílice, zeolitas, alúmina activada o adsorbentes poliméricos entre otros (Pioquinto García et al., 2021), ya que se trata de un método que no presenta mucha dificultad en su operación y consigue eficacias de eliminación de siloxanos elevadas.

- ADSORCIÓN

Este método consiste en la atracción física del compuesto contaminante al material adsorbente mediante la unión de las moléculas del contaminante a la superficie del adsorbente en los sitios libres que presenta (Figura 8) (Nyamukamba et al., 2020).

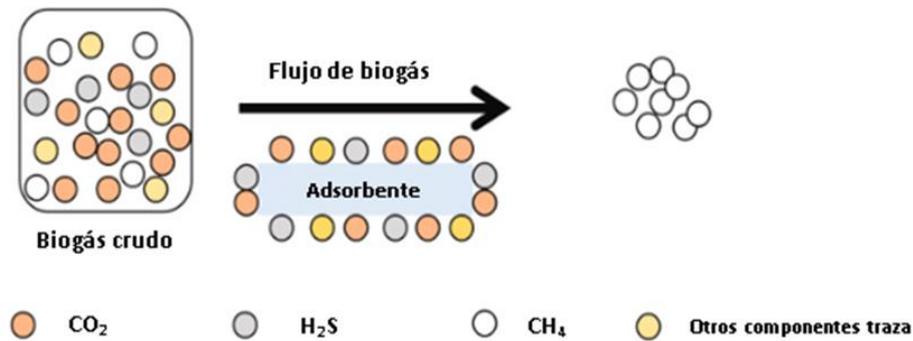


Figura 8: Proceso de adsorción de contaminantes para la purificación de biogás (Mulu et al., 2021)

Entre los diferentes adsorbentes disponibles destaca la adsorción en carbón activado (AC), que es el material más empleado para la purificación del biogás por sus excelentes propiedades tales como elevada área superficial y porosidad, gran capacidad de retención, elevada estabilidad, gran disponibilidad y coste bajo (Nyamukamba et al., 2020). Se trata de un material con una estructura microcristalina que presenta en su interior una gran cantidad de microporos de elevada área superficial entre 600 y 1600 m<sup>2</sup>/g. El carbón activado es capaz de adsorber preferentemente compuestos no polares y/o con bajo grado de ionización, lo que permite que sea un adsorbente adecuado para el proceso de eliminación de siloxanos.

La dificultad de regeneración a temperaturas elevadas entre 400 y 1000 °C, junto con la incapacidad de desorción completa y su reemplazo periódico cuando el adsorbente se satura hace que el coste de operación sea elevado y se tengan que valorar diferentes alternativas de materiales que lleguen a alcanzar eficacias similares o superiores a las del carbón activado (Pioquinto García et al., 2021). Factores como el área superficial y el volumen de microporos en el adsorbente, las cantidades relativas de cada tipo de siloxano entre sí en la alimentación, la temperatura de operación o la humedad relativa pueden influir de manera importante en el rendimiento de adsorción de los siloxanos en el sistema. En gases con humedades relativas elevadas, la capacidad de adsorción puede reducirse hasta un 30%, por lo que es frecuente combinar este proceso con una etapa previa de secado (Ajhar et al., 2010).

Como alternativas se ha estudiado el uso de diferentes adsorbentes (Figura 9) y se ha encontrado que el gel de sílice puede presentar una capacidad de carga un 50% superior a la del AC en condiciones similares (Ajhar et al., 2010); además su superficie presenta grupos Si-O-Si y Si-OH con gran afinidad por moléculas muy parecidas D4 (Nyamukamba et al., 2020), lo que permite una mayor adsorción con una regeneración de los medios prácticamente completa. También se ha investigado el empleo de alúmina activada, la cual presenta una elevada área superficial y gran capacidad de regeneración térmica, además de mantener estable su capacidad de adsorción durante un empleo repetido; sin embargo su alto coste y corta vida útil disminuye su uso (Nyamukamba et al., 2020).

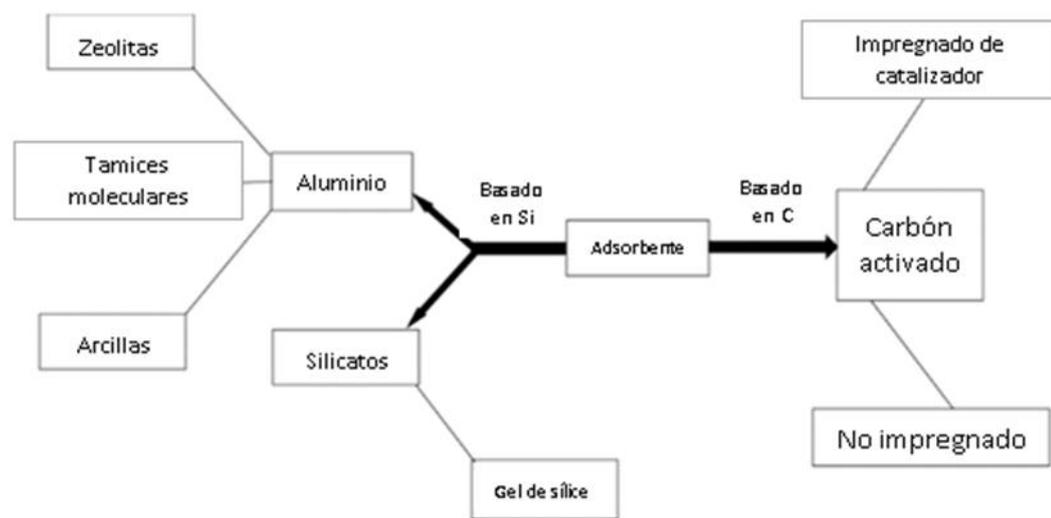


Figura 9: Diferentes tipos de adsorbentes para la eliminación de siloxanos (Nyamukamba et al., 2020)

Matsui e Imamura estudiaron la capacidad de adsorción del D4 para distintos adsorbentes disponibles y comprobaron que la capacidad de adsorción del carbón activado para el D4 es de 56-192 mg/g, 104 mg/g en el gel de sílice y para tamices moleculares 4-77 mg/g (Matsui & Imamura, 2010).

La composición del adsorbente afecta a su capacidad de regeneración posterior, ya que materiales como el carbón activo pueden presentar grupos carboxílicos, fenólicos o grupos básicos fuertes que favorecen la polimerización de los siloxanos que quedan adsorbidos, así como en la sílica gel sus grupos silanol, impidiendo la reutilización del adsorbente y por tanto su reemplazo, lo que conlleva un coste económico y ambiental (Meng et al., 2020).

Hay que tener en cuenta además que el biogás presenta otros contaminantes a parte de los siloxanos, por lo que en este proceso se adsorberán más compuestos (compuestos con azufre o halogenados entre otros), ya que no es

completamente selectivo, y la eficacia de eliminación de siloxanos disminuirá (Urban et al., 2009). Por ello, se está trabajando en la búsqueda de materiales cada vez más selectivos para permitir la adsorción selectiva de siloxanos y rechazando el resto de componentes.

- ABSORCIÓN

Esta técnica se basa en la disolución del contaminante presente en el biogás en un disolvente orgánico o inorgánico con puntos de ebullición elevados en scrubbers o columnas de relleno. En el caso de los disolventes inorgánicos (absorción química), el empleo de ácidos y bases fuertes junto a elevadas temperaturas catalizan la ruptura de los enlaces de la estructura de los siloxanos. Las bases fuertes se utilizan en menor medida debido a posibles daños por precipitación de los carbonatos que estas bases forman al reaccionar con el  $\text{CO}_2$  presente en el biogás retenido en los equipos de trabajo, lo que deriva en un aumento del coste de operación (Abatzoglou & Boivin, 2008). El empleo de disoluciones de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) a temperaturas de operación en torno a  $60^\circ\text{C}$  permite alcanzar eficacias de eliminación superiores al 95%. El inconveniente de emplear ácidos como agentes de absorción química en el proceso es el poder corrosivo que poseen, por lo que hay que evaluar el riesgo que puede conllevar su uso en plantas de tratamiento de biogás (Nyamukamba et al., 2020).

Mediante el tratamiento con disolventes orgánicos de larga cadena de carbono resulta complicado una eliminación completa de siloxanos ya que éstos son muy volátiles y con corrientes de gas elevadas o concentraciones bajas de contaminante no son absorbidos completamente por el disolvente o se desorben posteriormente. Por ello se suele emplear la absorción química anteriormente mencionada, transformándose posteriormente en compuestos menos volátiles (Nyamukamba et al., 2020). Dependiendo de la solubilidad del siloxano en el disolvente orgánico este método tiene mayor o menor efectividad. El empleo de *Selexol* (compuesto por éteres dimetílicos de polietilenglicol) permite alcanzar eficacias superiores al 98% (Ajhar et al., 2010). Empleando agua como absorbente físico no se obtuvieron eficacias de eliminación significativas; sin embargo se demostró que mediante el empleo de agua se pueden eliminar contaminantes solubles en agua (como el trimetilsilanol) que permiten un acondicionamiento del gas para aumentar posteriormente la eficacia de eliminación de siloxanos (Rasi et al., 2008).

Esta técnica presenta importantes desventajas a tener en cuenta como un elevado coste de operación, el uso de disolventes tóxicos e inflamables y el consumo elevado de energía empleado en la regeneración de la fase de contacto (Nyamukamba et al., 2020).

- ENFRIAMIENTO/CONDENSACIÓN

Esta técnica se basa en la separación de los contaminantes del biogás mediante su enfriamiento a temperaturas muy bajas y presiones en torno a 1 bar, lo que hace que condensen y permitan su eliminación, además de conseguir reducir la humedad del biogás. Consta de un sistema formado por un intercambiador de calor y una cámara de enfriamiento en el cual el gas circula y es enfriado a partir de un serpentín con un compuesto refrigerante proveniente de la cámara de enfriamiento. Se ha comprobado que esta técnica no consigue eliminar de forma regular y satisfactoria los siloxanos del gas, con eficiencias que oscilan entre un 15-50%, alcanzando un 95% dependiendo de la temperatura de operación (Wheless & Pierce, 2004). Para eficacias superiores al 99% son necesarias temperaturas de enfriamiento en torno a -70°C, lo que conlleva un elevado consumo de energía y en algunos casos no hace posible su aplicación. A temperaturas de -25 °C se condensan en torno al 26% de los siloxanos presentes en el biogás, mientras que a temperaturas cercanas a 5°C la eliminación no es eficaz (Nyamukamba et al., 2020).

Esta técnica presenta la ventaja de ser una alternativa no tóxica, pero no ofrece una eliminación de siloxanos tan exitosa como la técnica de adsorción. La volatilidad de los siloxanos afecta a su condensación, aquellos que tengan más volatilidad presentarán mayor dificultad de condensar y por tanto menos eficacias de eliminación (Ajhar et al., 2010). Por ello, este proceso suele emplearse como etapa previa de tratamiento del gas para una posterior adsorción con carbón activo. Además conlleva un elevado coste de operación debido al gran consumo de energía que requiere el proceso de enfriamiento a temperaturas extremas (Nyamukamba et al., 2020).

- MEMBRANAS

Esta técnica presenta una gran ventaja respecto a las demás alternativas debido a un volumen de operación mucho menor comparado con el resto de sistemas propuestos (Nyamukamba et al., 2020). Consiste en una membrana polimérica, inorgánica o mixta de pequeño espesor (Khan et al., 2021) con un tamaño promedio de 0,22 mm. Este método no consume mucha energía (la mayoría empleada por las bombas de vacío del sistema), y permite alcanzar una eficacia de eliminación superior al 80%, obteniendo una pureza elevada de metano final. Se emplean membranas con elevada selectividad en siloxanos o en metano para aumentar la concentración de metano en el gas. Una de las membranas más eficaces son las membranas de polidimetilsiloxano (Ajhar et al., 2010), ya que además de separar siloxanos y COVs, permite posteriormente la eliminación del agua del biogás debido a su elevada

porosidad al agua; y la eliminación de compuestos tóxicos tales como benceno, tolueno o hidrocarburos halogenados entre otros.

El inconveniente que presenta es el posible riesgo de rotura de la membrana debido a diversos factores como los diferentes compuestos químicos, el pH o las presiones con los que se opera en el proceso. Además, los contaminantes que presenta el biogás ( $H_2S$  o partículas de otros compuestos) deterioran la membrana y es necesario su recambio de manera periódica, por lo que se trata de un método con un coste relativamente mayor a otras técnicas de eliminación (Nyamukamba et al., 2020).

- PROCESOS CATALÍTICOS

Esta técnica permite transformar los contaminantes del biogás en productos fácilmente extraíbles a partir de un tratamiento de adsorción en catalizadores. Para llevar a cabo esta técnica es necesario el empleo de dos catalizadores (Nyamukamba et al., 2020). El primero es un catalizador de  $V_2O_5-TiO_2$  que influye en la oxidación-reducción de una amplia gama de compuestos orgánicos a temperaturas de operación entre 250 y 400 °C. En este caso, los siloxanos obstruirían los sitios activos del catalizador, por lo que antes se implementa un catalizador en serie de alúmina que operando a temperaturas cercanas 300° C, es capaz de eliminar estos contaminantes. A medida que va operando se va inactivando, por lo que será necesario hacer recambios periódicamente (Ajhar et al., 2010). Se ha estudiado la purificación del biogás mediante procesos catalíticos junto con el empleo de este gas en MCFC (pilas de combustible de carbonato fundido), las cuales generan un calor residual a temperaturas de 480°C, empleado en calentar previamente el biogás. A partir del estudio se obtuvo una eficacia inicial para el L2 y D4 del 100% reduciéndose con el tiempo hasta el 20% (L2) y 9% (D4) después de 35 horas de operación al inactivarse gradualmente el catalizador de alúmina (Urban et al., 2009) .

Existen ya varias patentes asociadas a las diferentes tecnologías de eliminación de siloxanos en el biogás mencionadas anteriormente. Se pueden dividir en dos tipos: i) patentes sobre nuevas técnicas de eliminación no relacionadas con la adsorción y ii) patentes sobre cambios en la configuración de tecnologías ya propuestas como refrigeración o adsorción. Las patentes no asociadas a las técnicas de adsorción se basan en métodos con procesos catalíticos, membranas y microondas. Las patentes relacionadas con modificaciones de procesos ya establecidos incluyen mejoras en la disminución de humedad en el biogás, un aumento en la eficacia de adsorción del siloxano y una regeneración del adsorbente más eficiente (Ajhar et al., 2010).



Entre las patentes asociadas a la eliminación de siloxanos que hay disponibles destacan (*Espacenet – Patent Search*, n.d.):

- **WO-2021201763-A1: “Method and system for the production of liquid biogas”**
  - Inventor: Karlsson, Benzoni
  - Afiliación: Awa Sweden AB
  - Año: 2021
- **KR-20210004385-A: “Refining apparatus of biogas coming about by decomposition of biochemical of sewage treatment plant and method using the apparatus”**
  - Inventor: Choi Jong Hyea, Kim Dong Rye
  - Afiliación: CGT CO LTD
  - Año: 2021
- **US-2021093999-A1: “Siloxane removal off landfill gas using dielectric barrier discharge plasma”**
  - Inventor: Hoque Shamia, Farouk Tanvir, Tahiyat Malik M.
  - Afiliación: University of South Carolina
  - Año: 2021
- **ES-2414256-T3: “Cleaning a gas feed to an internal combustion engine”**
  - Inventor: Hayward
  - Afiliación: PpTek Limited
  - Año: 2008/2013
- **WO-2008089147-A3: “Microwave induced destruction of siloxanes and hydrogen sulphide in biogas”**
  - Inventor: Chang
  - Afiliación: Cha Corporation
  - Año: 2008
- **WO-2008040038-A1: “Process for separating off silicon-containing compounds from biogás”**
  - Inventor: Haberbauer et al.
  - Afiliación: Profactor Produktionsforschung
  - Año: 2008
- **US-7393381-B2: “Removing siloxanos from a gas stream using a mineral-based adsorption media”**
  - Inventor: Tower et al.
  - Afiliación: Applied Filter Technology

- Año: 2008
- **WO-2007038226-A1: “Process for purification of natural gas from a landfill”**
  - Inventor: Mitariten
  - Afiliación: BASF Catalysts
  - Año: 2007

El aumento del número de patentes durante los últimos años pone de manifiesto el interés creciente en abordar el problema de la eliminación de los siloxanos para el empleo posterior del biogás.

### 1.3. Eliminación biológica de siloxanos del biogás

Los métodos biológicos han sido empleados desde hace décadas para la eliminación de compuestos odoríferos ( $H_2S$ ,  $NH_3$ , hidrocarburos o mercaptanos entre otros). En los últimos años su aplicación se ha extendido al tratamiento de otros contaminantes gaseosos, aplicándose también a la purificación del biogás debido a las ventajas que presentan respecto a las tecnologías físico-químicas existentes. En este sentido, los procesos biológicos son tecnologías sencillas a la hora de operar, de bajo coste de operación, reducida demanda energética y respetuosas con el medio ambiente (Das et al., 2022).

Los siloxanos son compuestos generalmente resistentes a la biodegradación. Sin embargo, se han realizado diversos estudios para demostrar la eliminación de estos compuestos mediante técnicas biológicas (Ajhar et al., 2010). La biodegradabilidad de los organosiloxanos se conoció a partir del PDMS. Se observó la degradación de este compuesto en suelos en un proceso de dos etapas (Popat & Deshusses, 2008): en la primera se generaban compuestos de menor peso molecular (siloxanos lineales y cíclicos) y silanoles (DMSD entre otros) mediante la hidrólisis y reorganización del PDMS; en la segunda etapa, los compuestos formados se biodegradan generando compuestos inorgánicos finales que son solubles en agua (Ae et al., 2008).

Hoy en día se ha comprobado que los siloxanos presentes en el biogás sirven como fuente de carbono para muchos microorganismos que los degradan, entre los cuales destacan los del género *Pseudomonas*, además de otros como *Phyllobacterium myrsinacearum*, *Arthrobacter Rhodanobacter*, *Xanthomonadacea* o *Methylibium sp.* Estos contaminantes pueden ser degradados a diferentes metabolitos que a su vez son finalmente convertidos en  $CO_2$  y sílice (Das et al., 2022). No obstante, las rutas metabólicas de degradación biológica de siloxanos no han sido demostradas todavía. Li et al.

(2014) y Wang et al. (2014) plantearon diferentes rutas teóricas de degradación del D4 a través de tres vías de reacción para la producción de metabolitos (hidrólisis, oxidación y reordenamiento) (Figura 10).

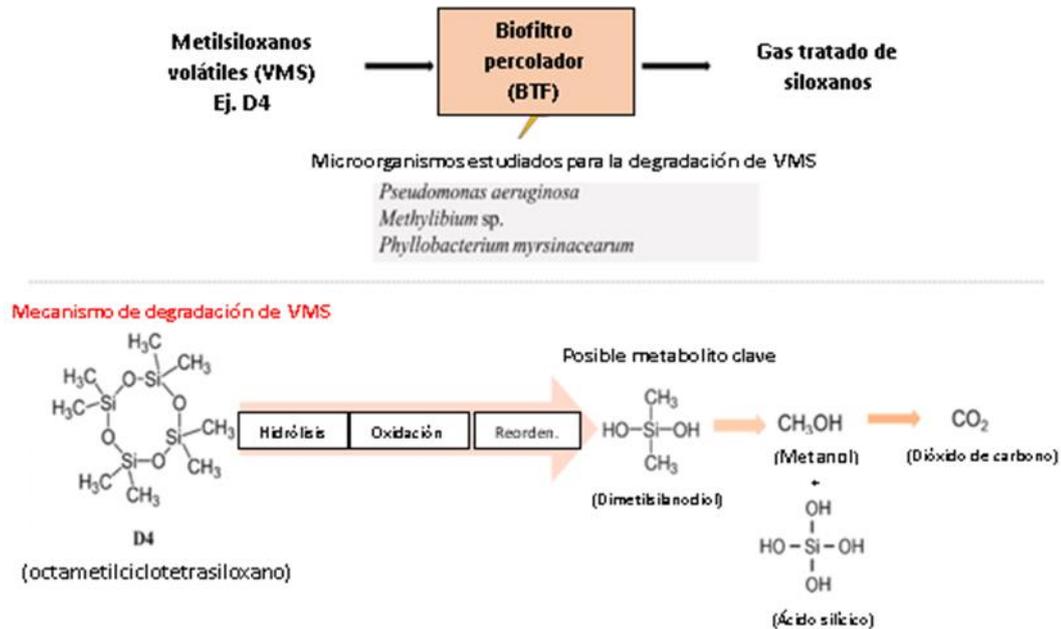


Figura 10: Mecanismo de degradación biológica del D4 en un sistema BTF (Das et al., 2022)

Entre los sistemas biológicos de eliminación de siloxanos habituales se encuentran los biofiltros (BF), biolavadores y biofiltros percoladores (BTF) (Zhang et al., 2021). Los BTF presentan importantes beneficios como caídas de presión bajas, sencillez operativa, mayor estabilidad y bajo coste de operación, convirtiéndose en una alternativa más sostenible en comparación a otras técnicas físico-químicas convencionales de eliminación de siloxanos e incluso otros métodos biológicos (como los biofiltros). Consiste en una columna rellena de un material inerte (como anillos plásticos, espuma de poliuretano o roca de lava entre otros) donde los microorganismos se adhieren y crean una biopelícula sobre él. A medida que avanza el biogás por la columna, los microorganismos van consumiendo y eliminando los contaminantes del biogás. El medio mineral en fase acuosa con los nutrientes necesarios para el crecimiento de los microorganismos se recircula por goteo en contracorriente al flujo de biogás (Figura 11) (Santos-Clotas et al., 2019).

A pesar de las grandes ventajas que caracterizan a esta tecnología, no se ha explotado en el campo de la eliminación de siloxanos hasta la fecha. Sin embargo, sí que existen estudios recientes sobre su aplicación a escala de laboratorio.

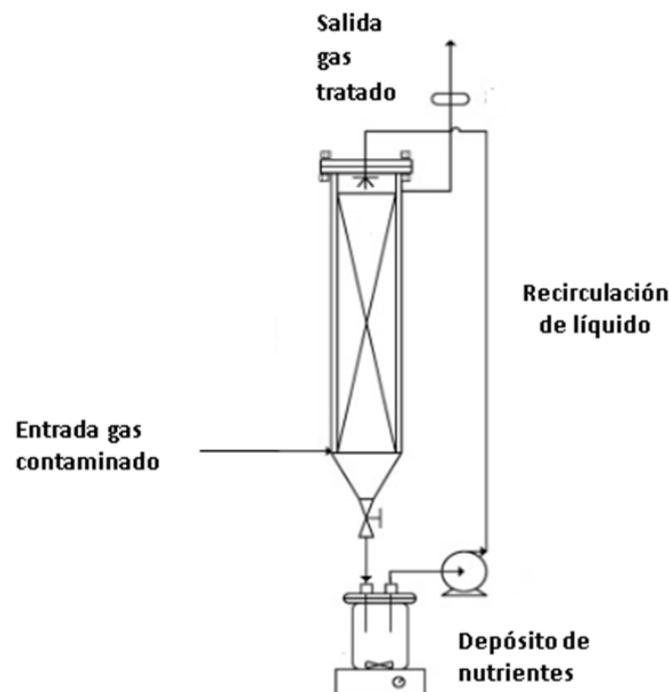


Figura 11: Esquema general de un sistema BTF (Pascual et al., 2021)

Popat y Deshusses (2008) estudiaron la eficacia de eliminación (RE) del D4 en un BTF en condiciones tanto aerobias como anóxicas alcanzando unas eficacias de eliminación máximas entre 50-60% trabajando con un tiempo de residencia (EBRT) de 30-40 min en condiciones aerobias y eliminaciones máximas del 15% con un EBRT de 4 min en condiciones anaerobias (P O P A T † A N D M A R, 2008).

De estos estudios se concluyó que la mayor limitación en este proceso es la baja solubilidad de los siloxanos en la fase acuosa y, por lo tanto, la reducida transferencia de materia entre la fase gas y la biopelícula. Esto se traduce una baja biodisponibilidad de siloxanos, sustrato para los microorganismos, limitando el proceso de degradación y aumentando el EBRT necesario en estos sistemas y, por lo tanto, su volumen de operación (Santos-Clotas et al., 2019). Con el objetivo de reducir esta limitación, diversas estrategias para mejorar la transferencia de materia han sido estudiadas.

Li et al. (2014) lograron mediante un BTF en condiciones aerobias y un EBRT de 13,2 min una eficacia de eliminación de D4 del 74%, detallando las ventajas que presentan los ramnolípidos generados por las *Pseudomonas aeruginosa* en la fase líquida. Estos ramnolípidos son biotensioactivos que permitieron aumentar la transferencia de materia entre la fase gas y líquida del D4 estudiado, favoreciendo la absorción del D4 en la fase líquida (Li et al., 2014).

Pascual et al.(2021) investigaron el aumento de la eficacia de eliminación de siloxanos mediante un sistema BTF bifásico, que se basa en la adición de una fase orgánica como aceite de silicona a la fase acuosa. Esta fase orgánica presenta una mayor afinidad por los compuestos hidrofóbicos como los siloxanos, aumentando la transferencia de materia hacia la fase líquida. Con ello, se consiguió aumentar la eficacia de eliminación de un 35% al 52% al incrementar la cantidad de fase orgánica del 5% al 45% en el medio mineral de recirculación del sistema. Se comprobó que el L2 presenta menor solubilidad en la fase orgánica (aceite de silicona) ya que su presión de vapor es superior a la de otros siloxanos como el D4 o D5. Las eficacias de eliminación máximas que se obtuvieron en el estudio para el D4 y D5 fueron del 84 y 87% respectivamente. Además una reducción del EBRT de 60 a 15 min provocó una disminución de la eficacia total de eliminación de siloxanos de 76 al 49% (Pascual et al., 2021).

También se realizó un estudio comparativo sobre el rendimiento de eliminación de siloxanos en un BTF bifásico con aceite de silicona frente a un BTF convencional, a partir del cual se observó una eficacia total de eliminación de siloxanos superior en el BTF bifásico (alrededor del 70%), frente a la eficacia correspondiente al BTF convencional inferior al 30%. Para el BTF bifásico se obtuvieron eficacias para el D4 y D5 entre el 80 y 90% de eliminación (Pascual et al., 2020).

Otra técnica estudiada para la incrementar la transferencia de materia de los siloxanos consiste en combinar la biofiltración con adsorción en carbón activado. Esta combinación puede realizarse de dos formas, i) Sistema BTF seguido de una adsorción en AC y ii) Sistema BTF con materiales de relleno complementados con un % de AC. En el primer caso, el BTF elimina significativamente la concentración de siloxanos, lo que permite un recambio tardío del adsorbente posterior, que a su vez se traduce en un menor coste de operación. Por ejemplo, Yang y Corsolini (2019) concluyeron que la eficacia obtenida por un sistema BF y un filtro de carbón activo en dos etapas era superior a la eficacia obtenida por un sistema con solo un filtro de carbón activo debido a la retención directa de los siloxanos en el BF y a la reducción de vapor de agua contenida en el biogás, que permitió un incremento en la eficacia de eliminación posterior de los siloxanos en el carbón activado (Yang & Corsolini, 2019). En el segundo caso, el AC mejora la transferencia de materia del contaminante y permite que el EBRT del sistema disminuya, reduciendo a su vez los costes de operación (Zhang et al., 2021).

Además, algunas de estas técnicas también se han estudiado en condiciones anóxicas, ya que las concentraciones de O<sub>2</sub> en el biogás a tratar son muy bajas e introducir mayores concentraciones de O<sub>2</sub> en el sistema conlleva riesgo de



explosión, además de contaminar el biometano purificado. En los sistemas anóxicos se emplea nitrato en lugar de  $O_2$  como aceptor de electrones. En un estudio reciente se realizó una comparativa entre el rendimiento en un BTF anóxico con relleno de roca de lava y un relleno mixto de roca de lava con un 20% de carbón activo, en el cual para el primer caso se obtuvieron eficacias de eliminación para el D4 inferiores al 16% y D5 del 37% con un EBRT de 14,5 min, mientras que para el segundo con un EBRT de 12 min se obtuvieron eficacias del 45% para el D5 y se mantuvo constante la eficacia del D4 en 16% (Santos-Clotas et al., 2019).

Estas técnicas generalmente han sido estudiadas a nivel de laboratorio debido a la poca experiencia e información que se conoce hasta el momento sobre las posibles mejoras en la eficacia de eliminación de siloxanos, las diferentes alternativas a las limitaciones de transferencia gas-líquido o la identificación de los microorganismos capaces de degradar dichos contaminantes; por lo que será necesario llevar a cabo más estudios analíticos para conocer en mayor detalle si pueden ser viables de manera técnica y económica para extrapolarlo a una operación en planta real.



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**



## 2. OBJETIVOS

Este Trabajo Fin de Grado tiene como principal objetivo evaluar la viabilidad de eliminación de diferentes especies de siloxanos lineales y cíclicos (L2, L3, D4 y D5) presentes en el biogás mediante el empleo de biofiltros percoladores (BTFs) en condiciones anóxicas. Específicamente, se evaluará la influencia de diferentes materiales de relleno en la capacidad de biodegradación de estos compuestos, empleando tres BTFs con materiales de relleno diferentes: anillos plásticos, espuma de poliuretano y anillos plásticos combinados con carbón activado. Para ello, se realiza un estudio donde se comparan las eficacias y capacidades de eliminación de siloxanos en cada uno de los biofiltros propuestos. Además, se analiza la influencia de diferentes parámetros de operación, como el tiempo de residencia del gas (EBRT) y la velocidad de recirculación del medio mineral.

El presente estudio incluye los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar la biodegradación de siloxanos en botellas de ensayo.
- Evaluar la eficacia y capacidad de eliminación de siloxanos en biofiltros percoladores con diferentes materiales de relleno.
- Estudiar el efecto del tiempo de residencia en la eficacia de eliminación de los siloxanos.
- Evaluar la influencia de la velocidad de recirculación del medio mineral sobre la eficacia de eliminación de siloxanos.



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. Inóculo y medio mineral utilizado

- Inóculo empleado

Para la preparación del cultivo enriquecido y acondicionado con el que se inocularon los BTFs se trabajó con fangos anaerobios procedentes de la Estación Depuradora de Aguas Residuales de Valladolid.



*Figura 12: Fango empleado en el estudio*

Para la preparación de los enriquecimientos, 900 mL de fango se centrifugaron dos veces a 10000 rpm durante 6 min, retirando posteriormente el sobrenadante y resuspendiendo el pellet finalmente obtenido en 900 mL de medio mineral. El inóculo resultante se dividió en dos botellas de vidrio de 2 L (Botella 1 y Botella 2 de enriquecimiento) llevando cada una a un volumen de 450 mL con una concentración de sólidos suspendidos totales (SST) de 11,3 g/L y 12,4 g/L y una concentración de sólidos suspendidos volátiles (SSV) de 6,1 y 6,6 g/L, respectivamente.

- Medio mineral

El medio mineral empleado tanto en el cultivo de enriquecimiento como en el BTF tuvo la siguiente composición:

Tabla 3: Composición medio mineral

Medio mineral	g/L
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,7
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,920
$\text{KNO}_3$	3
$\text{NaCl}$	0,2
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,350
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,026
Disolución elementos traza	2 (mL/L)

La disolución de elementos traza que contiene el medio mineral (2 mL de disolución por cada litro de medio mineral) tuvo la composición que se muestra en la Tabla 4:

Tabla 4: Composición disolución de elementos traza

Disolución elementos traza	g/L
EDTA	0,5
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,2
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,01
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,003
$\text{H}_3\text{BO}_3$	0,003
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,02
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,001
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,002
$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,003

Los reactivos que se emplearon para preparar el medio mineral se han obtenido en PanReac AppliChem-ITW Reagents (Barcelona, España). El pH final del medio era de 6,83.

Las concentraciones de carbono orgánico total (TOC), carbono inorgánico (IC) y nitrógeno total (TN) del medio mineral inicial fueron 6,9, 1,7 y 441,1 mg/L respectivamente.

### 3.2. Materiales y tipos de relleno empleados en el sistema

- **Materiales**

Para el desarrollo del presente estudio, se emplearon los siguientes instrumentos y materiales de trabajo (los materiales enumerados se muestran en el diagrama de flujo del sistema representado en el Apartado 3.3.):



- Botellas de vidrio de 2L para llevar a cabo el enriquecimiento de los fangos.
- Botellas de vidrio de 1,2 L para preparar los patrones de siloxanos empleados en realizar las rectas de calibrado (Anexo II), y para la alimentación periódica de dichos compuestos en las botellas de enriquecimiento.
- Mix de siloxanos: Mezcla de siloxanos empleada en la preparación de patrones para las rectas de calibrado y como alimentación del sistema experimental. La mezcla contiene L2 (98,5 % pureza), L3 (98 % pureza), D4 (98 % pureza) y D5 (97 % pureza) obtenidos en Sigma-Aldrich (San Luis, EEUU).
- Botella de N<sub>2</sub> seco (1): proporcionada por Abello Linde S.A. (Barcelona, España), empleada para el lavado del espacio de cabezas de las botellas de vidrio y como corriente de alimentación gaseosa del sistema experimental BTF.
- Manorreductor (2): para el control de la presión (0-2 bar) de la corriente N<sub>2</sub> proveniente de la botella de alimentación en el sistema experimental.
- Bomba de jeringa (3): bomba de infusión (Modelo Fusion 100, Chemyx Inc., EEUU) empleada para la inyección de manera gradual de pequeñas cantidades de líquido con una alta precisión, ajustando el caudal y volumen de inyección.
- Jeringa 500 µl para líquidos: jeringa (Hamilton Microliter Model 750 RN SYR) empleada para la inyección en el sistema experimental de la mezcla de siloxanos.
- Cámara de mezcla (4): Se emplearon dos cámaras de mezcla con un volumen de 2 L y 1 L para la completa volatilización de siloxanos en la corriente de gas de alimentación y para su correcta homogeneización.
- Rotámetros (5): Instrumentos empleados para controlar el flujo de entrada de corriente gaseosa homogeneizada en los reactores del sistema experimental. En el estudio se emplearon tres rotámetros de 50 ml/min de la casa Aalborg Inc. (Nueva York, EEUU), uno para cada entrada de los reactores situados tras la segunda cámara de mezcla. Estos rotámetros fueron previamente calibrados en el laboratorio antes de su uso en el sistema experimental (Anexo III).



- Tomamuestras de gases (6): Se emplearon cuatro tomamuestras de vidrio (Afora S.A, Barcelona, España), uno de ellos para monitorizar la entrada de gas en el sistema; los tres restantes para en análisis de la fase gas de salida de cada uno de los reactores. Mediante dichos tomamuestras se analizan las concentraciones de siloxanos, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en la entrada y salida de los reactores.
- Jeringa 100 µl para gases: modelo Hamilton Gaslight model 1710 SL SYR, empleada en la toma de muestras para el análisis de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> en la fase gas.
- Jeringa 500 µl para gases: modelo Hamilton Gaslight model 1750 SL SYR, utilizada para la toma de muestras gaseosas para el análisis de la concentración de siloxanos.
- Biofiltros BTF-1, BTF-2 y BTF-3 (7): columnas de PVC cilíndricas de 8,4 cm de diámetro y 45 cm de altura con un volumen de trabajo de 2 L.
- Depósitos de medio mineral (8): Se emplearon tres recipientes de vidrio de 1 L agitados magnéticamente desde los cuales se recirculaba continuamente el caldo de cultivo con los nutrientes necesarios para los microorganismos.
- Placas agitadoras (9): de la casa Fisher Scientific (Pennsylvania, EEUU), dos empleadas para la agitación de las botellas de enriquecimiento, y las tres restantes para la agitación de las botellas con medio mineral en cada biofiltro.
- Bombas de recirculación (10): tres bombas peristálticas Watson-Marlow 520S para la recirculación del medio, una para cada reactor. Estas bombas fueron previamente calibradas en el laboratorio antes de su uso en el sistema experimental (Anexo IV).
- Jeringas de extracción (11): Se emplearon jeringas del modelo BD Plastipak 100 ml, para la extracción periódica de muestras líquidas.
- Sistema de extracción de gases (12): Las corrientes gaseosas a la salida de los reactores se juntan y salen hacia el exterior mediante un sistema extractor de gases instalado en el laboratorio.
- Manómetro diferencial de tubo en U: Instrumento empleado para determinar la caída de presión de cada uno de los biofiltros.

- **Tipos de relleno empleados en los sistemas BTF**

El material de relleno empleado en cada uno de los reactores estaba compuesto por:

- **BTF-1:** Anillos de relleno Kaldnes K1 Micro (Evolution Aqua, Reino Unido). Se trata de un material de filtración con aspecto de rueda con cuatro cámaras con una elevada área superficial ( $950 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) y una densidad de  $196,7 \text{ g/L}$ . Su superficie permite una colonización de bacterias adecuada creando una biopelícula. La superficie interna que presenta favorece el crecimiento y la actividad microbiana. Los microorganismos muertos se desprenden fácilmente de la superficie del anillo para ser reemplazados por microorganismos activos.



Figura 13: Anillos de relleno Kaldnes K1 Micro

- **BTF-2:** Espuma de poliuretano. Se trata de un material plástico y poroso formado a partir de la reacción química de un diisocianato y un polioli que provoca la formación de burbujas que se van agregando formando la espuma. Debido a los aditivos y sistema de producción empleados puede servir como material de filtración en reactores, ya que se trata de un material fuerte y flexible, con una porosidad y densidad aproximada de  $96\%$  y  $22 \text{ kg/m}^3$  respectivamente, que permite una filtración efectiva en el reactor.



Figura 14: Espuma de poliuretano

- **BTF-3:** Relleno compuesto por un  $80\%$  (v/v) de anillos de relleno Kaldnes K1 Micro (idénticos a los mencionados en el BTF-1) y un  $20\%$  (v/v) de carbón activo. El carbón activo empleado fue obtenido en la casa PanReac AppliChem-ITW Reagents (Barcelona, España). Este carbón tiene una estructura microcristalina y presenta una elevada porosidad interna, que hace que tenga excelentes propiedades de adsorción para la filtración. Este carbón



Figura 15: Carbón activo

es un sólido negro inodoro con una granulometría entre 3-5 mm y forma un residuo de calcinación a 600 °C del 15%.

### 3.3. Diseño del sistema experimental. Diagrama de flujo

El sistema experimental que se ha empleado para la realización del presente trabajo se representa en el siguiente diagrama:

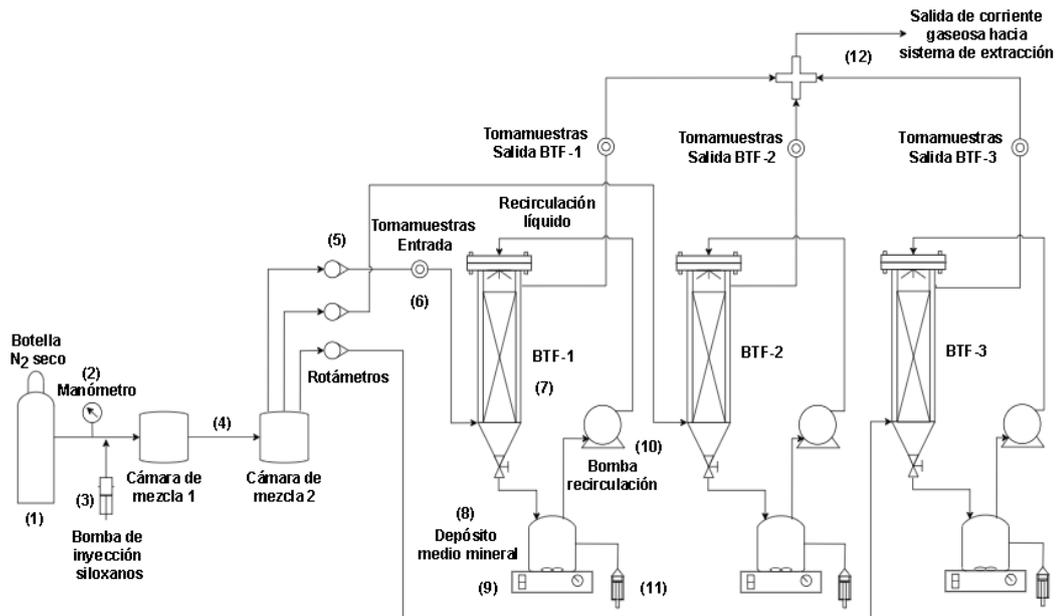


Figura 16: Diagrama de flujo del sistema experimental empleado

La corriente gaseosa de N<sub>2</sub> cargada de siloxanos se preparó sintéticamente mediante la dosificación del mix de siloxanos líquido con igual % en volumen de cada siloxano empleando la bomba de jeringa. La mezcla de siloxanos entraba al sistema en forma líquida evaporándose en contacto con el N<sub>2</sub>. La corriente de alimentación se homogenizó en las cámaras de mezcla para posteriormente dividirse tres líneas de caudales regulados por rotámetros hacia la entrada de cada uno de los biofiltros. Después del primer rotámetro se instaló un tomamuestras de entrada para poder medir la composición de la corriente gaseosa a la presión de entrada real de los tres BTFs.

La corriente de gas se alimentó por la parte inferior de cada biofiltro atravesando el relleno de los reactores y abandonando cada BTF por la parte superior. Los depósitos con el líquido de recirculación de cada sistema se agitaron magnéticamente mediante una placa agitadora recirculándose a la parte superior de cada BTF empleando una bomba peristáltica en contracorriente al flujo gaseoso de alimentación y volviendo finalmente a su correspondiente depósito.

Las muestras de las corrientes gaseosas de salida se tomaron de los tomamuestras situados a la salida de cada uno de los biofiltros, y dichas corrientes se canalizaron en un punto de unión dirigiéndose hacia el sistema de extracción instalado en el laboratorio.

Cada depósito de medio mineral disponía de tuberías de extracción para la toma de muestras líquidas y el intercambio de medio mineral.



*Figura 17: Imagen del sistema experimental empleado*

### 3.4. Procedimiento experimental

El experimento llevado a cabo puede dividirse en dos fases: i) Enriquecimiento de fangos y estudio de biodegradación de siloxanos en botellas de ensayo, y ii) Análisis de la capacidad de eliminación de siloxanos mediante biofiltros percoladores con diferentes materiales de relleno.

- Enriquecimiento de fangos y estudio de biodegradación

Inicialmente, se prepararon las botellas con el inóculo tal y como se define en el apartado 3.1. Para la alimentación y acondicionamiento de las botellas, se lavó el espacio de cabezas de cada una con  $N_2$  seco durante 10 minutos. Por otro lado, se preparó un patrón de siloxanos inyectando 60  $\mu$ l del mix de siloxanos en una botella de 1,2 L con el espacio de cabezas lavado con  $N_2$  y se dejó agitando durante 30 minutos. Una vez transcurrido el tiempo se inyectó a cada botella de enriquecimiento 20 ml del espacio de cabezas de la botella patrón y se colocaron en las placas agitadoras. Después de 30 minutos agitando se tomó la primera muestra del espacio de cabezas como punto inicial a partir del cual se pudo estudiar la evolución a lo largo del experimento.

Para cada botella se analizó la evolución de la concentración de siloxanos,  $CO_2$ ,  $O_2$  y  $N_2$  con el tiempo. Este análisis se realizó por duplicado periódicamente durante 28 días. Las botellas fueron alimentadas de nuevo a medida que se observó el agotamiento o reducción de la concentración de siloxanos en el espacio de cabezas. El día 23 de ensayo se procedió al cambio de medio de las botellas centrifugando su contenido, resuspendiendo el pellet en medio mineral fresco y devolviéndolo de nuevo a las botellas. Se volvió a repetir el proceso de lavado del espacio de cabezas con  $N_2$  y alimentación con siloxanos. El día 31, se mezcló el caldo de cultivo de ambas botellas y se tomaron 450 mL como inóculo para los biofiltros. El fango restante se devolvió a una única botella realizándose la misma serie de análisis una vez a la semana hasta el día 74 de ensayo.

Las concentraciones de carbono orgánico total (TOC), carbono inorgánico (IC) y nitrógeno total (TN), nitratos y nitritos en el caldo se analizaron el día 22 de experimento. Para ello se extrajeron con una jeringa 30 ml de cada botella y se colocaron en tubos Falcon. Después se introdujeron los tubos en la centrífuga a 10000 rpm durante 6 min y se filtró el sobrenadante con filtros de fibra de vidrio de 0,45  $\mu$ m de tamaño de poro. Para las muestras del TOC, IC y TN se realizó dilución 1:2 tomando para cada vial 9 ml de sobrenadante y 9 ml de agua destilada. Para las muestras de aniones se tomó 1 ml de sobrenadante y se filtró con un filtro de nylon de 0,22  $\mu$ m. Además, los días 30 y 92 se tomaron muestras para la determinación de sólidos suspendidos totales (SST) y sólidos suspendidos volátiles (SSV).

- **Análisis de la capacidad de eliminación de siloxanos en los BTFs**

Durante esta fase experimental, el montaje se instaló de acuerdo a la Figura 16. Una vez instalado, se realizaron las pruebas hidráulicas y se comprobaron todas las conexiones del sistema para descartar la presencia de fugas.

Previamente a la inoculación del sistema, se realizó un test abiótico para descartar eliminaciones físico-químicas. Para ello la presión de la línea de

alimentación de  $N_2$  previa a los rotámetros se ajustó a una presión de entre 0,8-1 bar. Posteriormente, se ajustó cada rotámetro en un flujo de 33 ml/min y se puso en marcha la bomba de jeringa para la inyección de la mezcla de siloxanos fijando un flujo de 1,372  $\mu\text{L/h}$ . Se dejó estabilizar el sistema durante una hora (EBRT de operación del sistema) y se tomó la primera muestra de la concentración en la entrada y en la salida de cada BTF como punto inicial del ensayo abiótico. La duración total del ensayo fue de 15 días. Inicialmente se mantuvo el lecho vacío (días 1-10) y en posteriores etapas se introdujo en cada BTF el material de relleno sobre un soporte de disco de espuma de poliuretano (etapa Introducción relleno, día 11) y se inició la recirculación del medio mineral (etapa Recirculación, día 14).

Tras finalizar el ensayo abiótico, se inocularon los tres BTFs reemplazando 150 ml de medio mineral en el tanque de recirculación por 150 ml de fango enriquecido en cada BTF. El medio mineral se lavó previamente burbujando una corriente de  $N_2$  para eliminar el  $O_2$  que estuviera presente. Además, se prepararon dos muestras de inóculo para la secuenciación de ADN y se almacenaron a  $-20^\circ\text{C}$ . El caldo de cultivo resultante se recirculó de manera continua a través del lecho de cada BTF para la adhesión de los microorganismos formando una biopelícula.

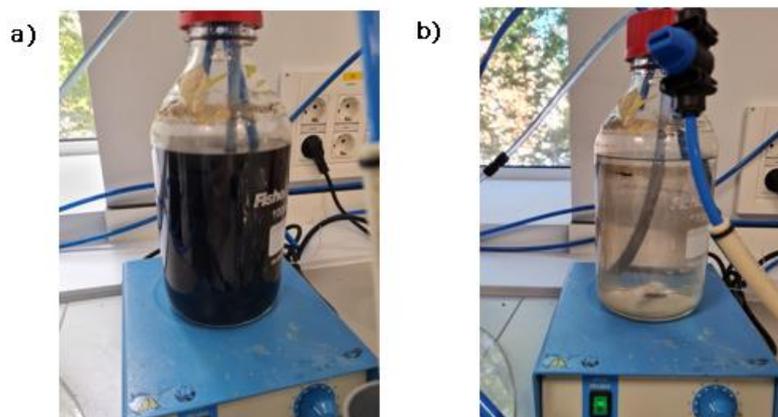


Figura 18: Recipiente del medio mineral: (a) inoculación con 15% en volumen del fango enriquecido, (b) caldo de cultivo clarificado tras la fijación de los microorganismos en el lecho.

El sistema (Figura 17) se operó durante 98 días. Para el estudio de su evolución, las concentraciones de siloxanos a la entrada y salida de cada BTF se analizaron periódicamente, junto con las concentraciones de  $CO_2$ ,  $O_2$  y  $N_2$ . Semanalmente se realiza un cambio en el medio mineral. Para ello se extraen 300 ml de medio de los recipientes de cada reactor y se introduce la misma cantidad de medio mineral fresco. De los 300 ml extraídos se tomaron muestras para análisis de TOC, IC y TN, además de analizar las concentraciones de  $NO_2^-$  y  $NO_3^-$ . Además, se toma una muestra por duplicado de cada reactor

para el análisis de silicio que hay en el medio de cultivo. La caída de presión a través del lecho y los caudales de salida de cada uno de los reactores se monitorearon una vez por semana.

Durante los primeros 80 días de operación, los tres BTFs operaron en las mismas condiciones de operación, con un tiempo de residencia de 60 minutos, correspondiente a un flujo de entrada en cada sistema de 33 ml/min, y a una velocidad de recirculación del líquido de 2 m/h (Etapa 1). De acuerdo con los resultados obtenidos durante la etapa 1, se modificaron algunos parámetros de operación con el objetivo de optimizar los sistemas y/o mejorar su eficiencia. Para ello se redujo el EBRT de 60 a 42 min en el BTF-3 con relleno de Kaldnes K1 Micro y carbón activado, aumentando el flujo de entrada de 33 ml/min a 48 ml/min. En el caso del BTF-1 y BTF-2, se implementó un aumento en la velocidad de recirculación desde 2 m/h a 4,5 m/h (Etapa 2) y se mantuvieron hasta el final del experimento (día 98).

### 3.5. Métodos analíticos

Para la evaluación de los resultados experimentales, se han empleado diferentes técnicas de análisis.

La concentración de siloxanos en la corriente gaseosa de entrada y salida se analizó mediante un GC-FID (cromatógrafo de gas con detector de ionización de llama, Figura 19) del modelo Agilent 8860 GC System equipado con una columna HP-5 ms (30m x 250 $\mu$ m x 0,25 $\mu$ m). En el método de análisis empleado, tanto la temperatura del inyector como la del detector se mantuvieron constantes a 250°C. El cromatógrafo presentaba dos rampas de temperatura en la columna, la primera desde 40°C hasta 180°C y la segunda desde 180°C hasta 200°C, y una presión en el inyector de 14,2 psi. El tiempo de análisis de la muestra fue de 9,33 minutos y los tiempos de retención de cada especie de siloxano fueron de 1,9, 4,3, 5,34 y 6,41 min para el L2, L3, D4 y D5 respectivamente. El muestreo se llevó a cabo mediante una jeringa de 500  $\mu$ l.



Figura 19: Cromatógrafo GC-FID

Para el análisis diario de las concentraciones de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  en la fase gas, se empleó un GC-TCD (cromatógrafo de gas con detector de conductividad térmica, Figura 20) del modelo Bruker 430-GC equipado con una columna CP-Molsieve  $5\text{Å}$  GC (15m x 0,53mm x  $15\mu\text{m}$ ). En el método analítico, las temperaturas en el horno, inyector y detector se mantuvieron en 45, 150 y 200 °C, respectivamente. El tiempo de análisis de la muestra fue de 5 minutos y los tiempos de retención de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  fueron de 1,55, 3,93 y 4,16 min para el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  respectivamente. Las muestras fueron tomadas mediante una jeringa de 100  $\mu\text{l}$  para gases.



Figura 20: Cromatógrafo GC-TCD

A partir de las áreas obtenidas de cada compuesto en los cromatógrafos y las rectas de calibrado que relacionan el área con la concentración, se determinó la concentración de cada compuesto presente en la muestra.

En el análisis semanal de la fase líquida, se analizó el pH la muestra empleando un pH-Meter BASIC 20+ (Crison, España) equipado con un electrodo de membrana de vidrio. La caída de presión de los biofiltros se analizó con un medidor diferencial de presión de tubo en U conectando el tubo a la entrada y a la salida del reactor. La medida del caudal se realizó por variación de volumen de agua mediante probeta invertida, en la cual la línea de salida de gas de cada biofiltro se introducía durante un tiempo determinado.

Para la determinación de TOC, IC y TN disuelto en el caldo de cultivo se empleó un analizador de carbono orgánico total del modelo TOC-L CPH unido a al equipo TNM-1 (Shimadzu Corporation, Japón) con un tiempo de análisis por vial de 20 minutos, aproximadamente.



Figura 21: Analizador de TOC, IC y TN

Para la determinación de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  los viales se analizan por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) utilizando un cromatógrafo HPLC-UV equipado

con un muestreador automático Waters 717 plus Autosampler (Bellefonte, EE.UU), un detector de absorbanza dual  $\lambda$  (Waters 2487), un detector de conductividad (Waters 432) y una bomba (Waters 515 HPLC Pump) (Figura 22).



*Figura 22: Cromatógrafo HPLC*

La determinación de sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles se realiza mediante análisis por peso seco. En el análisis SST, la muestra fue filtrada a vacío y el filtro fue posteriormente secado en estufa a 105 °C durante un día. Una vez a temperatura ambiente se determina la diferencia entre el peso del filtro antes y después del proceso. Dicho filtro se calcina posteriormente en una mufla a 500 °C durante 1 hora y media para la determinación de SSV.

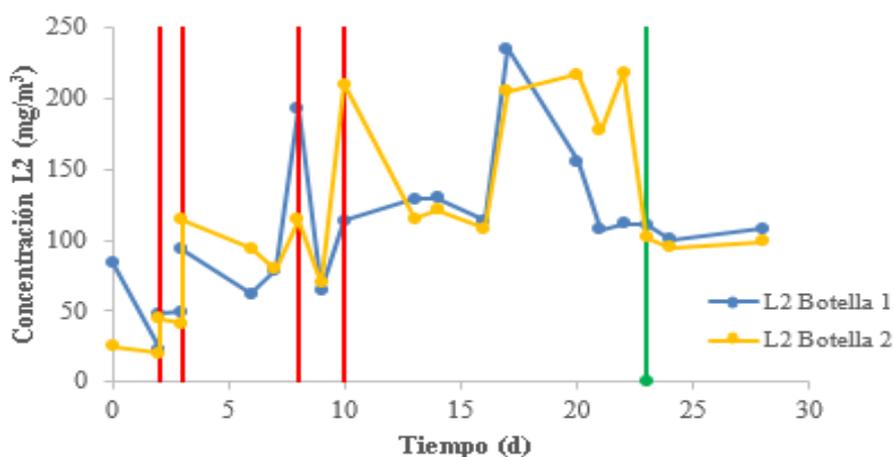
## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Biodegradación de siloxanos en las botellas de enriquecimiento

Antes del estudio experimental en los biofiltros se realiza un enriquecimiento de las comunidades microbiológicas capaces de degradar siloxanos presentes en el fango anaerobio empleado como inóculo. A continuación, se muestra la evolución de los diferentes parámetros analizados en la fase gas y en el medio líquido:

- **Análisis de la fase gas**
  - **Siloxanos (L2, L3, D4 y D5)**

En las Botellas 1 y 2 de enriquecimiento se observa una disminución de la concentración de siloxanos debido a la degradación por parte de los microorganismos presentes en el fango empleado como inóculo (Figura 23). El D5 se consume preferentemente durante los primeros días de ensayo, probablemente debido a su menor volatilidad y mejor transferencia a la fase líquida, por lo que se toma como compuesto de referencia para la inyección de siloxanos en la botella. La concentración del resto de siloxanos evoluciona de forma similar en las dos botellas, pudiéndose afirmar que existe una disminución de la misma con el tiempo, a pesar de las fluctuaciones obtenidas.



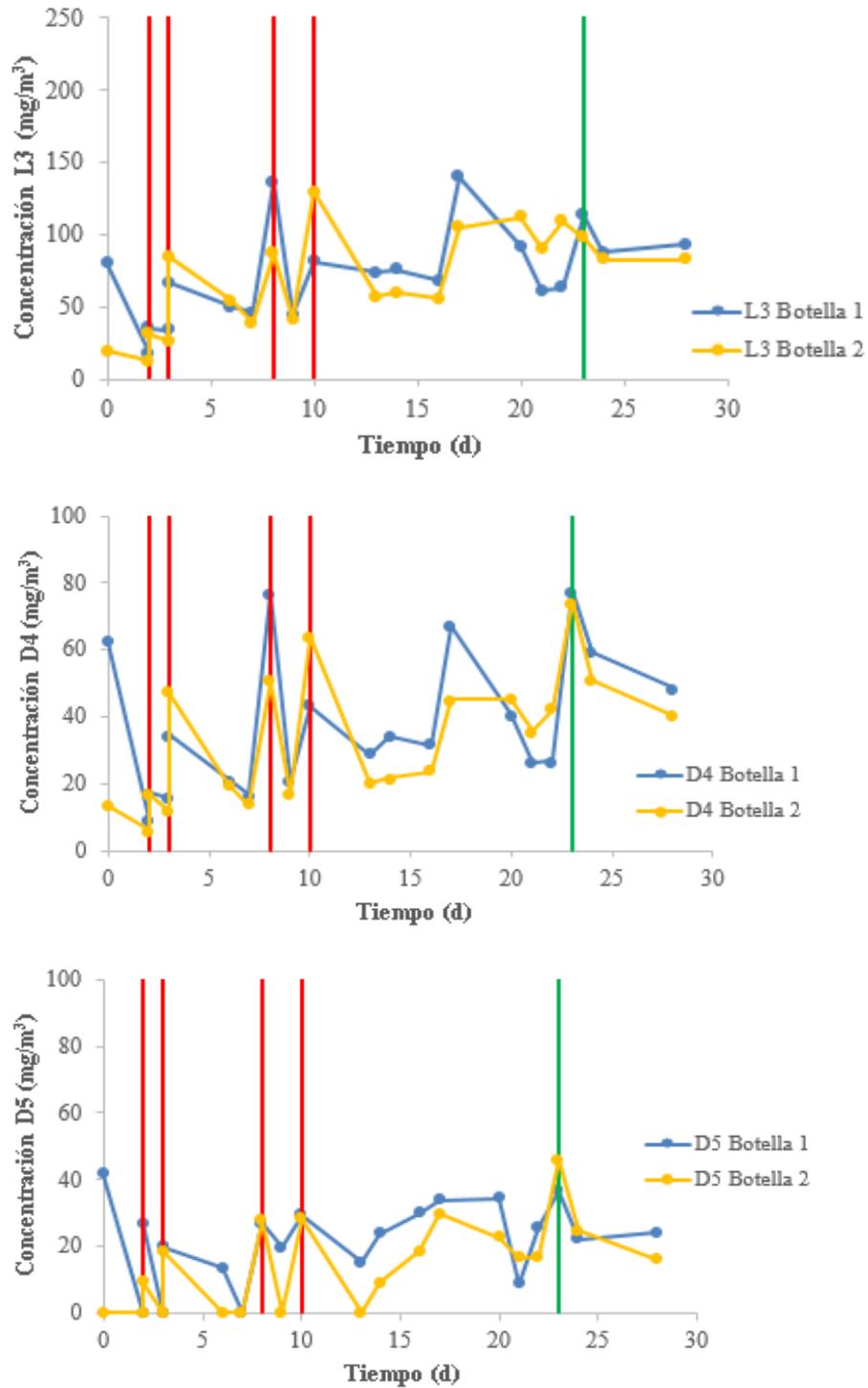


Figura 23: Evolución de la concentración ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) de L2, L3, D4 y D5 en las Botellas 1 y 2 del ensayo de enriquecimiento. Las líneas verticales en color rojo muestran los días en los que se realizó una inyección de mezcla de siloxanos en la botella, y la línea en color verde representan el día en el que se realizó el cambio de medio mineral y la inyección de siloxanos en la botella.

Una vez se extrajo parte del fango de las botellas para la inoculación de los biofiltros, se mezcló en una sola botella el fango restante (“Botella Mezcla”). De nuevo se comprueba el consumo continuado de siloxanos, alcanzando eliminaciones de ~78%, 77%, 76% y 16% para el L2, L3, D4 y D5 respecto a la concentración inicial tras 46 días de experimentación. En el análisis se pudo apreciar que la degradación de L2, L3 y D4 fue mayor que la del D5 (Figura 24). Esto puede deberse a que este compuesto es más difícil de degradar, debido a su estructura molecular cíclica, dando lugar a una velocidad de degradación de este compuesto más lenta, degradando preferentemente L2, L3 y D4.

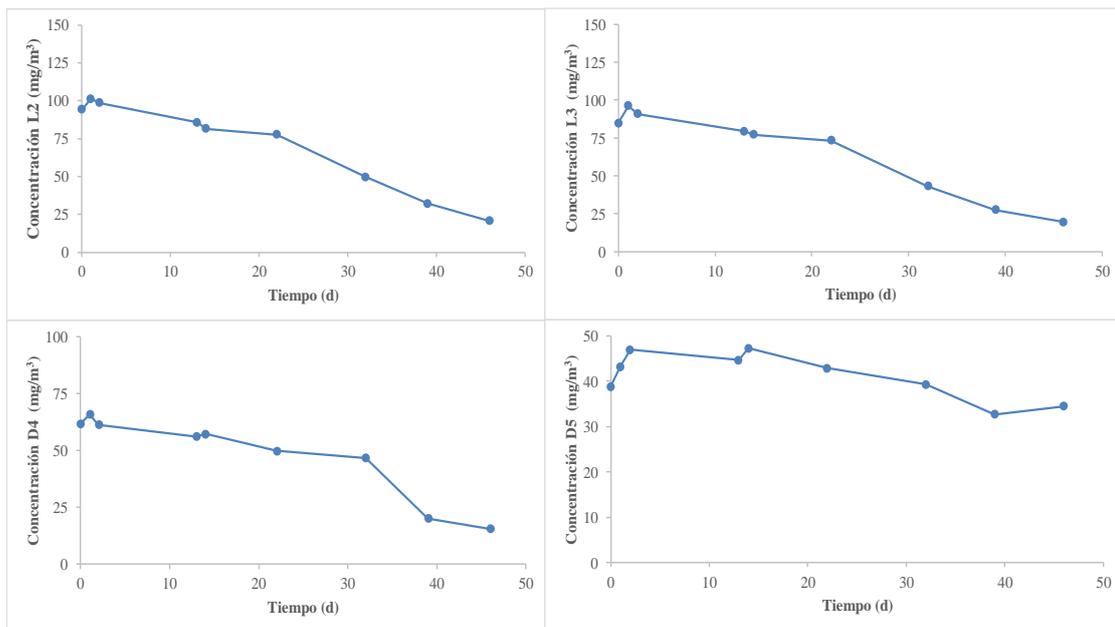


Figura 24: Evolución de la concentración de L2, L3, D4 y D5 en Botella mezcla

### ○ CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>

En cuanto a los niveles de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en las botellas de enriquecimiento se puede observar que en la Botella 1 se produce un aumento en la concentración de CO<sub>2</sub> desde el primer análisis que se realizó el día 16 de operación hasta que se realiza el cambio de medio (día 23), cuando disminuye significativamente. La elevada concentración inicial de CO<sub>2</sub> puede ser debida a la degradación inicial de la materia orgánica que contenía aún el fango y de las bacterias que no son capaces de sobrevivir con siloxanos y que acaban muriendo por lisis celular. Posteriormente al intercambio de medio, se observa de nuevo un aumento de la concentración de CO<sub>2</sub>. Este aumento respalda la hipótesis de que los siloxanos eran degradados biológicamente por la microbiología presente en el medio de cultivo.

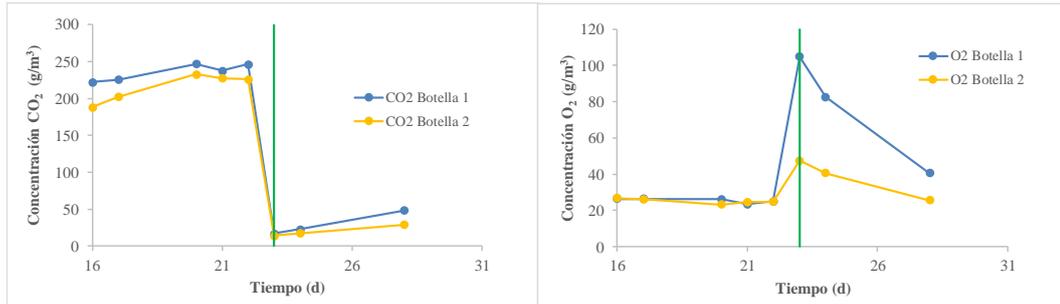


Figura 25: Evolución de la concentración de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en las Botellas 1 y 2 durante el ensayo de enriquecimiento

El nivel de oxígeno disminuye ligeramente hasta el cambio de medio el día 23 de ensayo, aumentando su concentración tras el cambio de medio; sin embargo, esta concentración continúa disminuyendo hasta la finalización del ensayo.

En cuanto a la botella mezcla se aprecia un aumento en la concentración de CO<sub>2</sub>, mientras que los niveles de O<sub>2</sub> se mantienen prácticamente constantes, lo que confirma la capacidad de los microorganismos de degradar biológicamente los siloxanos en condiciones anaerobias, produciendo CO<sub>2</sub>.

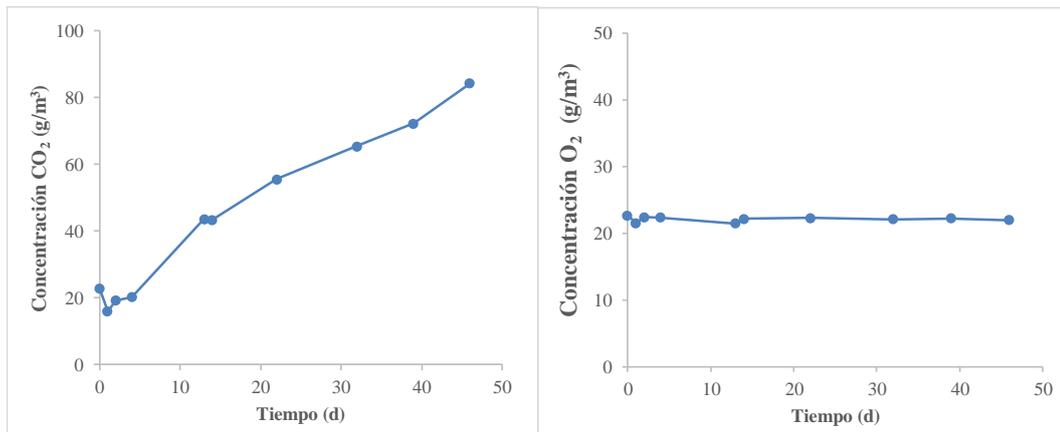


Figura 26: Concentración de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> en la botella mezcla

- **Análisis de la fase líquida**
  - TOC, IC y TN

En las botellas de enriquecimiento se tomaron muestras para analizar las concentraciones de carbono orgánico total, carbono inorgánico y nitrógeno total disuelto en el medio de cultivo. El análisis se realizó el día 22 del ensayo para las Botellas 1 y 2. Las concentraciones obtenidas de TOC, IC y TN para la Botella 1 fueron 166,96, 545 y 259,8 mg/L respectivamente. En cuanto a las

concentraciones para la Botella 2 se obtuvieron 227,8, 525,2 y 264,8 mg/L para el TOC, IC y TN respectivamente.

- **Aniones  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$**

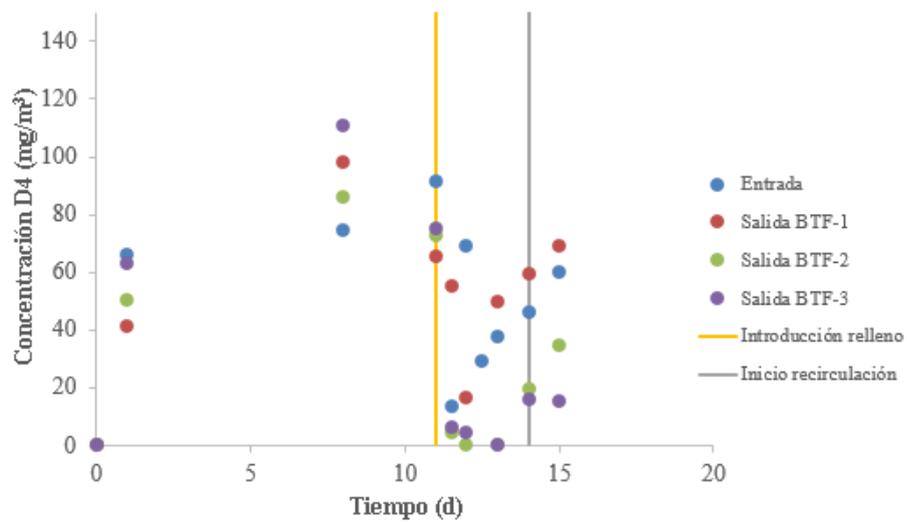
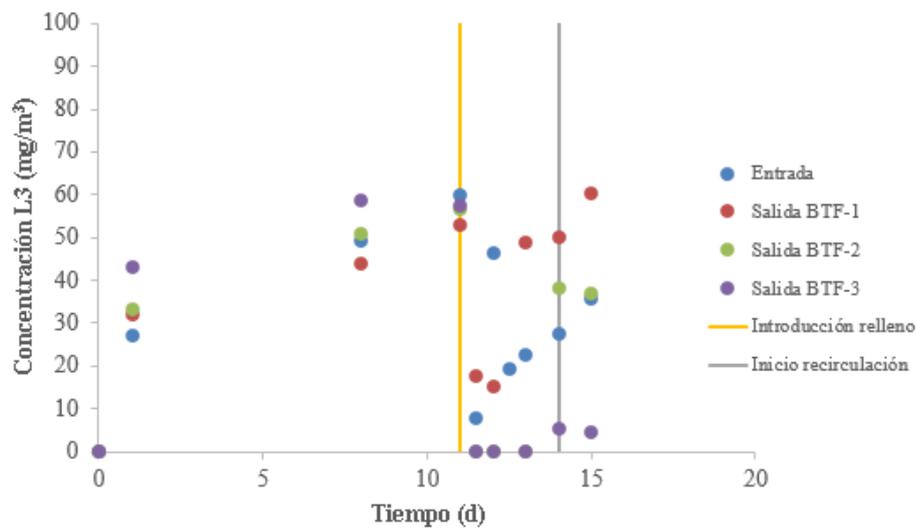
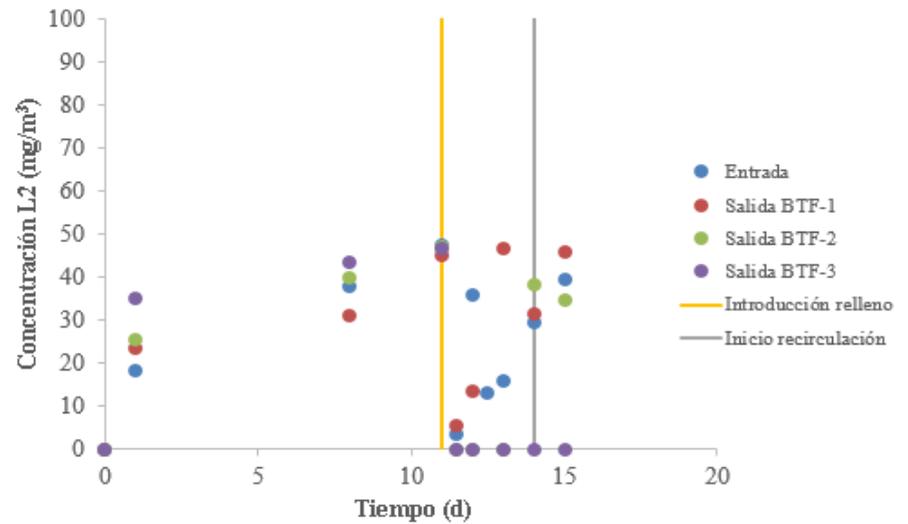
Se extrajeron muestras de las botellas de enriquecimiento para analizar además las concentraciones de nitritos y nitratos en las botellas, de las cuales se obtuvo para la Botella 1 una concentración de 0 y 1,69 ppm para el  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  respectivamente; mientras que para la Botella 2 las concentraciones de  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  fueron 0 y 2,12 ppm respectivamente. Las bajas concentraciones de nitratos obtenidas pueden indicar que éstos han sido reducidos por los microorganismos hasta  $\text{N}_2$  molecular durante la desnitrificación.

- **SST y SSV**

También se analizaron los sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles de las muestras extraídas de las botellas, obteniendo para la Botella 1 unas concentraciones de 11,3 y 6,1 mg/L para SST y SSV respectivamente. En la botella 2 se obtuvieron 12,4 mg/L de SST y 6,6 mg/L de SSV. También se analizaron muestras de la Botella mezcla en la cual se obtuvieron unas concentraciones de 10,64 y 5,6 mg/L de SST y SSV, respectivamente. Estos datos muestran un elevado porcentaje de sólidos fijos (no volátiles) en el fango, con valores de 46,0, 46,8 y 47,4% para las Botellas 1, 2 y Mezcla respectivamente. Este porcentaje representa casi la mitad de sólidos suspendidos totales que tiene el fango tratado correspondientes a materia inorgánica.

## 4.2. Test abiótico del sistema experimental

Previo a la inoculación y operación de los BTFs se realizó un ensayo abiótico durante 15 días para asegurar que la degradación y eliminación de siloxanos en los biofiltros es de tipo biológico una vez que comenzase el estudio. Por ello, el objetivo del ensayo abiótico es asegurar que las concentraciones de siloxanos en la entrada y en la salida de los reactores son idénticas, confirmando que no hay eliminación físico-química de siloxanos (por ejemplo, por adsorción en el reactor). Para su estudio se han analizado y comparado las concentraciones de cada siloxano antes y después de cada biofiltro (Figura 27):



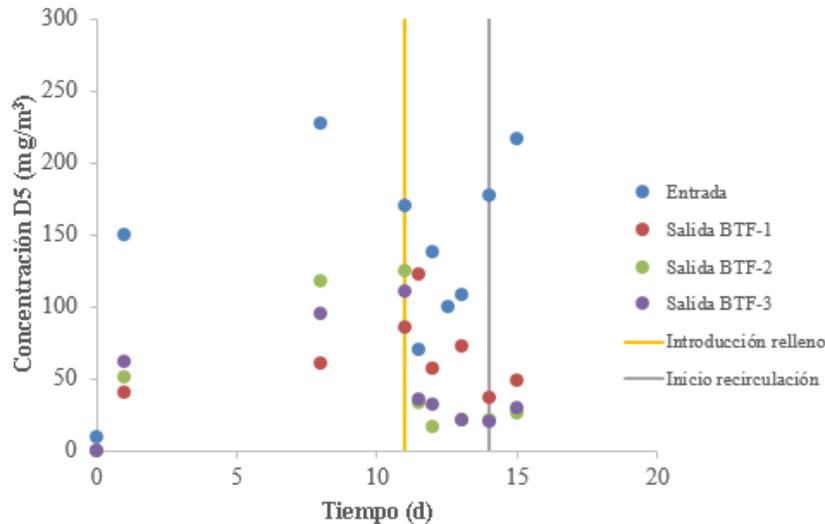


Figura 27: Evolución de la concentración ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) durante el ensayo abiótico de L2, L3, D4 y D5 en los BTF-1, BTF-2 y BTF-3. La línea vertical en color amarillo muestra el día de introducción del material de relleno y la línea gris el inicio de la recirculación del medio líquido.

El primer día de ensayo la concentración de siloxanos a la salida de los biofiltros fue muy próxima a cero debido a que los siloxanos han podido quedarse adsorbidos inicialmente en el sistema, encontrándose por debajo del límite de detección a la salida de los mismos. Durante los diez días siguientes las concentraciones de siloxanos a la entrada y a la salida de los biofiltros eran muy similares salvo en el D5, donde la concentración en la entrada al sistema fue 3,8, 1,9 y 2,4 veces superior a la concentración en la salida del BTF-1, 2 y 3 respectivamente. Esto se puede deber a que el D5, al ser un compuesto menos volátil, se ha podido adsorber preferentemente en el sistema. El día 11 de ensayo se procedió a introducir el material de relleno de los biofiltros, observándose que las concentraciones a la salida de éstos diferían en mayor medida con respecto a las concentraciones de entrada. Estos resultados fueron atribuidos a una mayor retención de los siloxanos en el material de relleno. Estas condiciones se mantuvieron hasta el día 14 de ensayo donde se puso en marcha la recirculación de medio mineral, obteniendo resultados similares a las obtenidas tras la introducción del relleno.

A partir de los resultados anteriores se puede concluir que durante la fase previa a la introducción de relleno y la recirculación de medio mineral (días 1-10 del ensayo) no existe eliminación de siloxanos en los biofiltros percoladores; sin embargo, una vez introducido el relleno y puesta en marcha la recirculación, los siloxanos comienzan a adsorberse en los materiales de relleno. Este hecho es más notable en el BTF-3 con carbón activo, lo que a priori respalda la hipótesis inicial de que la adsorción va a permitir una mejora en la transferencia

de materia y degradación una vez que arranque el sistema biológico experimental.

Las concentraciones de  $\text{CO}_2$  a la salida de los reactores fueron ligeramente superiores a las registradas en la entrada (Figura 28). El día 1 de operación este aumento se asoció a la entrada de aire en el sistema (del mismo modo, se observó un aumento de la concentración de  $\text{O}_2$ , Figura 29). El día 14, tras la puesta en marcha la recirculación se produjo un nuevo aumento en la concentración de  $\text{CO}_2$  en la salida los reactores. Sin embargo, no se aprecia que haya producción de  $\text{CO}_2$  en los biofiltros tras la introducción de relleno, por lo que se puede concluir que no existe degradación biológica en los sistemas durante el ensayo abiótico.

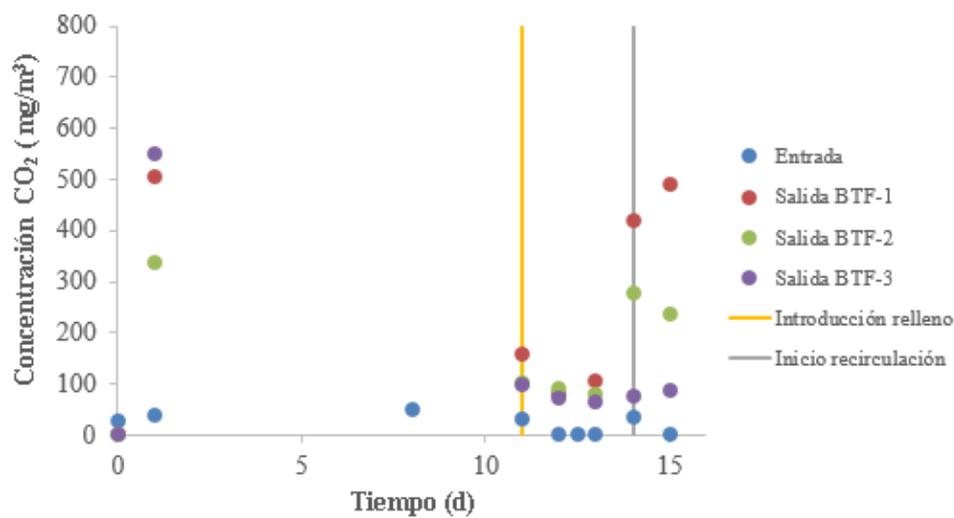


Figura 28: Evolución de la concentración de  $\text{CO}_2$  durante ensayo abiótico

Respecto a los niveles de  $\text{O}_2$  en el sistema se aprecia que las concentraciones de  $\text{O}_2$  a la entrada y en las salidas de los biofiltros se mantienen prácticamente estables durante todo el ensayo abiótico salvo el día 1 del ensayo, en el que se observó una variación debido a una posible entrada de aire en el sistema que provocó ese día un aumento de la concentración.

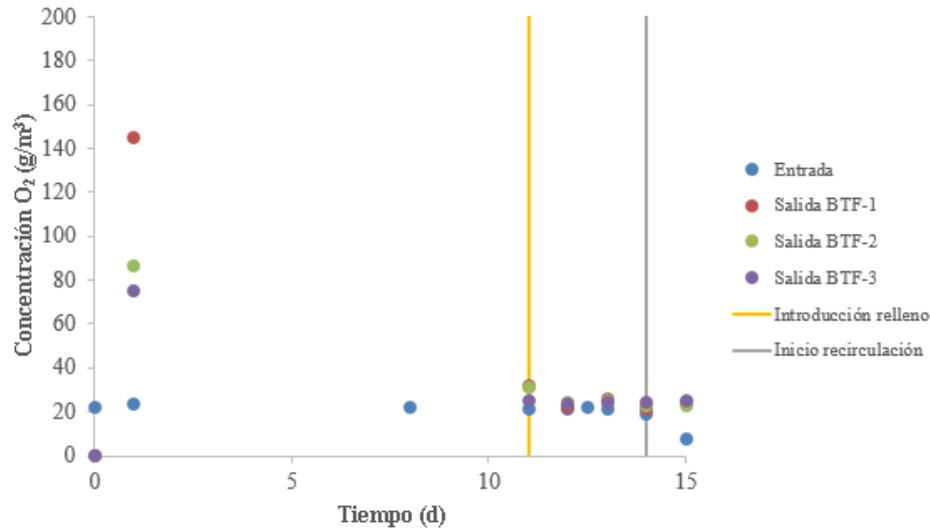


Figura 29: Evolución de la concentración de  $O_2$  durante ensayo abiótico

### 4.3. Rendimiento de los BTFs durante la operación en continuo

Después del ensayo abiótico se procedió a inocular los tres biofiltros percoladores del sistema con una parte del caldo de cultivo (450 ml) contenido en las botellas de enriquecimiento. Se analizaron las eficacias y capacidades de eliminación de siloxanos de cada biofiltro, la producción de  $CO_2$  y los niveles de  $O_2$  en la fase gas, se monitorizó el pH y la concentración de TOC, IC, TN y aniones  $NO_2^-$  y  $NO_3^-$  en la fase líquida de los reactores, y se registró periódicamente la caída de presión y los caudales de salida de cada uno de los biofiltros a estudio. El periodo experimental duró 98 días.

Es importante destacar que, a pesar de que el sistema experimental se mantuvo en un laboratorio con T controlada a  $25^\circ C$ , el sistema de climatización falló en algún momento puntual durante el periodo de experimentación. Así, la temperatura promedio fue de  $23,3^\circ C$ , aunque se registraron una temperatura máxima de  $27^\circ C$  y mínima de  $17^\circ C$  los días 84 y 42, respectivamente. Esto pudo afectar a las concentraciones de entrada, ya que a temperaturas bajas la evaporación de siloxanos es más desfavorable y hace que las concentraciones de entrada al sistema sean menores (Figura 57, Anexo V).

### 4.3.1. Evolución temporal de la concentración de siloxanos en la fase gas

- L2

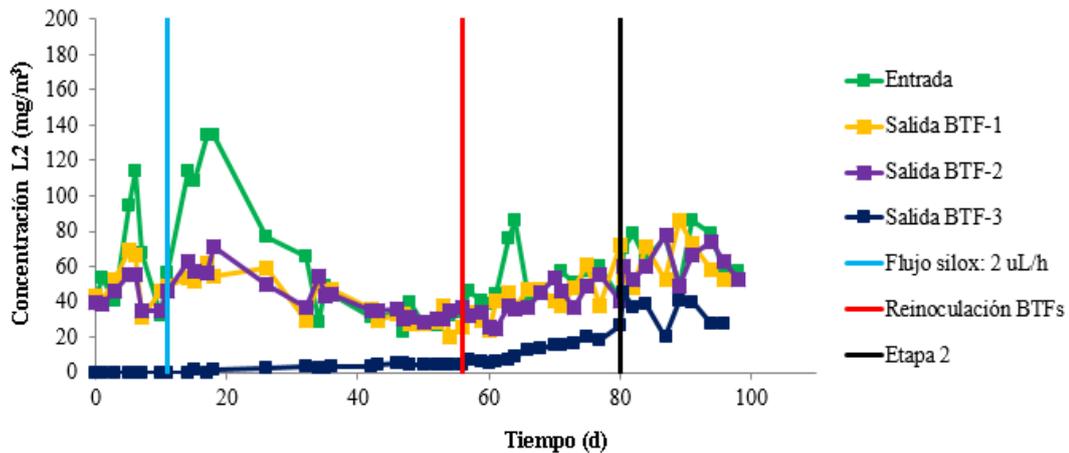


Figura 30: Evolución de la concentración de L2 durante el periodo experimental a la entrada (verde) y salida del BTF1 (amarillo), BTF2 (morado) y BTF3 (azul oscuro). La línea vertical azul claro indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación.

Desde el inicio del estudio hasta el día 11 de operación las concentraciones de L2 en la entrada y en las salidas de los reactores se mantuvieron prácticamente estables excepto los días 5 y 6, donde se registró una concentración máxima de entrada de 113,9 mg/m<sup>3</sup>. Este máximo puede deberse a una mayor volatilización del L2 desde la mezcla sintética de siloxanos. Durante este periodo de evaluación las concentraciones de L2 en la entrada y salidas del BTF-1, BTF-2 y BTF-3 se mantuvieron con unos valores promedio de 46,9 ± 13,8, 42,9 ± 7,9, 38,8 ± 4,5 y 0 mg/m<sup>3</sup> respectivamente. El día 11 de operación se procedió a aumentar el flujo de mezcla de siloxanos hasta 2 μL/h, aumentando la concentración de L2 a la entrada y a la salida de los biofiltros respecto al periodo anterior: 104,1 ± 31,7, 58,5 ± 11,7, 62,1 ± 11,9 y 1,1 ± 1,0 mg/m<sup>3</sup>. Como se puede observar, la concentración en la entrada experimenta un aumento de ~2,2 veces respecto a la etapa anterior, mientras que a la salida de los biofiltros la concentración de L2 aumenta en 1,4 veces en el BTF-1 y en 1,6 veces en el BTF-2, manteniéndose entre 0 y 1,1 mg/m<sup>3</sup> a la salida del BTF-3. A partir del día 32 de operación la concentración de entrada del L2 se estabilizó en 39,8 ± 11,8 mg/m<sup>3</sup>, y se observó que las concentraciones de L2 en la salida del BTF-1 y BTF-2 fueron ligeramente superiores a la concentración de entrada, posiblemente debido a pequeños errores en la toma de medidas o a una posible liberación de L2 retenido en los biofiltros. En este periodo se obtuvieron concentraciones promedio de 37,3 ±

10,2,  $37,3 \pm 8,1$  y  $3,9 \pm 1,1$  mg/m<sup>3</sup> para cada una de las salidas respectivamente.

El día 56 se reinocularon los biofiltros con el resto de fango enriquecido que no se había utilizado en la inoculación inicial, manteniendo un flujo de alimentación de mezcla de siloxanos de 2,2 µL/h. Las concentraciones promedio de L2 a la entrada y en cada una de las salidas de los biofiltros fueron de  $52,5 \pm 14,2$ ,  $38,3 \pm 11,2$ ,  $39,3 \pm 9,4$  y  $10,2 \pm 5,3$  mg/m<sup>3</sup>. Durante este periodo no se observaron variaciones significativas en las concentraciones de salida de L2 en los BTF1 y BTF2, sin embargo, sí se observa un deterioro en la capacidad de eliminación del BTF-3, con un aumento progresivo de la concentración de salida a lo largo de esta etapa.

Debido a las bajas eliminaciones obtenidas en los BTF-1 y BTF-2, las velocidades de recirculación de medio de los reactores BTF-1 y BTF-2 se incrementaron de 2 m/h a 4,5 m/h. Por el contrario, en el BTF-3, donde se estaban obteniendo buenas eficacias de eliminación, se aumentó el caudal de gas de 33 a 48 mL/min (disminuyendo así el tiempo de residencia de 60 a 42 min). En estas condiciones las concentraciones promedio de L2 a la entrada y en cada una de las salidas de los biofiltros fueron de  $65,8 \pm 14,5$ ,  $60,5 \pm 14,6$ ,  $59,6 \pm 11,3$  y  $32,2 \pm 9,4$  mg/m<sup>3</sup>. En este periodo se puede observar que las concentraciones de L2 en la entrada y en las salidas de cada biofiltro aumentan respecto a la fase anterior. Estas condiciones se mantuvieron hasta la finalización del estudio el día 98 de operación.

• L3

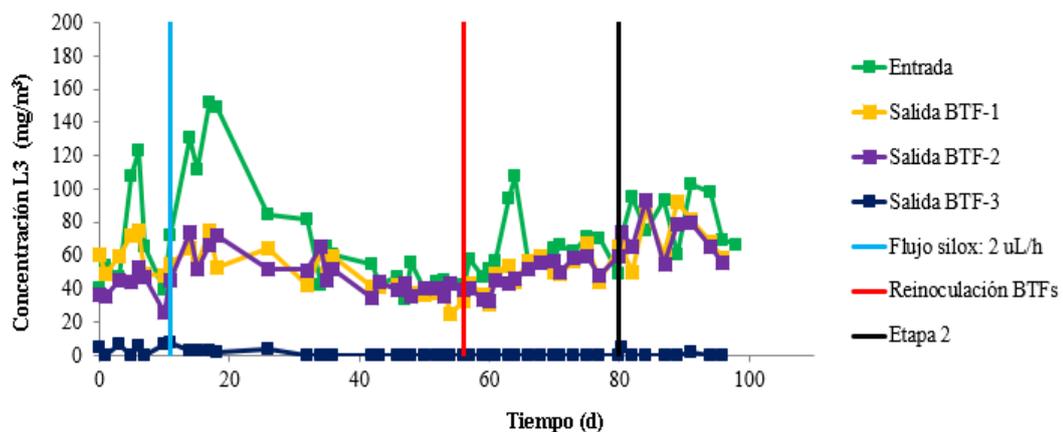


Figura 31: Evolución de la concentración de L3 durante el periodo experimental a la entrada (verde) y salida del BTF1 (amarillo), BTF2 (morado) y BTF3 (azul oscuro). La línea vertical azul claro indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación.

Las concentraciones de entrada de L3 se mantuvieron estables los 10 primeros días de operación en torno a 49 mg/m<sup>3</sup>, exceptuando un pico de concentración registrada los días 5 y 6 de 123,5 mg/m<sup>3</sup>. En este periodo las concentraciones de L3 en la salida del BTF-1, BTF-2 y BTF-3 se mantuvieron con unos valores promedio de 53,2 ± 6,3, 37,8 ± 8,3 y 3,6 ± 3,4 mg/m<sup>3</sup> respectivamente. Desde el día 11 (aumento del flujo de mezcla de siloxanos hasta 2 µL/h) al día 32 de estudio la concentración de L3 a la entrada aumentó a 116,7 ± 33,4 mg/m<sup>3</sup>, mientras que la concentración a la salida de los biofiltros se mantuvo en valores promedio de 65,6 ± 15,4, 65,6 ± 14,3 y 4,2 ± 2,8 mg/m<sup>3</sup>, similares a la etapa anterior. Desde el día 32 al día 56 de estudio las concentraciones de L3 en la entrada y en las salidas se estabilizaron en valores inferiores respecto al periodo anterior obteniendo una concentración promedio en la entrada de 50,7 ± 12,9; mientras que en las salidas se obtuvieron concentraciones promedio de 45,9 ± 9,8, 44,5 ± 8,7 y 0,3 ± 1,1 mg/m<sup>3</sup> para cada salida respectivamente. La reinoculación de los BTFs en el día 56 no tuvo ningún efecto en las concentraciones de salida del L3, manteniéndose hasta el día 80 de operación en 64,7 ± 17,5, 46,8 ± 12,2, 47 ± 8,9 y 0 mg/m<sup>3</sup> para la entrada y las salidas de los BTF1, BTF2 y BTF3, respectivamente.

Desde el día 80 hasta la finalización del estudio (Etapa 2) las concentraciones promedio de L3 en la entrada y en cada una de las salidas de los biofiltros fueron de 78,2 ± 18,1, 67,4 ± 15,7, 67,5 ± 13,9 y 0,7 ± 1,6 mg/m<sup>3</sup>, aumentando ligeramente con respecto a la etapa anterior al igual que se observó para el L2.

- D4

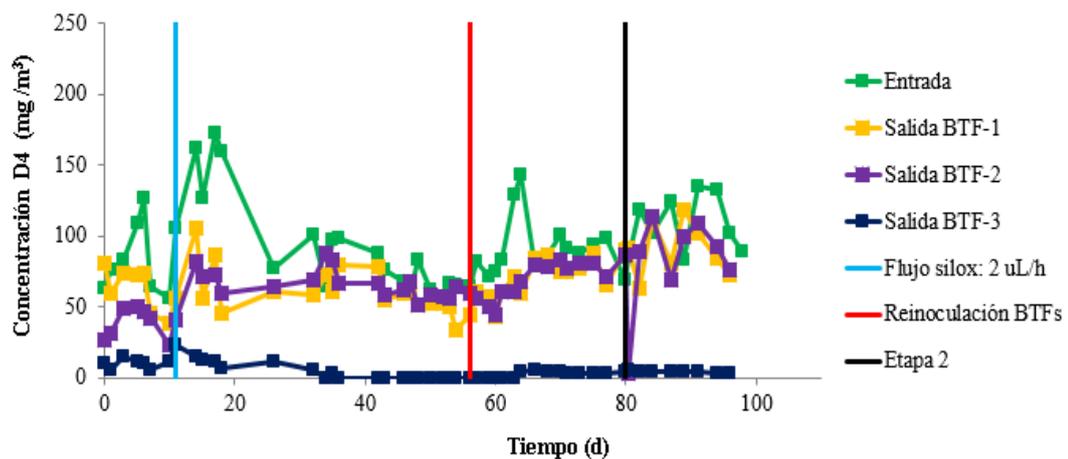


Figura 32: Evolución de la concentración de D4 durante el periodo experimental a la entrada (verde) y salida del BTF1 (amarillo), BTF2 (morado) y BTF3 (azul oscuro). La línea vertical azul claro indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación.

La evolución de D4 hasta el día 10 de operación refleja un comportamiento estable salvo las perturbaciones anteriormente mencionadas en el caso del L2 y L3 los días 5 y 6 de estudio, que también se observan en el D4, registrando un valor máximo en la entrada de  $126,9 \text{ mg/m}^3$ . Las concentraciones promedio de D4 en este periodo de estudio fueron de  $68,7 \pm 10,6$ ,  $59,8 \pm 18,1$ ,  $34,7 \pm 11,3$  y  $9,6 \pm 3,9 \text{ mg/m}^3$  en la entrada y en las salidas de los BTF-1, BTF-2 y BTF-3 respectivamente. Del día 11 al día 26 de operación se observa que la concentración de D4 a la entrada aumenta respecto al periodo anterior ( $134,2 \pm 37,3 \text{ mg/m}^3$ ), estabilizándose las concentraciones de entrada y salida en  $75,9 \pm 15,9$ ,  $60,9 \pm 9,7$ ,  $65,4 \pm 10,6$  y  $1,5 \pm 3,3 \text{ mg/m}^3$  respectivamente, entre los días 32 y 56 de experimentación. Desde el día 56 de reinoculación hasta el día 80 de operación las concentraciones promedio de D4 a la entrada y en las salidas de los biofiltros fueron de  $91,9 \pm 21,5$ ,  $65,7 \pm 17,1$ ,  $67,4 \pm 12,9$  y  $2 \pm 2,1 \text{ mg/m}^3$  observándose un ligero incremento de las concentraciones respecto al periodo anterior.

En la última fase de estudio (del día 80 hasta su finalización) las concentraciones promedio de D4 en la entrada y en cada salida de los biofiltros fueron de  $104,2 \pm 22,8$ ,  $88,3 \pm 18,6$ ,  $81,2 \pm 31,3$  y  $4 \pm 0,8 \text{ mg/m}^3$ . Como se observó en los siloxanos lineales anteriormente estudiados (L2 y L3) las concentraciones a la entrada y a la salida del BTF-1 y BTF-2 experimentaron un aumento respecto al periodo anterior del 13, 34, 20 %, duplicándose la concentración a la salida del BTF-3.

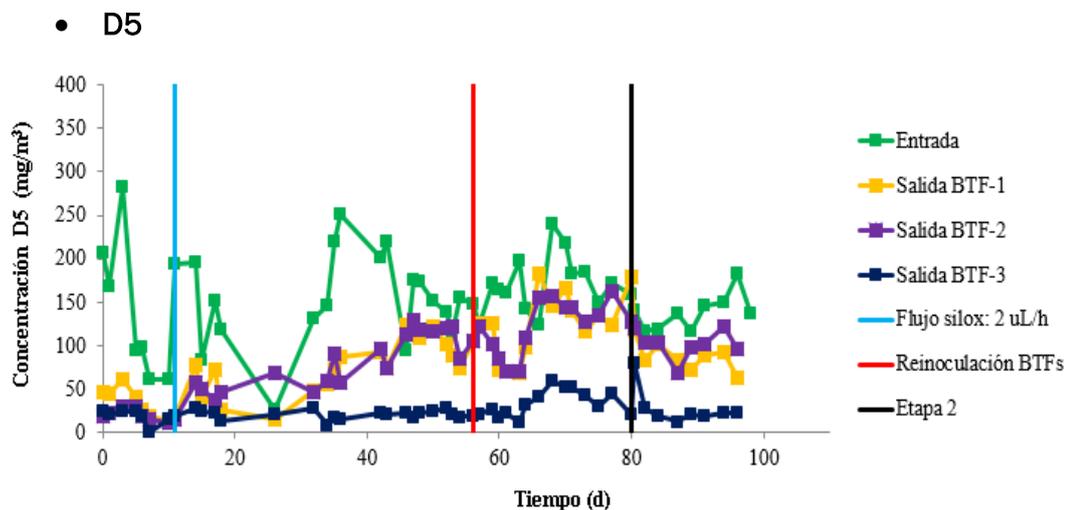


Figura 33: Evolución de la concentración de D5 durante el periodo experimental a la entrada (verde) y salida del BTF1 (amarillo), BTF2 (morado) y BTF3 (azul oscuro). La línea vertical azul claro indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación.

En el caso del D5, la concentración de entrada fue más inestable en comparación con los demás siloxanos, especialmente durante los primeros 50 días de operación. Esto se atribuye a la menor presión de vapor de este siloxano cíclico, por lo que su evaporación es más compleja y puede verse más afectada por variaciones de parámetros de operación como la temperatura, por ejemplo. En la primera fase, las concentraciones promedio de D5 fueron de  $156,3 \pm 95,5$ ,  $37,3 \pm 20,1$ ,  $20,1 \pm 7,5$  y  $17,3 \pm 10,3$  mg/m<sup>3</sup> a la entrada y salida de los BTF-1, BTF-2 y BTF-3, respectivamente. Del día 11 al día 32 de operación la concentración de D5 a la entrada es muy variable, registrándose valores entre 195,3 e 26,1 mg/m<sup>3</sup>. Por su parte, las concentraciones a la salida de los BTF aumentaron a  $47,8 \pm 24,5$ ,  $42 \pm 14,4$  y  $28 \pm 20,4$  mg/m<sup>3</sup>, respectivamente. Del día 32 al día 56 de estudio las concentraciones de D5 en la entrada y las salidas aumentaron obteniendo concentraciones promedio de  $166,9 \pm 45,4$ ,  $86,1 \pm 32,4$ ,  $93,5 \pm 29$  y  $20,9 \pm 5,3$  mg/m<sup>3</sup> para la entrada y cada una de las salidas respectivamente. Desde la reinoculación hasta el día 80 de operación las concentraciones promedio de D5 a la entrada se mantuvo estable en  $169,9 \pm 33,4$  mg/m<sup>3</sup>, mientras que en las salidas de los biofiltros las concentraciones aumentaron hasta situarse en concentraciones promedio de  $116,4 \pm 36,6$ ,  $115,5 \pm 30,3$  y  $31,9 \pm 15,3$  mg/m<sup>3</sup>.

En la última fase de estudio las concentraciones promedio de D5 en la entrada y en cada salida de los biofiltros fueron de  $140,7 \pm 20,7$ ,  $100,9 \pm 33,2$ ,  $110,5 \pm 24,7$  y  $29,1 \pm 19,8$  mg/m<sup>3</sup>. En este caso las concentraciones en la entrada y salidas disminuyeron ligeramente respecto a la fase anterior.

#### 4.3.2. Comparativa de las eficacias y capacidades de eliminación de siloxanos en los BTFs

Una vez analizada la evolución de la concentración de las diferentes especies de siloxanos, se procede a realizar una comparativa del rendimiento de los tres biofiltros percoladores, centrándose su análisis en dos parámetros fundamentales: eficacia de eliminación (RE) y capacidad de eliminación (EC).

- **Eliminación de siloxanos individuales**
  - L2

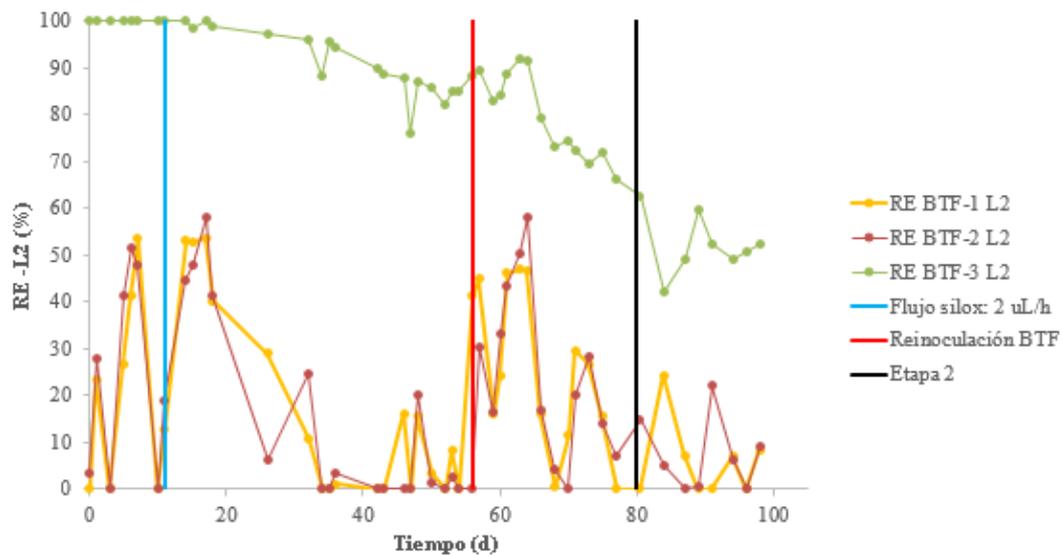


Figura 34: Evolución de la RE del L2 en el BTF-1 (amarillo), BTF-2 (rojo) y BTF-3 (verde). La línea vertical azul claro indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación.

En el BTF-1 y BTF-2 la evolución de la eficacia de eliminación de L2 es muy similar, siendo muy variable y presentando fluctuaciones durante todo el periodo experimental. Se obtuvo una RE promedio en la Etapa 1 de  $19,5 \pm 19,6$  y  $17,7 \pm 19,4\%$  para los BTF-1 y BTF-2, respectivamente; mientras que en la Etapa 2 la RE se reduce a  $8,8 \pm 11,1$  y  $9,2 \pm 11\%$  respectivamente. En cuanto al BTF-3, la eficacia de eliminación del L2 va disminuyendo a lo largo del estudio desde un valor promedio del 100 % en los primeros días hasta un  $51,6 \pm 6,6$  % en la Etapa 2.

○ L3

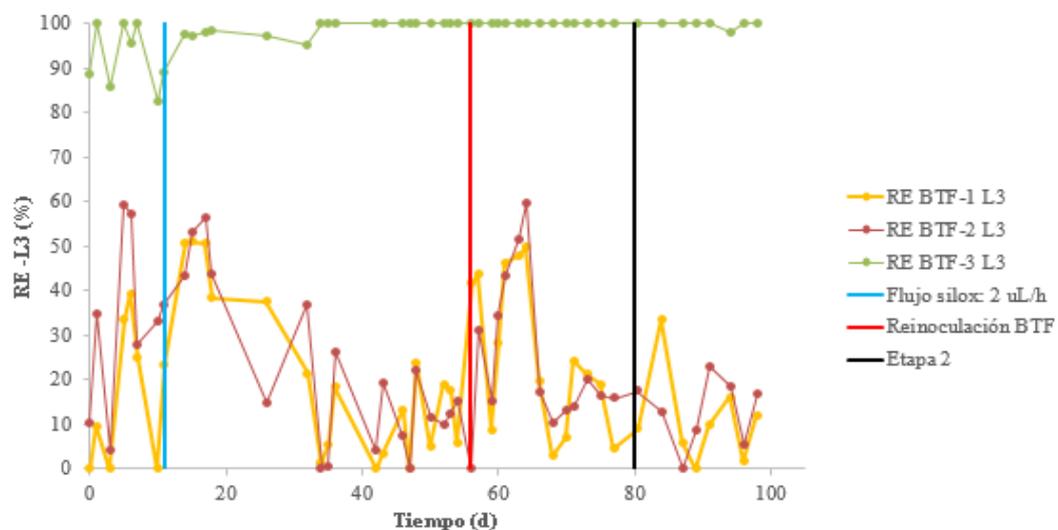


Figura 35: Evolución de la RE del L3 en el BTF-1 (amarillo), BTF-2 (rojo) y BTF-3 (verde). La línea vertical azul claro indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación.

Al igual que en el L2, la RE del L3 en el BTF-1 y BTF-2 es muy variable durante todo el proceso obteniendo una eficacia promedio en la Etapa 1 de  $20,7 \pm 17,5$  y  $22,9 \pm 16,9\%$  (similar a la registrada para el L2), mientras que en la Etapa 2 se obtiene una RE de  $13,1 \pm 11,5$  y  $12,8 \pm 8,2\%$  respectivamente. La eficacia de L3 en el BTF-3, por el contrario, es muy estable en todo el desarrollo del estudio con una RE promedio durante la Etapa 1 del  $98,2 \pm 4,3\%$  y en la Etapa 2 de  $99,3 \pm 1,7\%$ . Se observa claramente que la eficacia de eliminación del L3 en el BTF-3 es superior al resto de reactores debido a que el carbón activo que se emplea en dicho reactor mejora la transferencia de materia de siloxanos de la fase gas a la biopelícula, favoreciendo su degradación.

○ D4

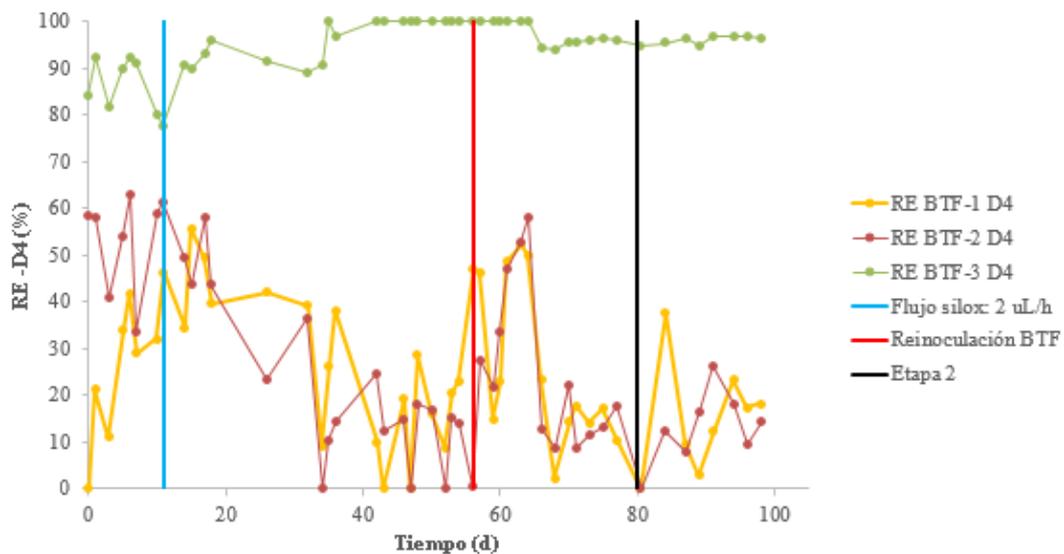


Figura 36: Evolución de la RE del D4 en el BTF-1 (amarillo), BTF-2 (rojo) y BTF-3 (verde). La línea vertical azul claro indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación

La eficacia de eliminación del D4 también presenta fluctuaciones en el BTF-1 y BTF-2 durante el estudio con una evolución similar, obteniendo un RE promedio durante la Etapa 1 de  $25,9 \pm 16,5$  y  $27,5 \pm 19,6\%$  respectivamente; mientras que en la Etapa 2 se observa una disminución del RE con  $14,9 \pm 11,4$  y  $20,2 \pm 28,3\%$  respectivamente. En cuanto a la eficacia del BTF-3 se observa una mayor estabilidad en el proceso, con una RE durante la Etapa 1 de  $95,1 \pm 6,1\%$  y en la Etapa 2 una RE del  $96 \pm 0,9\%$ .

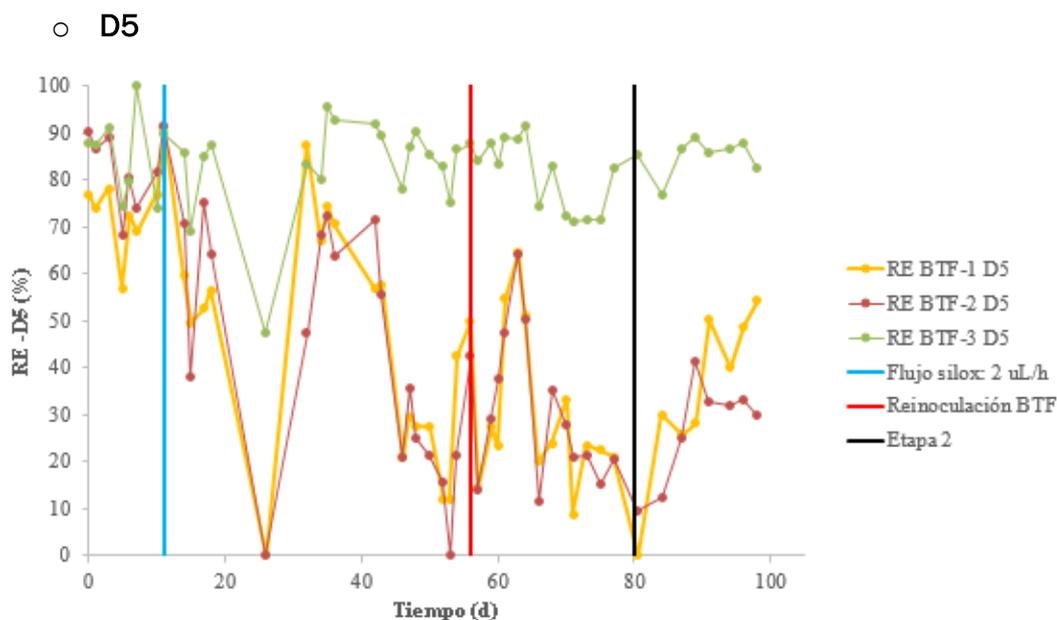


Figura 37: Evolución de la RE del D5 en el BTF-1 (amarillo), BTF-2 (rojo) y BTF-3 (verde). La línea vertical azul claro indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación

La eficacia de eliminación de D5 es la que más variaciones presenta, estableciéndose un RE promedio en la Etapa 1 para el BTF-1 y 2 de  $46,2 \pm 24,2$  y  $46,5 \pm 26,5\%$  respectivamente; mientras que en la Etapa 2 se obtienen unas RE de  $30 \pm 19,3$  y  $21,6 \pm 14,9\%$ . En cuanto a la eficacia del BTF-3 evoluciona de manera más estable, con una RE durante la Etapa 1 de  $83,3 \pm 9,5\%$  y en la Etapa 2 una RE del  $78,4 \pm 17,4\%$ .

En otros estudios anteriores para la eliminación biológica de siloxanos se han obtenido resultados de degradación inferiores si se comparan con el rendimiento del BTF-3. En uno de ellos (Pascual et al., 2021) obtuvieron REs y ECs de  $45,3 \pm 16,5 \%$  y  $0,07 \pm 0,04 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$  para el L2,  $81,1 \pm 3,1 \%$  y  $0,13 \pm 0,03 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$  para el L3,  $83,6 \pm 1,8 \%$  y  $0,14 \pm 0,03 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$  para el D4 y  $87,1 \pm 1,4 \%$  y  $0,21 \pm 0,02 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$  para el D5 en un biofiltro percolador aerobio operando al mismo EBRT de 60 min del presente estudio. En otro estudio (Popat & Deshusses, 2008) estudiaron la eliminación del D4 en un BTF obteniendo una eficacia entre el 50-60% operando con una EBRT de 30-40 min. En el sistema BTF-3 propuesto con un EBRT de 60 min se obtienen mejores eficacias de eliminación que los estudios mencionados anteriormente, e incluso si se compara la eliminación de D4 en la última etapa de operación (EBRT de 45 min), los resultados superan los reportados por Popat et al., con valores de ~96%.

- **Eliminación total de siloxanos**

En este apartado se muestra la evolución de las eficacias y capacidades de eliminación de siloxanos totales para cada uno de los BTFs:

- **BTF-1**

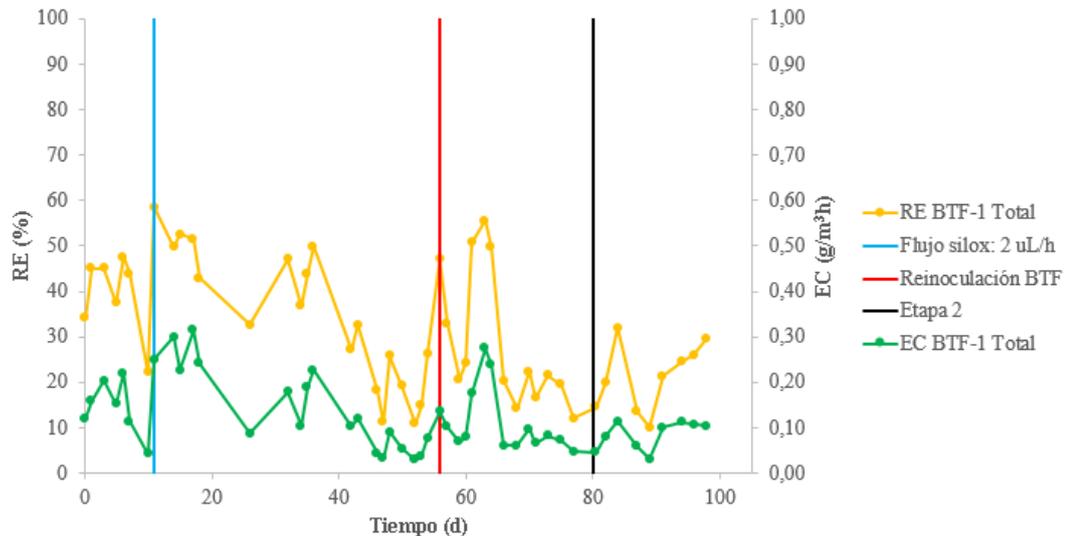


Figura 38: RE (amarillo) y EC (verde) del BTF-1 (La línea vertical azul indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación)

Como se puede apreciar la eficacia de eliminación presenta perturbaciones durante gran parte del estudio experimental presentando una eficacia máxima de eliminación de 58,55 % y una eficacia mínima del 10,13 % (Figura 38). Se observa que durante el desarrollo de las diferentes fases del estudio la eficacia va disminuyendo con el tiempo desde valores de  $32,9 \pm 14,7$  % en la Etapa 1 de estudio, hasta el valor promedio de la Etapa 2 de  $19,2 \pm 9,8$  %.

En cuanto a la capacidad de eliminación, también presenta perturbaciones sobre todo en los primeros 42 días de estudio con capacidades máximas de  $0,31$  g siloxanos/(m<sup>3</sup>·h) y mínimas de  $0,03$  g siloxanos/(m<sup>3</sup>·h), estableciéndose una capacidad de eliminación promedio de  $0,13 \pm 0,08$  g siloxanos/(m<sup>3</sup>·h) durante la Etapa 1 y una disminución durante la Etapa 2 de  $0,08 \pm 0,04$  g siloxanos/(m<sup>3</sup>·h).

- **BTF-2**

En el segundo biofiltro se observa una tendencia similar en cuanto a la evolución de la eficacia y capacidad de eliminación, ya que van disminuyendo con el tiempo mientras se van desarrollando las distintas fases del proceso

desde una RE promedio en la Etapa 1 del estudio del  $33,6 \pm 18,8\%$  hasta la RE de la Etapa 2 con un  $17,6 \pm 10,8\%$  %. Además, presenta variaciones significativas durante el estudio con una eficacia máxima de eliminación de  $65,39\%$  y un mínimo de  $4,62\%$  %. Esta eficacia es similar a la obtenida en el BTF-1 analizado anteriormente.

En cuanto a la capacidad de eliminación, también se observan perturbaciones sobre todo en periodos iniciales de estudio con capacidades máximas de  $0,38$  g siloxanos/( $m^3 \cdot h$ ) y mínimas de  $0,01$  g siloxanos/( $m^3 \cdot h$ ), estableciéndose una capacidad de eliminación promedio durante la Etapa 1 de  $0,13 \pm 0,1$  g siloxanos/( $m^3 \cdot h$ ), similar al BTF-1, mientras que en la Etapa 2 se obtuvo una EC promedio de  $0,07 \pm 0,05$  g siloxanos/( $m^3 \cdot h$ ).

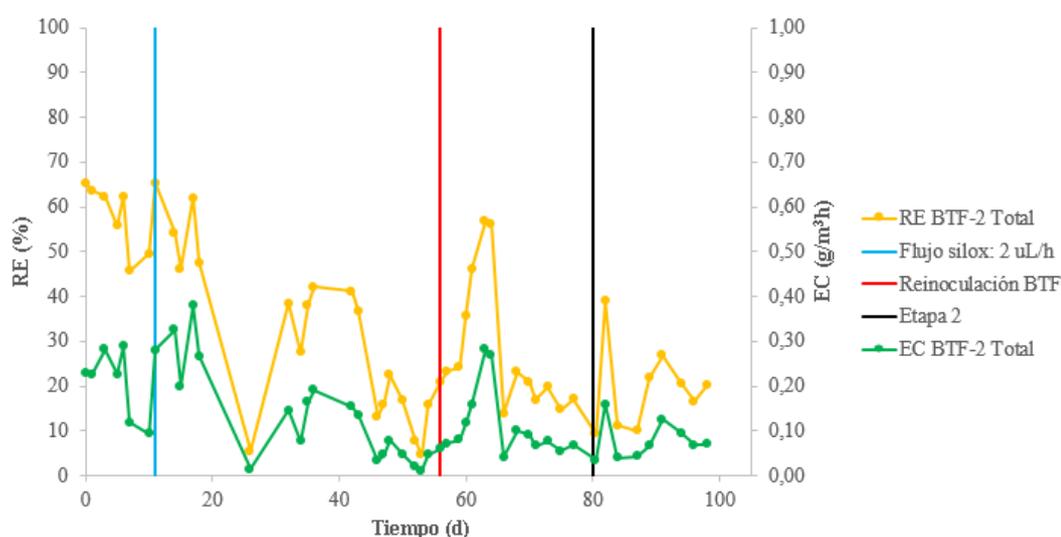


Figura 39: RE (amarillo) y EC (verde) del BTF-2. La línea vertical azul indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación

- **BTF-3**

En el último biofiltro se obtuvo una mayor eficacia comparado con los dos biofiltros anteriores, si bien se observa un ligero deterioro del sistema al reducir el tiempo de residencia del gas de 60 a 45 min en la última etapa. Así, durante la Etapa 1 se presentaban RE de  $90,2 \pm 4,4\%$  y en la última Etapa se obtuvo un RE del  $83 \pm 6,3\%$  %. Esta disminución corresponde a la menor eliminación de L2 registrada, lo que pudo deberse a que el carbón activo empleado se esté saturando y sea menos eficaz, además del aumento de caudal. Presenta variaciones durante el estudio obteniendo una eficacia máxima de eliminación de  $97,81\%$  y un mínimo de  $66,96\%$  %.

En cuanto a la capacidad de eliminación, también presenta perturbaciones sobre todo en periodos iniciales de estudio con capacidades máximas de  $0,57$

g siloxanos/(m<sup>3</sup>·h) y mínimas de 0,15 g siloxanos/(m<sup>3</sup>·h), estableciéndose una capacidad de eliminación promedio de 0,34 ± 0.10 g siloxanos/(m<sup>3</sup>·h), muy superior al resto de biofiltros analizados.

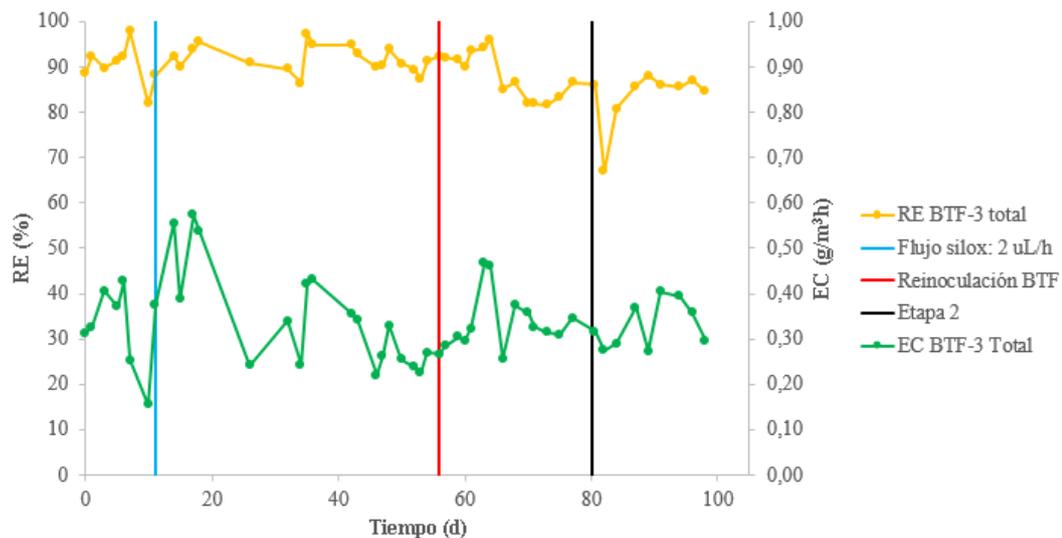


Figura 40: RE (amarillo) y EC (verde) del BTF-3 (La línea vertical azul indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación)

Los resultados obtenidos demuestran que el BTF-3 con carbón activado presenta una mayor eficacia y capacidad de eliminación de siloxanos, ya que este material potencia la transferencia de materia de siloxanos de la fase gaseosa a la líquida mejorando su degradación. Por el contrario, las eficacias de los BTF-1 y BTF-2 no mejoraron con ninguno de los cambios implementados, posiblemente debido a que el sistema no estuvo limitado por la actividad biológica (en el caso de la reinoculación) si no por una reducida transferencia de los siloxanos altamente hidrofóbicos y volátiles. En este sentido, la mayor recirculación tampoco tuvo un efecto positivo en la transferencia de estos contaminantes de la fase gas a la biopelícula.

#### 4.3.3. Estudio de la producción de CO<sub>2</sub> y fase líquida

En este apartado se desarrollará el análisis de la producción de CO<sub>2</sub> en los diferentes biofiltros y el estudio de la fase líquida de los sistemas BTFs planteados:

- Producción de CO<sub>2</sub> y nivel de O<sub>2</sub> en el sistema

Se estudió la producción de CO<sub>2</sub> en cada uno de los biofiltros para corroborar la degradación biológica de los siloxanos en los reactores a estudio. Se analizó

la evolución de las concentraciones de CO<sub>2</sub> en la entrada y en la salida de cada uno de los biofiltros (Figura 41):

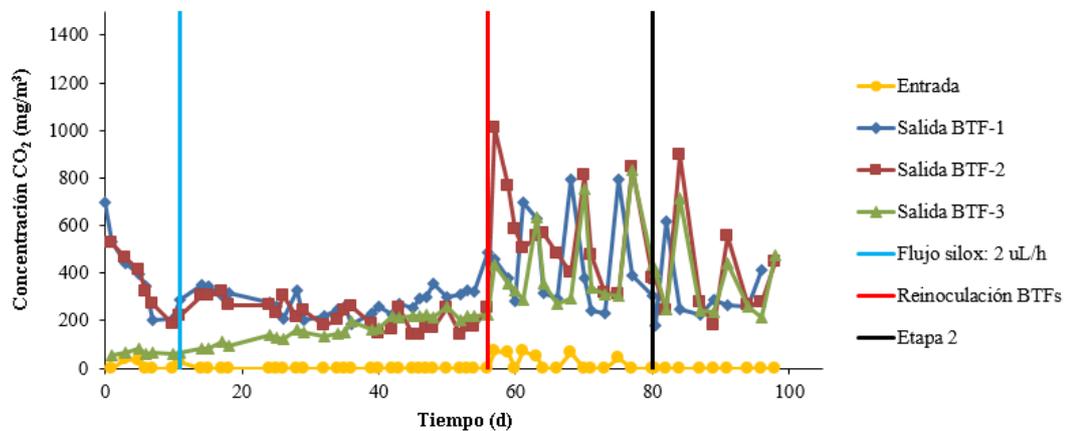


Figura 41: Evolución de la concentración de CO<sub>2</sub> durante el estudio experimental (La línea vertical azul indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los biofiltros y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación)

Durante el desarrollo del estudio se puede apreciar que la concentración de CO<sub>2</sub> en la entrada es prácticamente nula, con un valor promedio de  $8,46 \pm 20,64$  mg/m<sup>3</sup>, representando un 0,0002 % de la composición de entrada.

La evolución en la composición de salida de los reactores BTF-1 y BTF-2 presenta un comportamiento similar durante todo el estudio. En el primer periodo del estudio (desde el comienzo hasta el día 11 de operación) las concentraciones de CO<sub>2</sub> disminuyeron desde unos valores de 696,09 y 524,21 mg/m<sup>3</sup> para el BTF-1 y 2 respectivamente al comienzo del estudio hasta 204,1 y 186,91 mg/m<sup>3</sup> el día 10 debido a que la biomasa se ha podido expandir mal en el relleno de estos reactores y parte de ella ha muerto. Desde el día 11 hasta el día de la reinoculación de los biofiltros (día 56) las composiciones en la salida de estos biofiltros aumentaron ligeramente con una concentración promedio en el BTF-1 de  $273,51 \pm 48,56$  mg/m<sup>3</sup> (0,015 %) y en el BTF-2 de  $217,32 \pm 57,19$  mg/m<sup>3</sup> (0,012 %). Después de la reinoculación se observó que al realizar el cambio de medio mineral en los biofiltros la concentración de CO<sub>2</sub> aumentaba debido a que se introducía cierta cantidad de aire que contiene pequeñas cantidades de este compuesto (360-720 ppm), que iba disminuyendo con el paso de los días hasta un nuevo recambio de medio. Desde el día 56 hasta el comienzo de la Etapa 2, la concentración promedio en estos reactores experimentó un aumento con  $446,08 \pm 193,05$  mg/m<sup>3</sup> (0,024 %) en el BTF-1 y  $550,07 \pm 219,97$  mg/m<sup>3</sup> (0,03 %) en el BTF-2.

En cuanto a la evolución en la composición de salida del BTF-3 se observa durante los primeros 56 días de operación un incremento en la concentración de CO<sub>2</sub>, desde 53,71 mg/m<sup>3</sup> (0,003 %) el día 1 de operación hasta 223,43

mg/m<sup>3</sup> (0,013 %). Este aumento se debe a que haya adsorción o algún tipo de interacción con el carbón activo del reactor. El día 56 se reinocularon los biofiltros y se observó una tendencia similar al resto de reactores, donde aumentaba la concentración de CO<sub>2</sub> el día de recambio de medio, e iba disminuyendo con el paso de los días hasta un nuevo recambio de medio. En este periodo hasta el comienzo de la Etapa 2 se obtuvo una concentración de CO<sub>2</sub> promedio de 410,28 ± 183,4 mg/m<sup>3</sup> (0,023%).

Una vez que empieza la Etapa 2, las concentraciones del BTF-1, 2 y 3 tienen una evolución similar con concentraciones promedio de 334,4 ± 125,01, 403,9 ± 214,9 y 379,7 ± 162,1 mg/m<sup>3</sup> respectivamente.

Se evaluó la producción de CO<sub>2</sub> en los biofiltros estudiando su evolución en el tiempo:

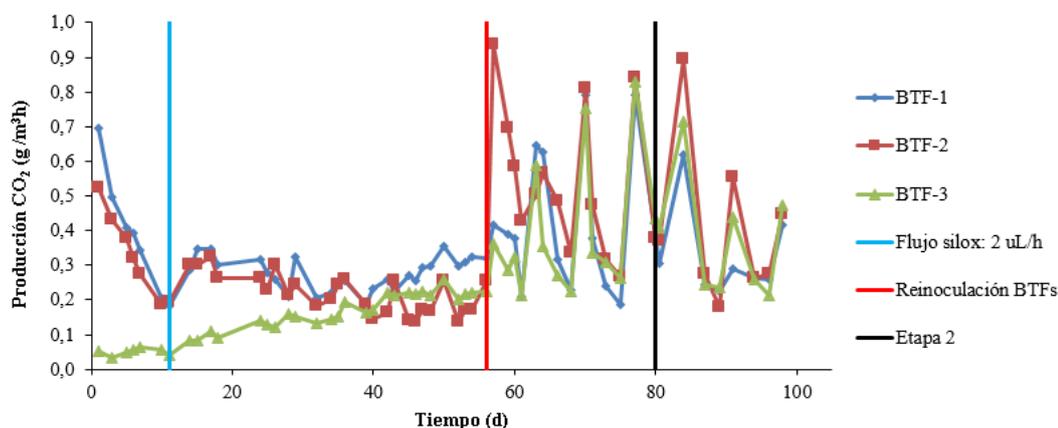


Figura 42: Producción de CO<sub>2</sub> durante el estudio experimental (La línea vertical azul indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación)

La evolución en la producción de CO<sub>2</sub> en los reactores experimenta la misma tendencia que la evolución de concentraciones de CO<sub>2</sub>, obteniendo una producción promedio de CO<sub>2</sub> en el BTF-1, 2 y 3 durante la Etapa 1 de 0,34 ± 0,15, 0,33 ± 0,19 y 0,22 ± 0,16 g CO<sub>2</sub>/ (m<sup>3</sup>·h). La producción de CO<sub>2</sub> en los biofiltros indica que el cultivo presente en el fango inoculado está activo y está degradando. También puede producirse CO<sub>2</sub> debido a que el inóculo contenga materia orgánica que se esté degradando y produzca CO<sub>2</sub>. Durante la Etapa 2 se aprecia una tendencia similar a la observada después de la reinoculación de los BTFs con valores de producción de CO<sub>2</sub> en el BTF-1, BTF-2 y BTF-3 de 0,33 ± 0,13, 0,41 ± 0,23 y 0,37 ± 0,17 g CO<sub>2</sub>/ (m<sup>3</sup>·h) respectivamente.

Además, se registraron los niveles de O<sub>2</sub> para asegurar que no haya posibles fugas durante el estudio en el sistema y que la concentración de oxígeno sea

prácticamente nula. La evolución de  $O_2$  en el sistema se muestra en el siguiente diagrama:

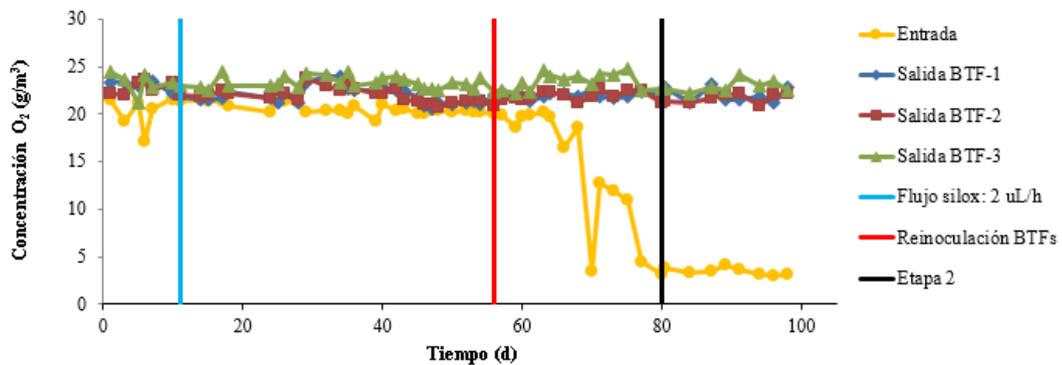


Figura 43: Evolución de la concentración de  $O_2$  en el estudio experimental (La línea vertical azul indica el cambio en la concentración de entrada de siloxanos, la línea roja la reinoculación de los BTFs y la línea negra el inicio de la Etapa 2 de operación)

Se puede observar que la concentración de  $O_2$  en la corriente gaseosa de salida de los biofiltros permanece prácticamente constante durante todo el estudio experimental con unas concentraciones promedio para el BTF-1, 2 y 3 de  $22,10 \pm 0,82$ ,  $22 \pm 0,7$  y  $23,26 \pm 0,76$   $g/m^3$  respectivamente, representando el 1,61, 1,61 y 1,71 % de la composición de la corriente de salida. Sin embargo la evolución de la concentración en la entrada experimenta un cambio a partir de la reinoculación de los biofiltros donde empieza a disminuir de manera significativa, pasando de  $20,5 \pm 0,9$   $g/m^3$  hasta valores mínimos de  $3,1$   $g/m^3$ . Tras la reinoculación se detectó una conexión de entrada que no estaba totalmente ajustada, pudiendo haber entrado algo de  $O_2$  al sistema durante las fases de operación anteriores.

- **Fase líquida**

La fase líquida de los biofiltros se analizó para controlar el pH del medio, para medir las concentraciones de carbono orgánico total (TOC), carbono inorgánico (IC) y nitrógeno total (TN) disueltos en el medio de cultivo, además de analizar las concentraciones de aniones nitrato y nitrito del medio disueltos en el medio.

- **pH**

Se analizó semanalmente el pH del medio de riego de cada uno de los biofiltros, y se estudió su evolución (Figura 44). Como se puede apreciar el pH del BTF-1 y 2 no experimentan grandes cambios durante el estudio obteniendo un pH promedio en el BTF-1 de  $8,07 \pm 0,26$ ; mientras que para el BTF-2 el pH del medio  $7,78 \pm 0,48$ . En cuanto al medio del tercer biofiltro se observa una disminución del pH a lo largo del estudio desde un pH inicial de  $9,94$  hasta un

pH en la última medida de 8,78. El pH inicial de este medio puede deberse a que el carbón activo del reactor haya sido tratado con algún agente básico que aumente el pH del medio.

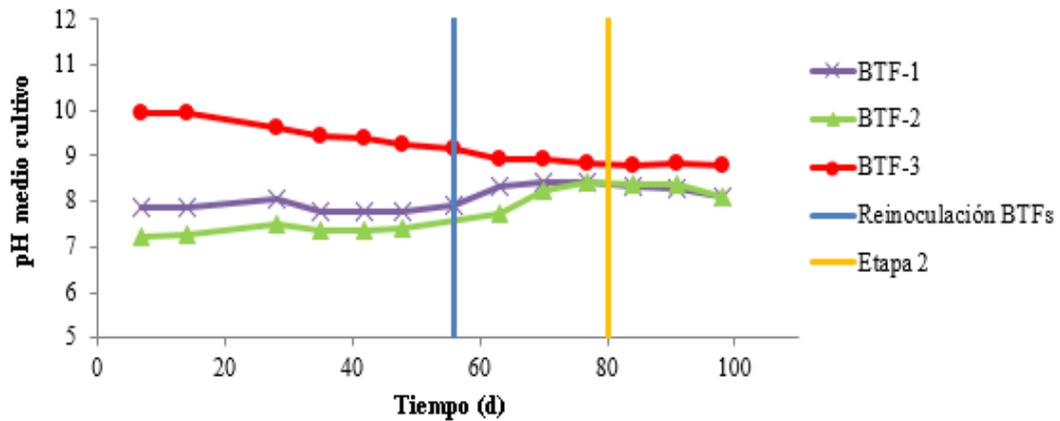


Figura 44: Evolución pH del medio líquido de los diferentes BTFs

#### ○ TOC e IC

Se analizó semanalmente la concentración de carbono orgánico total (TOC) y carbono inorgánico (IC) disuelto en el medio de cada biofiltro. A continuación, se va a detallar su evolución en cada reactor:

##### – BTF-1

El TOC disuelto en el medio 1 disminuyó los primeros días de operación hasta el día 28 desde 33,68 mg/L hasta 12,37 mg/L, y después se mantuvo prácticamente constante en  $16,7 \pm 3,2$  mg/L (Figura 45). Esta disminución puede deberse a algún metabolito secundario producido en la ruta de degradación que no se está degradando. En cuanto al carbono inorgánico se aprecia un aumento progresivo desde el inicio hasta el día 78 desde 3,99 hasta 12,42 mg/L. Una vez comienza la Etapa 2 (día 80) empieza a disminuir hasta 5,39 mg/L.

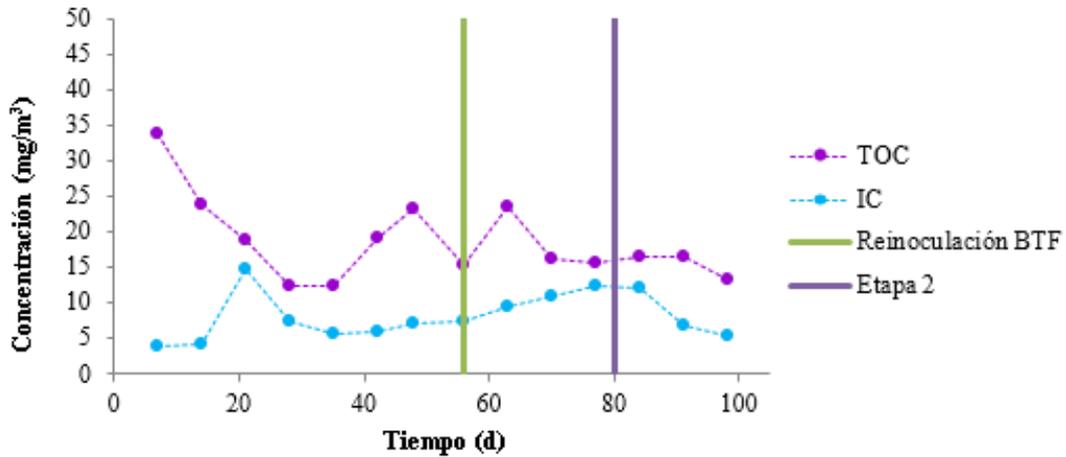


Figura 45: Evolución TOC e IC en BTF-1

– BTF-2

El TOC disuelto en el medio 2 también disminuyó desde los primeros días de operación hasta el día 35 desde 53,34 mg/L hasta 14,25 mg/L, y después se mantuvo prácticamente constante en  $20,5 \pm 3,7$  mg/L hasta la finalización del estudio. En cuanto al carbono inorgánico se aprecia un aumento de forma lenta desde el inicio hasta el día 84 desde 2,73 hasta 12,15 mg/L. Después la concentración de IC empieza a disminuir hasta 6,23 mg/L.

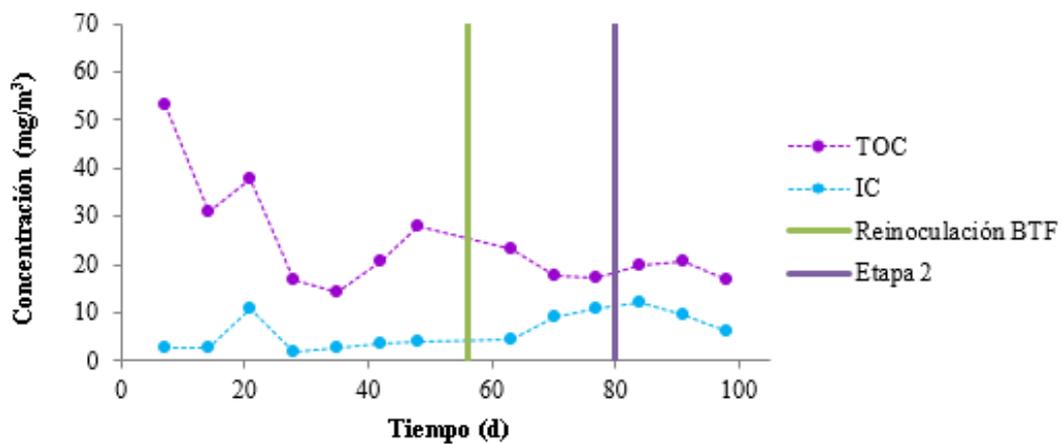


Figura 46: Evolución TOC e IC en BTF-2

– BTF-3

En el medio líquido del tercer biofiltro también se produjo una disminución en el TOC inicial desde valores de 27,12 mg/L hasta 0 mg/L el día 21. Después aumentó hasta mantenerse en una concentración promedio de  $8,04 \pm 4,32$  mg/L hasta la finalización del estudio. Estos datos pueden indicar que los

metabolitos que se pudieran estar produciendo de la degradación de los siloxanos eran adsorbidos en el empaque y no se liberaban al medio mineral. En cuanto al carbono inorgánico se aprecia un aumento desde el inicio hasta el día 21 desde 54,30 hasta 72,62 mg/L. Después la concentración de IC empieza a disminuir hasta 17,63 mg/L en el último análisis.

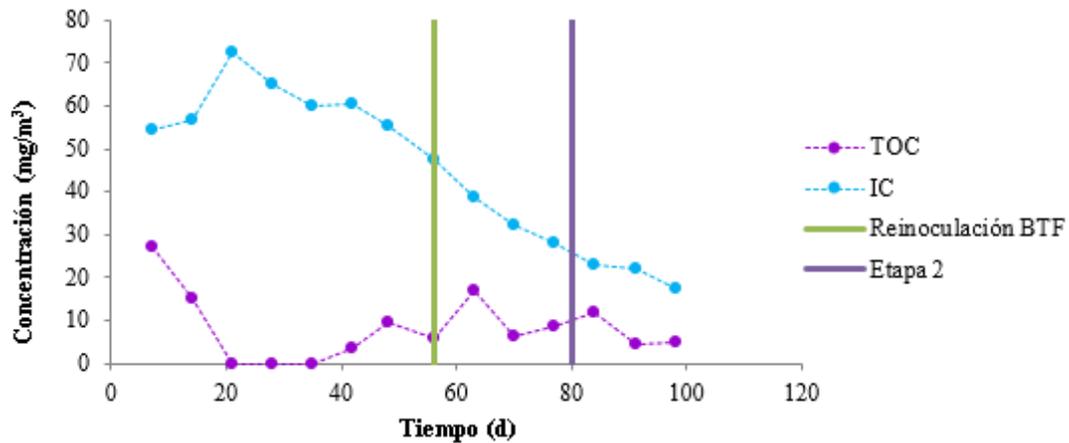


Figura 47: Evolución TOC e IC BTF-3

#### ○ TN, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>

También se registró semanalmente la concentración de nitrógeno total (TN) y la concentración de aniones NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> disueltos en el medio de cada biofiltro, para comprobar que no había limitación de nitrato para la degradación anóxica de los siloxanos. Los resultados indican que las concentraciones de nitratos se mantuvieron prácticamente constantes a lo largo de todo el periodo experimental en el BTF-1 y BTF-2 (Figura 59; Figura 60 Anexo V). Por el contrario, en el tercer BTF se ha observado un aumento en las concentraciones de TN y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, desde 232,10 mg/L (día 7) hasta 411,40 mg/L (día 91) y desde 936,40 mg/L hasta 1581 mg/L, respectivamente (Figura 61; Anexo V). Esta acumulación pudo deberse al menor consumo de nitratos al reducirse la degradación de los siloxanos al final de la operación, concretamente de L2.

### 4.4. Caídas de presión en los BTFs

Durante el estudio experimental del sistema se analizó además la caída de presión a lo largo del tiempo. La caída de presión es un parámetro de estudio importante a la hora de evaluar este tipo de operaciones, ya que generalmente presentan baja caída de presión, que se traduce en menores costes de bombeo y un menor gasto energético. Se analizó este parámetro entre la entrada y salida de cada uno de los biofiltros obteniendo la siguiente evolución:

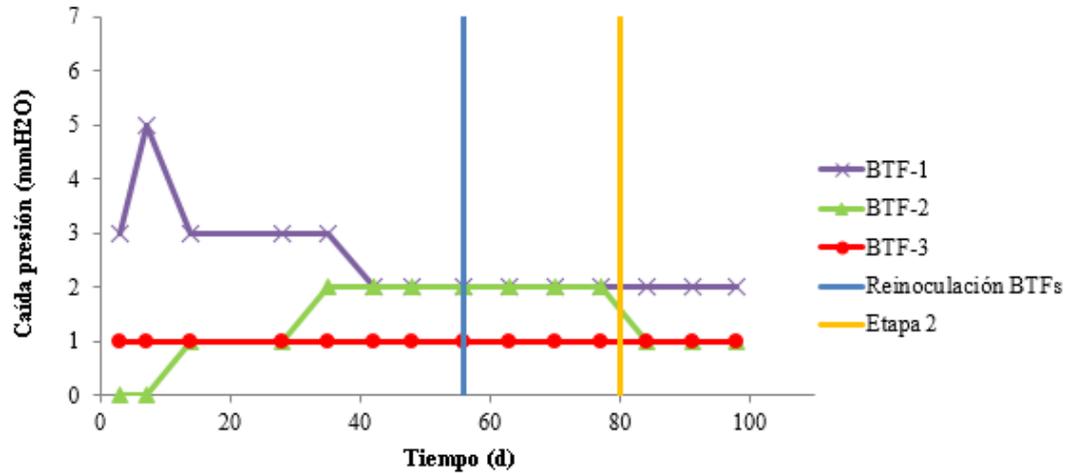


Figura 48: Caída de presión en los diferentes BTFs

Se puede apreciar que la caída de presión en el BTF-1 se ha mantenido estable en 2 mmH<sub>2</sub>O durante prácticamente todo el estudio, presentando un máximo en 5 mmH<sub>2</sub>O el día 7 de estudio. En cuanto al BTF-2 la caída de presión se ha mantenido entre 0 y 2 mmH<sub>2</sub>O y en el BTF-3 se ha mantenido constante en 1 mmH<sub>2</sub>O durante todo el estudio experimental. No se ha apreciado ninguna variación significativa de caídas de presión al cambiar de la Etapa 1 a la Etapa 2 del estudio. Hay que tener en cuenta que estas caídas de presión obtenidas presentan valores muy bajos debido a los rellenos empleados en los biofiltros percoladores, con una alta porosidad y resistencia mecánica (sin aglomerarse ni compactar). Además, las bajas concentraciones de siloxanos a la entrada hacen que el crecimiento de la biomasa sea muy reducido (debido al poco aporte de carbono), lo que evita el taponamiento del filtro.



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

## 5. CONCLUSIONES

Este estudio ha permitido comparar el potencial de biodegradación de diferentes especies de siloxanos lineales y cíclicos (L2, L3, D4 y D5) empleando biofiltros percoladores (BTF) con diferentes materiales de relleno en condiciones anóxicas e inoculados con fango anaerobio enriquecido.

El BTF-1 (anillos Kaldnes K1 Micro como relleno) se alcanzó una eficacia de eliminación (RE) superior en el D5 ( $\approx 46\%$ ) respecto al resto de compuestos (20, 21 y 26% para el L2, L3 y D4 respectivamente) operando a un tiempo de residencia de 60 min y una velocidad de recirculación de 2 m/h, mientras que un aumento de esta recirculación (4,5 m/h) resultó en una disminución en la RE y EC para todos los compuestos. En el BTF-2 (relleno de espuma de poliuretano) se observó un comportamiento similar al BTF-1 durante el desarrollo del estudio, obteniendo las máximas RE para el D5 ( $\approx 47\%$ ) respecto a los demás (18, 23 y 28% para el L2, L3 y D4 respectivamente). En el caso del BTF-3 empacado con anillos y carbón activo (80:20 v/v) se apreció que el potencial de eliminación de siloxanos fue superior a los otros dos reactores; obteniendo una RE máxima de L3 del 98%, respecto al 89, 95 y 83% obtenidos en el L2, D4 y D5 operando a 60 min de tiempo de residencia. Un descenso del EBRT a 45 min deterioró las eliminaciones de L2 y D5 (52 y 78% respectivamente), mientras que en los demás siloxanos se mantienen prácticamente estables (99% en L3 y 96% en D4).

Se observa cómo el BTF con el relleno mixto de anillos y carbón activo (BTF-3) presenta un mayor rendimiento de eliminación de siloxanos frente a los demás materiales de relleno probados. Esto es debido al potencial que presenta el carbón activo en la mejora de la transferencia de materia de los diferentes siloxanos de la fase gas a la biopelícula, favoreciendo su paso hacia el medio líquido y su degradación por parte de los microorganismos presentes. Además, se ha comprobado que el aumento en la velocidad de recirculación en el BTF-1 y 2 y la reducción del EBRT en el BTF-3 afectan negativamente al rendimiento de eliminación de los reactores. En todos los casos, las caídas de presión fueron muy reducidas ( $< 2$  mmca) durante todo el periodo experimental.



**Universidad de Valladolid**



**ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES**

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- Santos-Clotas, E., Cabrera-Codony, A., Boada, E., Gich, F., Muñoz, R., & Martín, M. J. (2019). Efficient removal of siloxanes and volatile organic compounds from sewage biogas by an anoxic biotrickling filter supplemented with activated carbon. *Bioresource Technology*, 294, 122136. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.122136>
- Khan, M. U., Lee, J. T. E., Bashir, M. A., Dissanayake, P. D., Ok, Y. S., Tong, Y. W., Shariati, M. A., Wu, S., & Ahring, B. K. (2021). Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111343. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.111343>
- Pioquinto García, S., Garza Rodríguez, L. Á., Bustos Martínez, D., Cerino Córdova, F. de J., Soto Regalado, E., Giraudet, S., & Dávila Guzmán, N. E. (2021). Siloxane removal for biogas purification by low cost mineral adsorbent. *Journal of Cleaner Production*, 286, 124940. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.124940>
- Mendiara, T., Cabello, A., Izquierdo, T., Abad, A., Mattisson, T., & Adánez, J. (2021). *Effect of the Presence of Siloxanes in Biogas Chemical Looping Combustion*. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02031>
- *Biogás* | *Idae*. (n.d.). Retrieved June 23, 2022, from <https://www.idae.es/tecnologias/energias-renovables/uso-termico/biogas>
- Yang, L., & Corsolini, S. I. (2019). Online removal of volatile siloxanes in solid-state anaerobic digester biogas using a biofilter and an activated carbon filter. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103284. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103284>
- Meltem, Y., Kizilkaya, A., & Uyak, V. (2021). *Adsorptive purification of volatile methyl siloxanes in a digester biogas stream*. <https://doi.org/10.1002/jctb.6860>
- Ajhar, M., Travesset, M., Yüce, S., & Melin, T. (2010). Siloxane removal from landfill and digester gas – A technology overview. *Bioresource Technology*, 101(9), 2913–2923. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.12.018>
- Bragança, I., Sánchez-Soberón, F., Pantuzza, G. F., Alves, A., & Ratola, N. (2020). Impurities in biogas: Analytical strategies, occurrence, effects and



- removal technologies. *Biomass and Bioenergy*, 143, 105878. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2020.105878>
- Das, J., Ravishankar, H., & Lens, P. N. L. (2022). Biological biogas purification: Recent developments, challenges and future prospects. *Journal of Environmental Management*, 304, 114198. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2021.114198>
  - *Manual de biogás*. (2011). <https://www.fao.org/3/as400s/as400s.pdf>
  - Piechota, G. (2021). *molecules Siloxanes in Biogas: Approaches of Sampling Procedure and GC-MS Method Determination*. <https://doi.org/10.3390/molecules26071953>
  - Nyamukamba, P., Mukumba, P., & Makaka, G. (n.d.). *Biogas Upgrading Approaches with Special Focus on Siloxane Removal-A Review*. <https://doi.org/10.3390/en13226088>
  - Abatzoglou, N., & Boivin, S. (2008). A review of biogas purification processes. <https://doi.org/10.1002/bbb.117>
  - *Origen, efecto y tratamiento de los siloxanos en el biogás*. <https://condorchem.com/es/blog/tratamiento-siloxanos-biogas/>
  - *Presencia de siloxanos en Biogas y su efecto en motores y turbinas - Medioambiente y Seguridad*. (n.d.). Retrieved June 23, 2022, from <https://medioambienteysseguridad.es/presencia-de-siloxanos-en-biogas-y-su-efecto-en-motores-y-turbinas/>
  - POPATANDMAR, P. C. (2008). *Biological Removal of Siloxanes from Landfill and Digester Gases: Opportunities and Challenges*. <https://doi.org/10.1021/es801320w>
  - *Sistema de remoción de siloxanos y VOCs para biogás - AlterLat*. (n.d.). [https://alterlat.com/?page\\_id=866](https://alterlat.com/?page_id=866)
  - Ae, F. A., Ae, G. M. G., & Schoeftner, R. (n.d.). *Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies*. <https://doi.org/10.1007/s10098-007-0141-4>
  - *Polydimethylsiloxane - American Chemical Society*. (n.d.). Retrieved June 23, 2022, from <https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/p/polydimethylsiloxane.html>



- Piechota, G. (2021). Removal of siloxanes from biogas upgraded to biomethane by Cryogenic Temperature Condensation System. *Journal of Cleaner Production*, 308, 127404. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.127404>
- *Eliminación de siloxanos del biogás* | Desotec. (n.d.). <https://www.desotec.com/es/carbonologia/casos/eliminaci-n-de-siloxanos-del-biog-s>
- Mulu, E., M'Arimi, M. M., & Ramkat, R. C. (2021). A review of recent developments in application of low cost natural materials in purification and upgrade of biogas. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 145, 111081. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.111081>
- Matsui, T., & Imamura, S. (2010). Removal of siloxane from digestion gas of sewage sludge. *Bioresource Technology*, 101(1), S29–S32. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.05.037>
- Meng, Z., Liu, Y., Li, X., & Ma, Z. (2020). Removal of siloxane (L2) from biogas using methyl-functionalised silica gel as adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 389, 124440. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.124440>
- Urban, W., Lohmann, H., & Gómez, J. I. S. (2009). Catalytically upgraded landfill gas as a cost-effective alternative for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 193(1), 359–366. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2008.12.029>
- Magnone, E., Kim, S. D., Kim, G. S., Lee, K. H., & Park, J. H. (2020). Desiloxanation process of biogas using an amorphous iron hydroxide-based adsorbent: A comparison between laboratory and field-scale experiments. *Chemical Engineering Research and Design*, 163, 149–156. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2020.08.026>
- Rasi, S., Läntelä, J., Veijanen, A., & Rintala, J. (2008). Landfill gas upgrading with countercurrent water wash. *Waste Management*, 28(9), 1528–1534. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2007.03.032>
- Wheless, E., & Pierce, J. (2004). *Siloxanes in Landfill and Digester Gas Update*. <https://www.scsengineers.com/wp-content/uploads/2016/08/2004-Siloxanes-Update-Paper.pdf>
- *Espacenet – patent search*. (n.d.). <https://worldwide.espacenet.com/patent/>



- Li, Y., Zhang, W., & Xu, J. (2014). Siloxanes removal from biogas by a lab-scale biotrickling filter inoculated with *Pseudomonas aeruginosa* S240. *Journal of Hazardous Materials*, 275, 175–184. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2014.05.008>
- Wang, J., Zhang, W., Xu, J., Li, Y., & Xu, X. (2014). RETRACTED: Octamethylcyclotetrasiloxane removal using an isolated bacterial strain in the biotrickling filter. *Biochemical Engineering Journal*, 91, 46–52. <https://doi.org/10.1016/J.BEJ.2014.07.003>
- Pascual, C., Cantera, S., Muñoz, R., & Lebrero, R. (2021). Siloxanes removal in a two-phase partitioning biotrickling filter: Influence of the EBRT and the organic phase. *Renewable Energy*, 177, 52–60. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2021.05.144>
- Zhang, Y., Kawasaki, Y., Oshita, K., Takaoka, M., Minami, D., Inoue, G., & Tanaka, T. (2021). Economic assessment of biogas purification systems for removal of both H<sub>2</sub>S and siloxane from biogas. *Renewable Energy*, 168, 119–130. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2020.12.058>
- Pascual, C., Cantera, S., Muñoz, R., & Lebrero, R. (2020). Comparative assessment of two biotrickling filters for siloxanes removal: Effect of the addition of an organic phase. *Chemosphere*, 251, 126359. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126359>
- BOE.es - Agencia Estatal Boletín Oficial del Estado. (n.d.). <https://www.boe.es/>

## ANEXOS

### ANEXO I: Cálculos experimentales

- Datos de partida

Conocido el diámetro del biofiltro (8,4 cm) y la velocidad en la torre (2 m/h) se determinó el flujo de medio líquido que se recircula en la torre:

$$\text{Sección BTF (m}^2\text{)} = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 = 0.0055 \text{ m}^2$$

*Ecuación 3: Cálculo sección del reactor*

$$\text{Flujo recirculación } \left(\frac{\text{m}^3}{\text{h}}\right) = 0.0055 \text{ m}^2 \cdot 2 \frac{\text{m}}{\text{h}} = 0.0111 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} = 184,73 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$$

*Ecuación 4: Cálculo flujo de recirculación de medio líquido*

A partir de las rectas de calibrado de las bombas de recirculación que relacionan el flujo de medio con la velocidad de la bomba se determinó la velocidad de las bombas de cada sistema:

- **BTF-1:  $y=7,7961x-46,739$**  (siendo y el flujo en ml/min y x la velocidad en rpm)  
Velocidad Bomba 1: 29,69 rpm
- **BTF-2:  $y=7,7961x-46,739$**   
Velocidad Bomba 2: 27.80 rpm
- **BTF-3:  $y=7,7961x-46,739$**   
Velocidad Bomba 3: 25.08 rpm

Las velocidades de las bombas en rpm corresponden a una velocidad lineal de 2 m/h. De este modo se estableció un flujo de entrada de corriente gaseosa a cada reactor de 33 ml/min. A partir de las rectas de calibrado de los rotámetros que relacionan el flujo de corriente gaseosa con la graduación del rotámetro fue posible determinar la posición de cada rotámetro:

- **BTF-1:  $y=1,057x+1,7333$**  (siendo y el flujo en ml/min y x la posición del rotámetro); Graduación rotámetro 1: 29,58
- **BTF-2:  $y=1,1079x+0,5333$** ; Graduación rotámetro 2: 29,30
- **BTF-3:  $y=1,0097x+3,1333$** ; Graduación rotámetro 3: 29,58

Por último se determinó el flujo de siloxanos a introducir en el sistema. A partir de la corriente total de N<sub>2</sub> y siloxanos de 100 ml/min, la concentración de siloxanos en la mezcla de 874500000 mg/m<sup>3</sup> y la concentración final de siloxanos totales de 200 mg/m<sup>3</sup>, se determinó un flujo de entrada de siloxanos al sistema de 1,372 µL/h.

- **Parámetros de estudio**

Para evaluar el rendimiento de los sistemas BTF con los que se trabajó, se emplearon los siguientes parámetros de análisis:

**Eficacia de eliminación (RE):** La eficacia se determinó como el cociente entre la diferencia de concentración de siloxanos a la entrada y a la salida con respecto a la concentración a la entrada, en tanto por ciento (%):

$$RE (\%) = \frac{[\text{Siloxanos}]_{\text{Entrada}} - [\text{Siloxanos}]_{\text{Salida}}}{[\text{Siloxanos}]_{\text{Entrada}}} \cdot 100$$

*Ecuación 5: Cálculo RE*

Donde  $[\text{Siloxanos}]_{\text{Entrada}}$  y  $[\text{Siloxanos}]_{\text{Salida}}$  se refiere a las concentraciones (mg/m<sup>3</sup>) de siloxanos a la entrada y a la salida de los biofiltros. Este parámetro se calculó para la concentración de siloxanos totales y para cada especie de siloxano por separado.

**Capacidad de eliminación (EC):** Se determinó como la cantidad de siloxanos eliminados por volumen de corriente tratada y por tiempo (g m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup>):

$$EC \left( \frac{g}{m^3 \cdot h} \right) = \frac{([\text{Siloxanos}]_{\text{Entrada}} - [\text{Siloxanos}]_{\text{Salida}}) \cdot \dot{V}}{V}$$

*Ecuación 6: Cálculo EC*

Siendo  $[\text{Siloxanos}]_{\text{Entrada}}$  y  $[\text{Siloxanos}]_{\text{Salida}}$  las concentraciones de siloxanos a la entrada y a la salida de los biofiltros en g/m<sup>3</sup>,  $\dot{V}$  el flujo de la corriente gaseosa tratada en m<sup>3</sup>/h y V el volumen del Biofiltro en m<sup>3</sup>. Al igual que con las eficacias, se va a determinar para la concentración de siloxanos totales y para cada especie de siloxano por separado.



**Producción de CO<sub>2</sub>:** Se determinó como la diferencia de concentraciones de CO<sub>2</sub> a la entrada y a la salida por volumen de corriente tratada y por tiempo (g m<sup>-3</sup> h<sup>-1</sup>):

$$Prod. CO_2 \left( \frac{g}{m^3 \cdot h} \right) = \frac{([CO_2]_{Salida} - [CO_2]_{Entrada}) \cdot \dot{V}}{V}$$

*Ecuación 7: Cálculo producción de CO<sub>2</sub>*

Siendo [CO<sub>2</sub>]<sub>Entrada</sub> y [CO<sub>2</sub>]<sub>Salida</sub> las concentraciones de CO<sub>2</sub> a la entrada y a la salida de los biofiltros en g/m<sup>3</sup>,  $\dot{V}$  el flujo de la corriente gaseosa tratada en m<sup>3</sup>/h y V el volumen del biofiltro en m<sup>3</sup>. Este parámetro se calculó para cada uno de los BTF propuestos.

## ANEXO II: Rectas de calibrado de los distintos siloxanos a estudio

Durante el estudio se realizaron dos calibraciones de los siloxanos estudiados debido a la preparación de dos mezclas de siloxanos para el estudio experimental. Se trabajó con la primera calibración en el enriquecimiento en las Botellas 1 y 2, el ensayo abiótico y los tres primeros días de operación del sistema de BTFs, operando con la segunda calibración hasta la finalización del estudio.

- Rectas de calibrado (1º calibración)

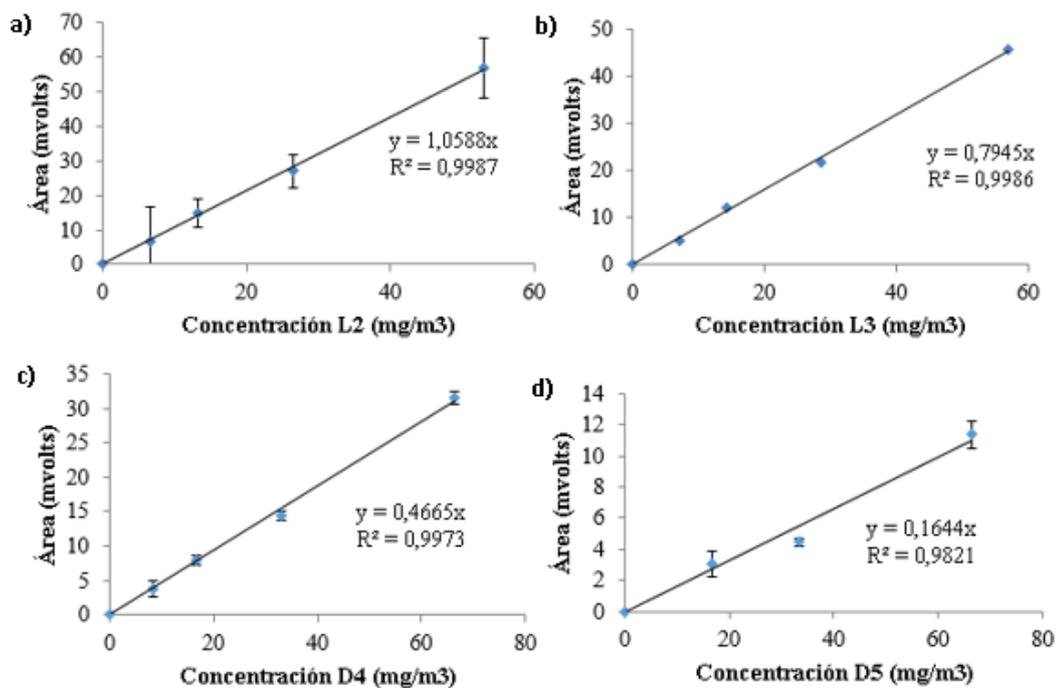


Figura 49: Rectas de calibración de los siloxanos a estudio: a) L2, b) L3, c) D4 y d) D5

- Rectas de calibrado (2º calibración)

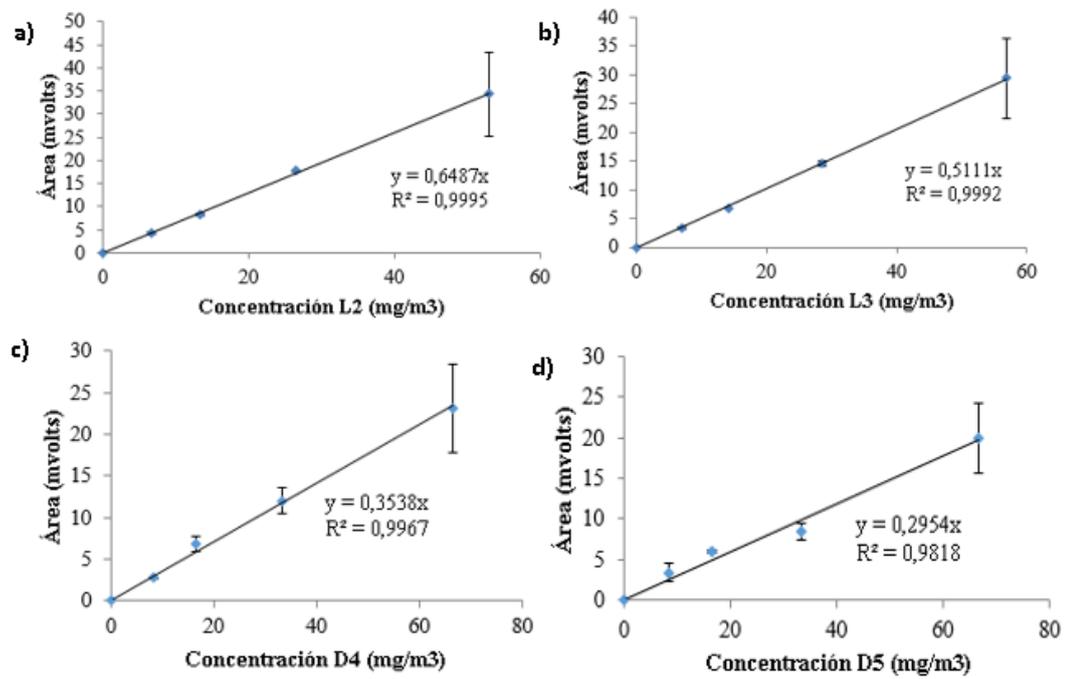


Figura 50: Segunda calibración de los siloxanos estudiados: a) L2, b) L3, c) D4 y d) D5

### ANEXO III: Calibración de los rotámetros del sistema

- Rotámetro 1 (BTF-1)

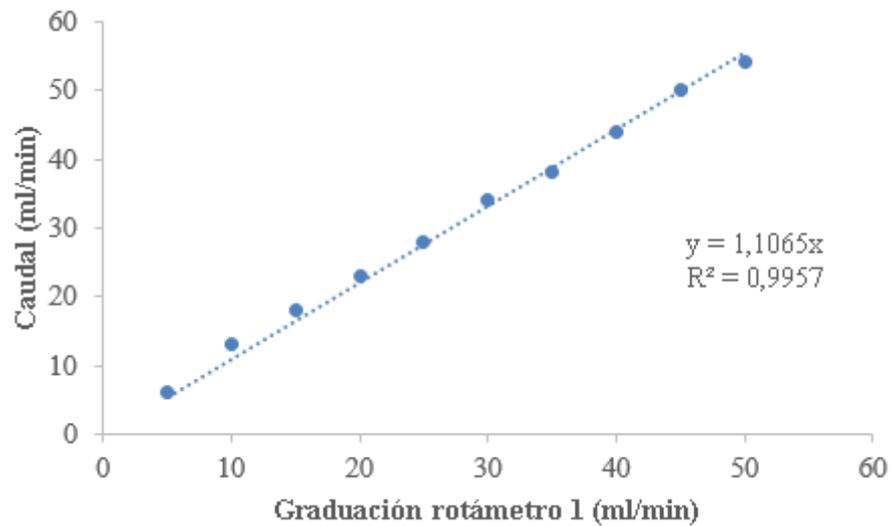


Figura 51: Recta de calibrado del rotámetro situado en la entrada del BTF-1

- Rotámetro 2 (BTF-2)

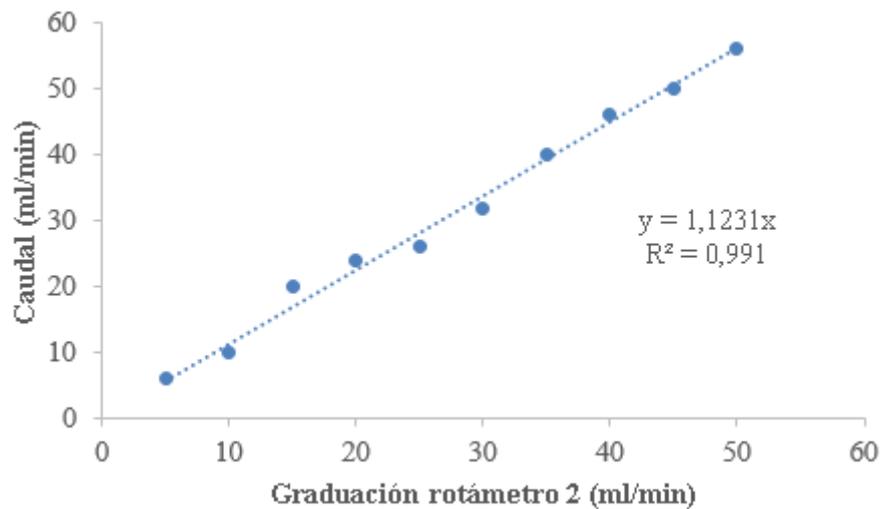


Figura 52: Recta de calibrado del rotámetro situado en la entrada del BTF-2

- Rotámetro 3 (BTF-3)

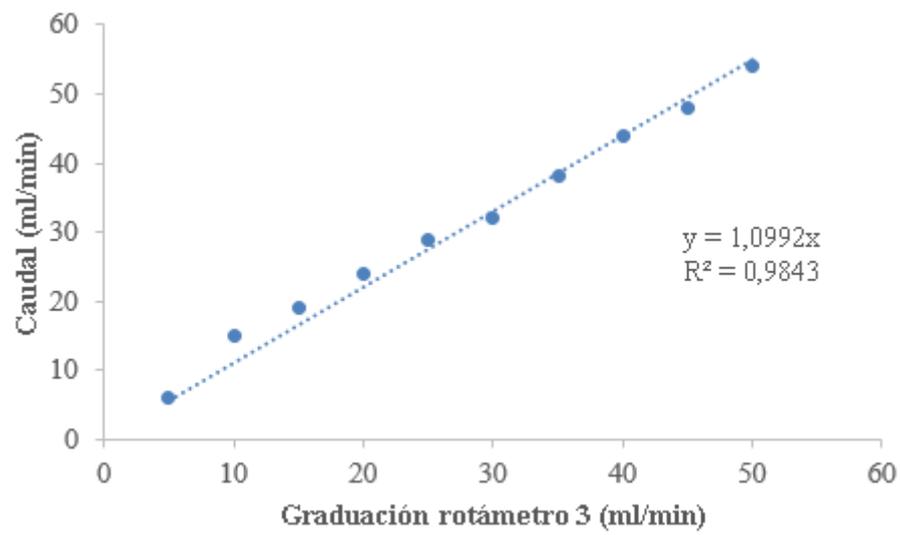


Figura 53: Recta de calibrado del rotámetro situado en la entrada del BTF-3

## ANEXO IV: Calibración de las bombas de recirculación

- Bomba de recirculación 1 (BTF-1)

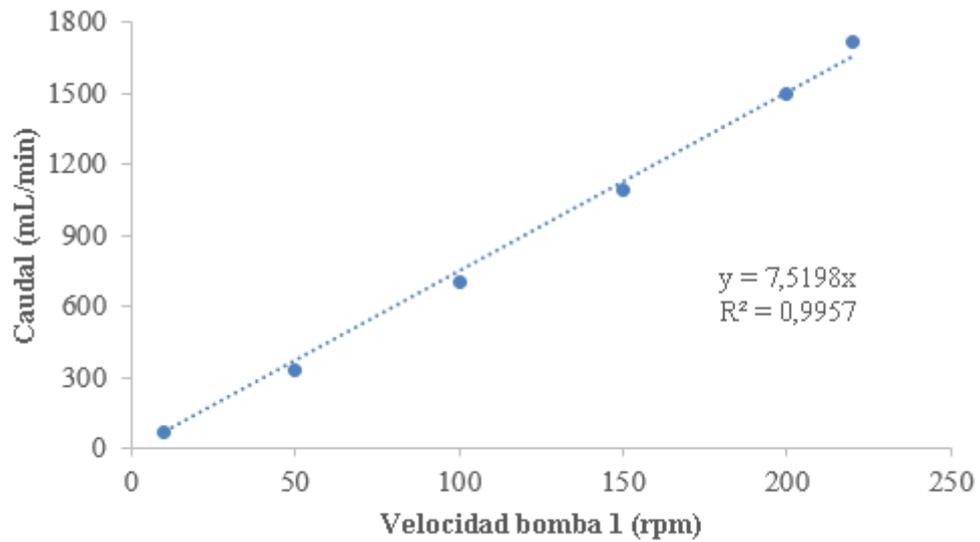


Figura 54: Recta de calibrado de la bomba de recirculación del BTF-1

- Bomba de recirculación 2 (BTF-2)

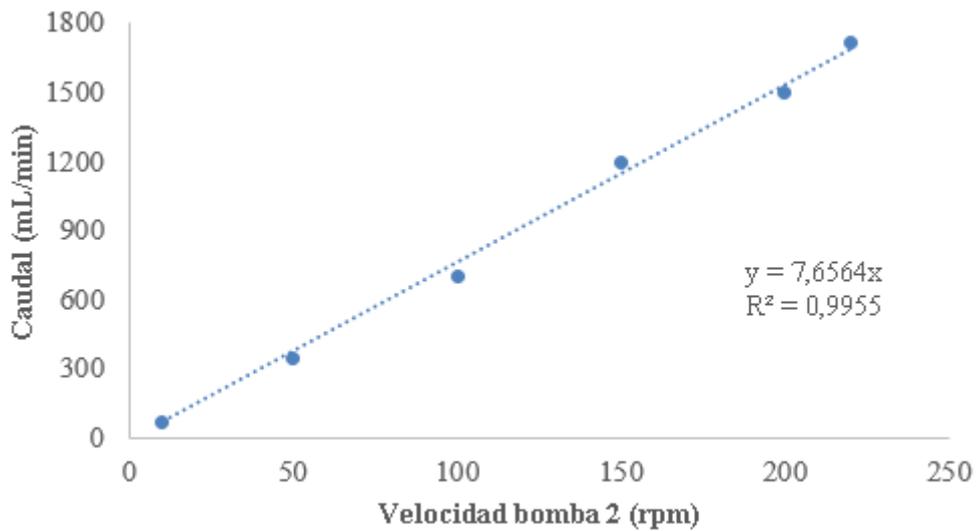


Figura 55: Recta de calibrado de la bomba de recirculación del BTF-2

- Bomba de recirculación 3 (BTF-3)

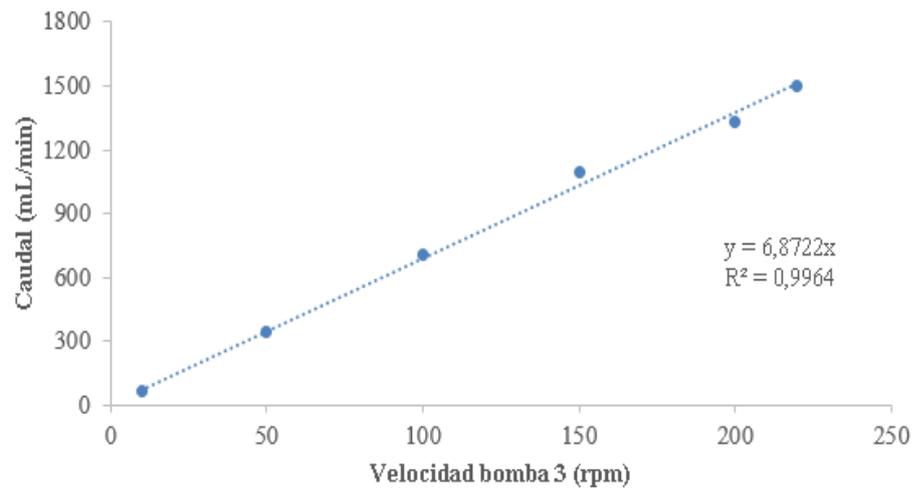


Figura 56: Recta de calibrado de la bomba de recirculación del BTF-3

## ANEXO V: Gráficas experimentales

- Perfil de temperatura del sistema experimental

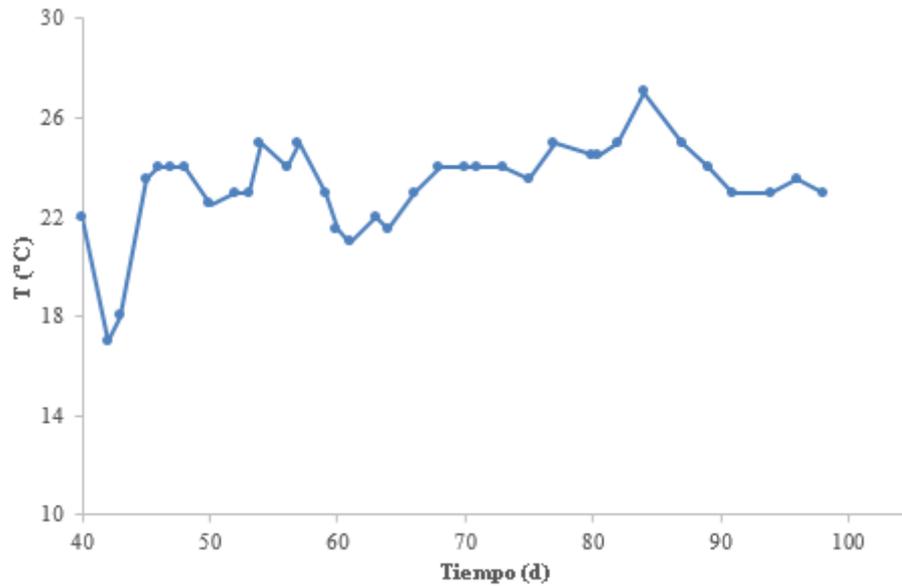


Figura 57: Perfil de temperatura del sistema experimental

- Evolución de  $N_2$  en el sistema experimental

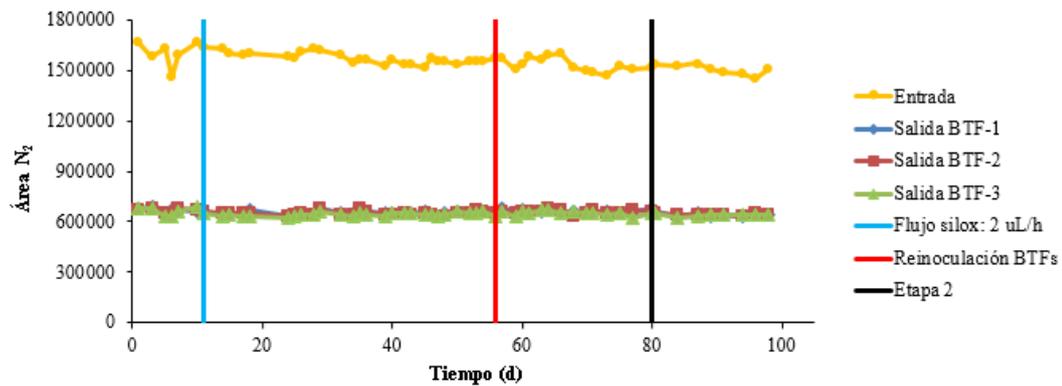


Figura 58: Nivel  $N_2$  en sistema experimental

- Evolución del TN,  $NO_2^-$  y  $NO_3^-$  en los sistemas BTFs
  - BTF-1

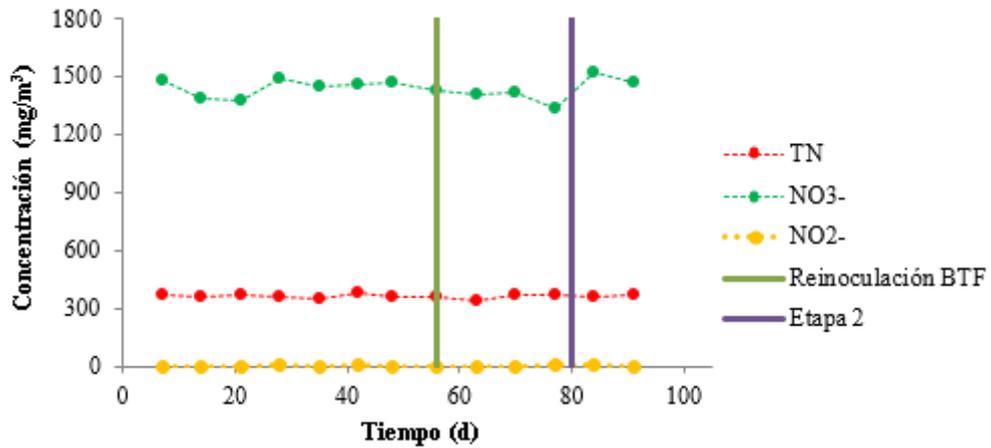


Figura 59: Evolución TN (rojo) y aniones NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (amarillo) y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (verde) en BTF-1

○ BTF-2

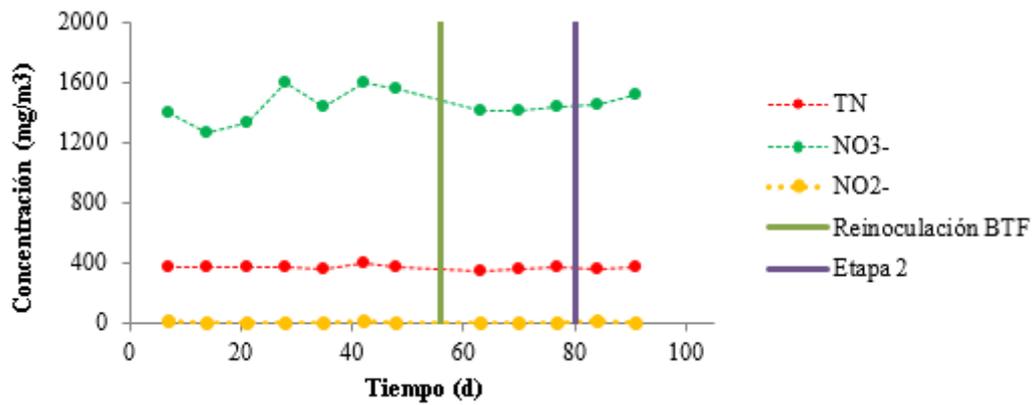


Figura 60: Evolución TN (rojo) y aniones NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (amarillo) y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (verde) en BTF-2

○ BTF-3

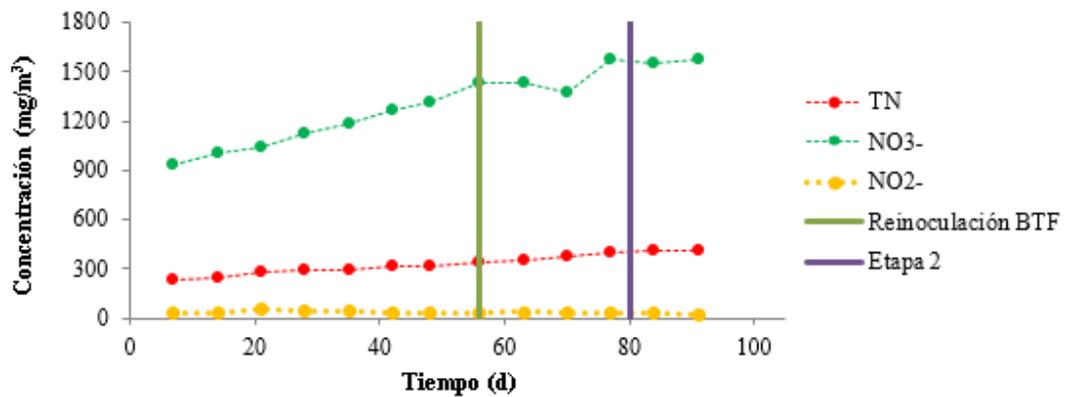


Figura 61: Evolución TN (rojo) y aniones NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (amarillo) y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (verde) en BTF-3

- Evolución del caudal de salida de los diferentes BTFs

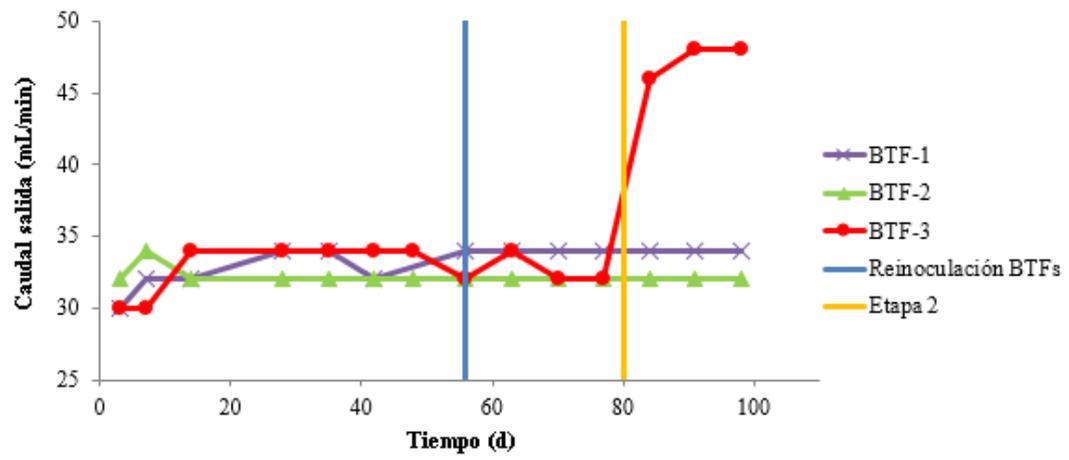


Figura 62: Evolución del caudal de salida del BTF-1, BTF-2 y BTF-3 durante el sistema experimental