

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE
OCTAMETILCICLOTETRASILOXANO EN PERLITA NATURAL Y PERLITA
EXPANDIDA PARA APLICACIONES DE PURIFICACIÓN DE BIOGÁS**

POR

SANDRA PIOQUINTO GARCÍA

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO
DE MAestrÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN
EN PROCESOS SUSTENTABLES**

JUNIO, 2018

Estudio del proceso de adsorción de octametilciclotetrasiloxano
en perlita natural y perlita expandida para aplicaciones
de purificación de biogás

Comité evaluador

Asesor de Tesis
Dra. Nancy Elizabeth Dávila Guzmán.

Co Asesor de tesis
Dr. Luis Ángel Garza Rodríguez.

Revisor
Dra. Diana Bustos Martínez.

Revisor
Dr. Eduardo Soto Regalado.

Revisor
Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova.

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez.
Sub - Directora de estudios de posgrado

AGRADECIMIENTOS

Obtener mi grado de maestría es lo que resume aquellos momentos que me forjaron a ser mejor persona en todo sentido. Por ello, estas líneas van dedicadas a todos quienes de una u otra manera estuvieron conmigo.

En primer lugar, doy las gracias a mi asesora de tesis, la Doctora Nancy Elizabeth Dávila Guzmán, por su apoyo, paciencia y por haber confiado en mí, siempre fue muy valioso escuchar sus consejos.

Asimismo, quiero agradecer a mi co-asesor de tesis, el Doctor Luis Ángel Garza Rodríguez, por estar pendiente y ayudarme a solucionar las cosas para que marcharan bien.

También agradezco a los miembros del comité, Doctora Diana Bustos Martínez, Doctor Eduardo Soto Regalado y Doctor Felipe de Jesús Cerino Córdova por sus consejos y tiempo prestado en pulir el proyecto de tesis.

Doy gracias a la Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez y al Dr. Jacob Josafat Salazar Rábago por su apoyo incondicional, por sus consejos y por el interés mostrado a mi crecimiento intelectual y personal.

Agradezco a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León y a CONACyT por los fondos económicos y la facilidad de haberme permitido realizar mi primera estancia en el extranjero.

Agradezco al Dr. Sylvain GIRAUDET de la École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Francia, por su apoyo e interés en la realización de una parte vital del proyecto de tesis.

Agradezco a mis compañeros de generación de maestría y al equipo de laboratorio de Ingeniería Química 1 por haberme apoyado en todo lo que necesitaba, por sus consejos y sobre todo por su buen ánimo durante momentos difíciles.

Gracias a mi familia, por haberme dejado volar hacia un lugar nuevo y diferente, gracias a mis padres por sus llamadas y por su firmeza para impulsarme en todo momento, gracias a Jorge, Guadalupe y Lucero por ser quienes me inspiraron a continuar y gracias a mi esposo, Jorge Robledo, por haberme forjado a crecer.

Gracias a la familia Aubin, a la familia Carrizales y a Claudia Garza por su apoyo incondicional en el camino a conseguir mi maestría.

Este trabajo es dedicado a Esperanza García y Miguel Pioquinto por ser la fuente de inspiración de todo cuanto he logrado. Una vez más...

... ¡Si se pudo!

Tabla de contenido

Capitulo	Página
LISTA DE TABLAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
RESUMEN.....	ix
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.1 Técnicas de remoción de siloxanos	17
1.1.1.1 Absorción.....	17
1.1.1.2 Criogenia	17
1.1.1.3 Abatimiento químico	18
1.1.1.4 Remoción Biológica	19
1.1.1.5 Membranas	20
1.1.1.6 Adsorción.....	22
1.1.2 Perlita natural y perlita expandida.....	28
1.1.3 Modelos de isotermas de adsorción.....	31
1.1.4 Cinética de adsorción	33
1.2 Justificación	38
1.3 Hipótesis.....	40
1.4 Objetivo general.....	41
1.5 Objetivos específicos.....	41
2. MATERIALES Y MÉTODOS	42
2.1 Materiales	42
2.2 Difracción de rayos X.....	43
2.3 Espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier	43
2.4 Microscopía electrónica de barrido.....	43
2.5 Análisis termogravimétrico	44
2.6 Área superficial y volumen de poro.....	44
2.7 Experimentos de adsorción.....	44
2.7.1 Isotermas de adsorción.....	45
2.7.2 Cinéticas de adsorción.....	49

2.8 Proceso de regeneración de perlita	50
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
3.1 Difracción de rayos – X (DRX).....	51
3.2 Espectrometría de Infrarrojo	51
3.3 Microscopía Electrónica de Barrido	52
3.4 Análisis termogravimétrico	57
3.5 Área superficial y volumen de poro	58
3.6 Isotermas de adsorción	61
3.7 Cinéticas de adsorción	63
3.8 Regeneración de la perlita	67
3.8.1 Ciclos de adsorción-desorción de D4	68
4. CONCLUSIONES	70
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO	80
Apéndice A.....	81
Curva de calibración	81

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Principales productores de biogás en Europa.	7
Tabla 2. Principales siloxanos en biogás[18].....	12
Tabla 3. Métodos para la remoción de siloxanos [19].....	23
Tabla 4. Producción mundial de perlita por país, 2015.....	29
Tabla 5. Producción de perlita en México (toneladas).	30
Tabla 6. Composición elemental de PN y PE.....	56
Tabla 7. Parámetros texturales para PN y PE.....	60
Tabla 8. Resumen de los parámetros cinéticos para la adsorción de D4 en PN, PE, GS y CA.....	65
Tabla 9. Coeficientes para la adsorción de D4 en PN, PE, GS y CA.	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. a) Fuente de energía primaria por tipo de combustible 1971 – 2012, Mtep); b) Emisiones de CO ₂ por tipo de combustible (Mt de CO ₂).[5].....	2
Figura 2. Esquema básico de un digestor anaerobio [8].	4
Figura 3. Partes del sistema de captación de biogás en rellenos sanitarios, a) Cabeza del pozo de extracción y b) estación de quemado [10].	5
Figura 4. Diagrama esquemático de un reactor UASB.	6
Figura 5. Estaciones de llenado de biogás para transporte en Suecia.	8
Figura 6. Daños generados en el motor por siloxanos presentes en el biogás [23].	14
Figura 7. Desgaste y consumo de aceite en función de la concentración de siloxanos [24].	15
Figura 8. Representación esquemática de las etapas del proceso de adsorción[46].....	33
Figura 9. Esquema del sistema de adsorción en lote.	46
Figura 10. Reactor cilíndrico empleado en las diluciones de D4.	48
Figura 11. Sistema de adsorción de D4 en lote.	49
Figura 12. Patrones de DRX para PN y PE.	51
Figura 13. FT – IR para perlita natural y perlita expandida.	52
Figura 14. Imagen SEM de (a) perlita expandida, (b) y (c) perlita expandida en polvo, (d) perlita natural, (e) y (f) perlita natural en polvo.	54
Figura 15. Espectro de rayos X de (a) perlita natural y (b) perlita expandida obtenido mediante SEM-XEDS. Espectro adquirido a 20kV.....	55
Figura 16. Imágenes obtenidas por XEDS para identificar aluminio y silicio en (a) perlita natural y (b) perlita expandida.....	56
Figura 17. Curva de TGA para perlita natural y perlita expandida.....	58
Figura 18. Isotermas de adsorción de N ₂ a 77 K para a) PN y b) PE. El volumen adsorbido se expresa en condiciones estándar de temperatura y presión (STP).	59
Figura 19. Distribución de tamaños de poro para a) PN y b) PE.	61
Figura 20. Isotherma de adsorción de D4 en PN y PE. Las líneas continuas representan el modelo de isoterma de la Ley de Henry.	62
Figura 21. Cinéticas de adsorción de D4 en PN, PE, CA y GS. Las líneas punteadas representan el modelo de Elovich.	64
Figura 22. Desorción de D4 en perlita natural y perlita expandida.	68
Figura 23. Capacidad de adsorción por ciclo de adsorción- desorción para perlita natural y perlita expandida.....	69
Figura 24. Curva de calibración para siloxano D4.....	81

RESUMEN

Sandra Pioquinto García

Junio 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE OCTAMETILCICLOTETRASILOXANO EN PERLITA NATURAL Y PERLITA EXPANDIDA PARA APLICACIONES DE PURIFICACIÓN DE BIOGÁS

Número de páginas: 90

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Área de estudio: Ingeniería, nuevos materiales para procesos de adsorción.

Propósito y Método de Estudio: Se propone estudiar el desempeño de la perlita natural (PN) y la perlita expandida (PE) en la remoción de octametilciclotetrasiloxano (D4) presente en corrientes gaseosas para procesos de purificación de biogás. Se evaluó la capacidad de adsorción de ambos materiales a fin de validar su uso potencial. La capacidad de adsorción de la perlita natural y la perlita expandida se compararon con la capacidad de adsorción del carbón activado y gel de sílice. Se utilizó un sistema de adsorción en lote (batch), con un fluido gaseoso que consistió en una mezcla de aire y D4 a concentraciones de 80, 140, 200, 280, 340 y 400 mg/m³. Se modelizaron las isothermas y cinéticas de adsorción. Asimismo, se estudió el proceso de regeneración de la perlita natural y la perlita expandida a dos temperaturas (130°C y 160°C). Se realizaron 4 ciclos de adsorción y desorción para analizar el efecto en la capacidad de adsorción de ambos materiales después de su primer uso.

Contribuciones y Conclusiones: El material que presentó mayor capacidad de adsorción fue la perlita expandida con 5.81 mg/g. La perlita natural presentó una capacidad de adsorción de 5.63 mg/g. Al compararse con el carbón activado y el gel de sílice, ambas perlitas mostraron un 89 % en la remoción de octametilciclotetrasiloxano. Las isothermas para PN y PE ajustaron al modelo lineal de Henry. Las cinéticas de PN y PE ajustaron al modelo de Elovich. La mejor temperatura de desorción de D4 en PN y PE fue de 160 °C. Se observó que las capacidades de adsorción de los materiales regenerados mantienen su valor inicial e inclusive se notó alguna mejoría.

La capacidad de adsorción de la perlita natural y la perlita expandida es comparable con la del gel de sílice y carbón activado para su aplicación en sistemas de purificación de biogás. La perlita natural y la perlita expandida son de menor costo que el CA y la GS y menor requerimiento energético en su proceso de regeneración.

Dra. Nancy Elizabeth Dávila Guzmán (asesora)

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el incremento de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera, ha provocado importantes modificaciones en el clima a nivel global debido a la insuficiencia de los sumideros naturales (como bosques, selvas y arrecifes coralinos), para su captura eficiente [1]. Los GEI tienen dos fuentes de emisión: la natural (por vulcanismo, vegetación y océanos), y la antropogénica (por actividades humanas). Esta última sobresale porque ha alterado el flujo natural de gases de efecto invernadero existente entre las fuentes naturales y la atmósfera [2, 3].

El GEI de mayor importancia es el dióxido de carbono (CO_2) ya que éste se produce principalmente en grandes cantidades como consecuencia del consumo de energía que procede de la quema de combustibles fósiles [4]. Por otra parte, se ha observado que la concentración del dióxido de carbono y la temperatura del planeta han estado fuertemente correlacionadas: cuando aumenta la concentración del dióxido de carbono sube la temperatura y cuando disminuye la concentración del dióxido de carbono, desciende la temperatura [5]. En la figura 1a), se aprecia cual ha sido la tendencia en el uso de combustibles, a nivel mundial, para la generación de energía. En el 2015, el consumo de petróleo, carbón y gas natural aumentó el doble con respecto al consumo en el año de 1971. Desde esta fecha han sido los combustibles más utilizados para la generación de energía y tienen en común que son de origen fósil. En la Figura 1b, se observa que (a nivel mundial), el petróleo, carbón y gas natural han sido

los principales combustibles que han aportado el 99 % de las emisiones de CO₂ con respecto a las demás fuentes de energía.

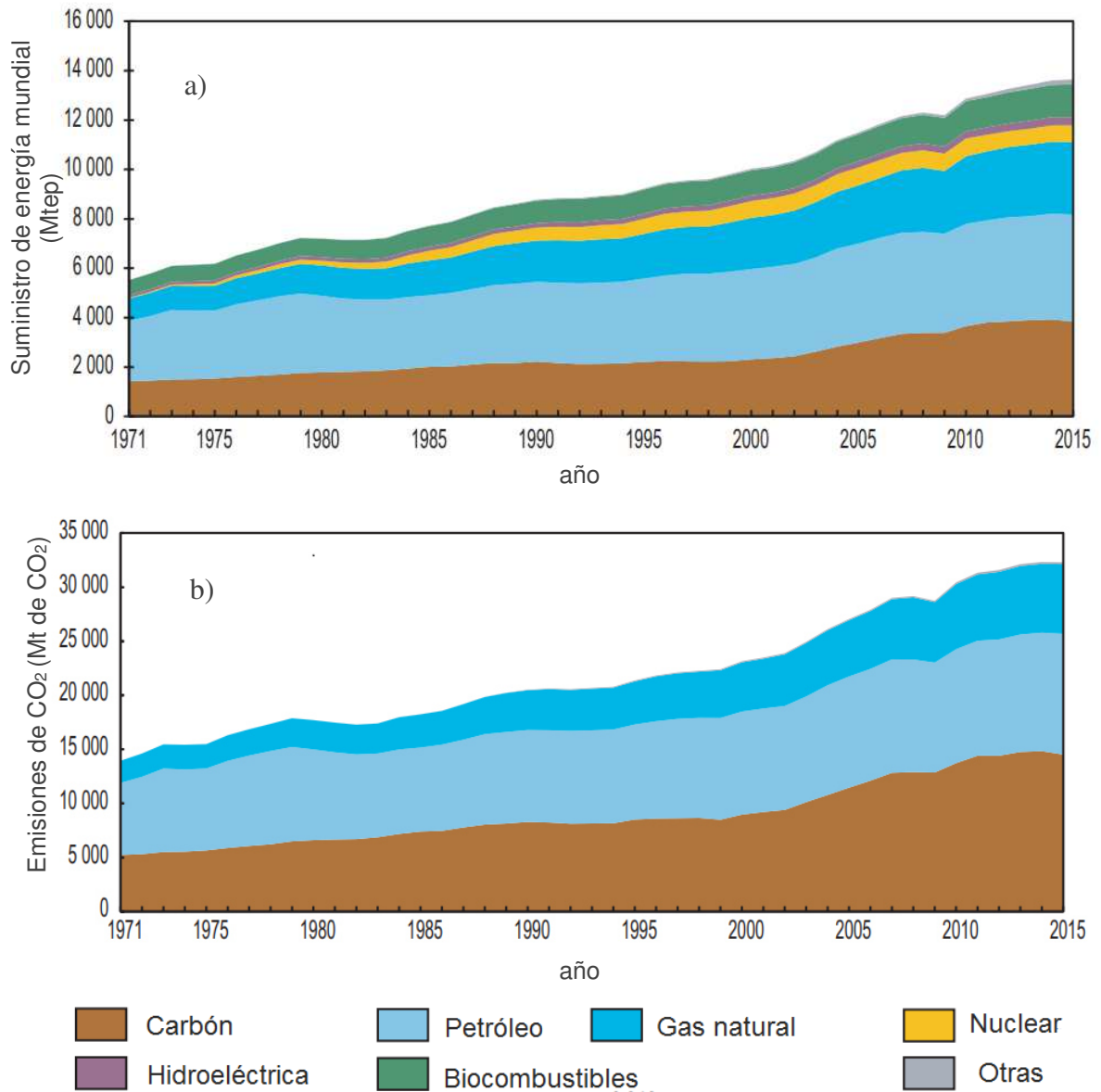


Figura 1. a) Fuente de energía primaria por tipo de combustible, 1971 – 2012, (Mtep); b) Emisiones de CO₂ por tipo de combustible (Mt de CO₂).[6]

¹ Mtep. Millones de toneladas de petróleo equivalente (1 Mtep = 11630 GWh)

² Mt deCO₂. Millones de toneladas de CO₂

Además de los combustibles de origen fósil, existen otras fuentes para generar energía que se caracterizan por ser emisoras de bajas cantidades de CO₂, a las cuáles se les conoce como fuentes de energía alternativas [5, 6]. Estas fuentes apoyan a largo plazo el desarrollo humano en el ámbito social, económico y ecológico, es decir, son sostenibles. Al observar la Figura 1a) se puede apreciar que después del aprovechamiento del petróleo, carbón y gas natural, aparecen todas las demás fuentes de energía que se conocen como fuentes de energía alternativas, como son: biocombustibles, energía nuclear, hidroeléctrica, energía solar, eólica y geotérmica [6].

Para el caso particular de los biocombustibles, que son la cuarta fuente de aprovechamiento de energía (Figura 1a), se generan a partir del aprovechamiento de la biomasa de la producción de algunos aceites y de la generación de residuos sólidos agropecuarios, municipales e industriales. Los biocombustibles más utilizados son: biodiesel, bioetanol, madera y biogás [8].

El biogás es producido en digestores anaerobios, en los que se degrada la materia orgánica por la actividad de microorganismos y la influencia de factores como temperatura, pH y nutrientes [9]. La producción de biogás ocurre por un proceso complejo de digestión anaerobia que consiste en cuatro etapas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. 1) En la hidrólisis, las bacterias hidrolíticas degradan a los polímeros complejos, como las proteínas y polisacáridos, en moléculas simples como aminoácidos y monosacáridos. 2) En la etapa de acidogénesis, los productos obtenidos de la etapa anterior son convertidos a ácidos grasos de bajo peso molecular como el ácido acético, fórmico, propiónico, etc. Por ejemplo, en el caso de la fermentación de la glucosa,

se obtiene ácido butírico y ácido acético, también dióxido de carbono e hidrógeno. 3) En la fase de acetogénesis, los microorganismos toman los ácidos y los convierten en acetato, dióxido de carbono e hidrógeno. 4) Finalmente, en la metanogénesis, el acetato y los demás productos, se convierten en metano por la acción de bacterias hidrogenofílicas y acetoclásticas [10].

Existe un proceso por el que también los compuestos orgánicos se oxidan bioquímicamente, pero que hace que la producción de metano disminuya: la sulfurogénesis. Ante la presencia de sulfatos, proliferará un grupo adicional de arqueobacterias sulfatorreductoras que utilizan los compuestos azufrados para generar ácidos orgánicos, azúcares, glicerol, etanol, aminoácidos y acetato, con lo que se producen gases de sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de carbono (CO_2). El sulfuro de hidrógeno liberado causa problemas de corrosión, malos olores y toxicidad en el medio ambiente del reactor [11].

Hay una amplia variedad de diseños para los digestores anaerobios (reactores) y su selección debe adecuarse al tipo de proceso y a la cantidad de etapas en que se pretenda dividir. En la Figura 2, se observa el esquema general de un digestor anaerobio.

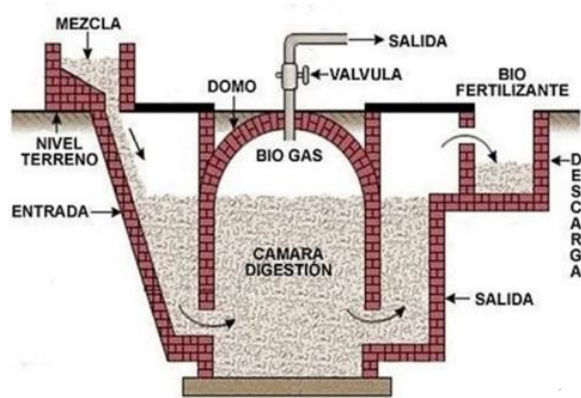


Figura 2. Esquema básico de un digestor anaerobio [12].

La extracción del biogás generado en los rellenos sanitarios se lleva a cabo por dos métodos: el drenaje activo y el drenaje pasivo. El primero consiste en utilizar un soplador de aire, para generar vacío dentro de los pozos de captación forzando la salida del biogás. Los componentes de este sistema son: pozo de extracción, cabeza del pozo de extracción, colector lateral, trampas de condensado, cárcamo de condensado, colector principal y estación de quemado (Figura 3) [13]. El drenaje pasivo consiste en mezclar el gas emitido con el aire atmosférico para diluirlo o bien, si hay un pozo de recolección, se incinera.



Figura 3. Partes del sistema de captación de biogás en rellenos sanitarios, a) Cabeza del pozo de extracción y b) estación de quemado [13].

Los reactores UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*), digestores de lodo y procesos de co-digestión, son los sistemas empleados para la generación de biogás en las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (Figura 4).

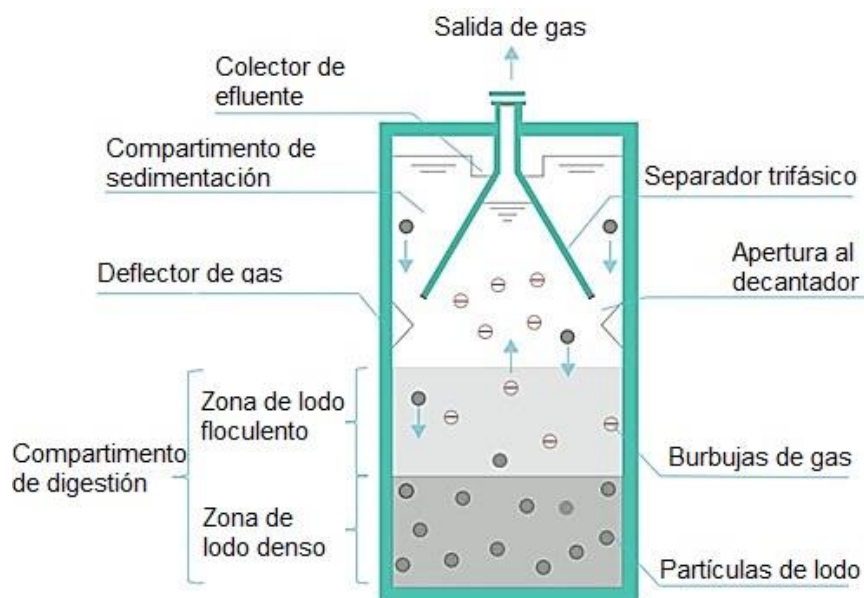


Figura 4. Diagrama esquemático de un reactor UASB.

En el UASB, el agua residual entra de manera continua al reactor por el fondo de este y una vez dentro, el flujo ascendente atraviesa el lecho de lodo, donde ocurre la digestión anaerobia. Tras la degradación anaerobia de la materia orgánica, los productos (el efluente tratado, el biogás y la biomasa), se separan. Las burbujas de gas suben en la fase líquida hasta encontrar la interfase líquida – gas, presente en el interior del separador trifásico, en esta interfase las burbujas se desprenden y dan paso a la fase gaseosa de biogás [11].

La producción de biogás ha sido relevante en Europa, tanto que se predice que la producción de biogás aumentará de 16.9 Millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), en 2017, a 40.2 Mtep en 2030. Asimismo, el mercado de biogás ha pasado de generar \$124 mil millones en 2010 a \$217 mil millones en 2016 y a nivel global para el año 2017, se predijo un alcance de 8.98 millones en el mercado de biogás, atribuidos principalmente por países europeos.

Hoy en día, Alemania se coloca como líder mundial en la producción de biogás y recientemente ha instalado 120 nuevas plantas que superan la producción de 200, 000 Nm³/h de biogás. En este sentido, también son productores importantes Reino Unido, Suecia, Austria, Suiza e Italia (Tabla 1) [14]. De estos últimos, Suecia le sigue a Alemania con 53 plantas nuevas y una capacidad de producción de 38, 858 Nm³/h de biogás. Se puede apreciar que es grande el interés por explotar el potencial de biogás en diferentes partes del mundo.

Tabla 1. Principales productores de biogás en Europa.

País	Plantas de biogás	Nuevas plantas de biogas	Capacidad de nuevas plantas de biogas (Nm ³ /h) ^c
Alemania	94	120	204, 082
Austria	9, 066	10	5, 160
Italia	1, 264	1	540
Suecia	187	53	38, 858
Países Bajos	211	16	17, 720
Reino Unido	-	-	18, 957
Suiza	-	-	6, 310

^c Nm³: Metros cúbicos normales (Es una medida de volumen de un gas no condensable a 0°C y presión de 1 atm).

A manera de ejemplo, en Suecia el biogás 100 % comprimido (CBG100) se emplea como combustible de transporte, principalmente para autobuses urbanos y en diciembre de 2014, se instalaron 218 estaciones de servicio de CBG. Aunque también están disponibles otras formas de biogás como el biogás sintético (SBG), que es producido del desperdicio de madera, y el biogás 100 % licuado (LBG100), que se utiliza exclusivamente para vehículos pesados [15].



Figura 5. Estaciones de llenado de biogás para transporte en Suecia.

En lo que concierne a nuestro país, la Secretaría de Energía (SENER), estima una disposición de 28.2 millones de toneladas anuales de residuos sólidos urbanos (53 % de residuos orgánicos), que son enviados a 186 rellenos sanitarios. El potencial teórico estimado para la producción de biogás a partir de rellenos sanitarios se estima en 4, 982 millones de metros cúbicos de biogás para generar una potencia eléctrica entre 652 y 912 megavatios (MW) [16]. La generación de residuos sólidos crece a una tasa de 2.7% anual, lo que convierte a este residuo en una de las principales alternativas para la producción de biogás en México. A nivel local, el relleno sanitario de SIMEPRODE, Bioenergía de Nuevo León BENLESA, fue el primer proyecto de energía renovable (biogás) en

México y Latinoamérica. Ubicado en el Municipio de Salinas Victoria, Nuevo León, el sistema cuenta con una capacidad de 7 MW con los cuales se generan aproximadamente 50, 000 GWh al año y se está expandiendo superior a 12.72 MW [17].

También considerando el aprovechamiento del biogás generado en las plantas de tratamiento de aguas residuales, es necesario señalar que, de acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), en México existen 2,816 plantas, en operación formal, con una capacidad instalada de 126.8 m³/s. Estas plantas procesan un caudal de 93.6 m³/s que equivale al 44.8% del total de aguas recolectadas en los sistemas formales de alcantarillado municipal. En Nuevo León, las plantas de tratamiento de aguas residuales Norte y Dulces Nombres tienen una capacidad instalada de 10.8 MW y son un ejemplo del aprovechamiento del biogás para la generación de electricidad. En estas plantas los sólidos retirados del sistema se envían a un digestor en el cual, por la descomposición, se produce gas metano que se utiliza para generar parte de la energía que alimenta a las mismas plantas [18].

En este sentido, México tiene un atractivo potencial de generación de biogás a partir de los rellenos sanitarios y de las plantas de tratamiento de aguas residuales para la producción de energía.

Por otro lado, es necesario señalar que la constitución química del biogás puede variar dependiendo de su origen y de las condiciones a las que se produce. Sin embargo, básicamente consiste en una mezcla de metano (55 – 70 %), dióxido de carbono (35 – 40 %) y una cantidad minoritaria de compuestos

residuales (<6 %) como vapor de agua, sulfuro de hidrógeno, amoníaco, compuestos de silicio y mercaptanos [19].

Particularmente los compuestos de silicio, proceden del tratamiento de productos de base sílice, como pueden ser las siliconas que son empleadas para la elaboración de ciertos preparados de aceites básicos para productos cosméticos, sustancias para impregnación de materiales de construcción, productos de limpieza, aceites hidráulicos, textiles y otros, que después de su eliminación y envío a los vertederos, aparecen en el biogás como gases o vapores [20].

Dentro del grupo de los compuestos de silicio, se encuentran los siloxanos, que son átomos de silicio unidos a átomos de oxígeno y que forman cadenas cíclicas o lineales [21]. En el inventario de ingredientes usados en productos cosméticos de la *European Commission*, se listan cerca de 200 tipos de siloxanos y se presume que el consumo de estos oscila alrededor de 850, 000 toneladas a nivel mundial, de las cuales 296, 000 toneladas corresponden únicamente al occidente de Europa.

En general, los siloxanos volátiles se liberan a la atmósfera. No hay información cuantitativa disponible sobre la cantidad de siloxanos emitidos a nivel mundial, pero para los Estados Unidos se estima que aproximadamente entre 50 y 200 toneladas de siloxanos volátiles se liberan al aire por año [21].

Con respecto a su toxicidad, se realizó un estudio con el siloxano D4 donde 12 voluntarios sanos fueron expuestos a 10 ppm (122 mg/m³) de D4 mezclado con aire durante una hora y se encontró que la concentración media de D4 en el plasma sanguíneo era de 56 ng/g de plasma y no se encontró algún cambio

significativo en la capacidad vital forzada (CVF). En este mismo estudio, se usaron ensayos inmunológicos y no se encontraron efectos inmunotóxicos o proinflamatorios adyuvantes [21]. Aunque no se conocen efectos tóxicos agudos de los siloxanos en humanos, los siloxanos están regulados debido a que la investigación se limita a encontrar o excluir la toxicidad mientras que las bases moleculares de cualquier efecto apenas comienzan a investigarse [22].

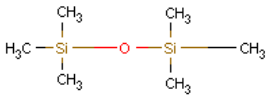
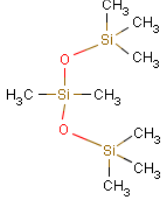
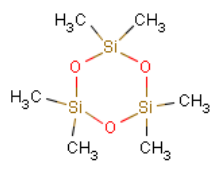
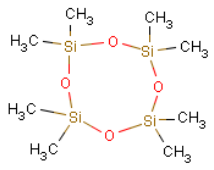
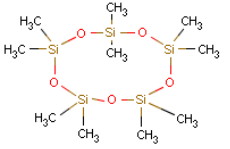
En el biogás, los siloxanos más comunes son los metilsiloxanos volátiles (MSV) que son siloxanos que se caracterizan por tener dos grupos metil unidos a cada átomo de silicio. Entre estos MSV se encuentran el hexametildisiloxano (L2), octametiltrisiloxano (L3), hexametilciclotrisiloxano (D3), octametilciclotetrasiloxano (D4), decametilciclopentasiloxano (D5) y dodecametilciclohexasiloxano (D6). Cabe señalar que los siloxanos no volátiles, como el polidimetilsiloxano (PDMS), no están presentes en el biogás (Tabla 2) [18, 19].

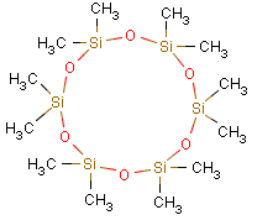
En las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR), las concentraciones típicas de siloxanos en biogás están entre 30 - 400 mg/Nm³ ^d, siendo los siloxanos más comunes el D4 y D5. En los rellenos sanitarios, la concentración de siloxanos está entre 1 y 400 mg/Nm³, donde los siloxanos más comunes son el D4 y el L2 [20, 21]. Es así como el D4, se considera el siloxano más importante y por ello, sobre el cual se realizan la mayoría de las investigaciones.

^d Nm³: Metro cúbico normal, es una medida de volumen de un gas no condensable a 0°C y 101.325 KPa [66]

Las principales características del D4 son: peso molecular de 296.64 g/mol, densidad en estado líquido de 0.956 kg/L, una temperatura de fusión de 16.5 °C y una temperatura de gasificación de 175 °C.

Tabla 2. Principales siloxanos en biogás[21].

Nombre	Estructura	Peso molecular g/mol	Temperatura de ebullición °C	Usos
Hexametildisiloxano (HMDS)		162.42	99.5	Antiespumante Emoliente Antiestático
Octametiltrisiloxano (L3)		236.54	153.0	Acondicionador
Hexametilciclotrisiloxano (D3)		222.47	135.0	Acondicionador Emoliente Solvente
Octametilciclotetrasiloxano (D4)		296.64	175.0	Agente de pulido Antiestático Emoliente Humectante Acondicionador Solvente
Decametilciclopentasiloxano (D5)		370.80	210.0	Cera Acondicionador Emoliente Solvente

Dodecametilciclohexasiloxano (D6)		444.93	245.0	Acondicionador Emoliente Solvente
--	---	--------	-------	---

Los siloxanos en el biogás se descomponen durante el proceso de combustión dentro de los motores y se transforman en silicatos y cuarzo microcristalino. Lo que sucede es que a la temperatura y presión del interior del motor (3000 °C y 15 MPa, respectivamente), aparecen dos nuevos productos: el formaldehído (CH₂O) y el ácido ortosilícico (H₄SiO₄, que es el ácido más comúnmente generado) y estos dos son compuestos que forman una pasta blanca la cual contribuye a la abrasión, fricción metálica y fallo de elementos mecánicos del motor [26].

El formaldehído, es un gas químicamente activo por encima de los -19.5 °C, y polimeriza al metano y al aceite del motor y produce la pasta blanda típica al interior del motor, en el pistón y en las ranuras del anillo del pistón. La conclusión con respecto a la pasta blanda es que es una forma de silicona polimerizada por acción química del formaldehído con el metano contenido en el combustible y/o con el aceite del motor. El segundo compuesto, que es el ácido ortosilícico, es sólido a 1, 704 °C y también es muy reactivo [26]. Con el paso del tiempo, la pasta blanda hace disminuir el volumen de la cámara de combustión y contribuye con la abrasión del motor.



Figura 6. Daños generados en el motor por siloxanos presentes en biogás [27].

También, la pasta blanda en el motor ocasiona un aumento de la fricción metálica y por ende el fallo de otros elementos mecánicos. En la Figura 6 se puede observar que la pasta blanda se depositó en diferentes piezas metálicas como pistones y partes planas del motor. En algunos casos la deposición perfora o quiebra la pieza y, reparar o cambiar la pieza metálica dañada, implica un gasto económico y la suspensión del servicio.

Por otro lado, la manera de minimizar los efectos de la pasta blanda formada durante el proceso de combustión, se logra con un aumento de la cantidad de aceite comúnmente empleada [28]. En la figura 7 puede apreciarse cuál es el desgaste ocasionado por el silicio depositado (pasta blanda) al interior del motor y cuál es la relación con la cantidad de aceite empleada para mitigar dicho deterioro. A las 1600 horas de uso del sistema motorizado, la cantidad de silicio depositado es de 60 ppm aproximadamente. A esta concentración, la cantidad de aceite empleada comienza a incrementarse hasta que la concentración de silicio depositado es inferior a 20 ppm y el desgaste del motor es mínimo.

Por otro lado, el sílice depositado también puede depositarse en los tubos de una caldera, causando la disminución de la transferencia de calor y haciendo que disminuya la eficiencia del proceso [29].

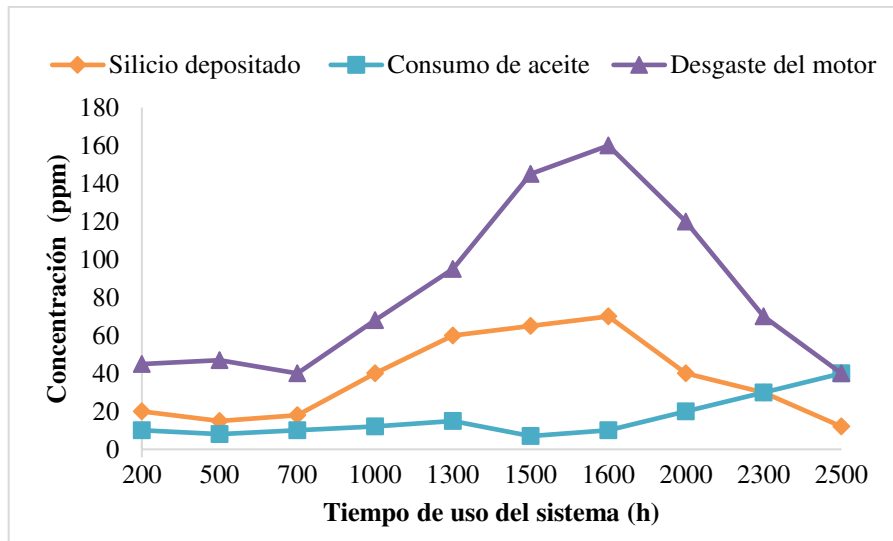


Figura 7. Desgaste y consumo de aceite en función de la concentración de siloxanos [28].

La concentración admisible de siloxanos en el biogás variará de acuerdo con sus aplicaciones. No hay una norma o regla que lo establezca, pero dado el potencial del uso del biogás a nivel mundial, se han emitido algunas recomendaciones. Por ejemplo, los fabricantes de motores a gas para el suministro de biogás [30], recomiendan limitar el contenido de siloxanos entre 10 - 50 mg m^{-3} , para el caso de los sistemas de calefacción se sugiere una concentración límite de siloxanos de 0.2 mg m^{-3} y para motores de combustión de vehículos y turbinas se sugieren concentraciones entre 5 y 10 mg m^{-3} [31].

1.1 Antecedentes

1.1.1 Técnicas de remoción de siloxanos

Se han utilizado diversas tecnologías en la remoción de siloxanos presentes en el biogás, entre las que se encuentran tanto procesos químicos como físicos. Algunos de estos son procesos de adsorción, absorción, procesos criogénicos, filtración por membranas y procesos de oxidación [32].

1.1.1.1 Absorción

El proceso de absorción gas – líquido consiste en la transferencia de contaminantes de la fase gaseosa al líquido absorbente. El líquido absorbente es un solvente orgánico que se encuentra a altas temperaturas. Dicho proceso se lleva a cabo en una columna empacada en la que a flujo contracorriente hay contacto entre el gas y la solución absorbente. La eficiencia del proceso depende del área superficial del empaque, el tiempo de contacto y la solubilidad de los contaminantes en la solución absorbente.

Se ha utilizado tetradecano para la remoción de D4 y se registró una tasa de eliminación del 97 %. También se ha usado aceite de hidrocarburo con el que se removió el 60 % de los siloxanos [33].

1.1.1.2 Criogenia

Este método es sencillo y puede ser usado para remover siloxanos y agua. Consiste en la condensación de los compuestos presentes en el biogás por bajas temperaturas y por la reducción de la presión. Para ello se requiere del consumo de una gran cantidad de energía y es justo esto lo que dificulta su uso. Sin

embargo, es una tecnología que no es tóxica y que no requiere de la eliminación de sus agentes como en el caso de otras tecnologías. Básicamente, el equipo consiste en un intercambiador de calor o una cámara de enfriamiento donde se hace circular el gas comprimido por un sistema de bobina que está lleno de refrigerante. Éste es bombeado y reciclado desde un refrigerador.

En general la criogenia para eliminación de siloxanos es un mecanismo usado como pretratamiento del biogás, es decir, acompaña a alguna otra tecnología ya que no es lo suficientemente eficaz. Sólo el 26 % de los siloxanos se condensan a $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el 99 % de la retención de los siloxanos se alcanza a los $-70.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ [34]. Sin embargo, hay que considerar que mucho depende de la concentración máxima de siloxanos en el biogás y saber que entre más volátil sea el siloxano, más difícil será que se condense. Los siloxanos L2, L3 y D3 son más difíciles de reducir a concentraciones inferiores y los siloxanos D4, D5 y L4, a temperaturas entre 55°C y $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ se reducen a concentraciones aceptables, por debajo de 1 mg/ m^3 [35].

1.1.1.3 Abatimiento químico

El abatimiento químico se aplica muy bien para la eliminación de siloxanos, porque los siloxanos son destruidos por sustancias ácidas y bases fuertes que implican valores de pH bajos o altos, respectivamente. Pero por esto mismo su aplicación se reduce debido a la poca seguridad y al alto grado de corrosión. Además, sólo se pueden utilizar ácidos líquidos ya que las bases líquidas forman carbonatos que precipitan sobre el equipo. Los ácidos más utilizados son ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico [32],[36].

Se han empleado tecnologías con ácidos que requieren de valores muy altos o bajos de pH y temperatura. Para eliminar los siloxanos D5 y L2 se han usado ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido nítrico y se registraron eficiencias de remoción de 95 %, 48 % y 65 % respectivamente. Una desventaja de trabajar con ácido sulfúrico, por ejemplo, es que genera trazas que pudieran entrar en el motor de combustión y corroerlo [33].

1.1.1.4 Remoción Biológica

La remoción de contaminantes por procesos biológicos es un fenómeno que ocurre en una biopelícula y depende de la transferencia de los contaminantes de la fase gas a la fase líquida. Este mecanismo se rige por la solubilidad del contaminante en el agua y, por lo tanto, la aplicación de los procesos biológicos en la remoción de siloxanos podría verse limitada por la baja solubilidad de los siloxanos en agua. Sin embargo, algunos microorganismos son capaces de generar biosurfactantes y de esta manera aumentar la solubilidad de los compuestos, haciendo los procesos de remoción biológica una opción para la remoción eficiente.

Otra manera de remover siloxanos puede ser usando enzimas específicas como la silicasa. Aunque también se han estudiado colonias de microorganismos que incluyen *Pseudomonas* (*P. aeruginosa*, *P. fluorescens*, *P. Putida*), *Arthrobacter*, *Fusarium oxysporium* (un hongo), *rhodanobacter*, *zooglea*, *mesorhizobium* y *xanthomonadacea*. Varios de los microorganismos, tienen

potencial para la eliminación anaeróbica de siloxanos usando como aceptor de electrones algún otro elemento diferente al oxígeno, por ejemplo el nitrato [37].

Para la purificación del biogás, se utilizan biorreactores como bioscrubbers (BS), biofiltros (BF) y una combinación de estos, conocidos como filtros biotrickling (BTF). En estos sistemas, el mecanismo principal para la remoción de siloxanos es la transformación bioquímica. La biodegradación de siloxano puede generar productos como dimetilsilanodiol (DMSD), ácido silícico, agua y dióxido de carbono. El DMSD, posteriormente puede ser retenido sobre adsorbentes [23].

La biodegradabilidad de los compuestos de silicio está en función de su peso molecular, si el peso molecular es alto, como el polidimetilsiloxano, es más biodegradable. Por el contrario, un compuesto de bajo peso molecular, como el decametiltetrasiloxano, es menos biodegradable. En general, las pruebas de biodegradación son difíciles de realizar debido a su baja solubilidad y alta velocidad de evaporación [37].

1.1.1.5 Membranas

Las membranas son láminas muy finas con un espesor en el intervalo de 0.2 a 2.0 μm y su volumen es muy pequeño a comparación de otros materiales de remoción de siloxanos. Las membranas pueden ser poliméricas o inorgánicas y se caracterizan por tener un área superficial elevada en tan poco volumen, ventaja que tienen en comparación con otros materiales de separación que son más grandes y que pueden contribuir a mayores costos de operación.

La permeabilidad y selectividad de una membrana hacia cierta molécula depende del tamaño de poro y de las interacciones moleculares. Al respecto de

la regeneración, las membranas se hacen pasar por un proceso de purga de los contaminantes con un gas inerte o un disolvente. De esta manera el tiempo de vida de una membrana es de aproximadamente 3 años.

Un sistema de membranas resulta ser una opción en la purificación del biogás, pero se requieren de presiones altas para que el gas pase por la membrana (36 bar) o bien, un sistema de membranas a bajas presiones para que las moléculas se separen por difusión a través de una membrana microporosa hidrofóbica. Es necesario que el biogás antes de ser pasado por el sistema de membranas sea previamente tratado, ya que otras impurezas propias del biogás (sulfuro de hidrógeno, amoníaco, etc.) y del sistema (vapores de aceite de los compresores) podrían dañar la membrana.

La tecnología por membrana para la separación de impurezas en el biogás funciona bien hasta el punto en que la membrana se sature y entonces se bloqueen los poros o se ensucie. Es entonces cuando disminuye la eficiencia de separación. Por otra parte, el uso de algún mecanismo de remoción biológica también puede resultar favorable en el tratamiento de sulfuro de hidrógeno para el control de olores.

Los filtros biotrickling han sido probados en la remoción de sulfuro de hidrógeno bajo condiciones anóxicas y pueden ser una alternativa para remover siloxanos pero simultáneamente también remover sulfuro de hidrógeno [23].

Se ha probado un filtro biotrickling con un sistema biológico de *Pseudomonas aeruginosa* S240 para remoción de siloxanos y se demostró una eficiencia de remoción de octametilciclotetrasiloxano cercana al 74 % con un tiempo de residencia de 13.2 min [38].

1.1.1.6 Adsorción

La adsorción es el fenómeno de acumulación o retención de átomos, moléculas o especies en la superficie de un material. Al átomo, molécula o especie se le conoce como adsorbato y al material en el que se retiene, se le conoce como adsorbente. El proceso de adsorción de siloxanos, depende de la atracción física de la molécula y la superficie externa o interna del material adsorbente, cabe mencionar que la accesibilidad de las moléculas de siloxanos al interior del material dependerá del tamaño de poro del adsorbente [23].

La capacidad de adsorción está vinculada con la longitud del lecho empacado de una columna para llegar a una concentración deseada de siloxanos en el efluente. La capacidad de adsorción de los materiales poco a poco disminuye ya que los sitios son ocupados, en principio, por los siloxanos. El tiempo máximo que se puede emplear el material adsorbente sin que cause problemas está dado por el tiempo de ruptura, de omitir este concepto, la concentración de siloxanos en el biogás podría incrementarse [36].

La ventaja de trabajar con un material adsorbente es que puede ser eficiente y asequible, por ejemplo, los más comercializados han sido el carbón activado de origen mineral y el gel de sílice. La desventaja de esta tecnología es que se requiere constantemente del reemplazo del material adsorbente. En particular, el carbón activado requiere de altas temperaturas para su regeneración (600 – 1000 °C) [33, 34] y el gel de sílice resulta poco conveniente cuando el biogás es húmedo [41].

Adicionalmente, otros materiales adsorbentes utilizados para la remoción de siloxanos son las zeolitas, la alúmina y los tamices moleculares. Sin embargo,

estos últimos presentan menores eficiencias de remoción y es así que su aplicación a escala industrial es limitada [36]. Como se puede observar en la Tabla 3, la adsorción a escala industrial resulta ser el método de mayor eficiencia y menor costo. Los materiales adsorbentes más utilizados en la remoción de siloxanos han sido carbón activado [44] y gel de sílice, sin embargo, también destacan la alúmina, zeolita y diferentes adsorbentes químicos [28, 29].

Tabla 3. Métodos para la remoción de siloxanos [23].

Método	Escala	Eficiencia (%)	Costo estimado	Ventaja	Desventaja
Adsorción (Carbón activado, zeolita, gel de sílice, etc.)	Industrial	90 – 99	Medio	Alta capacidad de adsorción.	Pérdida de material por regeneración.
Absorción líquida (metanol, selexol, etc.)	Industrial	97 – 99	Alto	Incrementa la eficiencia por el tipo de contacto con la fase (contracorriente)	Flamabilidad de solventes.
Degradación (H ₂ SO ₄ 97%)	Laboratorio	95 – 99 (60°C) 56 – 70 (20 °C)	Medio	Bajo costo del reactivo	Riesgo de corrosión

Refrigeración /condensación	Industrial	15 - 50 (3°C) 95 (-28.8 °C)	Alto	No es tóxico	Alto consumo de energía
Biofiltración	Laboratorio	10 – 43	Bajo	Económico y ecológico	Pérdida de material por proceso de regeneración.
Membrana	Laboratorio	80	Alto	Simple	Alto consumo de energía

Se ha registrado una capacidad de adsorción promedio del carbón promedio de 230 mg/g [45] y se ha señalado que para su regeneración se requieren de altas temperaturas (entre 600 y 1000 °C), debido al proceso de polimerización que ocurre en el material y que por ello conduce a un incremento en su costo de regeneración [39, 34]. Es así como frecuentemente sólo se busca reemplazar el carbón activado y omitir el proceso de su regeneración.

Vagenknechtová A., Ciahotný K., & Vrbová V. (2017), probaron 12 adsorbentes del tipo: carbón activado, carbón activado impregnado y carbón activado negro, para remover los siloxanos de biogás real y estimaron la saturación de cada uno de los carbones. Aunque no mencionan las capacidades de adsorción calculadas, las autoras mencionan que en 2 de sus materiales adsorbentes se obtuvieron las más altas saturaciones de siloxanos (6.3 y 5.1 % en peso), además concluyen que la efectividad de la remoción de siloxanos disminuye al incrementar la cantidad de gas purificado y que la desorción de

siloxanos puede ocurrir por su reemplazo con otros contaminantes del biogás [47].

Gong H., *et al.* (2015), probaron una modificación de carbón activado (CA) usando agua amoniacal, ácido clorhídrico (HCl) y calor. Estas modificaciones dieron como resultado cambios en el diámetro de los poros del carbón activado y favoreció a la adsorción del siloxano testeado (D4). El carbón activado con mejor capacidad de adsorción (334.1 mg/g) fue el modificado con 37%HCl, con volumen total y diámetro de poros (1.22 cm³/g y 4.90 nm) superiores a las de los otros carbones evaluados. Los autores mencionan que los mesoporos estrechos y la química superficial del CA son deseables para una mejor remoción de siloxanos [48].

Aunque el carbón activado ha sido el material adsorbente de mayor utilidad en el proceso de remoción de siloxanos, Noshadi I., *et al.*, (2017), sintetizaron y probaron un nuevo material adsorbente cuya base fue un monómero de metacrilato. La capacidad de adsorción máxima fue de 2220 mg/g, la más alta reportada hasta la fecha. Este material sintético resultó ser una combinación de área superficial elevada, volumen de poro grande y con características hidrofóbicas [49]. Cabe mencionar que para su síntesis se emplearon diversos solventes (tolueno, cloroformo, hexano y dioxano), así como otras sustancias químicas que podrían colocarle en desventaja respecto a otros materiales adsorbentes de origen natural y modificados.

Por otro lado, Léa S, *et al.* (2014), estudiaron tres materiales adsorbentes de diferente naturaleza para remover D4 y usaron una corriente de nitrógeno como gas portador del adsorbato. Las capacidades de adsorción promedio

fueron: 53 mg/g, 126 mg/g y 237.5 mg/g para carbón activado de cáscara de coco, zeolita y gel de sílice comercial, respectivamente. Asimismo proponen un mecanismo de adsorción explicado a través de la química superficial del gel de sílice, en el cual dominan los grupos silanol ($\text{Si} - \text{O} - \text{H}$), los cuales pueden formar puentes de hidrógeno con los siloxanos [38, 39]. También estudiaron la adsorción de siloxanos en una corriente de gas húmedo y la capacidad de adsorción fue de 21 mg/g, el cual es 10 veces más bajo que la capacidad de adsorción en gas seco [50] dado que hay una competición fuerte por los sitios activos entre las moléculas de los siloxanos y las moléculas de agua en la que el agua fue prioritariamente adsorbida.

El gel de sílice (GS) ha mostrado una capacidad de adsorción promedio de 240 mg/g, su regeneración es a una temperatura promedio de 250°C en un tiempo de 20 - 40 min [38, 39]. La principal desventaja del gel de sílice es la competencia entre el vapor de agua y los siloxanos por los sitios activos en biogás húmedo, lo que implica una disminución en la capacidad de adsorción de siloxanos [38, 40]

Jung H., Lee D.Y. & Jurng J. (2017) estudiaron un nuevo polímero adsorbente regenerable (RPA, en inglés), a base de ácido poliacrílico para remover siloxanos del biogás. Compararon la capacidad de adsorción (q) del RPA contra gel de sílice (GS), y estudiaron su proceso de regeneración a baja temperatura. Los autores registraron una q del RPA y GS de 21.55 y 31.2, mg/g, respectivamente, con lo cual deducen que el RPA tiene una q equivalente a 70% la q del GS. También observaron que el RPA tiene menor área superficial (A_{sup}) - 120 m^2/g contra 470 m^2/g de GS - por lo que infieren que la q no tiene una

relación directa con el A_{sup} . Luego, describieron que durante el proceso de regeneración, a 60°C, el RPA desorbió cerca del 100 % del siloxano testeado (D5) y que la GS, a la misma temperatura, no desorbió D5 y a 150 °C desorbió <10% del siloxano. Finalmente sugieren que el mecanismo de retención se sustenta por la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos Si - O - Si del D5 y los grupos -OH de la superficie del RPA proporcionados por el ácido poliacrílico [52].

En este sentido, la perlita natural resulta ser un material nuevo y atractivo para el proceso de remoción de siloxanos, ya que posee una composición de dióxido de silicio similar al gel de sílice (aproximadamente 80 %) y que por ende tiene grupos silanol en su superficie que ayudarían a retener los siloxanos. Además, tiene un costo de materia prima 3 veces menor que el gel de sílice y es un mineral que se extrae y comercializa en México. Cabe mencionar que la perlita natural tiene la peculiaridad de expandirse hasta incrementar su volumen de 10 a 20 veces y cambiar su densidad, convirtiéndose en un material más poroso. Este material con nuevas características se conoce como perlita expandida y también es comercial en México y en otras partes del mundo [53]. Ambos materiales, podrían representar un ahorro económico y energético en su uso como materiales adsorbentes de siloxanos en los procesos de purificación de biogás. Cabe mencionar que en la literatura consultada no se encontraron trabajos reportados sobre el estudio de la perlita natural y la perlita expandida en la remoción de siloxanos.

En la siguiente sección se describe a la perlita natural y a la perlita expandida.

1.1.2 Perlita natural y perlita expandida

Las principales reservas de perlita (70 % a nivel mundial) se localizan a lo largo de la Costa del Egeo de Turquía. Se estima que la cantidad total de perlita en reserva en este país es de 4.5 mil millones de toneladas. El uso de perlita en este país es limitado y en su mayoría se emplea en yeso y como material de relleno [54]. Sin embargo, de acuerdo con el anuario estadístico de la minería mexicana (Tabla 4), la República Popular de China lidera en la producción de perlita con aproximadamente 1, 800 toneladas métricas, seguida de Grecia con 1, 100 toneladas métricas y Turquía con 1, 000 toneladas métricas.

Tabla 4. Producción mundial de perlita por país, 2015.

País	Producción (miles de toneladas métricas)
China	1, 800
Grecia	1, 000
Turquía	925
Estados Unidos	459
Otros países	70
Irán	60
Hungría	40
México	26

A nivel nacional, el volumen total de perlita para el año 2015 fue de 26, 000 toneladas métricas lo que equivalió a percibir \$12.86 millones de pesos. En la Tabla 5, se puede apreciar el volumen de producción de perlita por estado, del año 2012 hasta el año 2015. El mayor productor de perlita a nivel nacional es el estado de Puebla, el segundo lugar lo ocupa el estado de Sonora y el tercer lugar lo ocupa Durango.

Tabla 5. Producción de perlita en México (toneladas).

Estados/años	2012	2013	2014	2015
Durango	10, 950	9, 200	9, 000	-
Puebla	13, 000	13, 000	13, 000	13, 000
Sonora	6, 000	5, 000	4, 000	-
Total	29, 950	27, 200	26, 000	13, 000

Por otro lado, la perlita producida en México se exporta junto con otros materiales como la vermiculita y la clorita a países como Brasil, Canadá, Chile, Colombia, El Salvador, España, Estados Unidos de América y Perú [55].

La perlita natural, sin un procesamiento fisicoquímico, se utiliza como materia prima en la fabricación de perlita expandida para placas aislantes y acústicas. Visualmente es de color gris y su densidad es de $1200 \pm 180 \text{ Kg/m}^3$, y es químicamente inerte. Asimismo, se usa como escoriador en los procesos de fundición de metales, también proporciona una muy suave abrasión, lo que la hace un excelente material para pulimentos con chorro de arena (sand blast).

La perlita expandida es el resultado de someter la perlita natural a altas temperaturas ($1073 - 1273 \text{ K}$) para lograr un material poroso, de color blanco y de densidad mucho menor, ya que de 1200 kg/m^3 pasa a $112 \pm 16.8 \text{ kg/m}^3$. La perlita expandida de tamaño fino tiene aplicaciones en horticultura y jardinería,

siendo ideal para macetas, charolas, almácigos y cultivos de hidroponía y semi – hidroponía, etc. Retiene agua en un 30 – 35 %, la aireación es de 15 – 25 % y la porosidad es de 45 – 55 %. Para su manejo solo se recomienda una mascarilla apropiada para retención de polvos.

Otro de los usos de la perlita expandida, es el tratamiento de mezclilla (denominado stone – wash) para proporcionar texturas agradables al tacto con un maltrato mínimo a las fibras de algodón. También es usada como aislante en la industria refractaria, para los tanques criogénicos y tiene aplicaciones de aislamuro, cubremuro e intermuro. Con la perlita, también se fabrican blocks aislantes térmicos, acústicos y ultraligeros.

1.1.3 Modelos de isothermas de adsorción

En el análisis de los procesos de adsorción los datos de equilibrio a temperatura constante se expresan normalmente como isothermas de adsorción, las cuales relacionan la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) con la concentración de adsorbato en el equilibrio (C_e). Las isothermas de adsorción son parte esencial para el diseño de sistemas de adsorción en lote y en continuo. Por ejemplo, en los sistemas de adsorción en lote, es posible estimar el volumen del reactor necesario para lograr una disminución de la concentración inicial del adsorbato.

Por otra parte, en los sistemas de adsorción en continuo, es posible estimar la longitud del lecho empacado que permita alcanzar la concentración deseada en el efluente, para lo cual diferentes isothermas de adsorción han sido propuestas para representar los datos de capacidad de adsorción y

concentración en el equilibrio. Los modelos de isothermas de adsorción más reportados en la literatura son el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich, debido a su capacidad de representar una amplia diversidad de sistemas de adsorción. En general, el modelo de Langmuir señala un proceso de adsorción en la que se forma una monocapa y el modelo de Freundlich considera una superficie heterogénea en la que hay diversidad de sitios activos donde ocurre el proceso de adsorción, ambas isothermas presentan cierta concavidad. Sin embargo, hay un modelo más sencillo y que funciona para sistemas muy diluidos, cuando las isothermas tienden a aproximarse a la forma lineal descrita por la ecuación de la Ley de Henry.

En este sentido, cabe mencionar que el rango de concentración de siloxanos en el biogás va de 1 a 400 mg/Nm³ el cual es un rango considerado de baja concentración. Por lo tanto, es posible utilizar la isoterma lineal de Henry.

$$q_e = kC_e \tag{1}$$

Donde:

$$q_e = \text{Capacidad de adsorción máxima} \left(\frac{mg}{g} \right)$$

$$k = \text{Constante de Henry} \left(\frac{m^3}{g} \right)$$

$$C_e = \text{Concentración al equilibrio de fase gaseosa} \left(\frac{mg}{m^3} \right)$$

La constante de Henry es obtenida mediante regresión lineal de los datos experimentales q_e y C_e .

1.1.4 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción describe la cantidad de adsorbato retenida en el adsorbente a través del tiempo. De manera general, la velocidad global de adsorción en un adsorbente considera tres etapas las cuales se llevan a cabo simultáneamente. En la Figura 8, se pueden apreciar estas tres etapas: 1. Transporte externo de masa, 2. Difusión intraparticular (subdivido en difusión porosa y difusión de superficie) y 3. Adsorción en los sitios activos dentro de los poros.

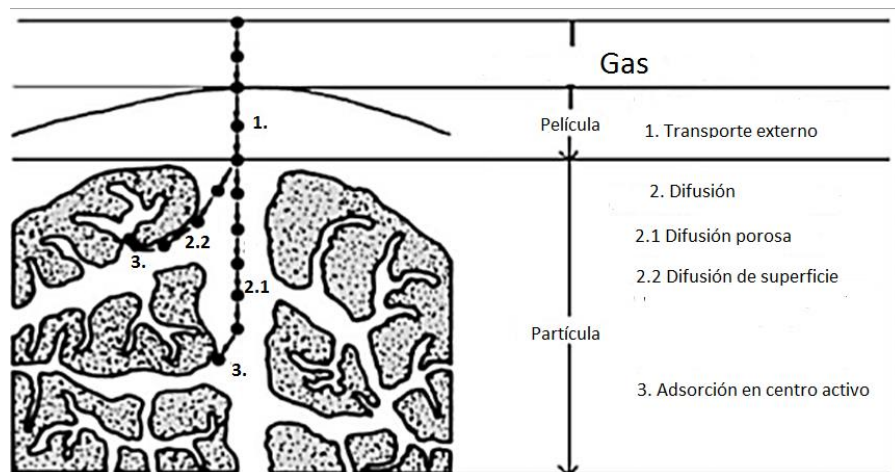


Figura 8. Representación esquemática de las etapas del proceso de adsorción[56].

En los modelos cinéticos se considera que la velocidad global de adsorción es controlada por la velocidad de adsorción del soluto sobre un sitio activo en la superficie del adsorbente y se desprecia la difusión intraparticular y el transporte externo de masa. Además, se considera que la velocidad de adsorción sobre un sitio activo se puede representar como la velocidad de una reacción química.

La cinética de adsorción de gases en diversos materiales sólidos ha sido descrita mediante los modelos cinéticos de Elovich y Ritchie. El modelo de Elovich fue desarrollado para describir la velocidad de adsorción del monóxido de carbono en dióxido de manganeso [57], la cual decrecía exponencialmente con el incremento en la cantidad del gas adsorbido, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_0 e^{-\alpha q} \quad (2)$$

Donde q es la cantidad de gas adsorbido durante el tiempo t , k_0 la constante de desorción durante cualquier experimento y α es la velocidad inicial de adsorción. Dado que $q = q$ al tiempo $t = t$, y $q = 0$ al tiempo $t = 0$, la forma integrada de la ecuación 2 es:

$$q = \frac{1}{\alpha} \ln(t + t_0) - \frac{1}{\alpha} \ln(t_0) \quad (3)$$

Donde $t_0 = \frac{1}{\alpha k_0}$

Aunque el modelo de Elovich ha sido utilizado ampliamente para describir la cinética de adsorción de gases, no es capaz de producir un ajuste satisfactorio de los datos experimentales en todos los casos. Por esta razón, surgió el modelo de Ritchie en el cual la velocidad de adsorción de un gas sobre un sólido es proporcional a la fracción de sitios libres elevados a la potencia n . Las

consideraciones del modelo de Ritchie [58], son las siguientes: θ es la fracción de sitios en la superficie que se encuentran ocupados por un gas adsorbido, n es el número de sitios en la superficie ocupados por una molécula del gas adsorbido, y k_R es la constante de velocidad. Asumiendo que la velocidad de adsorción depende exclusivamente de la fracción de sitios libres al tiempo t , se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_R(1 - \theta)^n \quad (4)$$

Al integrar la ecuación 4, se obtiene el modelo de Ritchie:

$$\frac{1}{(1-\theta)^{n-1}} = (n - 1)k_R t + 1, \text{ para } n \neq 1 \quad (5)$$

En términos de la capacidad de adsorción, el modelo de Ritchie es representado por la ecuación 5 como sigue:

$$\frac{q_\infty^{n-1}}{(q_\infty - q)^{n-1}} = (n - 1)k_R t + 1 \quad (6)$$

Donde q_∞ es la capacidad de adsorción después de un tiempo infinito, equivalente a la capacidad de adsorción en la saturación.

A diferencia de los modelos cinéticos, los modelos de transferencia de masa consideran la resistencia a la transferencia de masa externa y/o la difusión intraparticular como el paso de velocidad controlante.

Entre los modelos de transferencia de masa más reportados en la literatura para describir la cinética de adsorción de gases y líquidos en materiales sólidos (como monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxido nitroso, acetileno y disulfuro de carbono sobre carbón), se encuentra el modelo cinético de fuerza impulsora lineal (LDF, por sus siglas en inglés) [59] y el modelo de Crank.

El modelo LDF asume que la velocidad de adsorción es proporcional a la diferencia entre la concentración de adsorbato en la interfase líquido-sólido y la concentración adsorbato promedio en la partícula adsorbente:

$$\frac{d\bar{C}(t)}{dt} = k_L[\bar{C}^*(t)] - \bar{C}(t) \quad (7)$$

Donde $\bar{C}(t)$ es la concentración de adsorbato promedio en la partícula adsorbente al tiempo t , $\bar{C}^*(t)$ es la concentración de adsorbato en la interfase líquido-sólido, k_L es el coeficiente de transferencia de masa efectivo.

La solución analítica del modelo LDF es presentada por Gleuckauf y Coates (1947) como sigue:

$$\frac{q}{q_e} = 1 - e^{-k_L t} \quad (8)$$

Por otro lado, el modelo de Crank, representa la solución analítica de la ecuación de la segunda Ley de Fick (predice como la concentración de una especie cambia con el tiempo), cuando la resistencia a la transferencia de masa externa es despreciable, la partícula adsorbente se encuentra inicialmente libre

de soluto y la concentración del soluto en la superficie permanece constante. La última condición es conocida como “baño infinito”, en donde la cantidad de soluto en el seno del fluido es mucho mayor en comparación con la cantidad de soluto que la partícula sólida puede adsorber. Para una partícula esférica, la ecuación de difusión es:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \left(\frac{D_s}{r^2}\right) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r}\right) \quad (9)$$

Utilizando las condiciones iniciales y de frontera (Ecuación 9), se obtiene el modelo de Crank (Ecuación 10):

$$q(0,0) = 0, \quad q(R, t) = q_e, \quad \left.\frac{\partial q}{\partial r}\right|_{r=0} = 0$$

$$\frac{q}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_s n^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \quad (10)$$

Para el ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos descritos anteriormente, se utilizó la herramienta Solver® de Microsoft Excel utilizando como función objetivo la minimización de la función de error (ε) (Ecuación 11).

$$\varepsilon = \frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(q_{cal} - q_{exp})^2}{q_{exp}} \right]_i \quad (11)$$

Donde q_{cal} es la capacidad de adsorción calculada con el modelo, q_{exp} es la capacidad de adsorción obtenida experimentalmente, n es el número de datos experimentales, p es el número de parámetros del modelo.

1.2 Justificación

En México, la Secretaría de Energía (SENER) estima una disposición de 28.2 millones de toneladas anuales de residuos sólidos urbanos (53 % de residuos orgánicos), que se envían a 186 rellenos sanitarios. En este sentido, el potencial teórico estimado para la producción de biogás, a partir de rellenos sanitarios, es de 4, 982 millones de metros cúbicos de biogás, equivalente a generar una potencia eléctrica entre 652 y 912 megavatios (MW). Si se considera que la generación de residuos sólidos crece a una tasa de 2.7% anual, entonces este residuo se convierte en una de las principales alternativas para la producción de biogás.

Otra alternativa para la producción de biogás puede ser de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR), como las PTAR del Norte y Dulces Nombres en el estado de Nuevo León que aprovechan el biogás para generar electricidad (capacidad instalada de 10.8 MW). Cabe mencionar que de acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), en México existen 2, 816 PTAR en operación formal. En este sentido, México resulta ser atractivo, por el potencial elevado de generación de biogás a partir de los rellenos sanitarios y de las plantas de tratamiento de aguas residuales, para la producción de energía.

Por otro lado, en el proceso de purificación de biogás, la adsorción con carbón activado y gel de sílice es el principal mecanismo de remoción de siloxanos a escala industrial, debido a que ambos materiales poseen una alta capacidad de adsorción; sin embargo, los costos de regeneración de ambos materiales gastados han limitado su aplicación, ya que se requieren de temperaturas que van de los 250 °C hasta los 1000 °C.

El gel de sílice, posee una superficie de siloxano y grupos silanol que son afines a las moléculas de los siloxanos [45]. Por otro lado, la perlita natural posee una composición de dióxido de silicio que es similar al gel de sílice (aproximadamente 80 %) y un costo de materia prima 3 veces menor. Es un mineral que se extrae y comercializa en México. Además, la perlita natural tiene la peculiaridad de expandirse hasta aumentar su volumen de 10 a 20 veces y cambiar su densidad, convirtiéndose en un material mucho más poroso. Este material con nuevas características se conoce como perlita expandida y también es comercial en México y otras partes del mundo [53]. Ambos materiales, podrían representar un ahorro económico y energético en su uso como materiales adsorbentes de siloxanos en los procesos de purificación de biogás. Durante la revisión bibliográfica, no se encontraron reportes científicos sobre el estudio de la perlita natural y la perlita expandida en la remoción de siloxanos.

Por esta razón, se propone estudiar la perlita natural y la perlita expandida en la remoción de octametilciclotetrasiloxano (D4) presente en corrientes gaseosas (que simulan el biogás real), para reducir los costos de adquisición de material y disminuir los requerimientos energéticos en el proceso de regeneración del adsorbente, de tal manera que se proporcione un beneficio económico y ambiental en los procesos de purificación del biogás.

Los resultados de esta investigación aportarán una alternativa para la remoción de siloxanos presentes en el biogás mediante el uso de perlita natural y perlita expandida, encaminando a la purificación del biogás a un proceso sustentable que emplee un mineral nacional y económico, de regeneración

simple y que incentiva al uso del biogás en motores de combustión, calderas y microturbinas.

1.3 Hipótesis

La perlita natural y la perlita expandida presentan en su superficie grupos silanol que le confieren la adsorción de moléculas de octametilciclotetrasiloxano (D4) en un sistema que simula la concentración real en biogás.

1.4 Objetivo general

Evaluar el desempeño de la perlita natural y la perlita expandida en la remoción de octametilciclotetrasiloxano (D4) presente en soluciones gaseosas y evaluar su reutilización mediante estudios de regeneración.

1.5 Objetivos específicos

1. Caracterizar fisicoquímicamente la perlita natural y la perlita expandida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de infrarrojo (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y termogravimetría (TG).
2. Realizar las isothermas de adsorción de octametilciclotetrasiloxano (D4) en perlita natural y perlita expandida en un sistema en lote (batch).
3. Modelar las isothermas de adsorción utilizando los modelos matemáticos de mejor ajuste a los datos experimentales.
4. Obtener las cinéticas de adsorción de octametilciclotetrasiloxano (D4) en perlita natural y perlita expandida en sistema en lote (batch).
5. Comparar la capacidad de adsorción de la perlita natural (PN), la perlita expandida (PE), el carbón activado (CA) y el gel de sílice (GS).
6. Realizar pruebas de regeneración térmica con la perlita que demuestre mejor capacidad de adsorción de octametilciclotetrasiloxano.
7. Evaluar el desempeño de la perlita que presente mayor capacidad de adsorción en varios ciclos de adsorción-desorción.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

La adsorción de octametilciclotetrasiloxano se evaluó sobre 4 materiales comerciales de varios orígenes: la perlita natural (PN) y la perlita expandida (PE), fueron proporcionadas por TERMOLITA, SAPI DE C. V., Santa Catarina, N. L., México. El carbón activado (CA) PICTACTIF 60 fue proveída por PICA Corp. (Francia), y el gel de sílice (GS) por PROLABO de Francia. En todos los experimentos, se usaron los adsorbentes con tamaño de partícula entre la apertura de tamices de 0.8 y 1.25 mm. Cabe mencionar que antes de iniciar con los experimentos, se eliminó la humedad de los cuatro adsorbentes a 108 °C por 24 horas en un horno marca Memmert®.

Para el análisis de caracterización por difracción de rayos X, espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier y termogravimetría, la perlita natural y la perlita expandida se pulverizaron en un molino vibratorio Rock Lab Benchmill 50.

El octametilciclotetrasiloxano (D4) utilizado fue de grado analítico marca Sigma-Aldrich, con 98 % de pureza. Para las pruebas de adsorción, se utilizaron flujos de nitrógeno con pureza >99.995 %, hidrógeno con pureza >99.999 % y aire sintético (O₂ 20 % ± 2%), los tres gases fueron proveídos por la compañía Air Liquide.

2.2 Difracción de rayos X

Este análisis se realizó para conocer la estructura cristalina de la perlita natural y perlita expandida, mediante un difractómetro de rayos – X en polvo, marca Siemens modelo D-5000 serie E04 – 0012 con un voltaje de 35 KV y una corriente de aceleración de 25 mA, la fuente de radiación fue un tubo de rayos X $K\alpha$ de Cu y ángulos de operación de 5 a 90 ° y tamaño de paso de 0.050 ° y tiempo de paso de 2 segundos.

2.3 Espectrometría de infrarrojo por transformada de Fourier

Las muestras en polvo de perlita natural y perlita expandida fueron analizadas por FT-IR para la caracterización de los grupos funcionales presentes en la superficie. Para ello se empleó un equipo Agilent Technologies Cary 630 FTIR en un intervalo de exploración de 4000 a 400 cm^{-1} , a una resolución de 16 cm^{-1} , tipo de apodización triangular, tipo de fase Mertz, mediante un tipo de método de búsqueda cualitativa y en pastilla con bromuro de potasio (KBr).

2.4 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de la perlita natural y perlita expandida fue obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes fueron obtenidas en el Centro de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis de la Universidad de Rennes I con un equipo JSM 6301F (JEOL®) para imágenes clásicas y un JSM 6400 (JEOL®) acoplado a un espectrómetro de dispersión de energía Link INCA (OXFORD®) para el análisis elemental de la superficie.

2.5 Análisis termogravimétrico

Se realizó el análisis térmico de la perlita natural y la perlita expandida para conocer la rapidez en su cambio de peso con respecto a la temperatura, así como para predecir la estabilidad térmica de los adsorbentes. Para cumplir con el objetivo se usó un equipo marca TA Instruments, modelo Q500 con un rango de temperatura de 50 °C a 850 °C con rampa de 10 °C /min, en atmósfera de nitrógeno.

2.6 Área superficial y volumen de poro

El área superficial y tamaño de poro de la perlita natural y perlita expandida fueron obtenidos mediante el análisis de las isotermas de N₂ a 77 K y evaluadas por la ecuación BET de Brunauer, Emmet y Teller. Asimismo, la distribución de tamaño de mesoporos fue evaluada por el método de Barret – Joyner – Halenda (BJH). Para cumplir con el objetivo, se colaboró con el equipo de laboratorio de la École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (Francia), utilizando un analizador Autosorb – 1 – MP Quantachrome Instruments®

2.7 Experimentos de adsorción

Las pruebas experimentales de adsorción se realizaron en el laboratorio de Ingeniería Química I de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL (México) y en el laboratorio de Adsorción de la École Nationale Supérieure de Chimie de

Rennes (Francia). Los experimentos de adsorción se realizaron colocando una cantidad determinada de D4 con los diferentes materiales adsorbentes estudiados en un sistema en lote, transcurrido un tiempo establecido, se tomaron muestras para su posterior análisis de concentración utilizando una curva de calibración (Apéndice A).

Cada muestra fue inyectada a un sistema de cromatografía de gases HP 6890 Series II con un detector de ionización de flama (FID) a fin de medir la concentración del siloxano D4. La columna empleada fue una columna capilar HP- 624 Special Analysis (30.0 m x 0.25 mm x 1.40 μ m nominal), y las condiciones fueron las siguientes: temperatura de entrada 150 °C, temperatura del horno 145 °C, temperatura del detector 250 °C, modo splitless (sin fraccionamiento de muestra), fase móvil hidrógeno a 2.3 ml/min, presión de 17.71 psi, flujo de aire a 450 mL/min, flujo de hidrógeno a 40 mL/min, make up (gas complemento) nitrógeno a 45 mL/min, el volumen inyectado fue de 500 μ L y la duración del método fue de 3.4 minutos.

2.7.1 Isotermas de adsorción

Para la realización de las isotermas de adsorción se emplearon 6 matraces de vidrio, de un volumen aproximado de 2 L, los cuáles fueron fabricados de una sola pieza para reducir posibles áreas de fuga. La atmósfera de cada matraz consistió en una mezcla de aire y octametilciclotetrasiloxano, de este último se varió la concentración inicial (80 – 400 mg/m³).

El acondicionamiento de cada matraz procedió de la siguiente manera: el matraz se lavó con acetona y se dejó hasta evaporación del disolvente,

posteriormente, se colocó en un horno a 105 °C por 2 horas en promedio y después durante 20 minutos más, se mantuvo un flujo constante de aire en su interior para enfriar y llenar. En su interior también se colocó una barra de agitación magnética, para incrementar la homogeneidad de la concentración de D4 en el matraz. Por otro lado, el material adsorbente se colocó en una bolsa metálica (inerte) que se suspendió en el centro de cada matraz por un sistema de colgado en la que se usó la misma tapa del matraz. En todos los experimentos se emplearon 0.1542 g de material adsorbente (perlita natural, perlita expandida, gel de sílice y carbón activado). En la Figura 9 se puede observar el diseño del matraz.

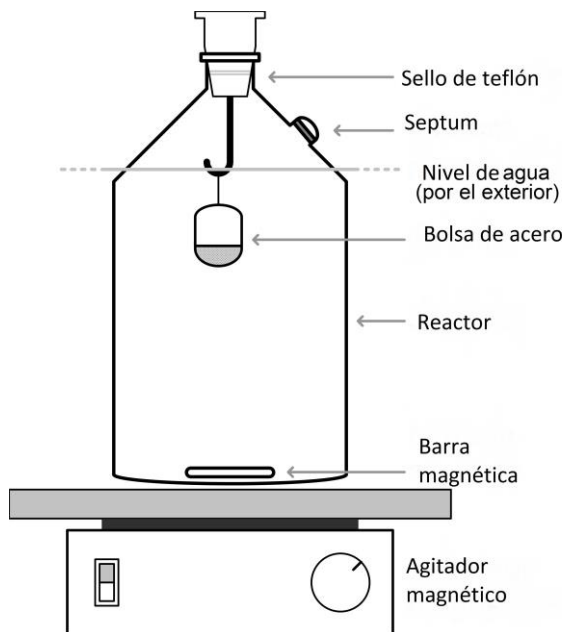


Figura 9. Esquema del sistema de adsorción en lote.

Después del acondicionamiento de cada matraz, se procedió a inyectar un volumen conocido de siloxano D4, a través del septum (localizado a un costado

del matraz), se empleó una jeringa para gas de capacidad de 10 mL SGE (Analytical Science®).

Para proceder con la inyección de siloxano al matraz, previamente se realizaron diluciones del reactivo (por trabajar con un rango de concentraciones bajas que simulan la concentración real de siloxanos en el biogás), procediendo de la siguiente manera:

1. Tres matraces de diseño esférico de capacidad aproximada a 2 L se limpiaron con acetona y se esperó a la evaporación del disolvente.
2. Los matraces se colocaron en el horno a 105 °C por 2 horas y posterior a ello, se les dejó en un flujo de aire seco por 20 min.
3. Al interior de cada matraz se colocó una barra magnética y perlas de cristal de diámetro aproximado de 2 mm.
4. El matraz es tamponado y colocado en una parrilla de calentamiento y agitación magnética Franz MORAT a 500 rpm.
5. Se inyectaron 20 µL de octametilciclotetrasiloxano por el septum, localizado en la tapa de cada matraz.

Para alcanzar la volatilización de los 20 microlitros de siloxano D4, en los matraces esféricos, el tiempo aproximado fue de 45 a 60 minutos. De esta concentración en fase gas, se obtuvieron las diluciones para los matraces que contenían el material adsorbente. La Figura 10 muestra el diseño de los matraces cilíndricos.



Figura 10. Matraz cilíndrico empleado en las diluciones de D4.

Los matraces que contenían el material adsorbente se colocaron en un baño termostático con agitación, usando agitadores magnéticos modelo Rotalab OSI de 10 niveles. Se fijó una temperatura, para todos los experimentos, de 25 °C con un termostato de inmersión marca Fisher Scientific clase III (temperatura máxima 160 °C), y la presión fue de una atmosfera (Figura 11). Al realizar la extracción de las muestras de gas se empleó una jeringa de capacidad de 500 microlitros SGE (Analytical Science®).



Figura 11. Sistema de adsorción de D4 en lote.

La primera muestra se tomó a los 30 segundos de haber inyectado la dilución del siloxano D4, posteriormente se tomaron más muestras a intervalos aproximados de 3 horas.

2.7.2 Cinéticas de adsorción

Las pruebas cinéticas de adsorción se realizaron en el sistema experimental mostrado en la Figura 11, a una temperatura de 25 °C, presión atmosférica y agitación continua (480 rpm). Se colocaron 0.1542 g de material adsorbente con una concentración inicial de D4 (80 – 400 mg/m³), conforme a la metodología descrita en la Sec. 2.6.1. Es necesario señalar que el volumen de gas que se extrajo durante el muestreo se consideró insignificante comparándolo con el volumen total de cada matraz ya que va de una escala microlítica a una escala en unidades de litros. La hermeticidad de los matraces fue validada en trabajos anteriores de adsorción de D4 sobre otros materiales adsorbentes por

Boulinguez B. (2010) y como medida de prevención de fugas y contaminación, el septum de cada matraz fue cambiado continuamente al iniciar cada prueba de dilución (10 inyecciones) y cinética (15 inyecciones). Las mediciones se realizaron usando cromatografía de gases a las mismas condiciones antes mencionadas.

2.8 Proceso de regeneración de perlita

Con la finalidad de estudiar la regeneración de la perlita natural y perlita expandida después del proceso de adsorción de D4, se realizó un estudio gravimétrico, en la que se corrieron 4 ciclos de adsorción – desorción de octametilciclotetrasiloxano (se consideraron 4 ciclos por los días de trabajo sin interrupción en laboratorio). Para ello se emplearon 0.1542 g de perlita natural y perlita expandida, ambas se dejaron adsorbiendo D4 por 7 horas, transcurrido este tiempo se registró el peso del material con D4 (PG) y se colocó en el horno a una temperatura de 160 °C por toda la noche. Después de este tiempo se registró el nuevo peso de las perlitas (PN) y se volvieron a emplear en la adsorción de D4. En total, se realizaron 4 ciclos de adsorción – desorción con perlita natural y perlita expandida. Finalmente, se obtuvo la diferencia PG – PN y este valor en mg correspondió a la cantidad de D4 desorbida. También se registró la concentración inicial y la concentración final de octametilciclotetrasiloxano en los matraces para fines comparativos del estado de la perlita entre ciclo y ciclo de adsorción – desorción.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de rayos – X (DRX)

El análisis de difracción de rayos – X fue usado para conocer el arreglo atómico de la perlita natural y la perlita expandida, en la Figura 12 se muestra los patrones de DRX para ambos adsorbentes. Como se puede observar, ambos materiales presentan las mismas características con picos de difracción difusa centrados en aproximadamente 22° ya que la PN y PE fueron en su mayoría sílice amorfa. Estos resultados concuerdan con los patrones de DRX reportados en la literatura, por ejemplo, en los trabajos de Zhuravlev *et al.* (2005) y Jia *et al.* (2018). [43, 45].

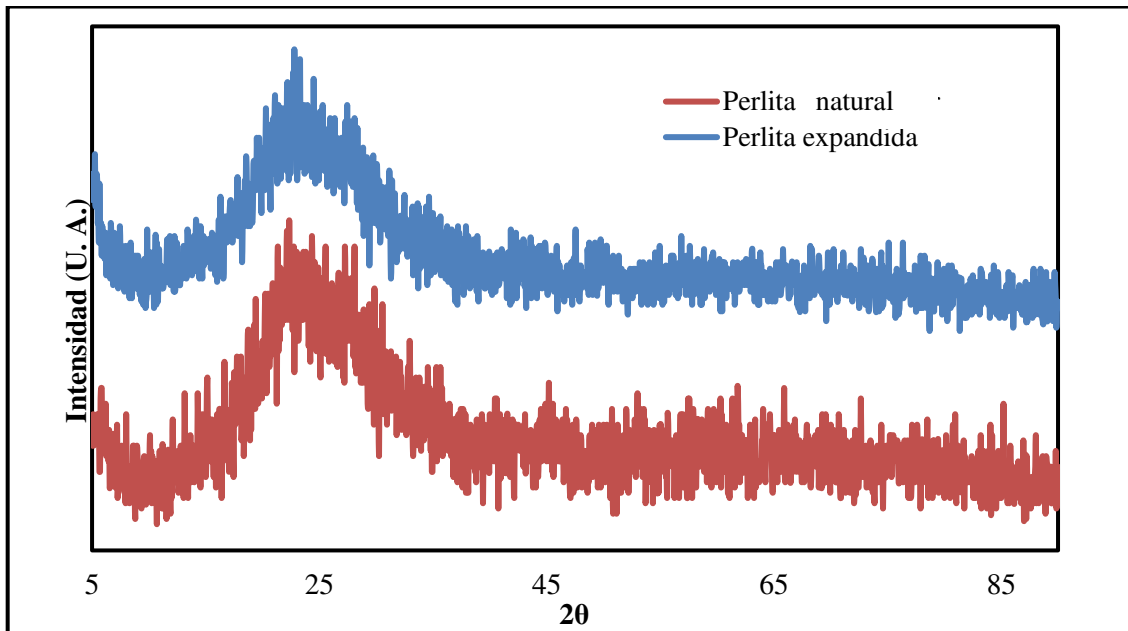


Figura 12. Patrones de DRX para PN y PE.

3.2 Espectrometría de Infrarrojo

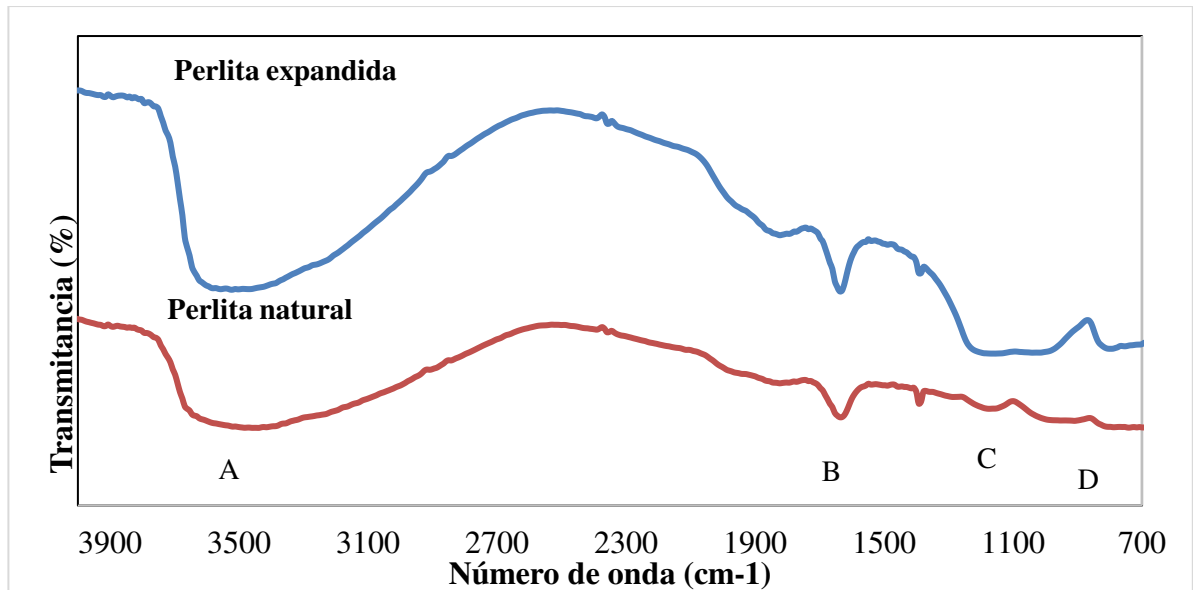
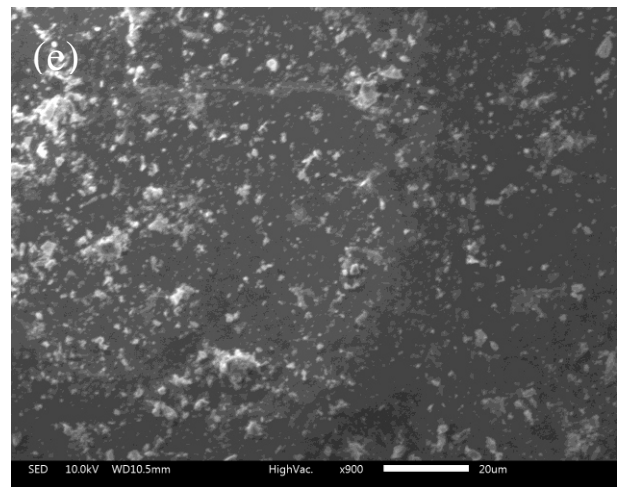
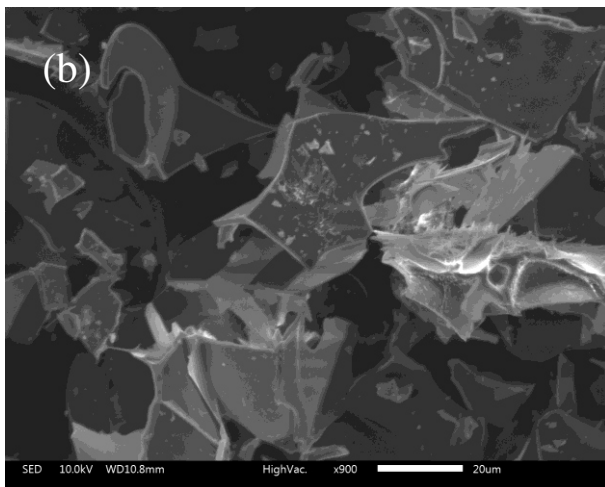
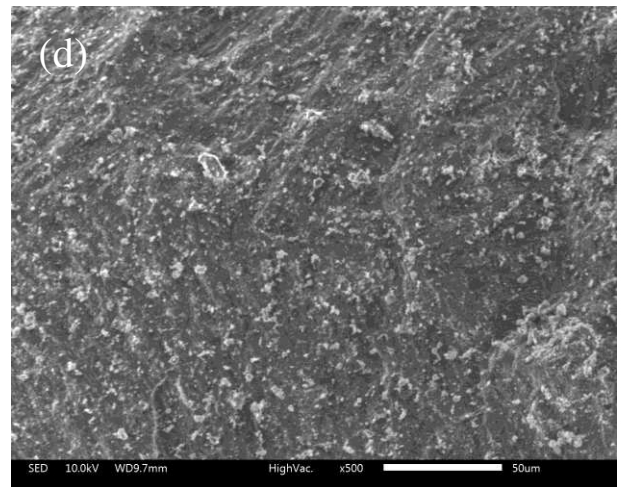
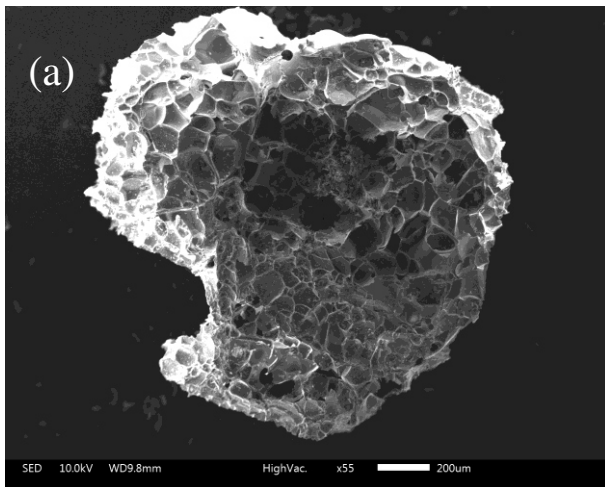


Figura 13. FT – IR para perlita natural y perlita expandida.

3.3 Microscopía Electrónica de Barrido

El análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), se realizó para conocer la morfología y textura de la perlita natural y la perlita expandida (Figura 14). Como se puede observar en la Figura 14(a), la perlita expandida tiene una superficie exterior rugosa y presenta un lustre vítreo blanco debido a su contenido de sílice amorfa. Asimismo, se puede observar que la PE presenta en su superficie una cobertura de hendiduras poco profundas formados por hojas lisas. El tamaño de estas hendiduras oscila entre 20 y 100 μm dependiendo del tipo de hendidura, las cuales pueden ser divididos de diferentes formas, inclusive de forma esférica. La figura 14(b) y 14(c), corresponden a las micrografías para la perlita expandida en polvo en las que se aprecian múltiples hojas lisas de diferentes tamaños. Por otra parte, la micrografía de la PN (Figura 14d), revela una superficie rugosa con hendiduras

de algunos pocos micrómetros de diámetro ($<10\ \mu\text{m}$), quizá estas hendiduras se observan mejor en la micrografía para perlita natural en polvo (Figura 14(e) y 14(f)).



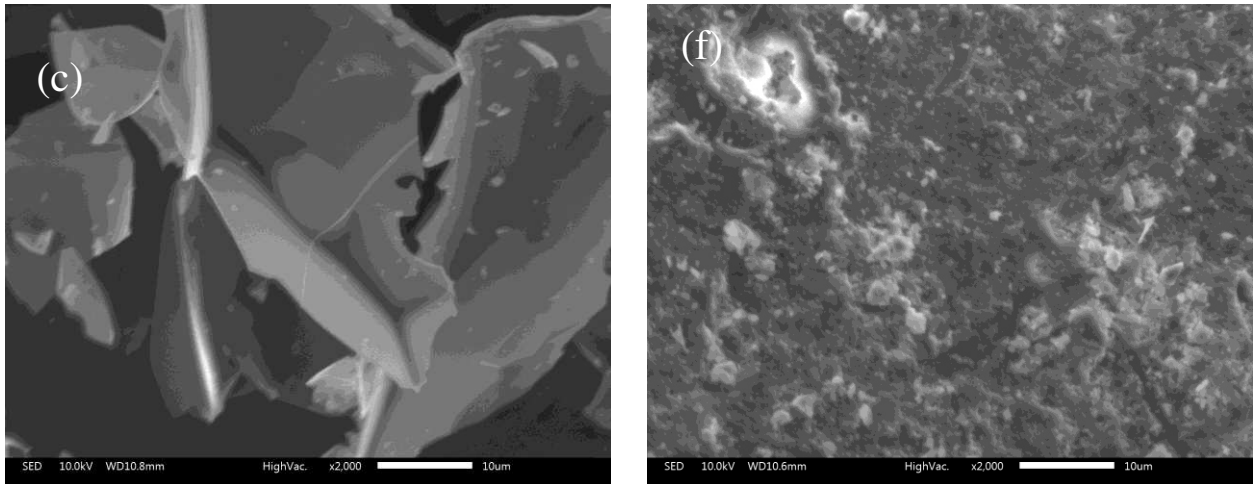


Figura 14. Imagen SEM de (a) perlita expandida, (b) y (c) perlita expandida en polvo, (d) perlita natural, (e) y (f) perlita natural en polvo.

Se utilizó la microscopía electrónica de barrido acoplada a un espectrómetro de dispersión de energía para evidenciar los elementos químicos en la superficie de la perlita natural y perlita expandida. En la figura 15a, se detalla la información con respecto a un punto analizado de la perlita natural y se observa que lo constituye el oxígeno, hierro, titanio, silicio, magnesio y aluminio. En la figura 15b, se analiza un punto sobre la perlita expandida y se observa la presencia de silicio, oxígeno, aluminio, sodio y potasio. En la Figura 16, se observan las imágenes por fluorescencia de rayos X y se aprecia la presencia de aluminio y silicio por puntos de color rojo y verde, para perlita natural (Figura 16a), y en el caso de perlita expandida en rosa y azul (Figura 16b), respectivamente.

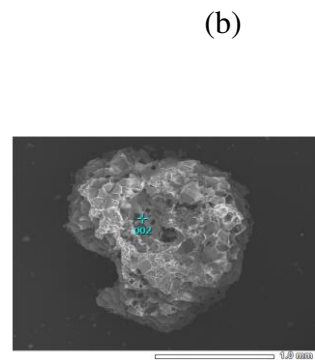
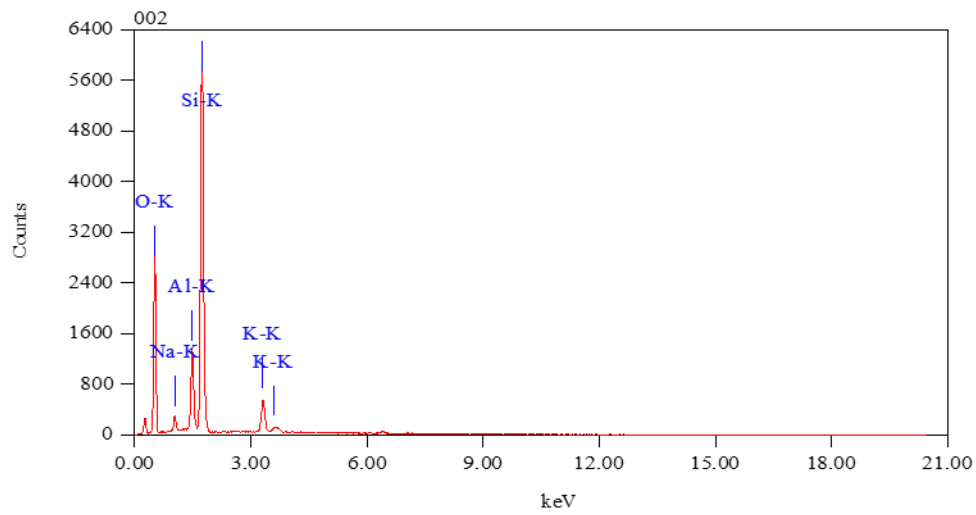
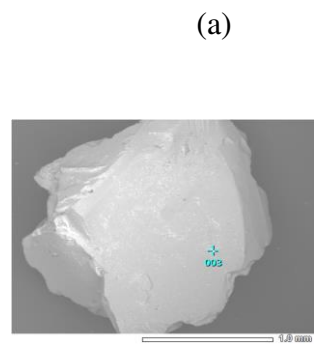
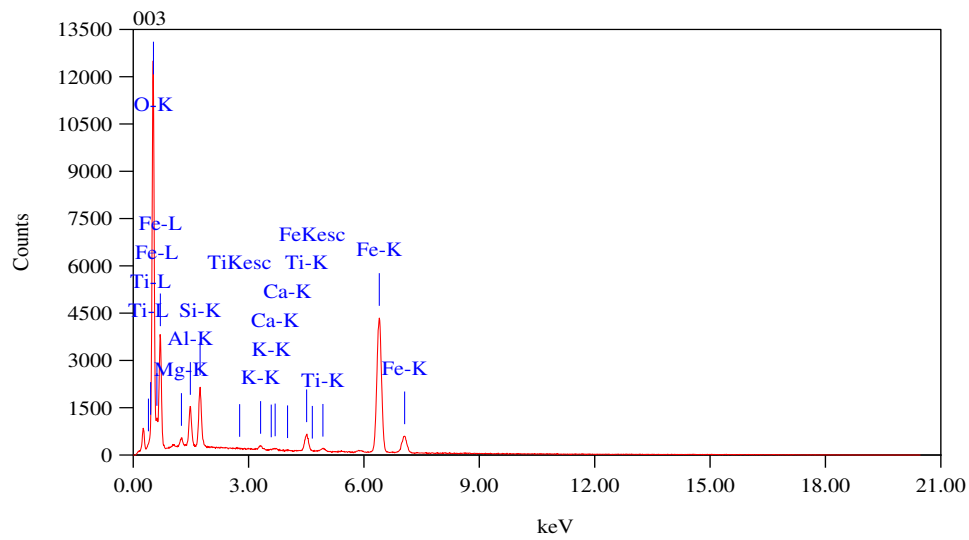
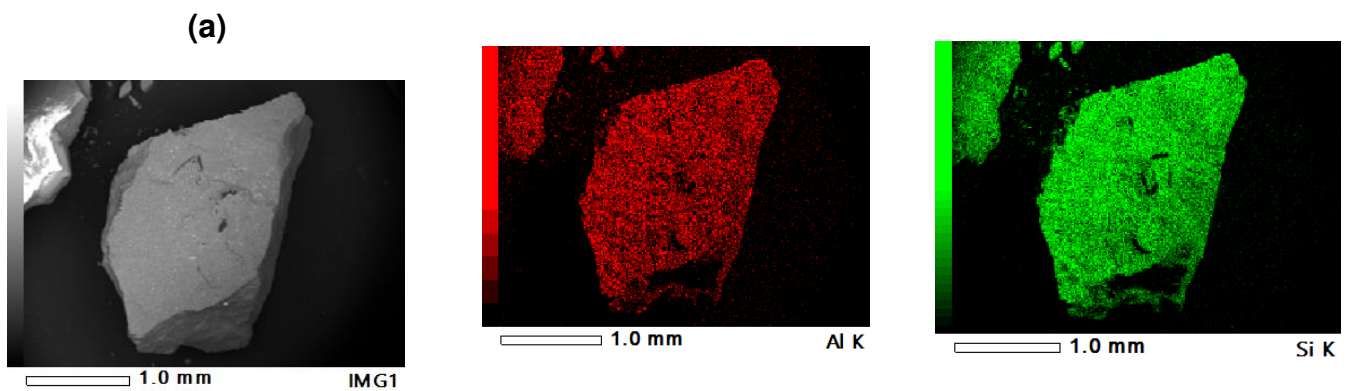


Figura 15. Espectro de rayos X de (a) perlita natural y (b) perlita expandida obtenido mediante SEM-XEDS. Espectro adquirido a 20kV.



(b)

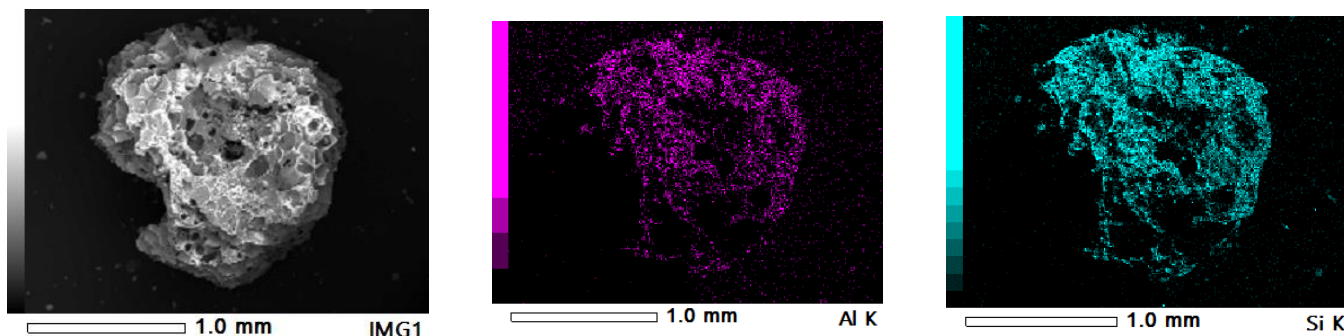


Figura 16. Imágenes obtenidas por XEDS para identificar aluminio y silicio en (a) perlita natural y (b) perlita expandida.

Los elementos químicos que constituyen la PN y PE se listan en la Tabla 6 y corresponden al promedio de tres áreas de la misma muestra a fin de compensar las condiciones de medición cercanas al límite de cuantificación. Los elementos químicos más abundantes en ambos materiales son Oxígeno (O), Silicio (Si) y Aluminio (Al), en forma de dióxido de silicio y dióxido de aluminio. En la perlita expandida no se observan los elementos químicos de Magnesio (Mg), Calcio (Ca), Titanio (Ti) y Hierro (Fe). La ausencia de estos elementos puede explicarse por el proceso térmico a altas temperaturas (800 – 1000 °C) a la que es sometida la perlita natural ya que a estas temperaturas ocurre la oxidación de dichos metales [63].

Tabla 6. Composición elemental de PN y PE.

Elemento	keV	% masa en PN	% masa en PE
O	0.525	56.84	55.98

Mg	1.253	0.56	0.00
Al	1.486	5.18	5.64
Si	1.739	23.17	31.81
K	3.312	3.02	4.16
Ca	3.690	0.22	0.00
Ti	4.508	0.83	0.00
Fe	6.398	13.91	0.00
Na	1.041	0.87	2.41

3.4 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico fue usado para investigar el cambio de peso debido a la descomposición, oxidación o deshidratación de la perlita natural y perlita expandida (Figura 17). Para la perlita natural, la curva de TGA (Figura 17, línea azul) mostró un decremento continuo de peso en el intervalo de 50 a 800 °C. La pérdida de peso en un rango de bajas temperaturas (50 - 120 °C) se relacionó con la eliminación del contenido de agua sorbida sobre la superficie del material (pérdida de 0.11 %). La pérdida de peso hasta los 800 °C (aproximadamente 3.43 %), corresponde a la volatilización de algunos óxidos metálicos traza como MgO, Fe₂O₃, CaO y TiO₂ [63] y a un fuerte proceso de deshidroxilación. La curva de TGA para perlita expandida (Figura 17, línea roja)

mostró una pérdida de peso inicial por debajo de los 120 °C (aproximadamente de 0.15 %) que se atribuyó a la eliminación de las moléculas de agua sorbidas sobre la superficie. Posteriormente se siguió con una pérdida constante de peso hasta los 700 °C (alrededor de 2.24 %) la cual fue menor comparada con la pérdida de peso de la perlita natural pero esta pérdida de peso es atribuida a un proceso de deshidroxilación menor.

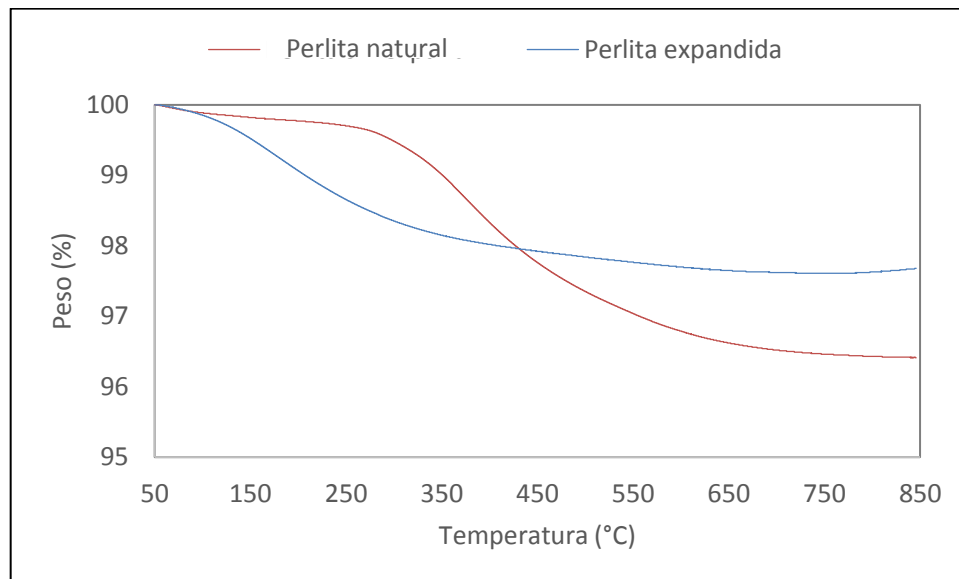


Figura 17. Curva de TGA para perlita natural y perlita expandida.

3.5 Área superficial y volumen de poro

En la Figura 18, se observan las isotermas de adsorción de nitrógeno, presión relativa (p/p_0) versus volumen adsorbido en centímetros cúbicos, a condiciones estándar de temperatura y presión (STP) por gramo de material adsorbente a 77 K para PN y PE. Para la perlita natural (Figura 18a), se describe una isoterma de adsorción tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC, que corresponde a una isoterma característica de materiales adsorbentes mesoporosos. La característica distintiva de la isoterma para PN es su ciclo de

histéresis tipo H3. La parte inicial ($P/P_0 = 0.1 - 0.4$) de este tipo de isothermas se atribuye a la formación de multicapas de adsorción, En esta zona de la isoterma, la adsorción se realiza en las paredes de los poros y es similar a la forma clásica donde predominan los mesoporos. Por otro lado, con respecto a la isoterma para PE (Figura 18b), el ciclo de histéresis no coincide con alguna aceptada por la IUPAC, ya que el ciclo de histéresis en PE tiene una forma escalonada, sin embargo, al presentar ciclo de histéresis la PE se clasifica como un material mesoporoso.

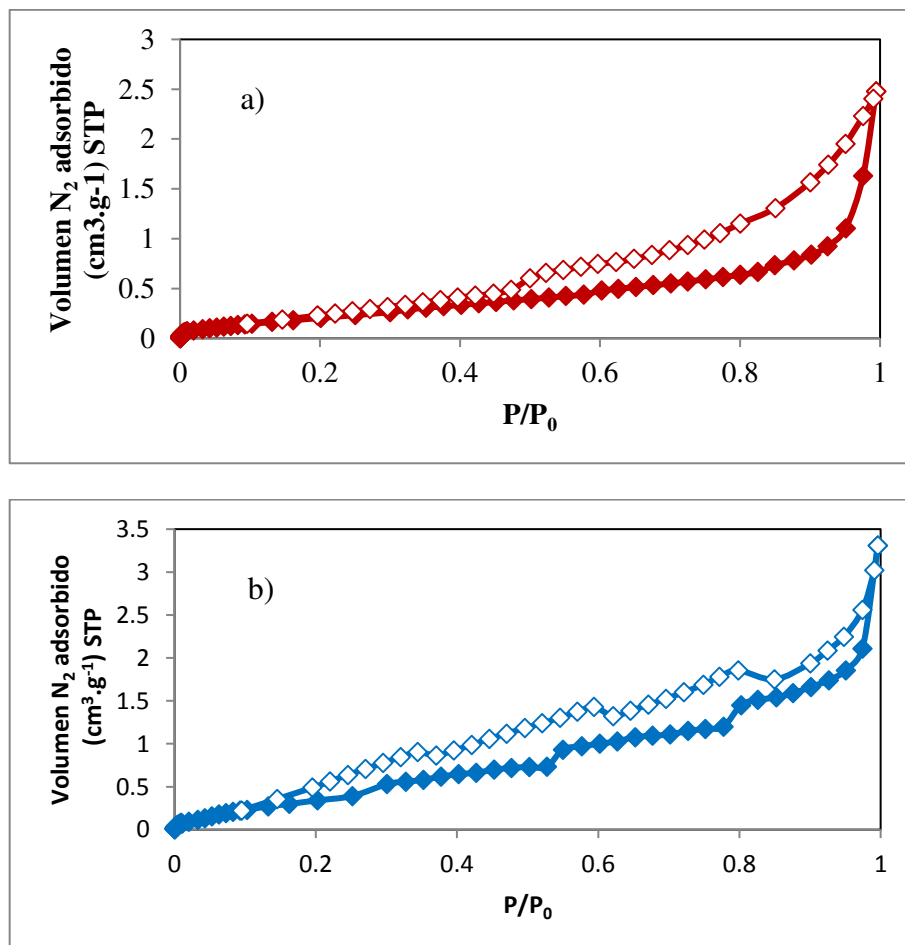


Figura 18. Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K para a) PN y b) PE. El volumen adsorbido se expresa en condiciones estándar de temperatura y presión (STP).

Con base en la forma de las isotermas, se aplicó la transformada lineal de la ecuación BET, obteniéndose los valores de área superficial para PN y PE. En la Tabla 7, se resumen los parámetros texturales para PN y PE. El área superficial de la PE es de 1.979 m²/g, que es el doble del valor para PN con 0.917 m²/g. Esta diferencia se relacionada con el proceso de expansión de la perlita natural al ser sometida a temperaturas superiores a 700 °C, confiriéndole mayor porosidad. Asimismo, se observa que los valores de la constante BET (C) son mayores a 1 [64], lo cual confirma que no están presentes los microporos. Por otro lado, el volumen de mesoporos es similar en PN y PE que corresponden a 0.004 y 0.005 cm³/g, respectivamente.

Tabla 7. Parámetros texturales para PN y PE.

Perlita	A_{sup} (m²/g)	Constante C	V_{mes} (cm³/g)	Tamaño promedio de mesoporo (Å)
PN	0.917	14.415	0.004	39.206
PE	1.979	7,562	0.005	34.700

El tamaño promedio de mesoporos para PN es de 39.206 Å, que es un valor superior al de la PE, que es de 34.700 Å. En la figura 19 se aprecia la distribución de tamaño de poro para PN y PE en el que se observa que predominan los mesoporos de 36.8 a 44 Å y 31 a 46 Å, respectivamente.

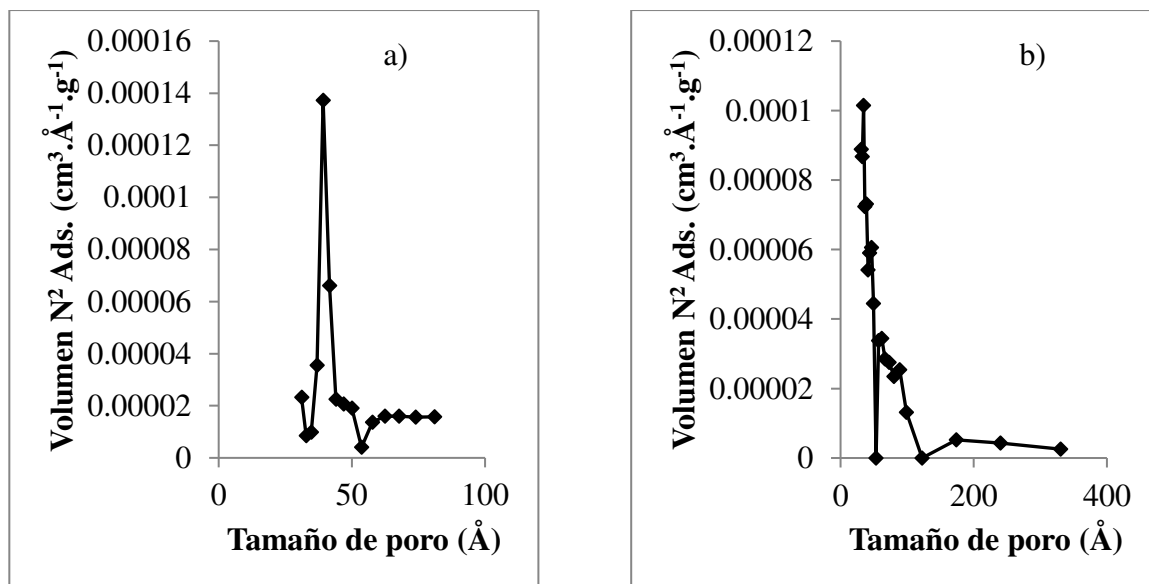


Figura 19. Distribución de tamaños de poro para a) PN y b) PE.

3.6 Isotermas de adsorción

Con la finalidad de determinar la capacidad de adsorción al equilibrio en función de la concentración de D4 en el equilibrio, se realizaron las isotermas de adsorción para perlita natural y perlita expandida a temperatura constante de 25 °C, una atmósfera de presión, 0.1542 g de adsorbente y una concentración inicial de D4 de 80 hasta 400 mg/m³ (Figura 20).

A la concentración inicial de D4 de 400 mg/m³, la capacidad de adsorción en el equilibrio fue de 5.63 mg/g y 5.81 mg/g para perlita natural y perlita expandida, respectivamente. Y el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de ambos adsorbentes a la concentración inicial, mencionada anteriormente, fue de 170 h aproximadamente.

Las isotermas de adsorción de D4 exhibieron un comportamiento lineal, el cual fue descrito mediante el modelo de la Ley de Henry. La ley de Henry conlleva

una constante (k) que es una medida de la interacción entre una molécula (adsorbato) y todos los átomos en el sólido adsorbente (grupos funcionales). Por lo tanto, la constante de Henry (k) para perlita natural y perlita expandida fue igual a 0.1036 y 0.1131 m^3/g , respectivamente, indica que entre la perlita expandida y el octametilciclotetrasiloxano hay una mejor interacción que se refleja en el incremento de la capacidad de adsorción con respecto a la perlita natural.

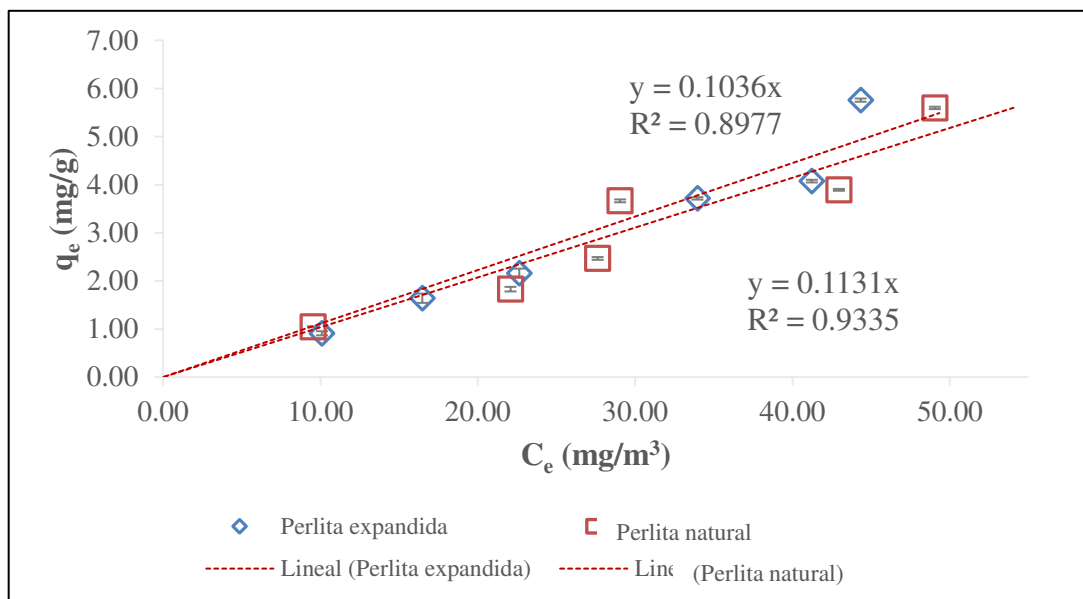


Figura 20. Isoterma de adsorción de D4 en PN y PE. Las líneas continuas representan el modelo de isoterma de la Ley de Henry.

En la figura 20, los cuadros rojos y los rombos azules representan los datos experimentales de capacidad de adsorción para perlita natural y perlita expandida, respectivamente, a diferentes concentraciones de octametilciclotetrasiloxano. Las líneas punteadas representan el modelo matemático de la isoterma de Henry. Con dicho modelo se obtuvo una r^2 de 0.8977 para perlita natural y 0.9335 para perlita expandida.

Cabe mencionar que no se realizaron isothermas de adsorción para carbón activado y gel de sílice, ya que ambos materiales se utilizaron para fines comparativos contra PN y PE, en un único experimento de cinética.

3.7 Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción de D4 en perlita natural y perlita expandida fueron realizadas en un matraz en lote a 25°C, concentración inicial de D4 de 400 mg/m³. Con fines comparativos, las cinéticas de adsorción de D4 en gel de sílice y carbón activado granular fueron realizadas a las mismas condiciones mencionadas anteriormente. En la Figura 21, se presentan las cinéticas de adsorción para todos los materiales en estudio, en donde es posible observar que el tiempo de saturación para carbón activado y gel de sílice es de aproximadamente 5 horas con capacidades de adsorción de 6.86 mg/g y 6.66 mg/g, respectivamente, que es el valor calculado en el límite de cuantificación del sistema cromatográfico.

Por otra parte, la perlita natural y la perlita expandida presentan una cinética de adsorción más lenta en comparación del CA y GS, alcanzando el equilibrio a partir de las 170 horas (7 días) con una capacidad de adsorción de 5.63 y 5.81 mg/g para PN y PE, respectivamente. De acuerdo con lo anterior la perlita natural adsorbió en promedio 0.852 veces D4 con respecto a la adsorción con GS y CA. Y la perlita expandida adsorbió en promedio 0.880 veces menos D4 con respecto a GS y CA. Las diferencias en las capacidades de adsorción de los cuatro materiales, son debidas a sus características de superficie, distribución de

porosidad y sus volúmenes de poro, dichas características tienen valores más altos para GS y CA que para PN y PE [42, 59]. Asimismo, la interacción que hay entre el octametilciclotetrasiloxano y la perlita natural y expandida es mediante fuerzas de atracción de Van der Waals, que es el mismo mecanismo con el gel de sílice [45]. Sin embargo, la interacción entre el carbón activado y el octametilciclotetrasiloxano corresponde a quimisorción [31].

El ajuste a los datos cinéticos experimentales de los cuatro materiales adsorbentes (PN, PE, GS, CA) se realizó considerando los modelos cinéticos de Elovich y Ritchie. En la Figura 21, se muestra en líneas punteadas el modelo de Elovich, el cuál presentó el mejor ajuste a los datos experimentales, de acuerdo con el valor de la función error obtenido ($\varepsilon < 1.6$). Los parámetros de los modelos y el error del ajuste experimental son mostrados en la Tabla 8.

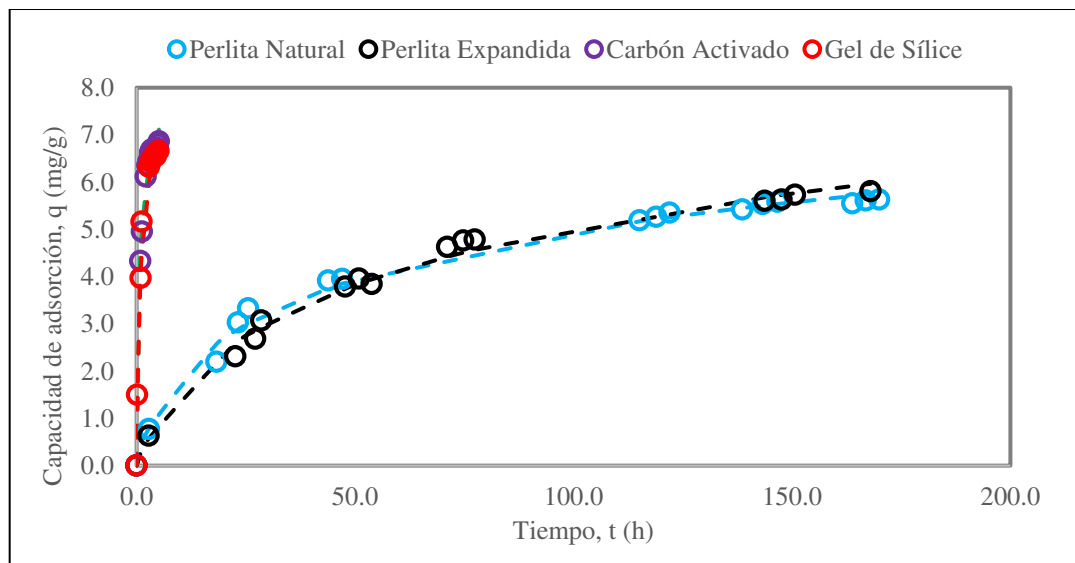


Figura 21. Cinéticas de adsorción de D4 en PN, PE, CA y GS. Las líneas punteadas representan el modelo de Elovich.

Tabla 8. Resumen de los parámetros cinéticos para la adsorción de D4 en PN, PE, GS y CA

Adsorbente	q_e (mg/g)	Tiempo al equilibrio (h)	Porcentaje de Remoción	Modelo de Elovich			Modelo de Ritchie		
				α (g/mg)	k_o (mgg ⁻¹ h ⁻¹)	ε	n	k_R (h ⁻¹)	ε
PN	5.63	170	89	0.64	0.24	0.90	2	0.041	4.10
PE	5.81	170	89	0.52	0.36	0.79	2	0.054	4.45
GS	6.66	5.51	100	0.56	17.86	1.59	2	2.400	3.00
AC	6.86	5.12	100	0.68	36.13	0.82	2	2.900	4.70

Cómo se puede observar en la Tabla 8, los valores de la velocidad inicial de adsorción (k_o) para los cuatro materiales estudiados muestran la siguiente tendencia PN<PE<GS<AC.

Adicionalmente, las cinéticas de adsorción fueron analizadas mediante el modelo de transferencia de masa LDF y el modelo difusivo de Crank. En la Tabla 9, se muestran el coeficiente de transferencia de masa (k_L) obtenido con el modelo LDF y el coeficiente de difusión intraparticular (D_s) obtenido con el modelo de Crank. Los valores más altos de k_L corresponden al gel de sílice,

seguido de carbón activado, perlita natural y finalmente la perlita expandida. Esta misma tendencia se observa con los valores del coeficiente de difusión intraparticular, D_s . Indica que la difusión del soluto es más lenta y por lo tanto es mayor el tiempo de interacción entre el carbón activado y perlita expandida con las moléculas de octametilciclotetrasiloxano.

Tabla 9. Coeficientes para la adsorción de D4 en PN, PE, GS y CA.

Modelo	LDF			Crank			Bi (-)
	K_L (s^{-1})	q_e (mg/g)	ε	D_s (m^2/s)	q_e (mg/g)	ε	
<i>Adsorbente</i>							
<i>Perlita Natural</i>	8.35×10^{-6}	5.63	1.61	9.64×10^{-12}	5.63	0.87	866.3
<i>Perlita Expandida</i>	6.41×10^{-6}	5.81	1.24	7.5×10^{-12}	5.81	0.50	855.3
<i>Gel de Sílice</i>	3.34×10^{-4}	6.66	1.58	3.95×10^{-10}	6.66	0.85	847.0
<i>Carbón Activado</i>	3×10^{-4}	6.86	0.14	3.72×10^{-10}	6.86	0.09	811.7

Finalmente, para determinar el paso de velocidad controlante, se utilizó el número de Biot (Bi) el cual relaciona la resistencia a la transferencia de masa externa y la resistencia a la transferencia de masa interna de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$i = \frac{k_L d}{D_s} \quad (12)$$

Donde d es el diámetro de la partícula adsorbente (1 mm). Cuando el número de Bi $\gg 1$, el paso de velocidad controlante es la difusión intraparticular. Como es posible observar en la Tabla 9, el número de Biot es mayor a 800 para los cuatro adsorbentes estudiados, con la siguiente tendencia: PN>PE>GS>CA.

Lo anterior sugiere que el proceso de adsorción de D4 es controlado principalmente por un mecanismo de difusión intraparticular.

3.8 Regeneración de la perlita

La regeneración en el proceso de adsorción ocurre cuando un material adsorbente que ha sido previamente utilizado ha alcanzado su capacidad de saturación por lo que no puede continuar reteniendo el adsorbato. El objetivo de regenerar el material adsorbente es conferirle la capacidad de adsorción original, pero con la mínima alteración posible de sus propiedades fisicoquímicas o texturales. Entonces es sometido a un proceso de desorción y/o eliminación de las especies retenidas para liberar los sitios de adsorción y poder someterlo a un nuevo proceso de adsorción. Para el proceso de regeneración de la perlita natural y de la perlita expandida, se evaluaron dos temperaturas de desorción: 130 °C y 160 °C basándose en la temperatura de desorción de materiales adsorbentes gastados con octametilciclotetrasiloxano. Los resultados se muestran en la Figura 22 y se observa que a 130°C la perlita natural desorbió 150 mg de D4 y la perlita expandida desorbió 0.750 mg de D4; a 160 °C la perlita natural desorbió 0.950 mg de D4 y la perlita expandida desorbió 1.400 mg de D4 aproximadamente.

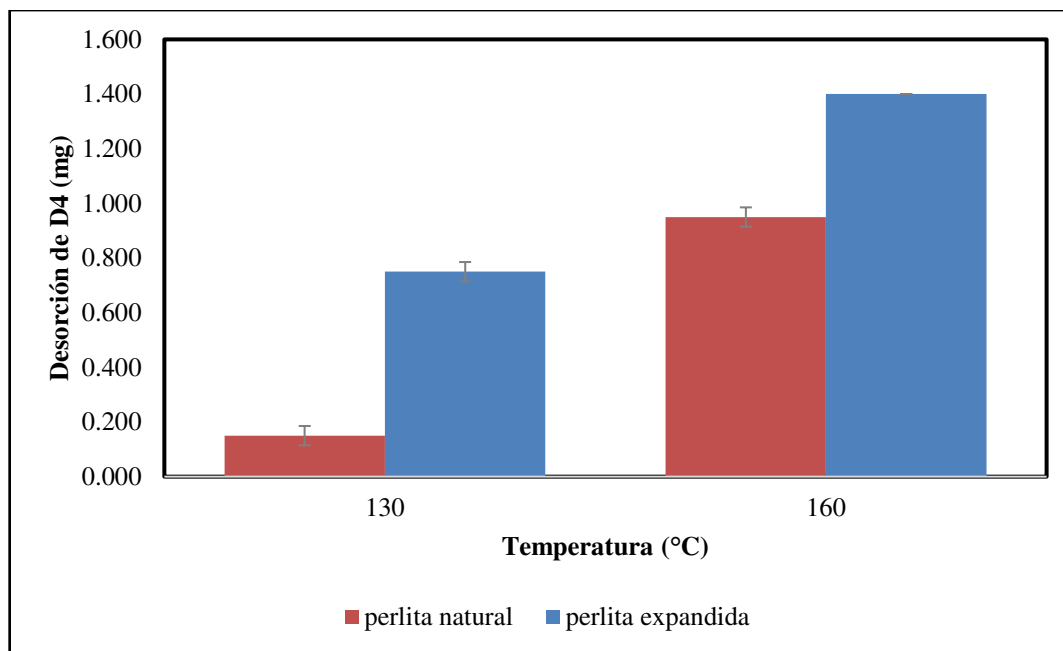


Figura 22. Desorción de D4 en PN y PE.

A temperatura de 160 °C, la perlita natural y la perlita expandida presentaron una desorción de D4 mucho mayor que a temperatura de 130 °C. Por tal motivo, se decidió trabajar los experimentos de regeneración a 160 °C. Este comportamiento podría ser explicado si se considera que el proceso de adsorción se basa en formación de enlaces débiles (fuerzas de atracción de Van der Waals), entre los grupos silanol de la perlita y las moléculas de octametilciclotetrasiloxano.

3.8.1 Ciclos de adsorción-desorción de D4

La finalidad de someter a la perlita natural y a la perlita expandida a un proceso de adsorción, luego a un proceso de desorción y esto de manera secuencial (4 veces), es para conocer la nueva capacidad de adsorción del material regenerado ya que normalmente los materiales adsorbentes al ser

reutilizados tienden a disminuir su capacidad de adsorción por el desgaste físico y/o desactivación de los sitios activos de adsorción.

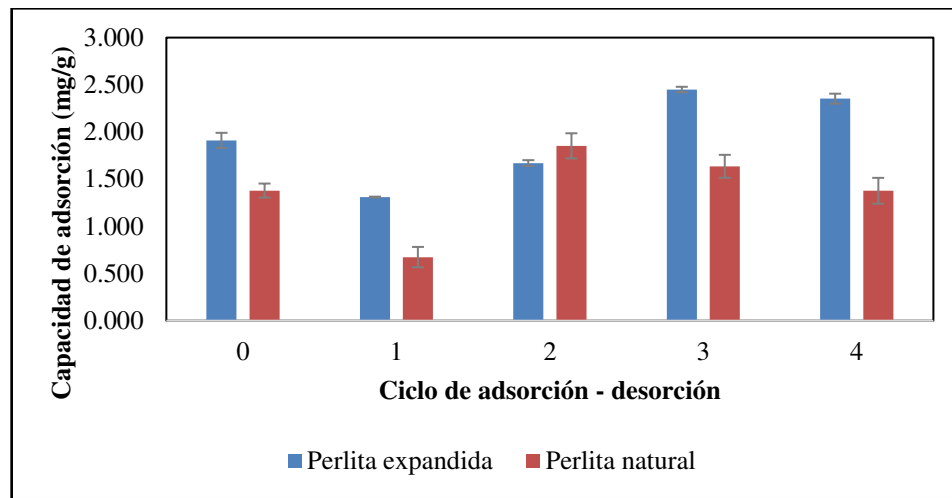


Figura 23. Capacidad de adsorción por ciclo de adsorción- desorción para PN y PE.

En la Figura 23 se observa que la capacidad de adsorción de la perlita natural, tras el primer ciclo de adsorción disminuyó aproximadamente a la mitad y posterior a ello la capacidad de adsorción para el segundo, tercer y cuarto ciclo, superaron la capacidad de adsorción inicial. También se observa que la capacidad de adsorción para perlita expandida en el primer ciclo cae un 31 % y en el segundo, tercero y cuarto ciclo aumenta hasta superar la capacidad de adsorción inicial. En general, se observa que la perlita natural y perlita expandida mantienen o superan su capacidad de adsorción inicial después de 4 ciclos de adsorción – desorción y posiblemente se deba a la liberación de más sitios activos por efecto de la temperatura.

4. CONCLUSIONES

La perlita natural (PN) y la perlita expandida (PE) tienen un contenido similar de dióxido de silicio respecto al gel de sílice (GS). Asimismo, la PN y la PE tienen grupos silanol en su superficie que les confiere la capacidad de retener en su superficie, moléculas polares como los siloxanos, de acuerdo con las bandas observables entre $3700-2900\text{ cm}^{-1}$, entre $1000-900\text{ cm}^{-1}$ y 1630 cm^{-1} , en el espectro FT-IR de ambos materiales adsorbentes.

La perlita natural y la perlita expandida son minerales de origen volcánico y de acuerdo con el análisis SEM, ambas perlitas tienen una superficie rugosa, pero con hendiduras de tamaño variable. La PN tiene hendiduras que son inferiores a $10\text{ }\mu\text{m}$ y la PE está cubierta por hendiduras que son poco profundas y de tamaños entre 20 y $100\text{ }\mu\text{m}$.

La composición de las perlitas es principalmente de dióxido de silicio en un 79.6% y óxido de aluminio en un 11.5% y dicha composición se corrobora en el espectro de rayos X para PN y PE, el cual muestra que los principales elementos químicos que constituyen a ambos materiales son: oxígeno, silicio y aluminio.

La perlita natural sometida a temperaturas entre 700 y $1000\text{ }^\circ\text{C}$, cambia su textura y color, pero como se observa en el difractograma de rayos X de PN y PE, ambas perlitas conservan su morfología amorfa.

Durante el proceso de expansión, la perlita natural incrementa su volumen hasta 20 veces el original, gana sequedad pero con base en la comparación de los termogramas de PN y PE, la deshidroxilación posterior de la PE es de menor

grado que en la PN. Asimismo, por el proceso de expansión la perlita expandida gana área superficial con respecto a la perlita natural, ya que de 0.92 m²/g pasa a 1.98 m²/g.

De acuerdo con los resultados encontrados, la capacidad de adsorción de la PN y PE es de 5.63 mg/g y 5.81 mg/g, respectivamente. Si se compara la capacidad de adsorción de GS y CA, la PN y la PE adsorben en promedio 0.85 y 0.88 veces D4 con respecto a GS y CA.

Las isothermas de adsorción para PN y PE ajustaron al modelo lineal de Henry. Las cinéticas de adsorción para PN, PE, CA y GS ajustaron al modelo de Elovich y se demostró que el paso de velocidad controlante es la difusión intraparticular y no la transferencia de masa externa.

Durante el proceso de regeneración de la PN y PE, se obtuvieron altos niveles de desorción de D4 a temperatura de 160 °C y no hay alguna disminución permanente en la capacidad de adsorción inicial de ambas perlitas.

Finalmente, los resultados de esta investigación aportan una alternativa para la remoción de siloxanos presentes en el biogás, mediante el uso de perlita natural y perlita expandida, encaminando al proceso de purificación del biogás hacía un proceso sustentable, que utiliza un mineral nacional, económico y de regeneración simple. Además, esta investigación incentiva el uso del biogás en motores de combustión, microturbinas y calderas.

5. RECOMENDACIONES

Se recomiendan hacer estudios para reducir el tiempo en que se llega a las condiciones de equilibrio, (para este estudio se registró un tiempo de 170 h). Se sugiere realizar estudios sobre la modificación química de la perlita natural y perlita expandida, mediante: a) la inclusión de una mayor cantidad de grupos silanol para incrementar la fuerza impulsora del proceso de adsorción, lo que a su vez incrementaría la velocidad de adsorción y b) una modificación química que permita incrementar el área superficial de la perlita expandida, a través de un agente químico como ácido nítrico o hidróxido de sodio.

Finalmente, se recomienda evaluar el efecto de la humedad en la adsorción de D4 sobre perlita natural y perlita expandida.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NASA, "Climate Change and Global Warming," 2016. [Online]. Available: <http://climate.nasa.gov/>. [Accessed: 19-Sep-2016].
- [2] IPCC, "Climate Change 2007: The Physical Science Basis," *Noaa Faq*, pp. 1–4, 2007.
- [3] O. US EPA, "Sources of Greenhouse Gas Emissions."
- [4] N. E. S. R. L. US Department of Commerce, "ESRL Global Monitoring Division - Education and Outreach."
- [5] NOAA, "Paleoclimatology Global Warming - The Data," 2008. [Online]. Available: <http://www.ncdc.noaa.gov/paleo/globalwarming/temperature-change.html>. [Accessed: 19-Sep-2016].
- [6] "Key world energy statistics," 2017.
- [7] UNDP, "Objetivo 7: Energía asequible y sostenible," 2016. [Online]. Available: <http://www.undp.org/content/undp/es/home/sustainable-development-goals/goal-7-affordable-and-clean-energy.html>. [Accessed: 24-Aug-2016].
- [8] CNE, "Biocombustibles." [Online]. Available: http://www.cne.gob.sv/?page_id=77. [Accessed: 19-Jun-2018].
- [9] D. DE LA MERCED, J. Director, D. Tesis, D. Joseph, and S. Pathiyamattom, "EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE UN BIODIGESTOR ANAEROBIO TIPO CONTINUO," UNIVERSIDAD VERACRUZANA, 2012.
- [10] G. D. J. E. A. Gutierrez García, "Biogás: una alternativa ecológica para la producción de energía.," *Concyteg*, vol. 7, no. 85, pp. 881–894, 2012.
- [11] J. E. López, B. L. Ramírez, C. B. Gomes, and J. M. Morgan, *Guía técnica para el manejo y aprovechamiento de biogás en plantas de tratamiento de aguas residuales*, 1er. edición. GIZ México, 2017.
- [12] Servicios manufactureros alcoholes industriales, "Realidad, Impacto y

Oportunidades de los Biocombustibles en Guatemala (sector productivo):
Biogas,” 2003, pp. 1–22.

- [13] J. L. Dávila, “BIOGAS DE RELLENOS SANITARIOS - GENERALIDADES,” 2009.
- [14] I. Ullah Khan *et al.*, “Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 150, pp. 277–294, Oct. 2017.
- [15] A. Lampinen, “Quality of Renewable Energy Utilization in Transport in Sweden,” 2015.
- [16] A. L. Guerrero, “¿Cómo hacer eficiente la producción de biogás?,” *CONACYT Agencia Informativa*, 2017. [Online]. Available: <http://conacytprensa.mx/index.php/tecnologia/biotecnologia/16237-fotos-enviadas-a-eric-como-hacer-eficiente-la-produccion-de-biogas-nota-innovation-match>. [Accessed: 07-May-2018].
- [17] J. I. Samperio, A. María, G. Solares, and A. Warriner, “Modelo de Mejores Prácticas de Soluciones con Energía Sustentable en México,” 2010.
- [18] J. ISLAS, A. M. GÓMEZ, and A. WARRINER, “MODELO DE MEJORES PRÁCTICAS DE SOLUCIONES CON ENERGÍAS SUSTENTABLE EN MÉXICO.”
- [19] D. Petr *et al.*, “Simultaneous hydrogen sulphide and carbon dioxide removal from biogas by water-swollen reverse osmosis membrane,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 131, pp. 108–116, 2014.
- [20] SECRETARÍA DE ECONOMÍA - MÉXICO, “PERFIL DE MERCADO DEL SÍLICE.” p. 54, 2014.
- [21] Environmental Protection Agency, “*Siloxanes (D3, D4, D5, D6, HMDS)*”
Evaluation of health hazards and proposal of a health-based quality criterion for

ambient air, no. 1531. 2014.

- [22] K. Mojsiewicz-Pieńkowska and D. Krenczkowska, "Evolution of consciousness of exposure to siloxanes—review of publications," *Chemosphere*, vol. 191, pp. 204–217, 2018.
- [23] G. Soreanu *et al.*, "Approaches concerning siloxane removal from biogas - A review," *Can. Biosyst. Eng. / Le Genie des Biosyst. au Canada*, vol. 53, 2011.
- [24] S. Rasi, J. Lehtinen, and J. Rintala, "Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatments plants, landfills, and co-digestion plants," *Renew. Energy*, vol. 35, no. 12, pp. 2666–2673, 2010.
- [25] N. E. Korres, P. O'Kiely, J. A. H. Benzie, and J. (Jon S. . West, *Bioenergy Production by Anearobic Digestion*. Taylor and Francis, 2013.
- [26] J. Álvarez-Flórez and E. Egusquiza, "Analysis of damage caused by siloxanes in stationary reciprocating internal combustion engines operating with landfill gas," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 50, pp. 29–38, Apr. 2015.
- [27] DESOTEC, "Siloxane removal from biogas." [Online]. Available: <https://www.desotec.com/en/carbonology/carbonology-cases/siloxane-removal-biogas>. [Accessed: 19-Jun-2018].
- [28] E. Aranzabe and J. I. Ciria, "Siloxanos en motores de gas," 2004.
- [29] C. M. A. Eichler, Y. Wu, S. S. Cox, S. Klaus, and G. D. Boardman, "Evaluation of sampling techniques for gas-phase siloxanes in biogas," *Biomass and Bioenergy*, vol. 108, no. February 2017, pp. 1–6, 2018.
- [30] K. Gaj, "Applicability of selected methods and sorbents to simultaneous removal of siloxanes and other impurities from biogas," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 19.
- [31] R. Muñoz, L. Meier, I. Diaz, and D. Jeison, "A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading," *Rev.*

- Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 14, no. 4, pp. 727–759, 2015.
- [32] M. Ajhar, M. Travesset, S. Yüce, and T. Melin, “Siloxane removal from landfill and digester gas - A technology overview,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 9, pp. 2913–2923, 2010.
- [33] R. Dewil, L. Appels, and J. Baeyens, “Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 47, no. 13–14, pp. 1711–1722, 2006.
- [34] N. Abatzoglou and S. Boivin, “A review of biogas purification processes,” *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 6, no. 3, pp. 42–71, 2009.
- [35] G. Ruiling, C. Shikun, and L. Zifu, “Research progress of siloxane removal from biogas,” *Int J Agric Biol Eng Open Access Int J Agric Biol Eng*, vol. 10, no. 101, pp. 30–39, 2017.
- [36] M. Schweigkofler and R. Niessner, “Removal of siloxanes in biogases,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 83, no. 3, pp. 183–196, 2001.
- [37] F. Accettola, G. M. Guebitz, and R. Schoeffner, “Siloxane removal from biogas by biofiltration: Biodegradation studies,” *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 10, no. 2, pp. 211–218, 2008.
- [38] Y. Li, W. Zhang, and J. Xu, “Siloxanes removal from biogas by a lab-scale biotrickling filter inoculated with *Pseudomonas aeruginosa* S240,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 275, pp. 175–184, Jun. 2014.
- [39] E. Finocchio *et al.*, “Purification of biogases from siloxanes by adsorption: On the regenerability of activated carbon sorbents,” *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 8, pp. 4156–4159, 2009.
- [40] Universidad de Alicante, “La regeneración electroquímica de carbón activado desplazará a la actual regeneración térmica,” p. 10, 2012.
- [41] L. Sigot, G. Ducom, and P. Germain, “Adsorption of octamethylcyclotetrasiloxane

- (D4) on silica gel (SG): Retention mechanism,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 213, pp. 118–124, 2015.
- [42] T. Matsui and S. Imamura, “Removal of siloxane from digestion gas of sewage sludge,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 1 SUPPL., pp. S29–S32, 2010.
- [43] S. Nam, W. Namkoong, J.-H. Kang, J.-K. Park, and N. Lee, “Adsorption characteristics of siloxanes in landfill gas by the adsorption equilibrium test.,” *Waste Manag.*, vol. 33, no. 10, pp. 2091–8, 2013.
- [44] A. Cabrera-Codony, E. Santos-Clotas, C. O. Ania, and M. J. Martín, “Competitive siloxane adsorption in multicomponent gas streams for biogas upgrading,” *Chem. Eng. J.*, vol. 344, pp. 565–573, Jul. 2018.
- [45] L. Sigot, G. Ducom, B. Benadda, and C. Labouré, “Adsorption of octamethylcyclotetrasiloxane on silica gel for biogas purification,” *FUEL*, vol. 135, pp. 205–209, 2014.
- [46] T. Montanari *et al.*, “Purification of landfill biogases from siloxanes by adsorption: A study of silica and 13X zeolite adsorbents on hexamethylcyclotrisiloxane separation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 165, no. 3, pp. 859–863, 2010.
- [47] A. Vagenknechtová, K. Ciahotný, and V. Vrbová, “Siloxanes removal from biogas using activated carbon,” *Acta Polytech.*, vol. 57, no. 2, pp. 131–138, 2017.
- [48] H. Gong, Z. Chen, Y. Fan, M. Zhang, W. Wu, and W. Wang, “Surface modification of activated carbon for siloxane adsorption,” *Renew. Energy*, vol. 83, pp. 144–150, 2015.
- [49] I. Noshadi *et al.*, “Hydrophobic mesoporous adsorbent based on cyclic amine–divinylbenzene copolymer for highly efficient siloxane removal,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 81, pp. 77310–77320, 2016.
- [50] L. Sigot, G. Ducom, and P. Germain, “Adsorption of octamethylcyclotetrasiloxane (D4) on silica gel (SG): Retention mechanism,” *Microporous Mesoporous Mater.*,

- vol. 213, pp. 118–124, 2015.
- [51] D. Ricaurte Ortega and a Subrenat, “Siloxane treatment by adsorption into porous materials.,” *Environ. Technol.*, vol. 30, no. 10, pp. 1073–1083, 2009.
- [52] H. Jung, D. Y. Lee, and J. Jurng, “Low-temperature regeneration of novel polymeric adsorbent on decamethylcyclopentasiloxane (D5) removal for cost-effective purification of biogases from siloxane,” *Renew. Energy*, vol. 111, pp. 718–723, 2017.
- [53] Termolita S. A. P. I. de C: V., “Perlita Cruda.” [Online]. Available: <http://www.termolita.com/portal/index.php/industrial/perlita-mineral>.
- [54] O. Sengul, S. Azizi, F. Karaosmanoglu, and M. A. Tasdemir, “Effect of expanded perlite on the mechanical properties and thermal conductivity of lightweight concrete,” *Energy Build.*, vol. 43, no. 2–3, pp. 671–676, Feb. 2011.
- [55] (Servicio Geológico Mexicano) SGM, “Anuario estadístico de la minería mexicana,” p. 540, 2012.
- [56] “Carbón activado.” [Online]. Available: <https://es.slideshare.net/renzodaviddelacruz/carbn-activado-45867315>. [Accessed: 12-Apr-2018].
- [57] Y. Ho, “Review of second-order models for adsorption systems,” vol. 136, no. December 2005, pp. 681–689, 2006.
- [58] A. G. RITCHIE, “Alternative to the Elovich Equation for the kinetics of adsorption of gases on solids,” vol. 1650, no. 3, pp. 956–959, 1977.
- [59] C. Yao and C. Tien, “Approximation of Intraparticle Mass Transfer in Adsorption Processes -- I. Linear Systems,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 47, no. 2, pp. 457–464, 1992.
- [60] A. Chakir, J. Bessiere, K. E. L. Kacemi, and B. Marouf, “A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and

- expanded perlite,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 95, no. 1–2, pp. 29–46, 2002.
- [61] L. T. Zhuravlev, “The surface chemistry of amorphous silica . Zhuravlev model,” vol. 173, pp. 1–38, 2000.
- [62] Jia Guanhua, Li Zhu, Liu Peng, and Jing Qiangshan, “Preparation and characterization of aerogel/expanded perlite composition building thermal insulation material,” *J. Non- Cryst. Solids*, pp. 192–202, 2018.
- [63] Kabra Sakshi, Katara Stuti, and Rani Ashu, “Characterization and study of turkish perlite,” *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, vol. 2, no. 9, pp. 4319–4326, 2013.
- [64] M. Ángel *et al.*, “Evaluación de mesoporos y caracterización de arcillas del Estado de Puebla, México,” vol. 19, pp. 183–190, 2003.
- [65] J. M. M. Martínez, *ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES Y VAPORES POR CARBONES*. Alicante, España.
- [66] Secretaría de Energía (SENER), “Factores de conversión y unidades de medida utilizadas en la CANIE.” [Online]. Available: http://base.energia.gob.mx/nacei/factores_conversion.aspx. [Accessed: 19-May-2018].

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Sandra Pioquinto García

Candidata para el Grado de
Maestro en Ciencias con Especialidad
En Procesos Sustentables

Tesis: ESTUDIO DEL PROCESO DE ADSORCIÓN DE
OCTAMETILCICLOTETRASIOXANO EN PERLITA NATURAL Y PERLITA
EXPANDIDA PARA APLICACIONES DE PURIFICACIÓN DE BIOGÁS.

EDAD: 26 Años

Campo de Estudio: Ciencias Químicas

Biografía:

Datos personales: Nacida en Huamantla, Tlaxcala. Hija de Esperanza
García Rosales y Miguel Pioquinto Bautista.

Educación: Egresada de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
Grado obtenido Ingeniero Ambiental en 2016.

Experiencia profesional: Prácticas profesionales en Centro de estudios en
Energía y Ambiente, BUAP.

Apéndice A

Curva de calibración

Para relacionar el área de los picos cromatográficos con la concentración de D4, se obtuvo la curva de calibración con 5 soluciones patrón a diferentes concentraciones en el intervalo de interés de 80 a 400 unidades (Figura 24). La preparación de las soluciones patrón fue similar a la descrita en la Sec. 2.7.1, utilizando una solución estándar de D4 con pureza del 98% marca Sigma-Aldrich.

El ajuste de los datos experimentales fue realizado mediante regresión lineal, obteniendo un coeficiente de correlación de 0.9814, lo que significó que los datos ajustaron satisfactoriamente a una ecuación lineal.

$$C = 0.0011A + 0.0132 \quad (12)$$

Donde C representa la concentración de D4 en g/m^3 y A el área del pico cromatográfico.

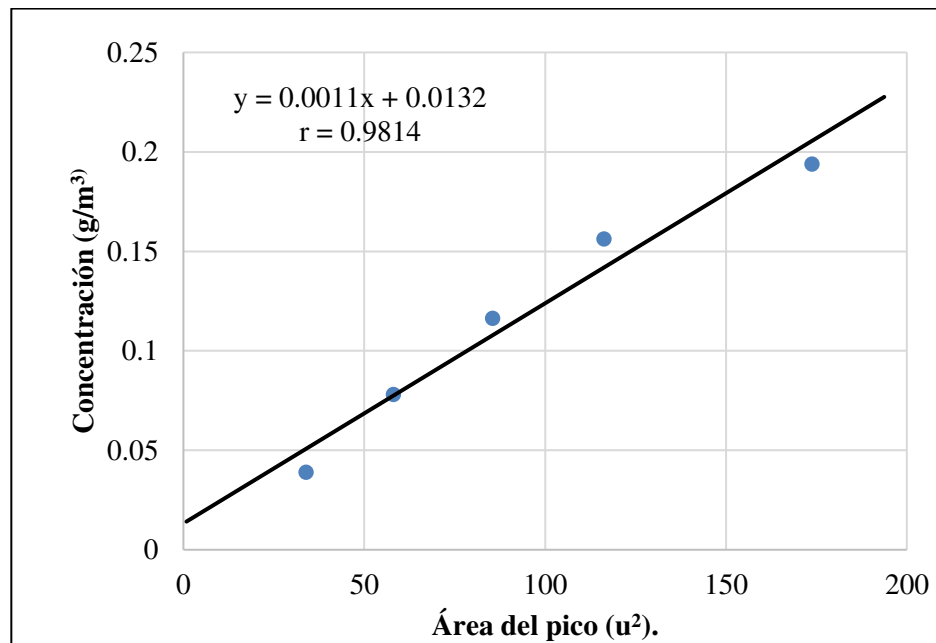


Figura 24. Curva de calibración para siloxano D4.