



Universitat Ramon Llull

TESIS DOCTORAL

Título:

Desarrollo de un Procedimiento de Análisis para la Determinación de Siloxanos en Biogás. Aplicación a Depósitos Controlados de Residuos Sólidos Urbanos y Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales.

Realizada por

Cristina Ribas Font

en el Centro

IQS School of Engineering

y en el Departamento

Química Analítica

Dirigida por

Dr. Francesc Broto Puig

A l'Albert

Never, never give up!

Winston Churchill

Voldria agrair a totes aquelles persones que al llarg d'aquests anys han contribuït a fer possible aquesta Tesi Doctoral.

Al Dr. Lluís Comellas, per haver-me introduït en el món pràctic de la cromatografia i donar-me l'oportunitat de fer aquesta Tesi Doctoral. A ell dec bona part dels coneixements adquirits que m'han ajudat a afrontar i gaudir dels reptes imposats per la indústria química.

Al Dr. Francesc Broto Puig, per la direcció d'aquesta tesi, pel seu enriquidor mestratge al llarg de tots aquests anys.

A les institucions europees *LIFE* i *R+i Alliance* pel finançament del projectes *MICROPHILOX* i *SL 1001* respectivament.

A Elisabeth González i Elena Jiménez de l'empresa CESPÀ pel seu lideratge i suport durant tot el projecte *LIFE* ("*MICROPHILOX*").

Als membres de l'empresa CETaqua, Jordi Raich i Nicolas Arespachaga, per confiar en nosaltres per la realització del projecte *R+i Alliance* ("*SL1001*") i per tot el suport rebut que va acabar feliçment en la publicació d'un article JCR de primer quartil.

Al Dr. Jordi Abellà per la realització dels assaig amb el microscòpic electrònic de la secció de Mètodes Electromètrics i de tantes altres coses.

Aquest treball no hauria estat possible sense l'ajut incondicional de persones com l'Eusebi, company de mostreig, company sempre d'allò que calgués encara avui; en Trevor, col·laborant amb les traduccions, i la Núria Vallmitjana, font continua d'ànims per seguir endavant.

A tota la gent que ha passat per la secció de Cromatografia durant aquests més de vint anys i als de sempre: Mayte, Gemma i Joel.

A la Carmen, Josep Lluís, Raquel, Elisenda i Eusebi, doncs l'estada a la secció ens ha creat un vincle que perdura fora de les parets de l'IQS.

Molt especialment a les companyes de doctorat Ariadna i Lourdes per compartir apunts, classes, col·laboracions de càtedra, treballs, serveis tècnics i rialles, per tantes hores de companyonia.

Agrair als membres del Departament d'Anàlisi pel vostre suport. A la Sònia Jové per ser un pou de paciència. A la Roser Escudé i May Cerrillo pel seu mestratge en les cerques bibliogràfiques i molt especialment a la Bea pels dissenys estructurals.

A l'Eva i l'Amadeu per tantes estones compartides al voltant d'una taula parada amb infinitat de converses fins i tot classes de psicologia!

A la Sònia Amorós, per les nostres passejades per Sarrià, per les nostres converses d'afers quotidians que m'han permès afrontar la realitat amb més optimisme.

Als doctors Miquel Gassiot, Toni Planas, Rosa Nomen, Magda Faijes i Jordi Teixidó pel seu continuat suport. Amb cada un d'ells he compartit estones i converses que han ajudat a què aquesta tesi, al igual que un tren, després de fer el seu recorregut passant per totes les estacions, arribes al seu destí amb tots els vagons plens.

A les noies de la platja de Vilanova, pels tallers de polseres i les estones d'esplai que em van donar ànims per seguir redactant en aquell estiu tan calorós (Núria, Pilar, Antonia, Conxita, Gemma i Eugènia).

A tota la meva família però principalment a:

L'Albert, per ser el millor que m'ha passat a la vida, *el meu trèvol de quatre fulles*.

Als meus pares, per ensenyar-me a no defallir mai en les adversitats traient el millor en cada ocasió, per ajudar-me a assolir els meus somnis, per mostrar-me que el món no és dels que es planyen sinó dels que s'esforcen, per tenir cura de la meva olivera i per tantes altres coses. *Pares, heu estat el millor exemple!*

Finalment a en Pere per compartir tantes i tantes situacions de totes mides i colors al llarg de tot aquest temps junts i fer-me sempre costat. *Simplement gràcies per ser-hi!*

SUMARIO

En las últimas décadas la población mundial ha tomado conciencia del cuidado del entorno generando la aparición de movimientos en favor de preservar el medioambiente. Este compromiso social ha ido acompañado de políticas de gestión de residuos y búsqueda de energías alternativas que minimicen los efectos adversos.

En este contexto surge también la oportunidad de aprovechar productos de desecho para producir energía eléctrica. La coincidencia de ambas tendencias, nuevas energías alternativas y gestión de los residuos, conduce al desarrollo de sistemas de producción de energía eléctrica utilizando biogás como combustible. El biogás, producto de alto poder calorífico, generado principalmente en depósitos controlados de residuos sólidos urbanos (RSU) y estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR), contiene también a nivel de trazas compuestos derivados del silicio (siloxanos) que dañan los sistemas de conversión de energía encareciendo los costes y las inversiones necesarias en las instalaciones.

En esta Tesis Doctoral se ha desarrollado un método analítico, utilizando cromatografía de gases de alta resolución acoplada a espectrometría de masas, que permite determinar el contenido de siloxanos en biogás generado en vertederos y depuradoras. Con este método analítico se han estudiado diferentes sistemas de muestreo de biogás, seleccionando el más adecuado, sencillo y robusto.

Se han estudiado las ventajas que aportan los diversos sistemas de muestreo (bolsas, *impingers* y adsorbentes sólidos), así como diferentes columnas cromatográficas con distintas fases estacionarias y sus respectivas condiciones cromatográficas, hasta obtener el método óptimo de trabajo. Los mejores resultados se han conseguido combinando los tubos de carbón activo (etapa de muestreo) con una columna de polaridad intermedia (etapa de análisis). Este procedimiento permite analizar siloxanos en biogás procedente de depósitos de RSU y EDAR.

Posteriormente, con el procedimiento desarrollado, se ha estudiado y monitorizando la concentración de siloxanos contenidos en el biogás generado en el depósito controlado de residuos sólidos urbanos de Orís a lo largo de diez meses.

Estos estudios se han realizado en el marco de un Proyecto LIFE (“MICROPHILOX”) liderado por la empresa CESP A y de un Proyecto R+i Alliance (“SL1001”) liderado por la empresa CETaqua.

ÍNDICE

ÍNDICE GENERAL

Introducción	1
Antecedentes y Fundamentos	13
1. Biogás.....	15
2. Siloxanos	28
3. Depósitos controlados de residuos sólidos	45
4. Estaciones depuradoras de aguas residuales	49
5. Sistemas de muestreo	54
6. Métodos de análisis publicados.....	59
Objetivos	69
Resultados y Discusión	73
7. Optimización de un método cromatográfico para la determinación de siloxanos en biogás....	75
8. Optimización de un método de muestreo para la determinación de siloxanos en biogás	149
9. Aplicación del método analítico a muestras de biogás procedente de depuradora.....	229
10. Ejercicios de intercomparación entre laboratorios	246
11. Aplicación del método analítico a muestras de biogás procedente de vertedero.....	253
Conclusiones	279
Bibliografía	285
Anexos	293

ÍNDICE POR MATERIAS

Introducción	1
Antecedentes y Fundamentos.....	13
1. Biogás.....	15
1.1. Definición	15
1.2. Fuentes.....	16
1.3. Digestión anaerobia	18
1.4. Composición del biogás	20
1.5. Comparación de la composición de biogás y gas natural	24
2. Siloxanos	28
2.1. Definición y estructura química	28
2.2. Características y propiedades	32
2.3. Propiedades químicas del silicio frente al carbono	34
2.4. Siliconas.....	36
2.5. Ciclo ambiental del silicio.....	38
2.6. Matrices en las que se analizan siloxanos.....	43
3. Depósitos controlados de residuos sólidos	45
4. Estaciones depuradoras de aguas residuales	49
5. Sistemas de muestreo	54
5.1. Ventajas e inconvenientes de los sistemas de muestreo	56
6. Métodos de análisis publicados.....	59
6.1. Antecedentes de métodos cromatográficos.....	60
6.2. Antecedentes de métodos de muestreo	61
6.3. Métodos de análisis directos	62
6.4. Otros métodos de análisis.....	63
Objetivos	69
Resultados y Discusión.....	73
7. Optimización de un método cromatográfico para la determinación de siloxanos en biogás.....	75
7.1. Diseño del método cromatográfico por HRGC-FID	77
7.1.1. Configuración del equipo cromatográfico	77
7.1.2. Elección del disolvente.....	78
7.1.3. Optimización del programa de temperaturas	81
7.1.4. Estudio de selectividad	83
7.1.5. Comparación del método de cuantificación	85
7.1.6. Estudio de la linealidad del método cromatográfico.....	87
7.1.7. Límite de cuantificación	90

7.2.	Diseño del método cromatográfico por HRGC-MS	92
7.2.1.	Elección del patrón interno.....	100
7.2.2.	Comparación de los métodos de adquisición en modo SIM	103
7.2.3.	Efecto del voltaje aplicado al filamento.....	107
7.2.4.	Validación del sistema cromatográfico scan/SIM.....	109
7.3.	Determinación de Trimetilsilanol por HRGC-MS (scan/SIM)	119
7.3.1.	Columna HP-5MS	121
7.3.2.	Columna TRB-G43	123
7.3.3.	Columna DB-1701	124
7.3.4.	Columna SUPELCOWAX-10	126
7.3.5.	Comparación de las columnas ensayadas.....	127
7.4.	Optimización del método cromatográfico por HRGC-MS con columna DB-624	129
7.4.1.	Separación de los siloxanos de volatilidad intermedia y el patrón interno.....	131
7.4.2.	Cromatografía a flujo constante	135
7.4.3.	Separación del siloxano menos volátil: D6	136
7.4.4.	Método optimizado con columna DB-624.....	140
7.4.5.	Validación del método cromatográfico con columna DB-624.....	142
8.	Optimización de un método de muestreo para la determinación de siloxanos en biogás	149
8.1.	Sistemas de muestreo.....	152
8.1.1.	Estudio del disolvente: Condiciones de desorción de los siloxanos en tubos de carbón activo.	155
8.1.2.	Estudio del disolvente: condiciones de desorción de los compuestos interferentes en tubos de carbón activo	157
8.1.3.	Condiciones de absorción de los siloxanos en <i>impingers</i>	159
8.1.4.	Condiciones de adsorción de los siloxanos en tubos de carbón activo sintético	162
8.1.5.	Estudio del tiempo de desorción.	165
8.1.6.	Estudio del blanco.....	167
8.2.	Estudio del biogás generado en vertedero	170
8.2.1.	Análisis cuantitativo del biogás generado en el vertedero de Orís	170
8.2.2.	Ensayos con diferentes adsorbentes sólidos en el vertedero de Orís.	176
8.2.3.	<i>Impingers</i>	191
8.2.4.	Bolsas Tedlar®	193
8.2.5.	Comparación de los tres sistemas de muestreo realizados en el vertedero de Orís....	195
8.2.6.	Biogás generado en otros vertederos.....	197
8.2.7.	Comparación del biogás generado en vertedero	201
8.2.8.	Análisis cualitativo	204
8.2.9.	Validación del procedimiento	207
8.3.	Estudio de TMS en el biogás del vertedero de Palautordera	209
8.4.	Estudio del biogás generado en estación depuradora de aguas residuales	215
8.4.1.	Muestreo de biogás	215
8.4.2.	Análisis cualitativo	219
8.4.3.	Análisis cuantitativo	222

9.	Aplicación del método analítico a muestras de biogás procedente de EDAR.....	229
9.1.	Muestreo de la tubería	229
9.2.	Muestreo Bolsa Tedlar®200L	234
9.3.	Comparación del perfil cromatográfico de EDAR y vertedero.....	237
10.	Ejercicios de intercomparación entre laboratorios	246
10.1.	Análisis de muestras sintéticas	246
10.2.	Análisis de tubos con adsorbente sólido	249
11.	Aplicación del método analítico a muestras de biogás generado en vertedero	253
11.1.	Puntos de muestreo	256
11.2.	Análisis cualitativo.....	257
11.3.	Carta de control	261
11.4.	Análisis cuantitativo	266
11.5.	Comparación de los resultados según el punto de muestreo	269
11.6.	Variación del contenido en siloxanos frente a la temperatura ambiente	275
11.7.	Contaminantes presentes en biogás.....	277
	Conclusiones.....	279
	Bibliografía	285
	Anexos.....	293
I.	Espectros de masas bibliográficos y experimentales	295
II.	Patrones, reactivos y materiales.....	305
III.	Procedimiento normalizado de trabajo.....	311
IV.	Resultados depósito controlado de RSU de Orís	327
V.	Premios otorgados.....	349
VI.	Contribución científica.....	353

INTRODUCCIÓN

El uso de combustibles fósiles, como el carbón y el petróleo, afecta negativamente al medioambiente a largo plazo puesto que su combustión genera gases que contribuyen al efecto invernadero (dióxido de carbono).

En las últimas décadas, la población mundial ha tomado conciencia del cuidado del entorno lo que ha generado la aparición progresiva de movimientos en favor de preservar el medioambiente. Este compromiso social ha ido acompañado de políticas de gestión de residuos y búsqueda de energías alternativas que minimicen los efectos adversos. La escasez de combustibles fósiles ha intensificado los estudios de otras energías alternativas que den solución a las necesidades que plantea la sociedad.

El Consejo de la Unión Europea aprobó en el año 2007 una serie de objetivos dirigidos hacia un cambio de política energética y ambiental para promover, entre otros, la reducción de las emisiones de efecto invernadero, hasta alcanzar su pleno cumplimiento en el año 2020. Los objetivos establecidos bajo la denominación “*objetivos UE 20/20/20*” plantean que:

- El 20% de la energía debe ser de origen renovable y el 10% del combustible utilizado en los medios de transporte debe ser biocombustible (biofuels).
- Las emisiones de gases de efecto invernadero se deben reducir en un 20% con respecto a los valores de 1990.
- La eficiencia energética se debe mejorar en un 20%.

La disminución de combustibles fósiles provoca, además, la necesidad de hallar nuevas fuentes de energía. En este contexto, la posibilidad de utilizar los recursos naturales es una gran oportunidad. Las energías renovables se caracterizan por transformar la materia prima obtenida de forma natural en energía sin ninguna afectación negativa sobre el medio ambiente (energía solar, energía eólica, energía hidráulica).

Por todo ello, muchos gobiernos plantean una política medioambiental que consista en incentivar un cambio de conducta respecto al uso de combustibles fósiles. De esta forma se ha visto favorecida una nueva cultura, la *cultura del reciclaje*, donde el aprovechamiento de diferentes tipos de materiales desechables (vidrio, cartón, desperdicios orgánicos, pilas, etc.) ha conllevado el desarrollo de tecnologías para generar energía que respeten el medioambiente.

En este entorno surge también la oportunidad de aprovechar productos de desecho para producir energía eléctrica. La coincidencia de ambas tendencias, nuevas energías alternativas y gestión de los residuos, conduce al desarrollo de sistemas de producción de energía eléctrica

utilizando biogás como combustible. El biogás, producto de alto poder calorífico, generado principalmente en vertederos y estaciones depuradoras de aguas residuales, contiene también compuestos derivados del silicio (siloxanos) a nivel de trazas que dañan los sistemas de conversión de energía, encareciendo los costes operativos y las inversiones necesarias en las instalaciones.

Una de las principales fuentes de biogás son los depósitos de residuos sólidos urbanos (RSU), a los que llegan materiales de deshecho doméstico de lo más diverso (restos de alimentos, cosméticos, productos de limpieza, productos de higiene personal, ropa, juguetes, material informático, etc.). En este medio, debido a las condiciones anaerobias del sistema, tienen lugar procesos de degradación de estos materiales produciéndose metano y dióxido de carbono, mezcla denominada *biogás*.

Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) son otra fuente importante de generación de biogás. Los biosólidos del tratamiento primario y del tratamiento secundario llegan a los digestores anaerobios donde actúan los microorganismos en una atmósfera exenta de oxígeno, produciendo biogás con un alto contenido en metano.

La legislación medioambiental vigente relativa al vertido de residuos (1999/31/CE [1]) limita la emisión de los gases denominados de efecto invernadero, planteando la necesidad de aprovechar el biogás producido. El hecho que el biogás esté constituido principalmente por metano (30-60%), gas de alto poder calorífico, permite su aprovechamiento como energía renovable (DIRECTIVA 2009/28/CE [2]).

La Directiva 1999/31/CE del Consejo de la Unión Europea relativa al vertido de residuos establece, en su apartado cuatro, que debe realizarse un control de los gases emitidos: *"en todos los vertederos que reciban residuos biodegradables se recogerán los gases de vertedero, se tratarán y se utilizarán. Si el gas recogido no puede utilizarse para producir energía, deberá hacerse quemar"*. Además, establece que *"la recogida, tratamiento y uso de gases de vertedero, se llevará a cabo de forma tal que reduzca al mínimo el daño o deterioro del medio ambiente y el riesgo para la salud humana"*.

Teniendo en cuenta los objetivos definidos por Europa para el año 2020, se plantea la transformación del biogás producido a energía eléctrica. La transformación se lleva a cabo mediante el uso de diferentes dispositivos, entre los que se encuentran las células de fuel, pilas de combustible y microturbinas. Estos equipos están constituidos por diferentes componentes que están en contacto permanente con la corriente de biogás.

El biogás, gas producido de forma natural por la acción de microorganismos sobre la materia orgánica en ausencia de oxígeno, es un sustituto del gas natural. Además de los componentes principales, metano y dióxido de carbono, contiene otros compuestos a nivel de trazas entre los cuales se encuentran algunos compuestos de silicio.

Independientemente de su origen, vertedero o EDAR, el biogás producido contiene bajas concentraciones de compuestos que pueden afectar al correcto funcionamiento de los sistemas de transformación. Así, durante el proceso de combustión el sulfuro de hidrógeno puede generar ácidos corrosivos (como el ácido sulfúrico) y la presencia de compuestos con átomos de silicio (siloxanos, silanos y silanoles), aunque a nivel de trazas, origina óxido de silicio (sílice). Las partículas cristalinas de sílice formadas se pueden depositar sobre las partes metálicas de los componentes de los sistemas de transformación deteriorándolos y acortando su vida útil.

Por este motivo, es indispensable añadir una etapa de purificación previa a la combustión del biogás que garantice la eliminación de los compuestos contaminantes para utilizar biogás como combustible.

Los diferentes sistemas de eliminación de siloxanos comúnmente empleados se basan en el uso de etapas combinadas de refrigeración-condensación, de adsorción líquido-sólido y el empleo de resinas sintéticas o de membranas.

El biogás tratado (*upgrading*) es un *combustible gaseoso producido a partir de la biomasa y/o a partir de la fracción biodegradable de los residuos y que puede alcanzar una calidad similar a la del gas natural para uso como biocarburante, o gas de madera (DIRECTIVA 2009/28/CE [2])*. Este gas purificado, se emplea habitualmente de forma equivalente al gas natural como combustible de automoción, en calderas de gas, alimentando turbinas de gas y motores de gas y como gas de red, incrementando el porcentaje del uso de energías renovables frente a combustibles fósiles.

Con el aprovechamiento de biogás como energía renovable se logra reducir el nivel de las emisiones de metano y dióxido de carbono a la atmósfera, evitando el peligro de inflamabilidad y explosividad del biogás. Además se logra disminuir los malos olores, reducir el impacto ambiental asociado a las actividades de producción de residuos orgánicos (biomasa, ganadería, vertederos y estaciones depuradoras de aguas residuales). Cabe destacar que al consumir la energía generada se reducen los costes de la explotación.

Por otra parte, es necesario para poder estudiar su presencia en el biogás, disponer de *sistemas de muestreo* capaces de asegurar la captura de estos compuestos y de *técnicas analíticas* que permitan detectar y cuantificar el nivel de concentración de los siloxanos presentes en el biogás. Se pretende disponer de una metodología de trabajo (muestreo-análisis) que permita confirmar la presencia de siloxanos en un nivel de concentración del orden de las partes por billón (ppb), orden de magnitud requerido en los requisitos establecidos por los fabricantes de microturbinas o motores de cogeneración, con el fin de alargar su vida útil y consecuentemente aumentar la rentabilidad de la instalación.

Entre los distintos sistemas de muestreo de biogás destacan los sistemas que mantienen la muestra en su forma gas original (bolsas y *canisters*) y los captadores activos: *absorción en impingers* (sistemas en los que el gas circula por su interior quedando las sustancias de interés retenidas por el líquido) y *tubos con adsorbente* (retención sobre el sólido). Los sistemas de absorción o adsorción actúan como una etapa de concentración permitiendo alcanzar niveles de detección más bajos.

En cuanto a las técnicas analíticas, pueden distinguirse dos tipos: los *métodos directos* (medida de silicio total) y las *técnicas combinadas* (medida de compuestos de silicio de forma individual). Su uso dependerá del tipo de información que se pretenda conseguir. Generalmente los métodos de análisis directos se basan en métodos de espectrofotometría atómica (AAS, ICP-OES y ICP-MS), mientras que las técnicas combinadas utilizan la capacidad separativa de las técnicas cromatográficas (HPLC y HRGC), unida con la selectividad y sensibilidad que aportan diferentes tipos de detectores (UV, IR, FID, AED, MS).

Los compuestos volátiles de silicio más habituales en el biogás son los siloxanos lineales (L₂, L₃, L₄ y L₅) y los siloxanos cíclicos (D₃, D₄, D₅ y D₆). La composición del biogás dependerá del tipo de residuo que se almacena en los depósitos controlados o que llega a los efluentes que alimentan las estaciones depuradoras.

La presente Tesis Doctoral se enmarca dentro de dos proyectos basados en estudios medioambientales de ámbito internacional:

- 1) Proyecto **LIFE05 ENV/E/000319** *Energy recovery from landfill's biogas by the use of microturbines and biological removal of hydrogen sulphide and siloxanes*, financiado por la Unión Europea y denominado con el acrónimo **MICROPHILOX** (2006-2009).
- 2) Proyecto **SL 1001** *Evaluation of the Efficiency of Biogas Treatment for the Elimination of Siloxanes* financiado por R+i Alliance (2010-2011) (www.ri-alliance.com).

1) **MICROPHILOX** es un proyecto LIFE coordinado por la empresa **CESPA** trabajando en colaboración con **PROFACTOR** e **IQS** (www.microphilox.com).

CESPA es una empresa española que desarrolla servicios ambientales, dedicada a la gestión y tratamiento de residuos, fundada en 1970 (www.cespa.es).

PROFACTOR es una organización austríaca sin ánimo de lucro situada en Steyr que contribuye a la estabilización del uso de fuentes de energías renovables utilizando las tecnologías más avanzadas en sistemas de conversión de energía, fundada en 1994 (www.profactor.at).

IQS es una institución universitaria que en este proyecto se ha encargado del diseño de los procedimientos analíticos para determinar los compuestos de silicio presentes en el biogás (www.iqs.edu).

Cada uno de los tres socios del proyecto ha sido el responsable de llevar a cabo las tareas propias de su especialidad en el vertedero de Orís, situado en la comarca de Osona en el noreste de Catalunya. Este vertedero es propiedad del Consell Comarcal d'Osona y está gestionado por CESPA (*figura I.1*).



Figura I.1. Vertedero d Orís, Situación geográfica y vista panorámica.

El vertedero de Orís da servicio a un área con una población de unos 175.000 habitantes y en él se depositan alrededor de 50.000 toneladas de residuos urbanos al año.

Previamente a la instalación de la primera microturbina, el biogás se quemaba en antorcha, de acuerdo con la legislación vigente (anexo I, apartado 4.2 de la Directiva 1999/31/CE: “En todos los vertederos que reciban residuos biodegradables se recogerán los gases de vertedero, se tratarán y se utilizarán. Si el gas recogido no puede utilizarse para generar energía deberá hacerse quemar”).

Para poder instalar microturbinas en el vertedero de Orís con un rendimiento eléctrico que sea suficiente para alimentar la planta, es imprescindible disponer de un biogás que cumpla los requisitos previamente establecidos por el fabricante (CAPSTONE). Las especificaciones requeridas para asegurar la vida de la microturbina se presentan en la *tabla I.1*, en la que se muestra el contenido máximo en siloxanos (no debe superar 5 ppb).

CAPSTONE C30 microturbine™	Requisitos Fabricante	
Power:	30 kWe	
Electrical efficiency:	26±2 %	
Exhaust energy:	327.000 kJ/h	
Exhaust temperature:	275°C	
Min. CH ₄ content:	35%	
Max. H ₂ S content:	70ppm (v/v)	
Max. Siloxane content:	5 ppb (v/v)	

Tabla I.1. Requisitos que debe cumplir el biogás que circula por la microturbina CAPSTONE 30.

En diversos controles rutinarios realizados en el biogás de Orís durante el año 2005, de obligado cumplimiento según la legislación de vertederos establecida por la Directiva 1999/31/CE, se comprobó que el contenido en metano generado era del orden del 40%; el caudal de biogás era del orden de 30 m³/h, con un contenido en sulfuro de hidrógeno de 12,9 ppm; mientras que el contenido en siloxanos era de 3 ppm. Los valores obtenidos son compatibles con los requisitos de la microturbina CAPSTONE 30, exceptuando el contenido en siloxanos, muy superior al criterio establecido por el fabricante, casi mil veces superior (5 ppb). Por ello, es indispensable disponer de una etapa previa de purificación que permita la eliminación de estos componentes del biogás, conjuntamente con un control frecuente del contenido en siloxanos que permita asegurar el nivel en todo momento, evitando de este modo dañar el sistema de transformación de energía.

Para llevar a cabo el proyecto MICROPHILOX se distribuyeron las diferentes tareas establecidas entre los socios de la forma siguiente:

CESPA ha gestionado la instalación de dos microturbinas capaces de transformar el poder calorífico de la combustión de biogás producido en el vertedero de Orís generando energía eléctrica con la que autoabastecer al vertedero.

El sistema habitualmente utilizado para convertir la energía calorífica del metano en energía eléctrica en los vertederos son las unidades denominadas CHP (“Combined Heat and Power Unit”). Estas unidades no son aconsejables en vertederos de pequeño formato, puesto que el caudal de biogás que se genera no permite obtener la mínima cantidad de metano necesaria para que el sistema funcione (aprox. mín. 40%). Por este motivo se planteó la implementación del sistema basado en microturbinas.

Instalación de microturbinas.

En el vertedero de Orís se han instalado dos microturbinas (el 21 de febrero de 2006 y el 3 de octubre de 2007).

Durante el proyecto se ha comprobado que las microturbinas instaladas permiten trabajar con biogases con un contenido en metano del 31%, teniendo un rendimiento del 90% en la primera microturbina y un 89% en la segunda, y obteniendo un promedio de energía generada de 26 kW, con un coste de mantenimiento de la instalación de 0,029 Eur/kWh. Comparando estos valores con los que se obtendrían utilizando un motor de cogeneración (1 MW CHP), los valores son similares puesto que la disponibilidad del sistema es del 90% y el coste de mantenimiento del orden de 0,027 Eur/kWh.

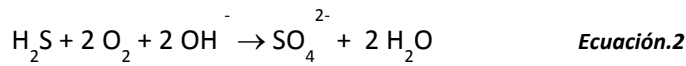
El alto contenido en siloxanos hace imprescindible la instalación de un filtro de carbón activo que retenga estos contaminantes y que proteja el sistema de transformación de energía. Este sistema tiene una eficiencia probada del 99%.

Desde el punto de vista medioambiental y económico, la reconversión de biogás en energía eléctrica tiene un resultado positivo. El uso de biogás como materia prima para transformar metano en energía eléctrica mediante microturbinas se ha demostrado un sistema factible.

PROFACTOR ha diseñado filtros biológicos que permiten eliminar los componentes más perjudiciales para los sistemas de transformación (sulfuro de hidrógeno y siloxanos).

Eliminación de sulfuro de hidrógeno.

En ensayos efectuados en el laboratorio se obtuvo una eficiencia de eliminación del sulfuro de hidrógeno del 99% (estudiando el margen de concentración desde 1 a 1000 ppm con flujos de 20 a 200 L/h), mediante el uso de una bacteria de género *Tiobacillus*. Estos microorganismos aerobios, no oxidan el metano, obteniendo energía de la oxidación de los sustratos de sulfuro inorgánico transformándolo en azufre o en sulfatos:



Eliminación de siloxanos.

En las experiencias realizadas en el laboratorio se ha estudiado el comportamiento de diferentes siloxanos (L₂, L₃, D₄ y D₅) frente a microorganismos entre los que predomina el género *Pseudomonas*, obteniendo un rendimiento de eliminación de siloxanos del orden del 30%. PROFACTOR realiza habitualmente sus estudios para la eliminación de siloxanos en biogás con *Pseudomonas putida*, *Rhodanobacter*, *Zooglea*, *Mesorhizobium* y *Xanthomonadacea* [3].

Se instalan dos biofiltros en el vertedero antes de la etapa de purificación (filtro de carbón activo) según el esquema presentado en la figura 1.2.

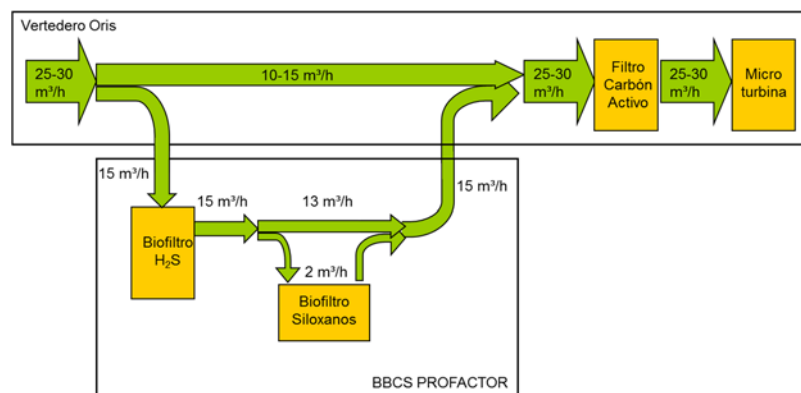


Figura 1.2. Prototipo biofiltros instalados por Profactor [biological biogás cleaning system (BACS)] en el vertedero de Orís.

Al aumentar la escala del sistema respecto a los ensayos en el laboratorio, se hizo circular a través del biofiltro de sulfuro de hidrógeno una corriente de biogás a un flujo de $15 \text{ m}^3/\text{h}$, la mitad del producido en el vertedero de Orís.

El biofiltro de siloxanos se ha diseñado para alimentarlo con una corriente de biogás equivalente a $2 \text{ m}^3/\text{h}$. Por este motivo es preciso instalar un divisor de flujo a la salida del biofiltro de sulfuro de hidrógeno de forma que la corriente de biogás que circula a través del biofiltro de siloxanos sea la requerida, circulando el resto directamente hasta el filtro de carbón activo.

En la *figura 1.3* se muestra la instalación de los dos biofiltros en el depósito controlado de residuos urbanos de Orís.



Figura 1.3. Instalación de los bio-filtros en el vertedero de Orís.

La eficiencia del biofiltro de sulfuro de hidrógeno es superior al 90%, mientras que la eficacia de la instalación del biofiltro de siloxanos se comenta en esta Tesis Doctoral.

IQS, mediante los estudios que se presentan en esta Tesis Doctoral, ha llevado a cabo la puesta a punto de los procedimientos analíticos que permiten controlar el nivel de siloxanos del biogás generado en el vertedero para lograr el máximo rendimiento de las microturbinas. También, con los procedimientos desarrollados se ha estudiado los niveles de concentración de siloxanos así como su variabilidad durante un periodo de diez meses. Finalmente, también ha colaborado en el estudio de la eficacia del biofiltro de siloxanos.

2) **SL 1001** es un proyecto coordinado por la empresa **CETaqua** (empresa española dedicada a la gestión de agua, participada por el grupo AGBAR, www.cetaqua.com), actuando en colaboración con **Suez Environnement** (empresa francesa dedicada a la gestión del medioambiente) y **WREF** (Water Environment Research Foundation, empresa estadounidense dedicada a la gestión de agua). **IQS** (institución universitaria encargada del diseño, desarrollo, validación y transferencia de los procedimientos analíticos para determinar compuestos de silicio presentes en el biogás) ha trabajado en colaboración con CETaqua.

En este proyecto se ha utilizado la experiencia adquirida durante el desarrollo del proyecto **MICROPHILOX** para lograr la optimización de un método cromatográfico que permita la determinación de trimetilsilanol y ocho siloxanos en biogás producido en estaciones depuradoras de aguas residuales.

Con el método de análisis optimizado en la presente Tesis Doctoral se evalúa el contenido de siloxanos presentes en el biogás generado en EDAR y se compararan los resultados con los obtenidos por otros laboratorios con diferentes procedimientos (muestreo-análisis).

ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

1. BIOGÁS.

1.1. Definición.

El biogás se describe de diferente forma dependiendo de la fuente consultada:

En los trabajos realizados en vertederos y plantas depuradoras de agua, M. Hagmann [4] considera biogás al *gas natural, rico en metano producido por microorganismos durante los procesos de degradación que tienen lugar en vertederos y en estaciones depuradoras de agua.*

Por su parte S. Trogisch [5] lo describe como *el producto final de la digestión anaerobia de la materia orgánica, mezcla de metano y dióxido de carbono, siendo la digestión anaerobia un proceso biológico en el cual la materia orgánica se transforma en ausencia de oxígeno en un gas que contiene la mayor parte del poder calorífico de la materia orgánica.*

Wellinger [6] define biogás como *el gas formado durante la digestión anaerobia de la materia orgánica por la acción de microorganismos, compuesto principalmente por metano y dióxido de carbono aunque contiene también sulfuro de hidrógeno. Este gas está habitualmente saturado de agua.*

En la directiva europea 2009/28/CE [2] relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables se define biogás como *“combustible gaseoso producido a partir de la biomasa y/o a partir de la fracción biodegradable de los residuos y que puede ser purificado hasta alcanzar una calidad similar a la del gas natural, para uso como biocarburante”.*

Por tanto en la generación del biogás se deben destacar varios aspectos fundamentales, el biogás es el gas producido en la **descomposición de la materia orgánica** por la **acción de microorganismos** en **ausencia de oxígeno**, compuesto principalmente por metano (**gas de alto poder calorífico**, 45-60%) y dióxido de carbono (40-60%), **habitualmente saturado de agua**. Su alto contenido en metano permite su **uso como combustible**.

El biogás contiene también, aunque en menor proporción, nitrógeno, oxígeno y otros componentes a nivel de trazas (hidrógeno, monóxido de carbono, amoníaco, sulfuro de hidrógeno, compuestos halogenados, hidrocarburos y compuestos de silicio) [5].

1.2. Fuentes.

El biogás puede generarse de forma natural o como producto industrial. En ambos casos en estos procesos intervienen bacterias metanogénicas.

Origen natural: se genera en aguas estancadas o en el tracto digestivo de los rumiantes (deyecciones de bovino y ovino).

Origen industrial: se obtiene en dispositivos específicos, digestores anaerobios. El biogás es, en este caso, el resultante de la digestión anaerobia de sustratos orgánicos tales como estiércol y purines, fangos de depuradora, residuos domésticos, residuos industriales y desechos de cultivos energéticos [6].

Las principales fuentes de biogás de origen industrial son: depósitos controlados de residuos urbanos, estaciones depuradoras de aguas residuales, plantas de tratamiento de purines y plantas de biomasa. Los fines principales son, en todos los casos, el aprovechamiento del biogás, subproducto de la digestión anaerobia como fuente de energía y la protección ambiental, evitando las emisiones de los gases de efecto invernadero a la atmósfera.

Depósito controlado de residuos urbanos (RSU):

Un vertedero es un depósito construido en un área delimitada de terreno según los criterios establecidos en la legislación de residuos [1], donde se van acumulando residuos (urbanos y/o industriales) de forma controlada. Una vez se han depositado los residuos, en el interior del vertedero, se inician una serie de reacciones microbianas y bioquímicas [7]. Inicialmente la descomposición de los residuos tiene lugar de forma rápida hasta agotar el poco oxígeno presente; posteriormente la descomposición es anaerobia.

La producción del gas de vertedero es un proceso continuo que se inicia a los pocos meses de su abertura con la entrada de los primeros residuos y finaliza cuando ya no tienen lugar las reacciones microbianas; el sustrato es un factor limitante de la producción de biogás.

Estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR):

Las aguas residuales de uso doméstico y de uso industrial se vierten al sistema de alcantarillado generando un problema medioambiental. Este hecho unido a la escasez de este bien necesario para la vida plantea la necesidad de preservarla.

La implementación de las EDARs permite tratar el agua para su posterior reutilización. Los subproductos que se generan en el proceso se tratan para ser aprovechados logrando beneficios medioambientales.

En el proceso de depuración del agua, se separa la materia orgánica del agua. El agua se trata para su posterior reutilización, mientras que la materia orgánica se trata en reactores anaerobios generando biogás y fangos.

El metano producido se aprovecha como fuente de energía en plantas depuradoras de gran dimensión. El biogás producido se acumula en gasómetros, mientras que el excedente se quema en una antorcha puesto que no es posible liberarlo a la atmósfera de acuerdo con la normativa europea [1].

Por otra parte, los fangos o lodos de depuradora pueden aprovecharse como abono agrícola o como material de construcción.

Plantas de tratamiento de purines:

Los purines son los estiércoles líquidos del sector porcino, compuestos por deyecciones, aguas de lavado y restos de alimentos. Se pueden aprovechar en la agricultura como fertilizantes.

El tratamiento por digestión anaerobia del estiércol animal convierte los residuos animales en subproductos de valor añadido; siendo el biogás utilizado como fuente alternativa de generación de energía eléctrica y el sólido resultante de la digestión empleado como fertilizante. Este tratamiento aporta grandes ventajas: reducción de olores, reducción de emisión de gas de efecto invernadero, reducción de patógenos [8] y evita la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas.

Planta de tratamiento de biomasa:

El principal combustible utilizado para producir la energía calorífica en las plantas de biomasa, lo constituyen los residuos forestales, los cultivos de plantas energéticas, o los residuos agrícolas. A partir de estas materias primas se genera biogás que posteriormente se transforma en energía eléctrica en la misma central. La composición de biogás varía dependiendo de la materia prima [9].

En esta Tesis Doctoral se estudia el biogás generado en depósitos controlados de residuos urbanos y en estaciones depuradoras de aguas residuales puesto que son las fuentes que pueden contener siloxanos como resultado del almacenamiento de residuos o bien de los vertidos a efluentes.

1.3. Digestión anaerobia.

En la transformación de la materia orgánica mediante digestión anaerobia se obtienen como productos mayoritarios metano y dióxido de carbono.

El proceso biológico mediante el cual la degradación de la materia orgánica genera estos subproductos es complejo y consta de cuatro etapas [5, 10, 11]. En cada etapa se forman subproductos que son imprescindibles para que tenga lugar la siguiente etapa, en caso contrario, el proceso se interrumpe (*figura 1.1*).

Primera etapa:

- **Hidrólisis:** En esta etapa tiene lugar la degradación de las sustancias orgánicas insolubles y de los compuestos de alto peso molecular. Los polímeros insolubles que constituyen la materia orgánica (polisacáridos, proteínas, ácidos nucleicos y lípidos) se hidrolizan por la acción de las enzimas segregadas por las bacterias hidrolíticas, generando azúcares, aminoácidos, ácidos grasos, alcoholes y glicerina. Es la denominada fermentación bacteriana primaria.

Segunda etapa:

- **Acidogénesis:** Los compuestos producidos en la etapa de hidrólisis (sustancias orgánicas solubles) se transforman, por la acción de bacterias fermentativas (acidogénicas), en ácidos grasos volátiles, amoníaco, sulfuro de hidrógeno y dióxido de carbono.

Tercera etapa:

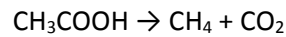
- **Acetogénesis:** los ácidos grasos volátiles se transforman en ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono. Para realizar la transformación de los ácidos grasos superiores a dos átomos de carbono, alcoholes superiores a un átomo de carbono y ácidos grasos aromáticos, es preciso la presencia de otro tipo de bacterias, las denominadas bacterias acetogénicas o productoras de hidrógeno. Es la denominada fermentación bacteriana secundaria.

Cuarta etapa:

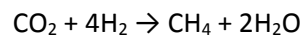
- **Metanogénesis:** en esta etapa tiene lugar la formación de metano a partir de la acción de dos tipos distintos de microorganismos metanógenos (metanógenos acetoclásticos y metanógenos hidrogenotróficos).

Por la acción de los microorganismos metanógenos acetilclásticos tiene lugar la transformación del acetato a metano y dióxido de carbono, mientras que el segundo grupo de microorganismos, metanógenos hidrogenotróficos, produce metano a partir de hidrógeno y CO₂.

Se trata de microorganismos procariontes que viven en medios estrictamente anaerobios y que obtienen energía mediante la producción de metano.



Ecuación 1.1



Ecuación 1.2

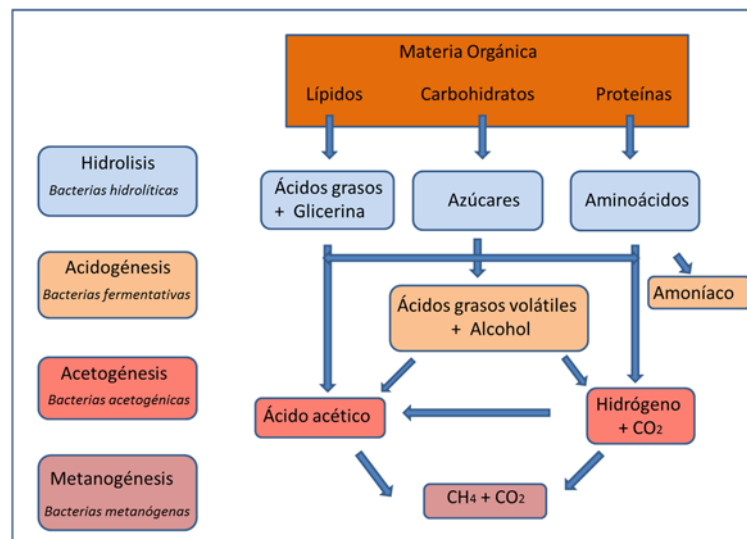


Figura 1.1. Gráfico del proceso de degradación anaerobia [5].

El tipo de sustrato, el valor del pH, la concentración salina y la temperatura, son algunos de los factores que influyen en el proceso de digestión anaeróbica.

- Naturaleza del sustrato. Según la naturaleza de la biomasa (materia prima) predominan un tipo de reacciones sobre otras, dando como resultado una relación de subproductos diferente. En algunos casos, en sustratos con un alto contenido en compuestos lignino-celulósicos, la descomposición de la materia orgánica es parcial.
- Valor de pH. En las primeras fases de la digestión anaerobia el rango es muy amplio, mientras que la etapa de metanogénesis solamente tiene lugar cuando el pH del medio es neutro.
- La producción de una alta concentración de ácidos grasos volátiles puede inhibir la etapa de metanogénesis. Este hecho puede evitarse si en el medio hay una proporción de sales de hidrógeno carbonato suficiente.
- La temperatura. La producción de metano aumenta con la temperatura aunque el máximo se obtiene cuando se alcanzan valores de 35 a 37°C, rango de temperaturas

en las que se equilibra el rendimiento y la velocidad. La digestión anaerobia puede darse también a temperaturas inferiores a los 20°C (digestión psicrófila) siendo poco efectiva. El proceso transcurre a una velocidad adecuada en el rango de temperaturas 20-45°C (digestión mesófila) y 45-65°C (digestión termófila) [10].

1.4. Composición del biogás.

Como ya se ha comentado anteriormente, el metano y el dióxido de carbono son los componentes principales del biogás. El nivel de concentración del metano producido en un vertedero oscila entre un 50-60%, mientras que la del dióxido de carbono oscila entre 40-50% [7] dependiendo de la edad del depósito y del tipo de sustrato (residuo almacenado).

La corriente de biogás arrastra otros compuestos que están presentes de forma minoritaria, siendo alrededor del 0,1% la fracción correspondiente a la mezcla de compuestos orgánicos volátiles (COVs), mientras que el sulfuro de hidrógeno se halla generalmente alrededor de varios centenares de partes por millón [4, 7].

En el biogás, además de metano y dióxido de carbono, están presentes a nivel de trazas, una serie de compuestos orgánicos volátiles. La presencia o ausencia de estos así como el nivel de concentración varía de un vertedero a otro dependiendo de los residuos almacenados [9].

En su estudio sobre el análisis de compuestos a nivel de trazas presentes en biogás, *G. Fasciani* [12] confirma la presencia de gran número de compuestos orgánicos volátiles, representando a la mayor parte de grupos funcionales.

G. Fasciani clasifica los compuestos analizados según su origen, en dos grupos claramente diferenciados:

- Compuestos resultantes de reacciones bioquímicas de degradación anaerobia del sustrato.
- Compuestos de origen antropogénico o derivados de ellos como resultado de procesos de degradación.

A continuación se detallan las familias de compuestos que pertenecen a cada uno de los grupos indicados.

Origen de degradación anaeróbica:

- Terpenos: son el tipo de hidrocarburos que se forman por degradación bacteriana. En la tabla se presentan los principales terpenos presentes en el biogás de vertedero (*tabla 1.1*).

Terpenos
Limoneno
Alcanfor
α-pineno
β-pineno
Cineol

Tabla 1.1. Terpenos [12].

- Compuestos con átomos de oxígeno: este tipo de compuestos son característicos de la fase inicial de la degradación de la biomasa. Los carbohidratos presentes en la biomasa se degradan a alcohol, mayoritariamente etanol y en menor proporción se obtienen alcoholes homólogos superiores. Estos alcoholes se transforman en sus correspondientes ácidos y en menor proporción en aldehídos y cetonas, así como en ésteres de peso molecular bajo y medio (*tabla 1.2*).

Compuestos orgánicos con átomos de oxígeno				
Alcoholes	Cetonas	Aldehídos	Ácidos	Ésteres
Metanol	Acetona	Acetaldehído	Ácido acético	Acetato de etilo
Etanol	2-butanona	Propionaldehído	Ácido butírico	Acetato de propilo
1-propanol	2-isobutilcetona	Butiraldehido		Acetato de butilo
2-propanol		Pentanal		Propionato de etilo
1-butanol		Hexanal		Butirato de etilo
2-butanol				

Tabla 1.2. Compuestos orgánicos con oxígeno [12].

- Compuestos con átomos de azufre: algunas proteínas de origen animal presentes en la biomasa, derivadas de aminoácidos que contienen azufre en su molécula (principalmente cisteína y metionina), se transforman en compuestos orgánicos volátiles durante el proceso de degradación, mayoritariamente a sulfuro de dimetilo y sulfuro de dietilo.

Los compuestos órganoazufrados se encuentran en mayor concentración en vertederos en fase inicial, debido a que son subproductos que se forman en la etapa inicial de la biodegradación (*tabla 1.3*).

Otro componente importante es el sulfuro de hidrógeno, que está presente en el biogás de vertederos de alto grado de maduración, como producto de reacción de reducción bacteriana.

Compuestos orgánicos con átomos de azufre
Tiofeno
Sulfuro de dimetilo
Sulfuro de dietilo
Metilmercaptano
Etilmercaptano

Tabla 1.3. Compuestos orgánicos con átomos de azufre [12].

Origen antropogénico:

- Hidrocarburos aromáticos y alifáticos: en este grupo se hallan los denominados BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xilenos). Se trata de disolventes que pueden estar mezclados con otros compuestos aromáticos ramificados tales como trimetil, tetrametil o etilbenceno, o bien, con mezclas de compuestos alifáticos ramificados como el aceite mineral, presentes en productos de uso doméstico (espray quitamanchas o productos de limpieza) (tabla 1.4).

Hidrocarburos Aromáticos	Hidrocarburos Alifáticos
Benceno	Compuestos de C ₅ a C ₉ lineales y ramificados
Tolueno	Aceite mineral de C ₉ a C ₁₁
Etilbenceno	
Xilenos	
Estireno	
Solvente nafta	

Tabla 1.4. Hidrocarburos [12].

- Hidrocarburos halogenados: estos compuestos se utilizan por su alto poder solvente, principalmente los compuestos clorados: 1,1,1-tricloroetano, tricloroetileno y tetracloroetileno. Por otro lado, los compuestos cloro-fluorados, conocidos popularmente como freones, provienen de mezclas de productos propelentes o refrigerantes. Al tratarse de sustancias tan volátiles, la concentración de este tipo de compuestos en el biogás tiende a disminuir con el transcurso del tiempo (tabla 1.5).

Compuestos Clorados		Compuestos Clorofluorados
Diclorometano	1,2-dicloroetileno (trans)	1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (Freon 113)
Triclorometano	Tricloroetileno	Trifluoroclorometano (Freon 11)
1,1-dicloroetano	Cloruro de vinilo	
1,1,1-tricloroetano	1,2-dicloroetano	
1,2-dicloroetileno (cis)		

Tabla 1.5. Compuestos orgánicos clorados [12].

- **Siloxanos:** el campo de aplicación de los siloxanos es muy diverso, ya que se utilizan en productos de higiene personal, productos de limpieza, materiales de construcción, cosméticos. Su principal fuente de producción es el sector de los productos de silicona (*tabla 1.6*).

En determinadas condiciones, catálisis ácida o básica en presencia de agua o alcohol, la silicona se degrada formando siloxanos como subproductos.

Siloxanos	
Cíclicos	Lineales
Hexametilciclotrisiloxano	Hexametildisiloxano
Octametilciclotetrasiloxano	Octametiltrisiloxano
Decametilciclopentasiloxano	Decametiltetrasiloxano
Dodecametilciclohexasiloxano	Dodecametilpentasiloxano

Tabla 1.6. Siloxanos [12].

En el apartado 2 se explicará detalladamente la estructura de los siloxanos, puesto que son objetivo principal de estudio en esta Tesis Doctoral.

1.5. Comparación de la composición de biogás y gas natural.

El contenido en hidrocarburos confiere al gas natural su poder calorífico y hace que sea una fuente de energía comúnmente utilizada. Según el origen del gas natural puede variar la proporción de los componentes que lo constituyen.

En la *tabla.1.7* se muestra la composición de gas natural según su procedencia.

Gas natural: composición según origen				
	Mar del Norte (*)	Argelia (*)	Libia (*)	Bolivia (**)
Metano	92%	91,2%	86,5%	81,86%
Etano	3,5%	7,4%	12,4%	11,61
Propano	0,7%	0,8%	0,3%	1,92
Butano	0,3%	0,1%	-	0,22
Otros	3,5%	0,5%	0,8%	4,08 [N ₂ (0,9);CO ₂ (3,18)]

(*) <http://www.dcgasextremadura.es/gas.htm>

(**)Bolivia <http://portal.gasnatural.com/servlet/ContentServer?gnpag=1-40-2¢ralassetname=1-40-4-2-1-0-0>

Tabla 1.7. Gas natural diferente origen. (Consulta 27-08-2014).

Welliger [6], compara la composición de gas natural de dos orígenes distintos, con la composición de biogás y gas procedente de vertedero (*tabla 1.8*).

La principal diferencia entre la composición de gas natural y de biogás se manifiesta en el contenido en dióxido de carbono: en el gas natural es un componente minoritario, mientras que en el biogás es uno de los componentes mayoritarios.

Tampoco se observa la presencia de otros hidrocarburos en el biogás a diferencia del gas natural.

Estas diferencias confieren al biogás una menor capacidad energética frente al gas natural.

Composición de biogás, gas de vertedero y gas natural					
		Biogás (EDAR)	Biogás (vertedero)	Gas natural (Danés)	Gas natural (Holandés)
Componentes	Metano (vol. %)	60-70	35-65	89	81
	Otros hidrocarburos (vol. %)	0	0	9,4	3,5
	Hidrógeno (vol. %)	0	0-3	0	-
	Dióxido de carbono (vol. %)	30-40	15-50	0,67	1
	Nitrógeno (vol. %)	≈0,2	5-40	0,28	14
	Oxígeno (vol. %)	0	0-5	0	0
	Sulfuro de Hidrógeno (ppm)	0-4000	0-100	2,9	-
	Amoníaco (ppm)	≈100	≈5	0	-
Poder calorífico inferior (kWh/Nm ³)	6,5	4,4	11,0	8,8	

Tabla 1.8. Composición del gas [6].

El uso de biogás como combustible está limitado por la presencia de impurezas que causan daños en las instalaciones provocando pérdidas de producción de energía con el consiguiente perjuicio económico [13].

En el biogás generado en vertedero se observa un contenido de oxígeno y nitrógeno variable. La presencia de estos compuestos es debida principalmente a una entrada de aire no deseada consecuencia de un mal sellado del vaso, o bien, a absorción de aire cuando el biogás se recoge aplicando vacío a través de tubos permeables.

La presencia de amoníaco en el biogás se debe a que este compuesto se forma durante la degradación de las proteínas. El amoníaco se separa del biogás durante el proceso de secado.

La mejora del sistema de eliminación del sulfuro de hidrógeno previene episodios de corrosión en el sistema. La combinación de óxido de zinc con carbón activo presenta una capacidad de absorción superior a la del carbón activo por sí solo [14].

Los siloxanos son uno de los componentes minoritarios más temidos del biogás, puesto que durante el proceso de combustión se oxidan formando óxido de silicio. Este sólido blanco se va depositando sobre la superficie de los dispositivos metálicos (bujías, válvulas, cabezales de los cilindros) provocando abrasión y causando graves daños [5, 6, 15], hecho que genera

continuas acciones de mantenimiento en la instalación, reduce la producción y aumenta los costes de la instalación [13] (figuras 1.2 y 1.3).

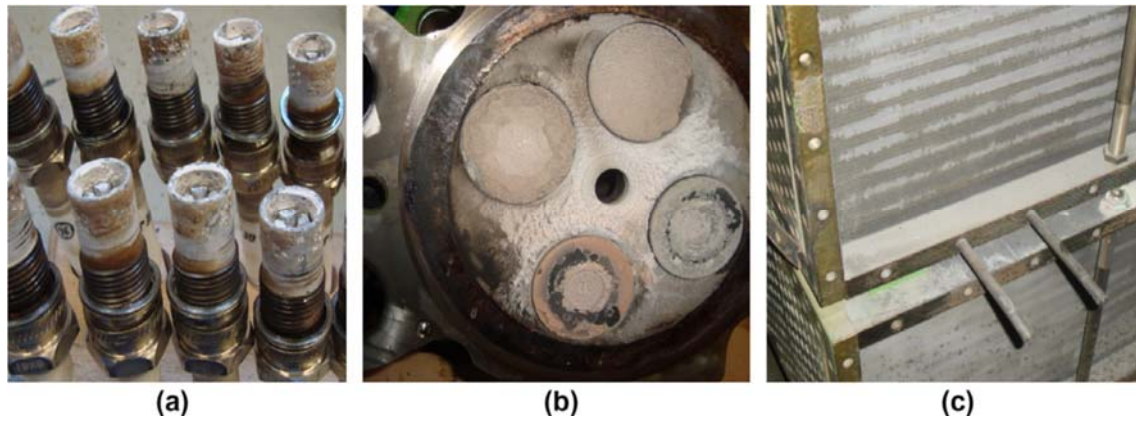


Figura 1.2. Abrasión producida en diferentes partes del motor de combustión: (a) bujías, (b) cabezal del motor, (c) intercambiador del radiador [13].



Figura 1.3. Depósito de sílice sobre un motor de gas [3].

Actualmente se utilizan distintos sistemas de eliminación de siloxanos:

- Adsorción en depósitos intercambiadores rellenos con carbón activo [16, 17, 18, 19, 20, 21], aluminio activado o gel de sílice [13].
- Absorción en un medio líquido (mezcla de hidrocarburos afines a la absorción de compuestos de silicio). El absorbente se regenera calentando a altas temperaturas consiguiendo la desorción de los siloxanos.
- Por enfriamiento del biogás (*chilling*) [22].
- Mediante tratamientos biológicos. Se utilizan biofiltros que contienen microorganismos [3] que se alimentan de siloxanos degradándolos a sustancias menos agresivas. Las técnicas biológicas de degradación de compuestos contaminantes de fases gaseosas son una alternativa más económica y ambientalmente amigable, aunque requiere de un periodo de tiempo mayor.
- Procesos catalíticos [23].

El biogás purificado se emplea como combustible de forma equivalente al gas natural.

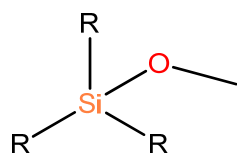
2. SILOXANOS.

2.1. Definición y estructura química.

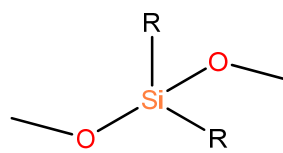
Los siloxanos son compuestos que poseen átomos de silicio, oxígeno, hidrógeno y carbono en su molécula, pudiendo dar lugar a compuestos de alto peso molecular (polisiloxanos).

Los polisiloxanos pueden estar constituidos por diferentes unidades de estructura [24, 25]: monofuncional (M), difuncional (D), trifuncional (T) o tetrafuncional (Q). Las siglas que representan cada tipo de unidad funcional (*figura 2.1*) están relacionadas con el número de átomos de oxígeno enlazados al átomo de silicio (uno, dos, tres y cuatro átomos de oxígeno unidos a un átomo de silicio respectivamente).

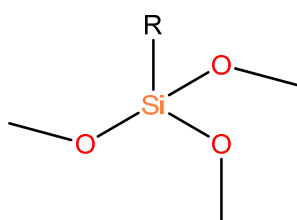
Estructura funcional de los polisiloxanos



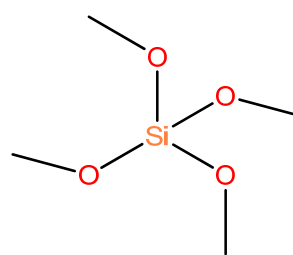
Monofuncional (M)



Difuncional (D)



Trifuncional (T)



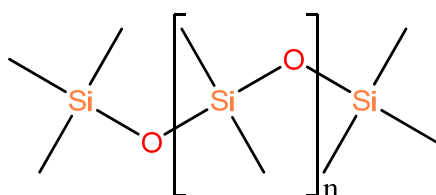
Tetrafuncional (Q)

Los radicales R pueden ser iguales o distintos.

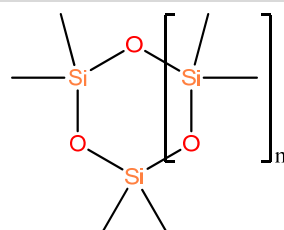
Figura 2.1. Diferentes tipos de estructura funcional de los siloxano [24].

Los siloxanos combinan sus átomos de silicio y oxígeno de forma difuncional, pudiendo presentar una estructura lineal o cíclica (*figura 2.2*).

Estructura de los siloxanos



Estructura Siloxanos **Lineales**; $n \geq 0$



Estructura Siloxanos **Cíclicos**; $m \geq 1$

Figura 2.2. Estructura de los siloxanos.

Debido a que los polisiloxanos son compuestos que en nomenclatura IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) presentan nombres relativamente complejos, en esta Tesis Doctoral se utiliza la nomenclatura propuesta por Hurd [24]. Se trata de un sistema de abreviaciones que relaciona los compuestos de silicio con las unidades estructurales que los constituyen: M, D, T y Q (*figura 2.1.*) [7, 25, 26]. Así, los siloxanos lineales se denominaran MD_nM y los siloxanos cíclicos D_m , donde el subíndice n toma un valor numérico igual o superior a cero, mientras que el valor del subíndice m es siempre igual o superior a la unidad, refiriéndose al número de átomos de silicio. A modo de ejemplo, el compuesto hexametildisiloxano según el sistema de abreviación propuesto por Hurd se denomina MM (*figura 2.3.*), puesto que se considera que un medio de cada átomo de oxígeno se incluye en la unidad funcional [24].

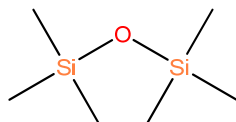


Figura 2.3. Estructura de hexametildisiloxano (MM).

En la *tabla 2.1* se relacionan algunos compuestos con la nomenclatura de Hurd.

Tabla 2.1a. Diferentes tipos de estructura de los siloxanos.

Nomenclatura			
Nº de átomos de Silicio	Estructura	Abreviación	Nombre del compuesto (CAS Number)
2		MM	Hexametildisiloxano (107-46-0)
3		MDM	Octametiltrisiloxano (107-51-7)
4		MD ₂ M	Decametiltetrasiloxano (141-62-8)
3		D ₃	Hexametiltetrasiloxano (541-05-9)

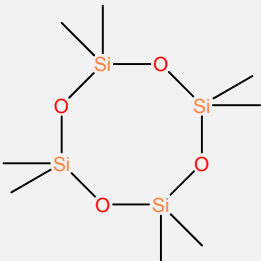
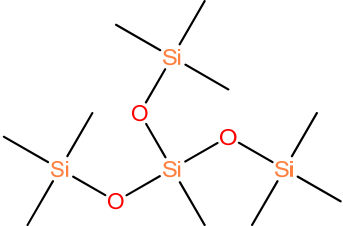
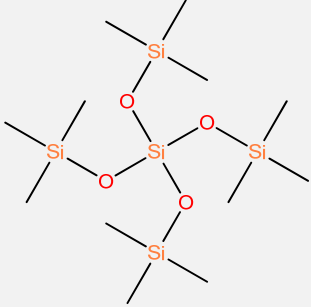
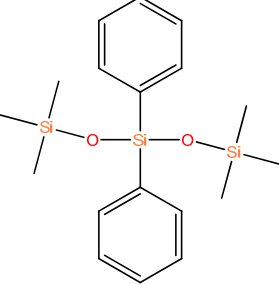
N° de átomos de Silicio	Estructura	Abreviación	Nombre del compuesto (CAS Number)
4		D ₄	Octametilciclotetrasiloxano (556-67-2)
4		M ₃ T	Metiltris(trimetilsiloxi)silano (17928-28-8)
5		M ₄ Q	Tetrakis(trimetilsiloxi)silano (3555-47-3)
3		MD*M	Difenil-bis(trimetilsiloxi)silano (797-77-3)

Tabla 2.1b. Diferentes tipos de estructura de los siloxanos.

Cuando la unidad difuncional está constituida por dos radicales fenilo se substituye D por D*.

Actualmente se ha mantenido este sistema de abreviación para los siloxanos cíclicos (D), mientras que para los siloxanos lineales, la nueva nomenclatura propone designar al compuesto con las siglas L_n , donde L corresponde a un compuesto con estructura de siloxano lineal y n toma el valor del número de átomos de silicio presentes en la molécula, siendo un modelo equivalente al de los siloxanos cíclicos [27].

En la *tabla 2.2* se establece la equivalencia de abreviaturas para los siloxanos lineales.

Equivalencia de Nomenclatura			
No de átomos de Silicio	Abreviación	Abreviación Hurd	Nombre del compuesto
2	L ₂	MM	Hexametildisiloxano
3	L ₃	MDM	Octametiltrisiloxano
4	L ₄	MD ₂ M	Decametiltetrasiloxano
5	L ₅	MD ₃ M	Dodecametilpentasiloxano
6	L ₆	MD ₄ M	Tetradecametilhexasiloxano

Tabla 2.2. Nomenclatura siloxanos lineales.

Trimetilsilanol es otra sustancia perteneciente a la familia de los compuestos orgánicos de silicio. De forma análoga a los siloxanos, su molécula contiene también átomos de silicio, oxígeno, hidrógeno y carbono (*figura 2.4*).

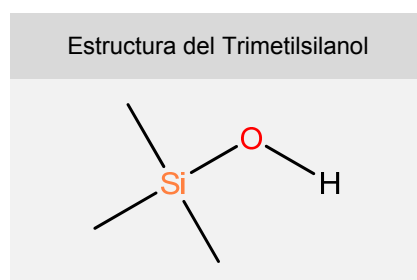


Figura 2.4. Estructura del Trimetilsilanol (TMS).

El trimetilsilanol se considera un compuesto del grupo formado por las metilsiliconas volátiles (VMS) puesto que aparece frecuentemente junto con los siloxanos volátiles lineales y cíclicos en el biogás de vertedero.

2.2. Características y propiedades.

Las principales propiedades de los polidimetilsiloxanos son impermeabilidad, resistencia térmica, resistencia eléctrica, propiedades dieléctricas, facilidad en recubrir superficies de otros materiales, propiedades de lubricante, alta compresibilidad, baja inflamabilidad, baja tensión superficial y repelencia al agua, [28, 29, 30]. Todas ellas los hacen valiosos para un sinnúmero de aplicaciones en la industria.

En la *tabla 2.3* se presentan diversas propiedades físico-químicas de los siloxanos volátiles.

Subíndice (Figura 2.2)	Compuesto	Abreviatura	Formula química	Masa Molar (g·mol ⁻¹)	Punto Fusión (°C)	Punto Ebullición (°C)
n = 0	Hexametil- disiloxano	L₂	C ₆ H ₁₈ O ₂ Si ₂	162,38	- 59	101
m = 1	Hexametilciclo- trisiloxano	D₃	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222,46	50 - 64	134
n = 1	Octametil- trisiloxano	L₃	C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₃	236,54	- 82	153
m = 2	Octametilciclo- tetrasiloxano	D₄	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	296,62	17-18	175-176
n = 2	Decametil- tetrasiloxano	L₄	C ₁₀ H ₃₀ O ₃ Si ₄	310,69	- 68	194
m = 3	Decametilciclo- pentasiloxano	D₅	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	370,77	- 44	205
n = 3	Dodecametil- pentasiloxano	L₅	C ₁₂ H ₃₆ O ₄ Si ₅	384,84	- 81	230
m = 4	Dodecametilciclo- hexasiloxano	D₆	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	444,92	-3	245

Tabla 2.3. Propiedades físico-químicas de los siloxanos volátiles.

En la *tabla 2.4* se presentan los valores de algunas propiedades del trimetilsilanol.

Compuesto	Abreviatura	Formula química	Masa Molar (g/mol)	Solubilidad en agua [31] (25°C, mg/L)	Presión de vapor [32] (25°C, kPa)	Punto Ebullición (°C)
Trimetilsilanol	TMS	C ₃ H ₉ SiOH	90	4,26E+4	2,13	99

Tabla 2.4. Propiedades físico-químicas del trimetilsilanol.

Las fuerzas intermoleculares de los siloxanos, formados por unidades estructurales de los tipos monofuncionales y difuncionales, son extremadamente débiles en comparación con sus

equivalentes compuestos hidrocarbonados, para moléculas de peso molecular parecido. Este hecho se traduce en puntos de ebullición inferiores a los valores esperados [25].

Los polimetilsiloxanos constituidos por grupos alifáticos de cadena corta son sustancias líquidas a temperatura ambiente. Por su parte el compuesto D₃ se presenta en forma sólida a temperatura ambiente, lo que podría ser debido a que los enlaces Si-O-Si confieren una estructura plana al anillo.

Los siloxanos son solubles en diferentes disolventes orgánicos tales como hidrocarburos, cloroformo, dietiléter y acetato de etilo. La solubilidad en acetona, éter de petróleo y en alcoholes es inferior. La solubilidad de los polidimetilsiloxanos en los disolventes orgánicos disminuye al aumentar la longitud de la cadena polimérica.

En la *tabla 2.5* se muestran los valores de solubilidad en agua y presión de vapor de los siloxanos.

Siloxano	CAS number	Solubilidad en agua a 25°C	Presión de vapor a 25°C
		mg/L	kPa
L ₂	107-46-0	0,93	4,12
D ₃	541-05-9	1,56	1,14
L ₃	107-51-7	0,034	0,52
D ₄	556-67-2	0,056	0,13
L ₄	141-62-8	0,00674	0,07
D ₅	541-02-6	0,017	0,02
L ₅	141-63-9	0,000309	0,009
D ₆	540-97-6	0,005	0,003

Solubilidad en agua [31]
Presión de vapor [32]

Tabla 2.5. Solubilidad y presión de vapor.

La baja solubilidad en agua que presentan los siloxanos de mayor peso molecular conduce a que se detecten bajos niveles de concentración en los efluentes [30, 31]. Por otro lado, sus bajas presiones de vapor a temperatura ambiente limitan su vaporización.

2.3. Propiedades químicas del silicio frente al carbono.

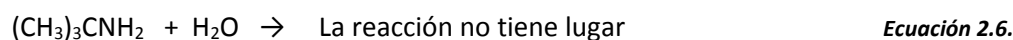
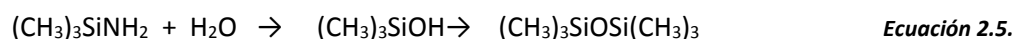
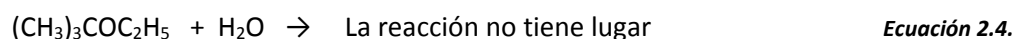
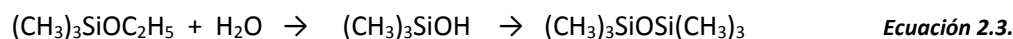
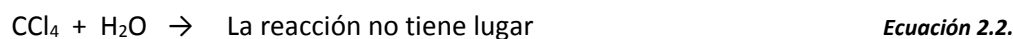
El carbono es el componente principal del reino vegetal y del reino animal y, por tanto, es la base de la química orgánica. Por su parte, el silicio, junto con el oxígeno, son los principales componentes de la corteza mineral terrestre con una abundancia del orden del 28% y 47% respectivamente, apareciendo en la naturaleza en forma de sílice y silicatos [25].

Todos los productos orgánicos compuesto por silicio son de origen antropogénico, a partir de estos y por medio de la acción de microorganismos se obtienen nuevos componentes.

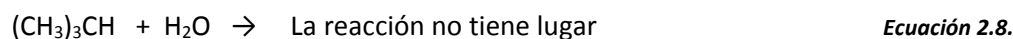
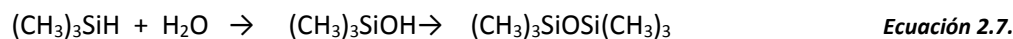
Los elementos químicos carbono y silicio pertenecen al mismo grupo de la tabla periódica, (grupo 14) lo que les confiere propiedades químicas similares. Sin embargo, al estar situados en distintos periodos, segundo y tercero, presentan diferente comportamiento químico.

S.Varaprath en 2006 [28], compara las reacciones que tienen lugar en compuestos análogos intercambiando un átomo de carbono por uno de silicio. Las siguientes reacciones (ecuaciones 2.1 a 2.12) muestran el diferente comportamiento químico entre moléculas análogas de carbono y silicio:

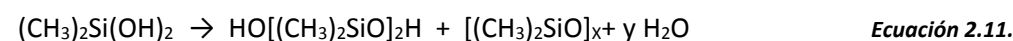
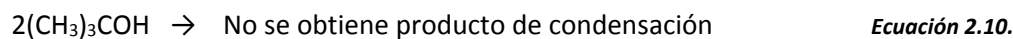
Hidrólisis:



Hidrólisis básica:



Condensación:



A la vista de los ejemplos presentados se puede concluir que los grupos silanol experimentan fácilmente autocondensación favorecida por la presencia de ácidos o bases. Las especies con un grupo hidroxilo experimentan dimerización y las especies con dos grupos hidroxilo forman polímeros lineales o cíclicos. La presencia de tres o más grupos hidroxilo genera polímeros tridimensionales o resinas [28].

2.4. Siliconas.

Las siliconas son polímeros lineales o ramificados que forman un sistema de largas cadenas debido a la unión de diferentes unidades difuncionales y trifuncionales. Los extremos de las cadenas pueden finalizar con grupos R_3SiO- o bien con grupos de cierta reactividad (H, OH, OR, o halógenos) [25].

La unidad básica de la silicona es el dimetilpolisiloxano (PDMS) (figura 2.5).

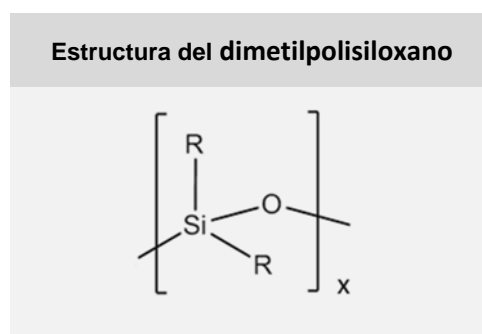


Figura 2.5 Estructura de dimetilpolisiloxano (PDMS).

Dependiendo de sus propiedades, las siliconas se pueden clasificar en aceites, resinas o gomas.

Los aceites de silicona son productos líquidos a temperatura ambiente que alcanzan pesos moleculares del orden de 500.000 uma. Se trata de productos no coloreados, claros, neutros e hidrofóbicos, con un rango de densidades entre 0,94-0,97g/cm³. Poseen una viscosidad constante en un amplio margen de temperaturas.

Los aceites de silicona no son atacados por sales de ácidos minerales, metales o por amoníaco, sin embargo son atacados por ácido fluorhídrico, halógenos, ácidos minerales fuertes y bases fuertes. Los aceites de silicona de bajo peso molecular son solubles en acetona y metanol.

Su campo de aplicación es diverso, puesto que se utilizan como material en la fabricación de intercambiadores de calor, como fase estacionaria en cromatografía de gases, como aceites hidráulicos, en la industria cerámica y en la industria del curtido y textil.

Las resinas de silicona son productos con una resistencia moderada a la temperatura. Son el resultado de la combinación de dos tipos de unidad, difuncional y trifuncional, con grupos terminales OH u OR.

Su aplicación industrial más importante es su uso como recubrimientos de superficies metálicas. Los barnices de silicona resultado de la mezcla de óxido de titanio con resinas de silicona son estables a 400°C, mientras que las combinadas con hierro, zinc o aluminio, son

estables a 500°C. Estos barnices son resistentes a los aceites disolventes y a las soluciones acuosas ácidas [25].

Los cauchos o gomas de silicona son macromoléculas reticuladas en estado líquido altamente viscoso que tras un proceso de vulcanización se convierten en gomas elásticas. Las cadenas de metilsiloxano son las que le confieren la flexibilidad.

2.5. Ciclo ambiental del silicio.

Los compuestos de silicio únicamente están presentes de forma natural en la corteza mineral terrestre como sales inorgánicas. Por ello la presencia de compuestos orgánicos de silicio en el medio ambiente se debe a la degradación que sufren los compuestos orgánicos de origen antropogénico que contienen átomos de silicio, producida por diferentes reacciones (hidrólisis, condensación, polimerización, despolimerización y mineralización), así como fenómenos de volatilización y adsorción [26].

En la *figura 2.6* se presenta el ciclo de los compuestos orgánicos de silicio y su impacto en el medioambiente.

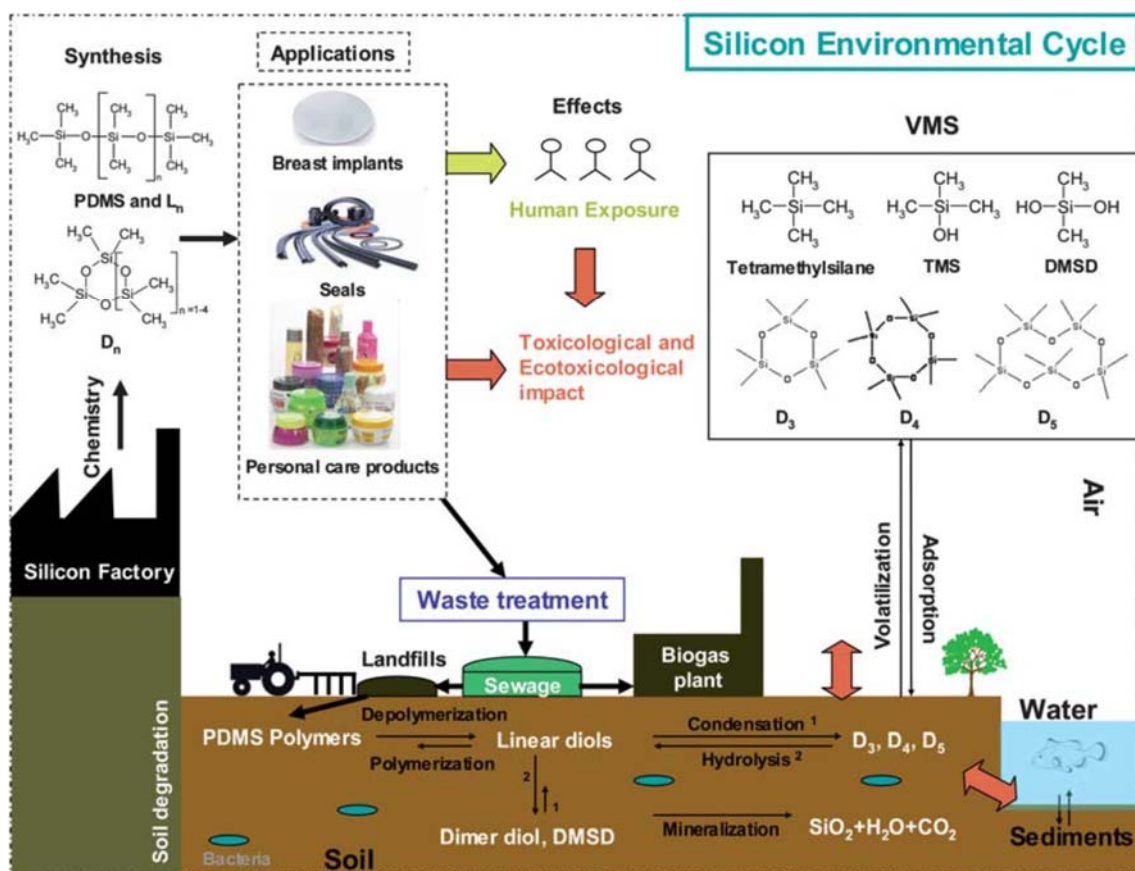


Figura 2.6. Ciclo del silicio [26].

Las siliconas se sintetizan a través de procesos industriales. La gran variedad de aplicaciones que permiten este tipo de compuestos conlleva que se transfieran al aire [27, 33-44], al suelo [41, 44-48], al agua [32, 41, 46, 47, 49] y, en general, al medioambiente como resultado de las reacciones de la degradación y de la volatilización de residuos. Los compuestos que se generan por degradación son más volátiles y solubles en agua que los productos de los que proceden.

Los siloxanos más volátiles se descomponen en la atmósfera, en presencia de radicales hidroxilo, a compuestos carbonílicos (*figura 2.7*) que posteriormente se oxidan a dióxido de carbono y generan grupos silanol [29, 50]. Los compuestos orgánicos de silicio llegan al suelo, al agua o al aire por distintas vías.

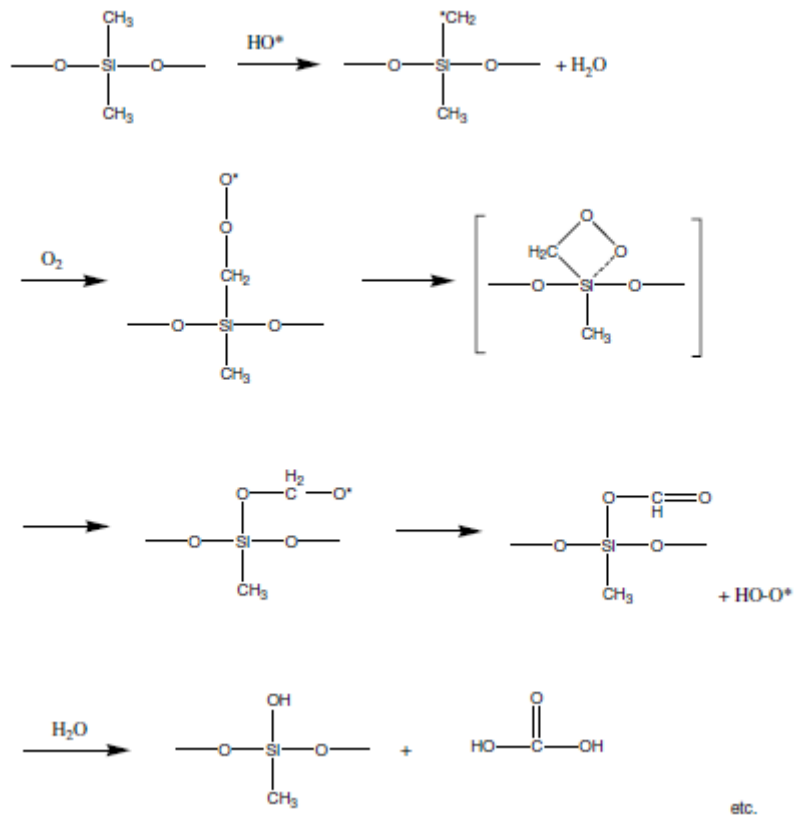


Figura 2.7. Mecanismo de reacción de los siloxanos en la atmósfera [29].

Por otro lado, los productos fabricados llegan al usuario final, quien los consume y genera residuos. Estos residuos pueden ser sólidos (restos de envases, cableado, resinas, implantes, productos cosméticos) o líquidos (productos de limpieza, aceites, productos de higiene personal).

Los principales usos de las siliconas se presentan en la *tabla 2.6*.

Principales usos de siloxanos y siliconas	
Uso Médico	Aceites
Implantes para cirugía estética	Como aceite portador
Tubos traqueotomía	Agentes repelentes al agua
Recubrimientos de agujas hipodérmicas	Pinturas
Recubrimientos de marcapasos	Productos papeleros
	Anti espumantes
Uso como Elastómero	Productos de higiene personal
Componentes y tubos de silicona	Suavizantes para la ropa
Geles	Retardantes de llama
Cremas protectoras y pañales	

Tabla 2.6. Usos de siloxanos y siliconas [29].

Según la naturaleza de los residuos se procede a su eliminación mediante un tipo de tratamiento distinto. Los residuos sólidos (polidimetilsiliconas o PDMS) se almacenan en depósitos controlados de residuos sólidos, mientras que los residuos líquidos que se vierten a los desagües son tratados en estaciones depuradoras de aguas residuales.

Los compuestos vertidos de forma no controlada pueden, en determinadas condiciones ambientales, sufrir procesos de *volatilización* detectándose su presencia en el aire en forma de diferentes especies (trimetilsilanol, L₂, D₃, D₄ y D₅). Una vez evaporados estos componentes pueden depositarse sobre el suelo y *adsorberse*.

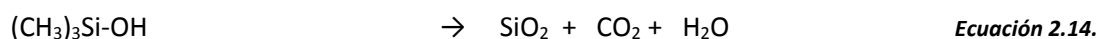
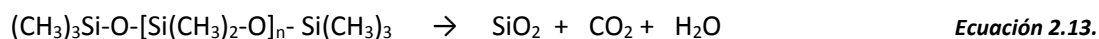
Los productos generados a partir de PDMS de alto peso molecular se degradan dando productos de menor peso molecular. Los compuestos orgánicos resultantes de los procesos de *hidrólisis* son solubles en agua y volátiles, pudiendo depositarse en el suelo y en el agua y posteriormente evaporarse.

Los compuestos con grupos silanol son productos de degradación química que se forman en los suelos a partir de siloxanos, en particular se forman trimetilsilanol (TMS), dimetilsilanol (DMSD) y tetrametilsiloxanodiol [7]. En los suelos están presentes bacterias capaces de *mineralizar* estos compuestos y transformarlos en dióxido de carbono, sílice y agua. Además, a partir de los compuestos con dos grupos silanol pueden formarse siloxanos cíclicos.

Las plantas de generación y transformación de biogás son una fuente importante de degradación de compuestos orgánicos de silicio generando productos de menor peso molecular y de mayor volatilidad. La diferente composición de siloxanos presentes en biogás de depuradoras y vertederos se debe a la distinta naturaleza del sustrato [9, 51]. Mientras que

en los vertederos se generan siloxanos y trimetilsilanol mayoritariamente como productos de degradación de polidimetilsiliconas [43], las depuradoras se abastecen de aguas residuales de origen urbano con un notable contenido residual de productos de higiene personal en cuya formulación están presentes siloxanos cíclicos [41, 42].

Se ha constatado la importancia de los microorganismos en la degradación de los residuos de silicona en el interior de los vertederos [52]. Por acción bacteriana estos compuestos de silicio se degradan formando sílice (*ecuaciones 2.13 y 2.14*):



En estudios “*indoor*” se observa un contenido de siloxanos distinto al analizar aire y polvo procedente de edificios de oficinas y de viviendas. Predomina la presencia del siloxano D₃ en oficinas y salas de estar donde se pueden encontrar materiales eléctricos y dispositivos informáticos, mientras que en dormitorios y baños predomina D₅, siloxano empleado fundamentalmente en la formulación de productos de higiene personal [42].

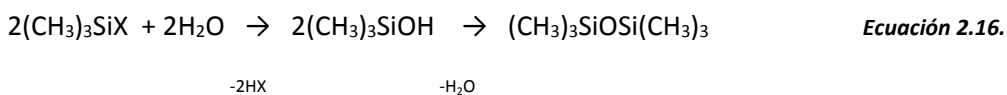
Reacciones de degradación y formación:

- La formación de hexametildisiloxano puede darse por dos vías diferentes:

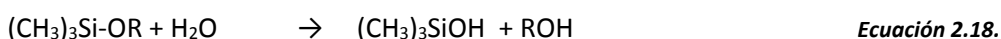
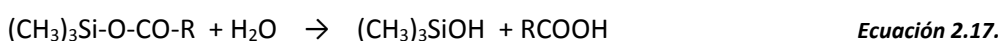
Como producto de la condensación espontánea o forzada del trimetilsilanol [25, 53]:



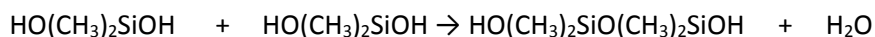
Como producto intermedio de la reacción de hidrólisis de una molécula de organosilano sustituido [25, 28, 36], degradándose lentamente por deshidratación de su molécula formando hexametildisiloxano (*ecuación 2.16*).



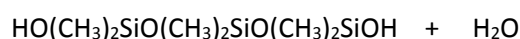
- El trimetilsilanol se obtiene además como subproducto en la hidrólisis de aciloxisilanos (*ecuación 2.17*) y alcoxisilanos (*ecuación 2.18*) donde se forman además ácidos débiles y alcoholes respectivamente [25, 36]:



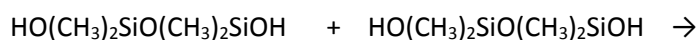
- Se forman siloxanos cíclicos a partir de reacciones de condensación de silanodiolos [54]. A partir de dos moléculas iguales de dioles (*ecuación 2.19 y 2.21*) o distintas (*ecuación 2.20*) se forma una molécula de diol por condensación de las dos anteriores y seguidamente sigue polimerizando o se cicla con pérdida de agua (*ecuación 2.22*).



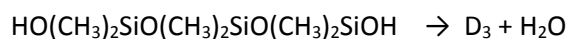
Ecuación 2.19. Formación de diol.



Ecuación 2.20. Formación de diol.

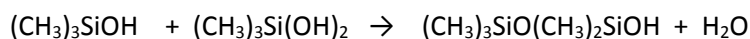


Ecuación 2.21. Formación de diol.



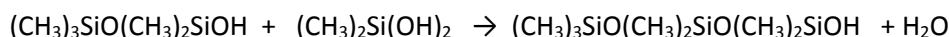
Ecuación 2.22. Formación del siloxano cíclico

- La reacción entre trimetilsilanol y un silanodiol en medio ácido es reversible (*ecuación 2.23*), dando lugar a la formación de un compuesto con un grupo silanol:

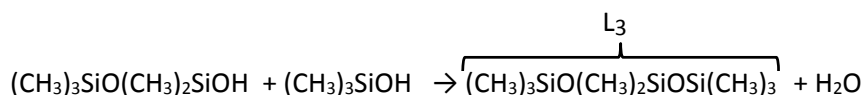


Ecuación 2.23.

- La condensación de compuestos silanoles lineales con el silanodiol inicial forma siloxanos lineales (*ecuación 2.24 y 2.25*):

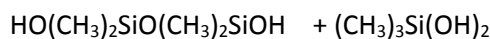
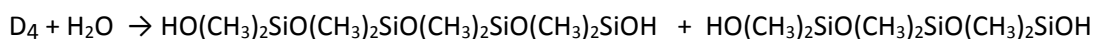


Ecuación 2.24.



Ecuación 2.25.

- En suelos, los siloxanos cíclicos se transforman (*ecuación 2.26*) en silanodiolos [54]:



Ecuación 2.26.

2.6. Matrices en las que se analizan siloxanos.

Las matrices en las que se estudia la presencia de siloxanos son muy diversas. Agrupando las matrices según su naturaleza se puede establecer la siguiente clasificación:

- Matrices medioambientales:

Las propiedades físico-químicas de los siloxanos facilitan su transporte por el aire desde el punto de origen hasta el punto de depósito o vertido, estando presentes en aire [27, 33-44, 55] y en suelos [41, 45-48, 54, 55]. Por otro lado, su baja solubilidad en agua permite detectarlos en sedimentos y en fangos de depuradora [4, 22, 29, 41, 47, 48, 51, 56], en aguas residuales [32, 41, 46, 47] y, en menor medida, en aguas naturales [44, 47, 49, 55].

- Polvo (*indoor/outdoor*):

Los siloxanos forman parte de la formulación de muchos productos de consumo de diversa aplicación, por ello están presentes en el polvo. Contrasta la diferente distribución de siloxanos lineales y cíclicos hallada dependiendo del lugar muestreado: edificios de oficinas (salas de estar o despachos donde abundan los aparatos informáticos y alfombras) frente a viviendas (dormitorios y baños con un alto contenido en productos de higiene personal) [33].

- Matrices biológicas:

En los estudios sobre niveles de contaminación por exposición a dichas sustancias en seres vivos se analizan principalmente sangre, leche materna, orina y tejido adiposo.

Desde finales del siglo pasado se ha observado también una tendencia al alza del número de operaciones de cirugía estética, especialmente relacionadas con implantes de pecho. Se clasifica esta matriz como biológica por tratarse de un implante de base silicona introducido en el cuerpo humano [57].

- Biogás:

La necesidad de buscar nuevos sistemas de obtención de energía causada por la disminución de los recursos fósiles, ha dado un nuevo sentido a la producción de biogás. Debido a ello, se ha desarrollado una industria que aprovecha este subproducto gaseoso para generar energía eléctrica. En la actualidad, el biogás tiene diferentes orígenes: vertederos [32, 23, 14, 58, 29, 59, 51, 60, 16, 17, 13, 9], plantas de codigestión [32], plantas de tratamiento de biomasa [9], plantas de tratamiento de purines [8] y EDAR [61, 62, 63, 47, 9]. La transformación del biogás en energía se consigue utilizando diferentes dispositivos eléctricos [64].

- Matrices Industriales:

La presencia de siloxanos en derivados de petróleo [65, 66] se debe principalmente a los aceites adicionados al crudo que actúan como antiespumantes y que se degradan en los procesos de producción y refino, encontrando siloxanos en las naftas y gasolinas [67].

- Alimentos:

Se han realizado estudios de bioacumulación de siloxanos en grasa de foca gris y en arenques procedentes del mar Báltico. Se trata de un mar cerrado y con una gran actividad antropogénica, con un tiempo medio de residencia de las sustancias en el agua de aproximadamente 25 años [68, 69]. Los estudios indican que no hay indicios de bioacumulación en focas puesto que las concentraciones halladas están por debajo de los límites de cuantificación del método, en cambio en arenques la concentración es mayor y la distribución de siloxanos D₅, D₆ y D₄ es 18:5:1 [68].

En la *tabla 2.7.* se muestra la concentración de siloxanos detectada en diferentes matrices medioambientales [55]: aire, lodos, aguas, fangos industriales, suelos, sedimentos y biota. El rango de concentración depende de la matriz analizada y los límites de cuantificación dependen del método de análisis empleado.

- Los compuestos más abundantes son los siloxanos cíclicos. Se hallan en todas las matrices en concentraciones más elevadas que los siloxanos lineales.
- Los valores más altos corresponden a lodos, sedimentos y biota, matrices que acumulan siloxanos y que actúan como concentradores naturales.

Siloxano	Agua (µg/L)						
	Aire (µg/m ³)	Lodo industrial	Aguas costeras	Fango (ng/g)*	Suelo (ng/g)*	Sedimento (ng/g)*	Biota (ng/g)
MM	<0.004	<0.0005-0.14	<0.0005-<0.0006	<0.5 - <3	<0.1	<0.02-<0.7	<0.4
MDM	<0.008	<0.0005-0.014	<0.0005-<0.0006	<1-64	<0.1	<0.02-<0.7	<0.3
MD2M	<0.006	<0.0005-0.078	<0.0005-<0.0006	1-450	<0.1	<0.02-29	<0.4 – 1.1
MD3M	<0.02	<0.004-0.23	<0.002-<0.004	3-550	<0.1	<0.02-57	<0.5
D3	n.a**	n.a	n.a.	n.a	n.a	n.a	<50-90.4***
D4	0.08-4.0	<0.06-3.7	<0.04-<0.09	96-960	<6-<10	<3-84	<5-70
D5	0.05-19	<0.04-26	<0.02-<0.05	1100-89000	<3-<5	<2-2000	<5-2200
D6	0.02-2.1	<0.04-3.8	<0.02-<0.05	220-11000	<2-<4	<1-170	<5-74

* ng/g sobre material seca.

** n.a = no analizado *** Límites detectados por debajo límite de cuantificación.

Tabla 2.7. Concentración de siloxanos en matrices medioambientales descritos en estudios realizados en los países nórdicos [55].

3. DEPÓSITOS CONTROLADOS DE RESIDUOS SÓLIDOS.

Un vertedero es un depósito construido en un área delimitada de terreno según los criterios establecidos en la legislación de residuos [1], en donde se van acumulando residuos (urbanos y/o industriales) de forma controlada.

La vida de un vertedero consta de varias etapas:

- Diseño y construcción, en las que se tiene en cuenta las directrices dispuestas en la directiva europea 1999/31/CE [1].
- Operación, periodo de tiempo útil durante el que se llena con el residuo, se compacta dicho residuo para que no queden huecos. Se alternan los depósitos de residuos con tierra, compactando cada capa para evitar grietas.
- Sellado. A partir de este momento ya no se añade ningún otro residuo. Se superponen capas sellantes en la superficie del pozo y finalmente en la parte superior se plantan especies vegetales autóctonas para que el paisaje no difiera del entorno.

Durante la vida operativa de un vertedero se deben tomar las medidas oportunas para minimizar al máximo las molestias y los riesgos para la población circundante (como por ejemplo, la emisión de olores). Además, los gases que no puedan utilizarse para producir energía deben quemarse [1].

Biogás procedente de depósito controlado de residuos sólidos:

La producción de biogás en un vertedero es un proceso continuo que se inicia a los pocos meses de depositar los residuos y se interrumpe cuando las reacciones microbianas están limitadas por el sustrato o por la ausencia/disponibilidad de humedad.

El proceso de formación de biogás en los vertederos [11] comprende diferentes fases (*figura 3.1*):

- Fase inicial (I): Una vez se han depositado los residuos urbanos, en el interior del vertedero se inician una serie de reacciones microbianas y bioquímicas [7]. Inicialmente la descomposición de los residuos tiene lugar de forma rápida, se trata de una digestión en condiciones aerobias.
En esta fase se observa una alta concentración de nitrógeno, una ligera disminución de oxígeno y se empieza a generar dióxido de carbono.
- Fase de transición (II): se inician las condiciones anaerobias en el interior del vertedero debido al consumo de todo el oxígeno disponible.

Esta fase se caracteriza por la desaparición de oxígeno, disminución de nitrógeno y por consiguiente un aumento de dióxido de carbono y la aparición de hidrógeno.

- Fase ácida (III): se acelera la actividad microbiana anaerobia produciendo hidrógeno que acaba siendo consumido al final de la fase. En esta fase los compuestos de alto peso molecular (polisacáridos, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos) se transforman a compuestos de menor peso por acciones microbianas y finalmente a ácido acético.

Esta fase se caracteriza por la desaparición de hidrógeno, desaparición de nitrógeno y por consiguiente un aumento de dióxido de carbono, iniciándose la generación de metano.

- Fase metanogénica (IV): el ácido acético se transforman a dióxido de carbono y metano por la acción de microorganismos metagénicos. Es la etapa donde se genera mayoritariamente metano [7, 12].
- Fase de maduración (V): En esta última etapa los componentes que quedan en el vertedero son de degradación lenta con lo que la velocidad de generación de dióxido de carbono y metano disminuye notablemente. Esta disminución de la actividad microbiana produce un descenso de dióxido de carbono y metano y, al mismo tiempo, dependiendo de las medidas del sellado, se recupera la composición del gas inicial aumentando la concentración de nitrógeno y oxígeno.

La etapa de maduración comprende junto con la fase metanogénica, el periodo de máxima producción de metano. Al agotarse el biogás se decide la clausura del depósito.

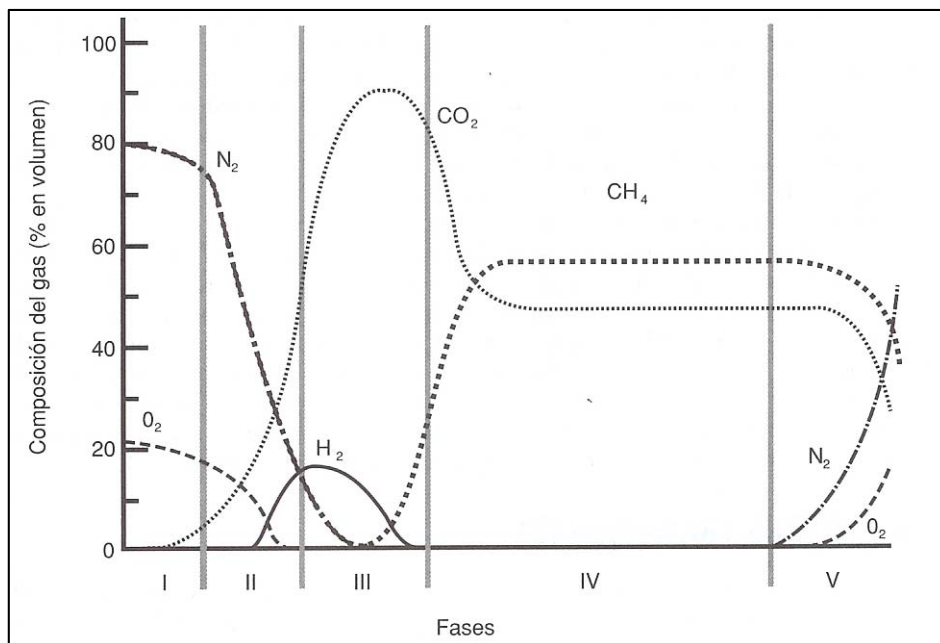


Figura 3.1. Gráfico de las fases de formación del biogás [11].

En la *tabla 3.1* se presenta la composición de un biogás procedente de vertedero analizado por *Hagmann et al* [4]:

Compuesto	Contenido (vol. %)
Metano	56%
CO ₂	39%
N ₂	4,5%
O ₂	0,4%
COVs	0,1 %

Tabla 3.1. Composición típica de biogás producido en vertedero [4].

Por su parte Niemann [7] describe el proceso de recolección del biogás en un vertedero, desde que se deposita el residuo, hasta que se transforma el gas producido en energía eléctrica. Este proceso comprende diversas etapas. Una vez depositado el residuo en un terreno debidamente acondicionado, se cubre la superficie. Al cabo de los meses se recoge el gas a través de los pozos de extracción verticales conectados por medio de tuberías, aspirando el gas producido aplicando vacío. El gas se condensa y seguidamente se comprime. Una vez comprimido el gas se enfría para reducir la cantidad de vapor de agua que lleva. Tras eliminar el agua y las impurezas, el gas se calienta para prevenir condensaciones en las tuberías o en el sistema de transformación. El gas resultante es adecuado para ser utilizado como combustible (*figura 3.2*).

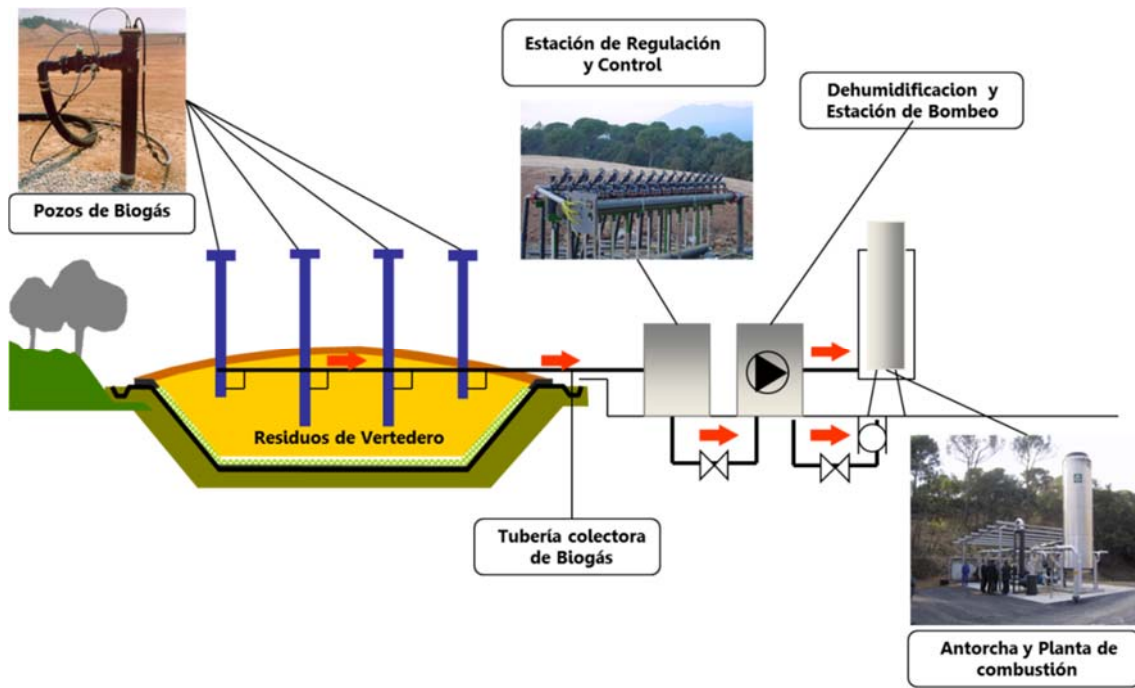


Figura 3.2 Esquema de la instalación de un vertedero.

Como ya se ha comentado anteriormente, la presencia de compuestos con átomos de silicio en el biogás está representada por metilsiloxanos volátiles (lineales y cíclicos) y trimetilsilanol [7, 51].

En 1997 Niemann [7], al estudiar el condensado de cuatro vertederos, identifica la presencia de trimetilsilanol.

En 1999 Niessner [51], al analizar biogás generado en dos depósitos controlados (RS_A y RS_B), obtiene un perfil formado por trimetilsilanol y siloxanos, siendo los más abundantes D₄, L₂ y D₅ (tabla 3.2). Sin embargo las variaciones de composición y concentración de los siloxanos dependen de la composición del residuo almacenado y del grado de madurez del vertedero.

Composición Biogás		
Siloxano	RS_A mg/m ³	RS_B mg/m ³
TMS	6,62-7,43	2,41-3,21
L ₂	1,04-1,31	0,38-0,77
D ₃	0,01	0,31-0,45
L ₃	0,03-0,05	0,04
D ₄	7,97-8,84	4,24-5,03
L ₄	<0,01	<0,01
D ₅	0,50-1,09	0,40-0,53
D ₆	n.d.	n.d.
n.d.: no detectado		

Tabla 3.2 Composición compuestos de silicio en biogás vertedero. [51]

Tal como se ha mencionado antes, los siloxanos son compuestos ampliamente utilizados en la formulación de productos cosméticos, materiales de construcción y como agentes antiespumantes en detergentes, cuyos residuos se depositan en vertederos.

Los siloxanos son compuestos generados a partir de la descomposición de polidimetilsiloxanos (PDMS) mientras que el trimetilsilanol es un subproducto de la degradación del pentametildisiloxanol ((CH₃)₃SiO(CH₃)₂SiOH) [54].

4. ESTACIONES DEPURADORAS DE AGUAS RESIDUALES.

Las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) son indispensables para depurar el agua para su posterior utilización y minimizar los problemas medioambientales.

Las aguas residuales de uso doméstico y de uso industrial se vierten al sistema de alcantarillado siendo necesaria su depuración.

El proceso de depuración del agua [70] consiste en una serie de etapas en las que se distingue dos líneas de tratamiento diferenciadas, la línea de agua y la de fangos, tal como se ilustra en la *figura 4.1*.

Línea de agua:

Las etapas principales que constituyen esta línea son:

1) Pre-tratamiento:

El agua llega a la estación depuradora a través de un sistema de colectores. El tratamiento se inicia en el pozo de gruesos donde se extraen, por medios mecánicos, los elementos de más peso y tamaño. Unas rejillas de cribado retienen los elementos sólidos de mayor tamaño (cribado de gruesos). El agua se impulsa a una cota más elevada que le permitirá circular por los diferentes elementos de la planta.

El pre-tratamiento continúa con las rejillas de finos donde se separan las partículas pequeñas. Este proceso acaba en el desarenador/desengrasador donde, a través de procesos mecánicos, precipitan los sólidos y flotan las grasas.

2) Depuración primaria:

Por medios físicos se separan, en el decantador primario, los detritus en la superficie (que constituyen la materia en suspensión) mientras que en el fondo se depositan los fangos primarios. En casos de aguas con fuertes contaminaciones industriales se añaden coagulantes químicos y se produce la floculación para favorecer la decantación de la materia en suspensión.

3) Depuración secundaria:

En esta etapa se elimina la carga contaminante restante mediante un reactor biológico. Se utilizan bacterias que se alimentan de materia orgánica. Por medio de soplantes, se proporciona el aire necesario al reactor biológico para que las bacterias dispongan del aporte de oxígeno preciso para asimilar la materia orgánica.

Posteriormente, por decantación, los biosólidos (materiales inorgánicos y orgánicos) resultantes del digestor se depositan en el fondo del decantador secundario separándose del agua (fangos secundarios). Al terminar esta etapa, el agua ya limpia puede volver a la naturaleza y continuar su ciclo de utilización.

Línea de fangos:

Los fangos o lodos pueden proceder del tratamiento primario y del tratamiento secundario y sufren las siguientes etapas:

4) Espesamiento:

El fango procedente de los decantadores es prácticamente líquido. Se requiere de un proceso de espesamiento por gravedad que tiene lugar en el espesador de fangos primarios.

Los fangos provenientes del tratamiento biológico circulan por flotación hasta un espesador de fangos secundarios. En esta etapa se consigue aumentar la concentración del fango.

Una parte de los fangos procedentes de los decantadores secundarios, retorna a la línea de agua a la cabecera del proceso biológico, manteniendo la concentración de bacterias.

5) Digestión:

Una vez espesado, los biosólidos resultantes del primario y del secundario se llevan a un digestor donde tiene lugar la digestión anaerobia [61], se reduce la materia orgánica presente por la acción de bacterias fermentadoras y bacterias metanógenas, en un ambiente anaerobio.

El proceso de digestión anaerobia libera gas metano que, en plantas depuradoras de gran dimensión, puede aprovecharse también como fuente de energía. El biogás producido se acumula en gasómetros, mientras que el excedente se quema en una antorcha.

6) Deshidratación:

En esta etapa se elimina la mayor cantidad de agua posible del fango procedente del digestor. Los principales procedimientos consisten en filtros banda, filtros prensa o centrífugas.

Con este tratamiento se consigue un subproducto menos voluminoso y cuyo transporte es más económico. Estos fangos pueden emplearse como abonos en jardinería y agricultura o como material de construcción.

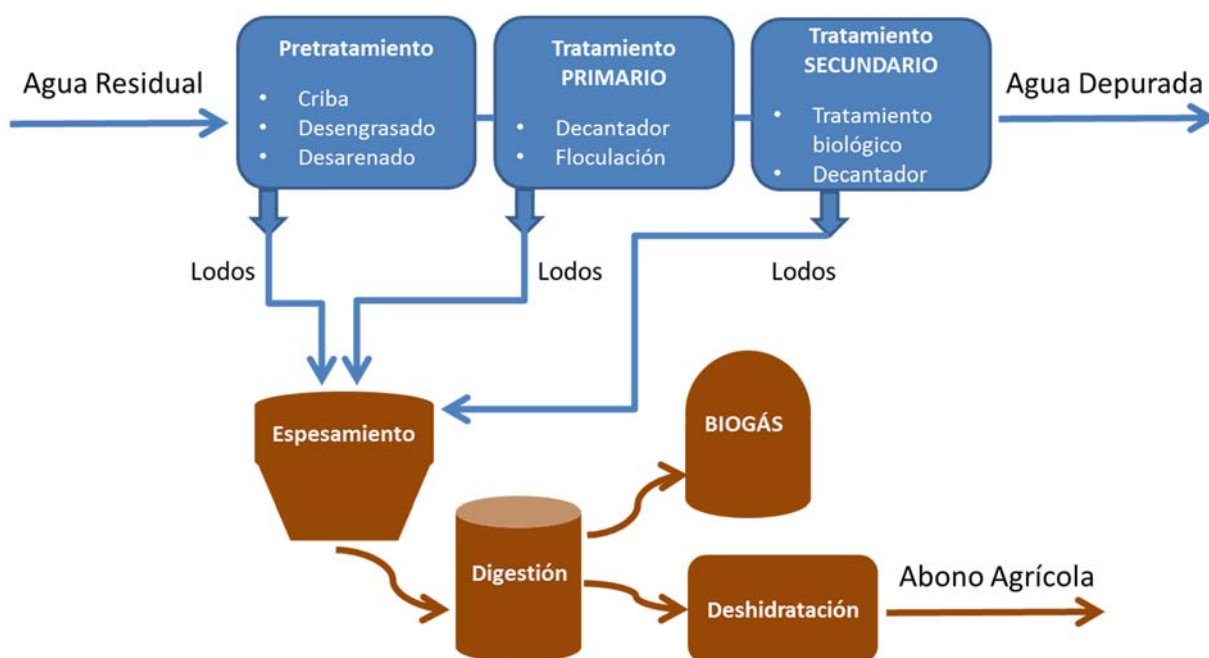


Figura 4.1 Esquema de la instalación de una EDAR.

La composición del biogás producido en el digester de la planta de tratamiento de aguas residuales es parecida a la del biogás generado en vertedero.

En la *tabla 4.1* se presenta la composición de un biogás procedente de plantas de tratamiento de aguas residuales descrita por Böcker en 2005 [63]. Se aprecia un mayor contenido en metano y menor en nitrógeno al comparar con el biogás generado en vertedero [*tabla 3.1*].

Compuesto	Contenido (vol. %)
Metano	62-66
CO ₂	33-37
N ₂	< 0,2
O ₂	<0,5
COVs	0,1 %

Tabla 4.1. Biogás procedente de la planta de tratamiento de aguas residuales de Wuppertal-Kohlfurth [63].

Con respecto a la composición de siloxanos generados en vertedero, el perfil de biogás de depuradora es distinto y predominan los siloxanos cíclicos frente a los lineales, siendo los más abundantes D₅ y D₄ [51, 62, 63].

Algunos agentes antiespumantes que se utilizan en las depuradoras contienen siliconas que, por degradación, se convierten en siloxanos [32].

El biogás también puede contener diversos compuestos a nivel de trazas. Los más habituales se presentan en la *tabla 4.2*.

Compuesto	unidades	Contenido
BTEX		
Benceno	ppb	30-50
Tolueno	ppm	2-36
Xileno (o-/p-/m- o etilbenceno)	ppb	100-200
Trimetilbenceno (mezcla de isómeros)	ppb	100-200
Azufre		
Sulfuro de hidrógeno	ppm	7-37
Sulfuro de carbonilo	ppb	<100
Metanotiol	ppb	<100
Sulfuro de carbono	ppb	<50
Cloro		
Clorobenceno	ppb	<20
Siloxanos		
Hexametildisiloxano (L ₂)	ppb	<40
Octametiltrisiloxano (L ₃)	ppb	<350
Decametildecatetrasiloxano (L ₄)	ppb	<180
Hexametilciclotrisiloxano (D ₃)	ppb	<100
Octametilciclotetrasiloxano (D ₄)	ppb	<500
Decametilciclopentasiloxano (D ₅)	ppb	<1000

Tabla 4.2. Biogás procedente de planta de tratamiento de aguas residuales [63].

Durante el funcionamiento de la planta depuradora, los siloxanos volátiles se eliminan por tres vías principalmente, volatilización, degradación y adsorción sobre sólidos, obteniendo reducciones superiores al 92% (D₄, D₅ y D₆) [47].

En 1996 Martin [62] analiza la concentración de siloxanos presentes en aguas y lodos en diferentes puntos de una planta depuradora de aguas residuales. Los valores de menor concentración de siloxanos se encuentran en el agua de salida, mientras que las mayores concentraciones se hallan en los lodos que actúan de concentradores de estos compuestos al tener los siloxanos una mayor afinidad por los lodos que por el agua (*tabla 4.3*).

Lugar de muestreo	Compuesto	Concentración (µg/L)
Efluente de entrada	D4	1,7
	D5	31,5
	D6	1,3
Lodos del PRIMARIO	D3	2,3
	D4	21,5
	D5	260,0
	D6	6,7
Lodos del SECUNDARIO	D4	5,3
	D5	60,6
	D6	0,8
Efluente de Salida	D3	0,5
	D4	<0,1
	D5	0,3
	D6	0,1

Tabla 4.3. Biogás procedente de planta de tratamiento de aguas residuales [62].

5. SISTEMAS DE MUESTREO.

Una de las dificultades en el análisis de muestras consiste en tomar tallas representativas y fiables. Se debe utilizar un método de muestreo que permita asegurar la representatividad de la muestra original y proporcionar resultados fiables. Una dificultad añadida en el análisis de biogás es que se trata de una mezcla gaseosa, por consiguiente una matriz compleja de manipular.

Es indispensable que el recipiente de muestreo cumpla una serie de requisitos para mantener la muestra en su estado original y que su composición no se vea alterada:

- Estanqueidad e impermeabilidad. No se puede alterar la muestra por un efecto de dilución al estar en contacto con la atmósfera exterior.
- Se debe mantener la homogeneidad y estabilidad de la muestra original.
- Debe presentar un mínimo nivel de interferencias ("*background*").

La experiencia de nuestro grupo de trabajo en análisis de matrices medioambientales, principalmente en trazas de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en aire utilizando tubos de vidrio, bolsas de material Tedlar® y tubos con adsorbentes diversos, plantea la elección del método de muestreo más adecuado para la captación de siloxanos en muestras de biogás.

En el análisis de matrices gaseosas ambientales se suele utilizar habitualmente tres sistemas de muestreo diferentes:

- Sistemas estancos ("*whole air sampling*"): consisten en recoger la muestra de gas introduciéndola en el interior de un recipiente (bolsa, tubo de vidrio o recipiente metálico).
- Captadores pasivos: se consigue el muestreo pasivo cuando el gas entra en el dispositivo por difusión quedando los compuestos de interés retenidos en el adsorbente colocado en el interior del dispositivo ("*radiales*").
Este sistema se suele utilizar en zonas sin posibilidad de suministro de energía eléctrica.
- Captadores activos: el muestreo activo se lleva a cabo haciendo circular el gas mediante una bomba de aire a través de un medio adsorbente u absorbente (tubo o *impinger*) en el que quedan retenidos los compuestos de interés.

Los principales sistemas de muestreo empleados en el análisis de muestras de biogás se pueden clasificar en:

- Sistemas que *mantienen la muestra en su estado original gaseoso: bolsas, recipientes de vidrio y canisters.*
- Sistemas que *retienen los componentes de interés: impingers y tubos con adsorbente.* Este tipo de muestreo actúa a su vez como sistema de concentración.

- *Tubos con adsorbente.*

Este sistema está constituido por un tubo de vidrio sellado en cuyo interior se ha depositado un material adsorbente que debido a sus propiedades interacciona con las moléculas de interés reteniéndolas.

El tubo está diseñado de forma que consta de dos sectores diferenciados (*sector A* y *sector B*) separados por un separador de espuma que uniformiza la caída de presión. En el otro extremo del sector B se coloca también una pequeña espuma de material inerte que impide la pérdida del adsorbente. La cantidad de adsorbente de cada sector es distinta, de forma que el *sector A* contiene el doble de adsorbente que el *sector B*.

Para efectuar el muestreo, se rompen los extremos del vidrio sellados y se conecta el tubo por un extremo a la bomba de aspiración y por el otro a la tubería de gas. La muestra gaseosa penetra en el interior del tubo pasando en primer lugar por una pequeña cantidad de lana de vidrio, seguidamente al *sector A*, y a continuación al *sector B*.

Se escogerá el adsorbente adecuado para el componente de interés. Existen diferentes materiales adsorbentes: carbón, Tenax, copolímero de estireno-divinilbenceno, sílica, alúmina entre otros. Varios estudios avalan la alta capacidad adsorbente del carbón activo convirtiéndolo en uno de los materiales más empleados para la retención de los siloxanos en la etapa de purificación de biogás [16, 17, 21], incluso mejorando su comportamiento respecto a la sílica gel y al X-zeolite [18].

- *Impingers con adsorbente.*

Este sistema está constituido por dos o más frascos de vidrio conectados en serie, en cuyo interior se ha depositado un líquido cuyas características de polaridad hacen que las moléculas de interés queden retenidas en él, mientras el gas pasa a través del líquido de un frasco al siguiente.

Para efectuar el muestreo de los dos *impingers* conectados en serie, un frasco se conecta a la bomba de aspiración y el otro frasco a la tubería de gas. La muestra gaseosa procedente de la tubería penetra en el interior del primer frasco burbujeando el gas en el interior del líquido. Las sustancias de interés quedan retenidas en el líquido y el gas se desplaza al siguiente frasco, repitiéndose el proceso.

5.1. Ventajas e inconvenientes de los sistemas de muestreo.

Los sistemas de muestreo deben ser prácticos y fáciles de usar, además de garantizar la homogeneidad y estabilidad de la muestra. En este apartado se comentan las ventajas e inconvenientes de cada sistema de muestreo.

Bolsas.

Ventajas:

- No hay manipulación de la muestra. La muestra se mantiene en el interior de la bolsa en su forma original, de modo que no varía el nivel de concentración de los compuestos de interés respecto a la muestra original, siendo posible analizar la muestra en repetidas ocasiones.
- Este sistema no requiere de un sistema de aspiración, puesto que únicamente con la presión de salida del gas desde la tubería, se consigue la presión necesaria para llenar la bolsa directamente.
- Existen en el mercado bolsas de distintos materiales y capacidades.

Inconvenientes:

- Si el nivel de concentración de las sustancias de interés en el gas es bajo, no hay posibilidad de manipular la muestra para aumentar el nivel de concentración.
- Se cuestiona la permeabilidad del material que compone la bolsa. Se recomienda analizar la muestra en las siguientes ocho horas tras la etapa de muestreo [71].

Canisters.

Ventajas:

- De igual forma que en las bolsas, no hay manipulación de la muestra. La muestra se mantiene en el interior del recipiente metálico en su forma original, de modo que no varía el nivel de concentración de los analitos de interés respecto a la muestra inicial, siendo posible analizar la muestra en repetidas ocasiones.

- Ese sistema requiere llenar el recipiente hermético que está a vacío con la presión de salida del gas de la tubería.

Inconvenientes:

- Al igual que en las bolsas, cuando el nivel de concentración de las sustancias de interés en el gas es bajo, no hay posibilidad de manipulación y no es posible concentrar la muestra.
- El material que constituye el recipiente (metal), debe ser inerte y no reaccionar con las sustancias de interés. Tampoco deben quedar adsorbidas en las paredes interiores del recipiente, puesto que en tal caso la muestra analizada no sería representativa [51].
- Se debe disponer de un sistema de medida de flujo que permita conocer la cantidad de muestra extraída del recipiente en el momento del análisis, así como de un sistema de extracción de muestra que permita transferirla al analizador.
- Son recipientes de un volumen variable (desde 400mL hasta 15L) [51].

Tubos.

Ventajas:

- El muestreo lleva implícita una etapa de concentración. La muestra queda retenida por el adsorbente dejando pasar el gas muestreado. Únicamente quedan retenidas las sustancias afines al relleno.
- Existen en el mercado una amplia gama de adsorbentes que permite retener una gran variedad de compuestos.

Inconvenientes:

- Este sistema requiere de una bomba de aspiración, que permita asegurar el volumen de gas aspirado en el tiempo de muestreo.
- La muestra original queda destruida una vez tratado el tubo con el disolvente de desorción.
- Las muestras deben permanecer refrigeradas hasta el momento del análisis.

Impingers:

Ventajas:

- De igual forma que en los tubos, el muestreo lleva implícita una etapa de concentración. La muestra queda retenida por el líquido absorbente dejando pasar el gas muestreado. Únicamente quedan retenidas las sustancias afines al absorbente.

- Existen en el mercado una amplia gama de disolventes que actúan como absorbentes.

Inconvenientes:

- Al igual que en los tubos, este sistema requiere de una bomba de aspiración, que permita asegurar el volumen de gas aspirado en el tiempo de muestreo.
- Durante el muestreo los recipientes deben permanecer a baja temperatura (0°C).
- Las muestras deben permanecer refrigeradas hasta el momento del análisis.

6. MÉTODOS DE ANÁLISIS PUBLICADOS.

La elección de la técnica de análisis para la determinación de compuestos con átomos de silicio depende de la información que se pretenda determinar. Las técnicas de análisis se clasifican en dos grupos claramente diferenciados: métodos directos y técnicas combinadas (*“hyphenated techniques”*).

- Los *métodos directos* se caracterizan por proporcionar información del contenido total en silicio.
- Las *técnicas combinadas* son el resultado del acoplamiento de dos técnicas de análisis que se combinan para dar información específica de uno o más compuestos cuya estructura está constituida por átomos de silicio. Cada técnica aporta su propia especificidad.

Antes de elegir un método se debe plantear el objetivo del análisis: las especies químicas que se pretende analizar, la matriz en la que se van a estudiar, y los niveles de concentración esperados.

Los métodos empleados para la *determinación de silicio total* se basan mayoritariamente en espectrofotometría atómica, en sus variantes de espectroscopía de absorción atómica (AAS), espectroscopía de emisión óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) [36] y espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Otros métodos directos empleados utilizan la fluorescencia de rayos-X (XRF), o bien, espectroscopia infrarroja (IR) [17, 18, 72].

En cambio, cuando se pretende *caracterizar las moléculas que aportan silicio*, se requiere de una separación cromatográfica previa acoplada a un detector específico.

La mayoría de los métodos de análisis descritos en la literatura consultada (hasta diciembre de 2014), analizan siloxanos por cromatografía de gases debido a la alta volatilidad de estos compuestos. Mediante esta técnica separativa los siloxanos se eluyen por la columna cromatográfica individualmente facilitando su cuantificación. Se pueden acoplar diferentes detectores al cromatógrafo (TCD, FID, AED, MS) dependiendo de la finalidad del análisis. Cuando se trata de determinar siloxanos a nivel de trazas, el sistema universal empleado es la cromatografía de gases de alta resolución acoplada a un espectrómetro de masas (HRGC-MS).

Como los equipos cromatográficos contienen componentes fungibles constituidos por el elemento silicio (*septum, glassliner* con lana de vidrio, columna) se pueden dar episodios de contaminación por liberación de este elemento [26, 28, 67]. Para evitar esta contaminación,

existen componentes de bajo sangrado que permiten trabajar en las condiciones de temperatura requeridas en el análisis sin presentar interferencias. Buena parte de los artículos consultados describen algunas precauciones previas a tomar antes de iniciar el análisis cromatográfico que resultan imprescindibles para obtener un nivel de blanco adecuado cuando se trabaja a nivel de trazas.

Dependiendo de la matriz es preciso realizar una etapa de muestreo previa al análisis cromatográfico. Esta etapa, imprescindible en muestras gaseosas (aire y biogás), puede actuar también como sistema de concentración.

En los siguientes apartados se detallan las principales características de los métodos publicados, diferenciando los métodos publicados antes del inicio de la parte experimental de esta Tesis Doctoral (2006) y las publicaciones posteriores a la finalización de la parte experimental en vertederos (2009) y EDAR (2011).

6.1. Antecedentes de métodos cromatográficos.

A continuación se resume, en orden cronológico, los métodos cromatográficos más relevantes descritos en la literatura empleados para el análisis de siloxanos previamente al inicio del proyecto (2006).

- En 1969, K.R. Burson [73] estudia la separación cromatográfica (GC-TCD) de compuestos clorosilanos, metilclorosilanos y sus correspondientes siloxanos asociados con columnas de relleno de diferente fase estacionaria (base ftalato y base silicona), constatando que la mejor separación se logra con columnas no polares de base silicona. Los compuestos se separan con esta columna según punto de ebullición creciente siendo preciso aplicar un programa de temperaturas para eluir los siloxanos.
- En 1998, Grümping [36] analiza trimetilsilanol y siloxanos mediante cromatografía de gases a baja temperatura acoplada a espectroscopía de emisión óptica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (LT-GC/ICP-OES). Constata que el trimetilsilanol es un producto volátil resultante de la degradación de compuestos organosilícicos en condiciones ambientales determinadas. Separa trimetilsilanol de L₂ mediante una columna empacada Supelcoport (3%SP-2100 (metilsilicona), 80/100mesh, 50cmx3mm i.d.), reconcentrando los compuestos evaporados en la inyección mediante una trampa fría.

Además, consigue identificar la presencia de trimetilsilanol por medio del estudio de la relación masa/carga característica 75 y de otros fragmentos (59 y 90 m/z), y del siloxano D₆ por HRGC-MS con una columna HP-1 (dimetilpolisiloxano).

- En 1999, R. Niessner [51] compara la presencia de compuestos orgánicos volátiles en biogases procedentes de plantas depuradoras de residuos y vertederos, haciendo una mención especial a la presencia de siloxanos. Para ello, utiliza un sistema cromatográfico complejo dotado de dos columnas cromatográficas no polares (metilsilicona), de diferente longitud (Rtx-1, 60m/47m, 0,32mm y 1,5µm), con el fin de obtener el mismo tiempo de retención de los compuestos analizados. Las columnas están colocadas en el interior del horno del cromatógrafo y conectadas a sendos detectores: un espectrómetro de masas y un detector de espectroscopía de emisión atómica (AED). Consigue separar los siloxanos volátiles lineales (L₂, L₃, L₄ y L₅) y cíclicos (D₄, D₅ y D₆) en cuarenta minutos, y eluye el trimetilsilanol antes de los diez minutos.

Actualmente, los autores consultados analizan siloxanos en biogás con columnas con fases estacionarias no polares. La mayoría de autores [7, 36, 51, 61] emplean dimetilpolisiloxano, o bien, difenildimetilpolisiloxano (5:95) ya que, con estas fases estacionarias versátiles, se separan sin dificultad los siloxanos lineales y cíclicos más volátiles.

En cuanto al sistema cromatográfico, la configuración habitual descrita en la bibliografía es la formada por un cromatógrafo de gases de alta resolución acoplado a un espectrómetro de masas, trabajando en modo scan [4, 7, 61, 62]. Sin embargo, en casos en que la muestra no es muy compleja, se utiliza un detector más simple y universal como el detector de ionización de llama (FID) [74].

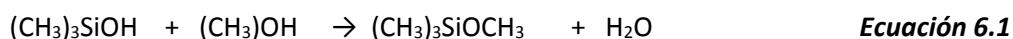
En el análisis de siloxanos es preciso tomar precauciones que minimicen el ruido de fondo (“background”) debido al sistema cromatográfico [26, 28]. Para evitar los focos de contaminación propios del cromatógrafo de gases (*septum*, *glassliner* con lana de vidrio y columna) se recomienda trabajar con material fungible de bajo sangrado.

6.2. Antecedentes de métodos de muestreo.

Previamente al inicio del proyecto (2006), los métodos descritos en la literatura para el análisis de siloxanos en biogás utilizan diferentes sistemas de muestreo: bolsas [4], *canisters* [51, 61], *impingers* [4, 7, 20] y tubos con material adsorbente (carbón activo [7, 62], XAD-2 [74]).

El sistema de muestreo con *canisters* precisa de un módulo específico para su llenado y para conectarlo con el sistema cromatográfico a fin de introducir la muestra de forma controlada. Aunque Niessner utiliza recipientes de 15 litros [51], el volumen del *canister* puede variar, existiendo recipientes de menor volumen (por ejemplo, 400 mL).

El muestreo con *impingers* se realiza con diferentes líquidos absorbentes según el autor consultado: n-hexano [4], metanol [4, 7, 20]. Aunque el metanol es miscible en agua y retiene la humedad del biogás, su utilización no se recomienda (ecuación 6.1) porque se ha comprobado que reacciona con el trimetilsilanol [38]:



La mayoría de los métodos de muestreo que utilizan carbón activo como material adsorbente tratan el carbón activo con n-hexano para extraer los siloxanos [39, 61, 74], aunque también están descritos otros tipos de disolventes (metanol [20] o metilisobutilcetona [7]). La elección del disolvente de desorción obliga a preparar las disoluciones patrón con el mismo disolvente.

6.3. Métodos de análisis directos.

Se han descrito procedimientos de trabajo que emplean métodos directos como ICP/MS, APCI-MS/MS, IR, ICP/OES, para evaluar el silicio total.

Algunos autores proponen la determinación on-line en el mismo depósito controlado o EDAR. El sistema *on-line* presenta ventajas frente al análisis en el laboratorio para medidas puntuales: menor coste, menor manipulación, no precisa de transporte ni conservación de las muestras evitando posibles pérdidas, y se obtienen resultados inmediatos.

Mientras que los analizadores de sulfuro de hidrógeno están plenamente implementados en las plantas [19], durante la elaboración de este trabajo no se ha hallado ninguna reseña bibliográfica sobre la implementación de dispositivos de medida de siloxanos en EDAR o en vertederos.

Diferentes autores han desarrollado sistemas de medida de siloxanos para aplicar in-situ en vertederos que analizan el biogás de forma *on-line* empleando sensores específicos de siloxanos para determinar L₂, L₃ y D₅ [59]. Otros autores combinan un cromatógrafo de gases y un analizador de gas FT-IR portátil. Mediante el analizador FT-IR se determina metano, dióxido de carbono y amoníaco, mientras que con el cromatógrafo portátil (GC-PID) se analizan siloxanos, sulfuro de hidrógeno, y compuestos orgánicos volátiles utilizando diversas columnas, SUPELCOWAX- 10 y Carbopack B [31].

6.4. Otros métodos de análisis.

Una vez finalizada la parte experimental de esta Tesis Doctoral se han publicado diferentes métodos de trabajo para el análisis de siloxanos en diversas matrices además de biogás (aire, agua, suelos, fangos de depuradora, animales acuáticos e hidrocarburos derivados del petróleo).

En la mayoría de estos métodos se describen columnas cromatográficas no polares del tipo difenildimetilpolisiloxano, a semejanza de lo señalado en el *apartado 6.1*. Sin embargo, la separación del trimetilsilanol de los siloxanos volátiles en biogás se realiza mediante una columna con fase estacionaria más polar (polietilenglicol 30m, 0,32mm, 0,25 μ m) [75], o bien, con una columna de biscianopropilpolisiloxano (para separar siloxanos de una muestra de aire) [42], siendo las dimensiones de las columnas cromatográficas del mismo orden.

En cuanto a la etapa de muestreo, la bibliografía más reciente [13, 58, 66, 75] sigue empleando los métodos descritos en el *apartado 6.1* (bolsa, *canisters*, *impingers* y tubos adsorbentes). Algunos autores introducen los siloxanos en el interior del inyector del cromatógrafo sin necesidad de disolvente. Se combina el muestreo con un material adsorbente, Tenax, con desorción térmica acoplada a cromatografía de gases con espectrometría de masas (ATD-HRGC-MS). Los siloxanos retenidos en el material adsorbente se liberan mediante una etapa de calefacción, introduciendo las sustancias de interés en el cromatógrafo en fase gas [31,32].

En la literatura consultada no se detalla el uso de patrones internos para efectuar la cuantificación en muestras de biogás, aunque está descrita la cuantificación con estándares internos en muestras de tipo ambiental como aguas y suelos [48, 49] (*tabla 6.4*). En este tipo de muestras se emplean estos estándares (TM₃ y QM₄) para asegurar la bondad del procedimiento de extracción.

En las siguientes *tablas 6.1 a 6.6* se presentan, a modo de resumen, diferentes métodos de análisis descritos en la literatura durante las últimas dos décadas.

La *tabla 6.1* recoge las citas bibliográficas referentes a matriz biogás publicadas previamente a la realización experimental de esta Tesis Doctoral. En la *tabla 6.5* se presenta la literatura posterior a la parte experimental de este trabajo.

De forma análoga, se presentan en las *tablas 6.2 a 6.4* la literatura relativa a la determinación de siloxanos en matrices diferentes a biogás previas (*tablas 6.2*) y posteriores (*tablas 6.3 y 6.4*) al estudio experimental realizado.

Finalmente, en la *tabla 6.6* se recogen los métodos directos de determinación de silicio.

MÉTODOS DE ANÁLISIS PUBLICADOS

COMPUESTO	MATRIZ	SISTEMA DE MUESTREO	TÉCNICA DE ANÁLISIS	Columna	Disolvente	Patrón interno	Ref.
D ₃ a D ₆	Biogás EDAR	Adsorbentes XAD-2	HRGC-FID	SE-54 (50m, 0,32mm, 1µm)	n-hexano ultrasonidos	-	74 (1996)
D ₃ a D ₆	Biogás EDAR	Carbón activo (sulfuro de carbono)	HRGC-MS (scan)	-	sulfuro de carbono	-	62 (1996)
TMS, L ₂ a L ₄ D ₃ a D ₅	Biogás vertedero	Carbón activo (MIK) (400mg:200mg)	HRGC-MS (scan)	DB-5	Metilisobutil- cetona (MIK)	-	7 (1997)
TMS, L ₂ a L ₄ D ₃ a D ₅	Biogás vertedero	<i>Impinger</i> (metanol)	HRGC-MS (scan)	DB-5	Metanol	-	7 (1997)
TMS L ₂ a L ₄ D ₃ a D ₅	Biogás vertedero/EDAR	Bolsas	HRGC-MS	HP-1	n-hexano	-	36 (1998)
L ₂ , L ₅ , D ₄ , D ₅	Biogás EDAR/vertedero	<i>Canister</i>	HRGC-MS (scan) HRGC-AED	RTX-1 (60m, 0,32mm, 1,5µm)	-	-	51 (1999)
L ₂ a L ₅ D ₃ a D ₆	Biogás EDAR/vertedero	(1) Adsorción carbón activo (2) Adsorción resinas (3) Intercambio iónico (4) Bolsas (5) Recipiente de vidrio (6) Líquidos absorbentes (metanol, n-hexano)	HRGC-MS (scan)	-	-	-	4 (2002)
L ₂ a L ₆ D ₄ a D ₆	Biogás EDAR	<i>Impinger</i> con metanol	HRGC-MS	-	Metanol	-	20 (2002)
L ₂ a L ₅ D ₃ a D ₆	Biogás EDAR/vertedero	<i>Canister</i>	HRGC-MS (scan)	DB-1 (60m, 0,32mm, 1µm)	patrones en n-hexano	(1) 1-fluoro-2-methylbenzene (2) 2-chloro-1,1- difluoroethene (3) 1-chloro-2-fluoroethene (4) 1-chloro-3-fluorobenzene (5) 5-fluoro-m-xylene (6) 1-bromo-3-fluorobenzene (7) fluorobenzene	61 (2004)

Tabla 6.1. Métodos de análisis de siloxanos en biogás: antecedentes.

MÉTODOS DE ANÁLISIS PUBLICADOS

COMPUESTO	MATRIZ	SISTEMA DE MUESTREO	TÉCNICA DE ANÁLISIS	Columna	Disolvente	Patrón interno	Ref.
D ₃ a D ₆	Agua/fangos EDAR	<i>Stripping</i> helio sobre XAD-2	HRGC-FID	SE-54 (50m, 0,32mm, 1µm)	n-hexano	-	74 (1996)
L ₇ a L ₂₀ D ₃ a D ₂₀	Gel de silicona en implante de pecho	No precisa preparación de muestra	HRGC-MS (scan) HRGC-AED	DB-XLB	Acetato de etilo	-	57 (1997)
L ₂ a L ₆ D ₄ a D ₆	Aire	<i>Impinger</i> metanol	HRGC-MS	-	Patrones en metanol	-	39 (2002)
L ₂ a L ₆ D ₄ a D ₆	Aire	<i>canister</i>	HRGC-MS	-	Patrones en n-hexano	-	39 (2002)
D ₄ y D ₅	Fango de depuradora	-	HRGC-FID	VF-1MS	n-hexano	-	56 (2007)

Tabla 6.2. Métodos de análisis de siloxanos en matrices diferentes de biogás: antecedentes.

COMPUESTO	MATRIZ	SISTEMA DE MUESTREO	TÉCNICA DE ANÁLISIS	Columna	Disolvente	Patrón interno	Ref.
L _n , D _m	Gasolinas	-	HRGC-MS (SIM)	DB-5 (30m, 0,25mm, 0,25µm)	acetona	QM ₄	67 (2011)
D ₅	Aire	Isolute ENV+ (cartuchos)	HRGC-MS	-	-	¹³ C D ₅	34 (2010)
L ₃ a L ₅ D ₃ a D ₆	Aire	Disco con Espuma de poliuretano impregnada (muestreo pasivo)	-	-	-	¹³ C ₄ -D ₄ / ¹³ C ₅ -D ₅ ¹³ C ₆ -D ₆ (surrogates) mirex o Fluoreno -d ₁₀	43 (2011)
D ₄ a D ₆	Aire	Isolute ENV+	HRGC-MS (SIM)	RTX-5MS	n-hexano	QM ₄	40 (2013)
L ₂ a L ₅ D ₃ a D ₆	Aire	Tenax GR+carbón activo grafitizado (en serie)	ATD-HRGC-MS (SIM)	DB-624 (60m, 0,25mm, 1,4µm)	Metanol	-	42 (2013)
D ₄ a D ₆	Peces (arenques y focas grises en mar Báltico)	Isolute ENV+	LVI-HRGC-MS	-	n-hexano	¹³ C ₄ -D ₄ / ¹³ C ₅ -D ₅ ¹³ C ₆ -D ₆	68 (2013)

Tabla 6.3. Métodos de análisis de siloxanos en matrices diferentes de biogás: bibliografía posterior a la parte experimental de la Tesis.

MÉTODOS DE ANÁLISIS PUBLICADOS

COMPUESTO	MATRIZ	SISTEMA DE MUESTREO	TÉCNICA DE ANÁLISIS	Columna	Disolvente	Patrón interno	Ref.
D _n	PDMS	cracking	μSEC-ICP-HR/MS	SDVBx2 (250mm, 0,1mm,3μm) 400000Da/5000Da	Tetrahidrofurano	-	76 (2012)
D ₄ y D ₅	Fango de depuradora	-	HRGC-FID	VF-1MS	n-hexano	-	56 (2007)
D ₄ a D ₆	Fangos depuradora Suelos urbanos	-	LVI-HRGC-MS	DB-5MS (60m ,0,25mm, 0,25μm)	n-hexano	TM ₃ , QM ₄ (surrogates) Bis(trimethylsiloxy)methylsilane	48 (2012)
D ₄ a D ₇ , L ₄ a L ₁₄	Polvo Indoor	-	HRGC-MS (SIM)	DB-5 (30m, 0,25mm, 0,25μm)	n-hexano	QM ₄	33 (2010)
TMS	Ambientes industriales	Tubos Tenax-carbón activo en serie	TD-HRGC-MS (scan/SIM)dual	HP-5MS (60m ,0,25mm, 0,25μm)	n-decano	Fluorobenceno	38 (2012)
L ₄ a L ₁₄ , D ₄ a D ₆	Agua	Microextracción en fase sólida	HRGC-MS (SIM)	DB-5MS (60m ,0,25mm, 0,25μm)	acetona	TM ₃ , QM ₄	49 (2012)
D ₃ a D ₆	Agua	Membrana	LVI-HRGC-MS	HP-5 (30m,0,25mm,0,25μm)	n-pentano	¹³ C ₄ -D ₄ / ¹³ C ₅ -D ₅ ¹³ C ₆ -D ₆	46, 47 (2013)
L ₄ a L ₁₄ , D ₄ a D ₆	suelo	Extracción con baño ultrasonidos	HRGC-MS (SIM)	ZB-5MS (30m, 0,25mm, 0,10μm)	n-hexano	QM ₄	45 (2010)
D ₃ a D ₆	sedimentos/suelo Biota biosólidos	Extracción líquido/sólido	LVI-HRGC-MS	HP-5 (30m,0,25mm,0,25μm)	n-pentano n-hexano	Naftaleno-d ₈ ¹³ C ₄ -D ₄ / ¹³ C ₅ -D ₅ ¹³ C ₆ -D ₆	46, 47 (2013)
L ₂ , D ₃ D ₄ , D ₅	Hidrocarburos de petróleo	-	GC x GC-FID	SPB-Octyl (30m ,0,25mm, 0,25μm) DB-1 (20m ,0,18mm, 0,20μm)	n-pentano	-	66 (2014)

Tabla 6.4. Métodos de análisis de siloxanos en matrices diferentes de biogás: bibliografía posterior a la parte experimental de la Tesis.

MÉTODOS DE ANÁLISIS PUBLICADOS

COMPUESTO	MATRIZ	SISTEMA DE MUESTREO	TÉCNICA DE ANÁLISIS	Columna	Disolvente	Patrón interno	Ref.
D ₄	Biogás vertedero/Biofiltros	Loop permite inyección de gas	HRGC-FID	HP-5 (30m, 0,32mm, 0,25µm)	-	-	60 (2008)
L ₂ a L ₄ D ₃ a D ₅	Biogás	On-line	GC-PID <i>portable</i>	SUPELCOWAX 10 Carbopack B	-	-	31 (2010)
TMS	Biogás	Tubos Tenax	ATD-HRGC-MS	No indicado	patrones en Metanol sobre Tubos Tenax	-	31 (2010)
L ₂ a L ₅ D ₃ a D ₆	Biogás vertedero EDAR, Codigestión	Tubos Tenax	TD-HRGC-MS (SIM)	HP-5 (60m, 0,25mm, 1µm)	-	-	32 (2010)
L ₂ a L ₄ D ₃ a D ₅	Biogás vertedero	Bolsas Tedlar®	HRGC-MS (SIM)	HP-5 (30m,0,25mm,0,25µm)	patrones en n-hexano	-	58 (2010)
TMS, L ₂ , D ₃ a D ₆	Biogás vertedero	Tubos carbón activo	HRGC-MS	Carbowax (30m, 0,32mm, 0,25µm)	Acetona	-	75 (2012)
L ₂ a L ₆ D ₄ a D ₆ TMS	Biogás vertedero	Canisters (1L) Bolsas Tedlar®	HRGC-MS	CP-SIL 5CB	-	-	13 (2013)
L ₂ , D ₃ D ₄ , D ₅	Biogás EDAR	Bolsas Tedlar	GC x GC-FID	SPB-Octyl (30m ,0,25mm, 0,25µm) DB-1 (20m ,0,18mm, 0,20µm)	n-pentano	-	66 (2014)

Tabla 6.5. Métodos de análisis de siloxanos en biogás: bibliografía posterior a la parte experimental de la Tesis.

COMPUESTO	MATRIZ	SISTEMA DE MUESTREO	TÉCNICA DE ANÁLISIS	Columna	Disolvente	Ref.
L ₂ a L ₄ D ₃ a D ₅ TMS	Biogás vertedero	Carbón activo (MIK) (400mg:200mg) <i>Impinger</i> (metanol)	HPLC-ICP	-	MIK Metanol	7 (1997)
TMS L ₂ a L ₄ D ₃ a D ₅	Biogás vertedero/EDAR	-	LT-HRGC/ICP-OES	Supelcoport (3% SP2100 80/100mesh) (50cm, 3mm i.d.) (<i>Methyl silicone</i>)	Pentane	36 (1998)
D ₄	Biogás sintético	Carbón activo	IR spectroscopy	-	-	17 (2009)
D ₄ y D ₅	Aire y Biogás	-	APCI-MS/MS	-	-	35 (2009)
L ₂ , L ₃ , D ₅	Biogás vertedero	-	Microcantilever arrays	-	-	59 (2009)
D ₃	Biogás sintético	Sílica gel/carbón activo/Xzeolite	IR spectroscopy (on line FTIR)	-	-	18 (2010)
TMS L ₂ a L ₄ D ₃ a D ₅	Subproductos de petroleo	-	HRGC-ICP-MS	DB-5MS (30m ,0,25mm, 0,25µm)	acetona	65 (2014)

Tabla 6.6. Métodos de análisis directos empleados en la determinación de siloxanos.

OBJETIVOS

Como ya se ha comentado en los capítulos correspondientes a la *introducción, antecedentes y fundamentos*, hay un interés creciente en utilizar biogás como fuente de energía alternativa, dando uso a sus propiedades energéticas evitando la emisión de gases de efecto invernadero.

Es por este motivo, que este trabajo es una aportación al estudio de la determinación de algunos productos contaminantes presentes en biogás generado en diferentes ambientes (vertedero y EDAR), con el fin de desarrollar un procedimiento que permita su control así como medir su reducción al utilizar biofiltros.

La presencia de siloxanos en biogás produce efectos adversos sobre los equipos que transforman la capacidad calorífica del biogás en energía eléctrica. Durante el proceso de transformación los siloxanos se degradan a sílice que se deposita sobre las partes metálicas de estos dispositivos reduciendo su vida útil, encareciendo los costes y las inversiones necesarias en las instalaciones.

Los fabricantes de sistemas de conversión de energía garantizan el buen funcionamiento de sus equipos limitando la concentración de siloxanos presentes en biogás. Las especificaciones de las microtubinas instaladas en el vertedero de Oris exigen biogases con un contenido en siloxanos no superior a 5 ppb.

Por ello se plantea la necesidad de disponer de un método analítico que permita determinar siloxanos en biogás a baja concentración y garantizar la viabilidad de los sistemas de conversión de energía.

Por todo lo expuesto, los objetivos que se plantean en esta Tesis Doctoral son los siguientes:

1. **Desarrollo de un método cromatográfico** que permita la identificación y la cuantificación de siloxanos en biogás procedente de depósitos controlados de residuos sólidos urbanos (RSU) y de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR).
2. **Optimización de sistemas de muestreo** para la captación de siloxanos presentes en biogás de distinto origen.
3. **Aplicación del procedimiento analítico** desarrollado al análisis de siloxanos y trimetilsilanol presentes en biogás de diferente origen. Campañas de muestreo en el vertedero de Orís (Proyecto *MICROPHILOX*) y en estaciones depuradoras de aguas residuales (Proyecto R+i Alliance *SL 1001*).

En los siguientes apartados se exponen los resultados obtenidos y se discuten en relación con los existentes en la literatura. Para la realización de las experiencias se han utilizado equipos cromatográficos dotados de distintos detectores y se han comparado los resultados obtenidos eligiendo el sistema que permite alcanzar niveles de detección más bajos. También se han realizado ensayos con diferentes sistemas de muestreo escogiendo el sistema óptimo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7. OPTIMIZACIÓN DE UN MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA LA DETERMINACIÓN DE SILOXANOS EN BIOGÁS.

La determinación de siloxanos en biogás se puede realizar por medio de métodos directos, obteniendo información del silicio total, o bien utilizando una técnica combinada, resultado de la unión de dos técnicas de análisis que se combinan para dar información específica de uno o más compuestos cuya estructura está constituida por átomos de silicio, aportando cada técnica su propia especificidad.

Para llevar a cabo la determinación de siloxanos de bajo peso molecular se plantea utilizar la técnica de cromatografía de gases de alta resolución (HRGC) acoplada a un detector específico.

El desarrollo del método cromatográfico se consigue mediante el estudio de diferentes variables. Para ello se han utilizado equipos cromatográficos dotados de distintos detectores: detector de ionización de llama (FID) y espectrómetro de masas (MS). Se han comparado los resultados obtenidos eligiendo el sistema que permita alcanzar niveles de detección más bajos.

Se ha estudiado también el comportamiento de los siloxanos en diferentes columnas cromatográficas que contienen diversas fases estacionarias que representan un amplio margen de polaridades, buscando la mejor separación entre los componentes de interés y optimizando aquellos parámetros característicos de las técnicas empleadas.

En la *tabla 7.1* se enumeran las experiencias diseñadas y realizadas que se explicaran con detalle en los apartados siguientes.

**Diseño de un método cromatográfico para separar SILOXANOS VOLÁTILES:
Columna HP-5 (30 m, 0,25 mm, 0,25µm)**

Técnica	Parámetro estudiado	Variables
HRGC-FID	Configuración del equipo cromatográfico (7.1.1)	
HRGC-FID	Elección del disolvente (7.1.2)	n-pentano, n-hexano, n-heptano, iso octano
HRGC-FID	Optimización del programa de temperaturas (7.1.3)	
HRGC-FID	Estudio de selectividad (7.1.4)	Disolventes
HRGC-FID	Comparación del método de cuantificación (7.1.5)	Patrón externo vs patrón interno
HRGC-FID	Estudio de la linealidad del método cromatográfico (7.1.6)	Linealidad/Repetibilidad LOQ/LOD
HRGC-FID	Límite de detección (7.1.7)	Linealidad/Repetibilidad LOQ/LOD
HRGC-MS	Elección del patrón interno (7.2.1)	Compuesto deuterado/siloxano deuterado
HRGC-MS	Comparación de los métodos adquisición SIM (7.2.2)	SIM vs scan/ SIM
HRGC-MS	Efecto del voltaje aplicado al filamento (7.2.3)	1200V/1600V
HRGC-MS	Validación del método cromatográfico (7.2.4)	Linealidad/Repetibilidad LOQ/LOD

**Determinación de trimetilsilanol:
Separación SILOXANOS VOLÁTILES vs TRIMETILSILANOL**

Técnica	Parámetro estudiado	Variables
HRGC-MS	Columnas cromatográficas (7.3.1 - 7.3.5)	HP-5/DB-624/ DB-1701/SUPELCOWAX-10

**Diseño de un método cromatográfico para separar SILOXANOS y TMS:
Columna DB-624 (30 m, 0,25 mm, 1,4 µm)**

Técnica	Parámetro estudiado	Variables
HRGC-MS	Separación de los siloxanos de volatilidad intermedia y patrón interno. (7.4.1)	-
HRGC-MS	Cromatografía a flujo constante (7.4.2)	-
HRGC-MS	Separación del siloxano menos volátil: D ₆ (7.4.3)	0,6/0,8/1,0 mL/min
HRGC-MS	Método optimizado con columna DB-624 (7.4.4)	-
HRGC-MS	Validación del método cromatográfico (7.4.5)	Linealidad/Repetibilidad LOQ/LOD

Tabla 7.1. Diseño de experiencias para optimizar el método cromatográfico.

7.1. Diseño del método cromatográfico por HRGC-FID.

Debido a la volatilidad que presentan los siloxanos se decide analizar estos compuestos por cromatografía de gases de alta resolución (HRGC) escogiendo una columna capilar de sílica fundida con fase estacionaria difenil/dimetilpolisiloxano en proporción 5:95 (HP-5, 30 m, 0,25 mm, 0,25 μ m).

Para llevar a cabo la etapa de optimización cromatográfica se toman las condiciones descritas por Niessner [51] como punto de partida y se adaptan al sistema cromatográfico del que se dispone (*Tabla 7.2*).

	HRGC – MS ⁽¹⁾			HRGC – FID ⁽²⁾		
Parámetros Cromatográficos						
Modelo del Cromatógrafo	HP 5890			HP 6890		
Columna	Rtx-1 (60 m, 0,32 mm, 1,5 μ m)			HP-5 (30 m, 0,25 mm, 0,25 μ m)		
Gas	Helio			Helio		
Presión	100 kPa (14,5 psi)			13 psi		
Split ratio	Split inyección			13,8:1		
Velocidad lineal	39 cm/s			46 cm/s		
Temperatura Inyector	-----			250 °C		
Temperatura Columna (rampas)	6 °C/min	100 °C	4 min	40 °C	4 min	
	4 °C/min	200 °C	0 min	6 °C/min	100 °C	0 min
	12 °C/min	280 °C	5 min	4 °C/min	150 °C	5 min
				12 °C/min	280 °C	5 min
Tiempo Total	35 min			26,5 min		
Volumen Inyección	2 μ L			2 μ L		
Detector	MS	[HP 5971, Transf. Line 200°C; scan (25-400m/z)]			FID (250°C)	
	AED	[HP 5921A]				

Tabla 7.2. Comparación de condiciones cromatográficas bibliográficas ⁽¹⁾ frente a las experimentales ⁽²⁾.

7.1.1. Configuración del equipo cromatográfico.

Se elige la configuración cromatográfica HRGC-FID, puesto que el detector de ionización de llama (FID) es fácil de utilizar, permite obtener resultados más reproducibles que la configuración HRGC-MS y es notablemente más económico. Se ha preferido utilizar el modo de inyección *splitter* en lugar de modo *splitless*, puesto que es más preciso aunque un poco menos sensible. Se ha optimizado la relación de *splitter* y el tipo de *glassliner* para conseguir la máxima sensibilidad, sin perder precisión, ni eficacia. Se trabaja con un flujo de *splitter* consiguiendo una sensibilidad adecuada.

Se utiliza un *glassliner* del tipo *focus liner* que contiene lana de vidrio en su interior. La lana, situada entre dos estrechamientos del vidrio, se mantiene siempre en la misma posición

gracias al diseño del tubo de vidrio que actúa de *glassliner*. Durante la inyección, la aguja del inyector automático deposita la disolución de la muestra en el interior de la lana de vidrio favoreciendo la evaporización del disolvente y de los componentes de la mezcla.

Siguiendo las indicaciones propuestas por Niessner [51] (*tabla 7.2*), se elige una columna de fase estacionaria apolar (HP-5, 30m, 0,25mm, 0,25 μ m) aunque de dimensiones distintas: menor longitud y menor espesor de la fase estacionaria. Se pretende que los siloxanos, con puntos de ebullición muy distintos, permanezcan menos tiempo en el interior de la columna obteniendo cromatogramas más cortos.

7.1.2. Elección del disolvente.

El primer objetivo de este trabajo es poner a punto un método analítico que permita la identificación y posterior cuantificación de siloxanos en una matriz gaseosa: biogás. Para ello es preciso disponer de un sistema de captación que asegure la bondad del muestreo combinado con un método cromatográfico que consiga la separación de los siloxanos y permita su cuantificación. Por ello, se plantea utilizar el mismo disolvente en los procesos de muestreo y de análisis cromatográfico, evitando etapas de concentración y cambios de disolvente que pudieran originar pérdidas de los componentes de interés.

Los siloxanos son solubles en disolventes de diferente polaridad tales como metanol, acetona e hidrocarburos. La alta volatilidad de estos solventes puede ser una ventaja para proponerlos como disolventes adecuados en la preparación de disoluciones de patrones gaseosos de siloxanos, así como disolventes idóneos en la etapa de muestreo (como líquido de absorción o bien como disolvente de desorción de los siloxanos en diferentes materiales adsorbentes).

Al inyectar la muestra líquida en el interior del inyector del cromatógrafo de gases tiene lugar la evaporación y expansión del disolvente. El volumen de expansión depende principalmente del disolvente y del volumen inyectado, aunque también influyen la temperatura y la presión a las que está sometido el sistema de inyección. El volumen de expansión del disolvente no puede superar el volumen del *glassliner*, puesto que ese exceso puede expandirse a otras zonas del inyector y ser causa de pérdidas de muestra o incluso foco de contaminación.

Se calcula el volumen de expansión de distintos disolventes con la ayuda del programa Hewlett-Packard Pressure/Flow Calculator (Versión A.02.02), herramienta informática disponible en el equipo HRGC-MS (*tabla 7.3*).

Los cálculos se han realizado fijando los valores de presión (13 psi), temperatura del inyector (250°C) y volumen de inyección (2µL) propuestos en la *tabla 7.2*. Para poder evaluar si el disolvente es adecuado, es preciso conocer el volumen del *liner* que, en este caso, es de 800µL.

Volumen de Expansión		
Disolvente	Volumen de vapor	Capacidad del <i>liner</i>
Isooctano	276 µL	35%
n-heptano	311 µL	39%
n-hexano	348 µL	44%
n-pentano	395 µL	49%
Acetona	620 µL	78%
Metanol	1126 µL	141%
Agua	2523 µL	315%

Tabla 7.3. Volumen de expansión de 2µL de diferentes disolventes.

Puesto que en el proceso de evaporación puede tener lugar la difusión del disolvente hacia la parte superior del *liner*, se recomienda trabajar alrededor del 50% de la capacidad del *liner* evitando de este modo el efecto. No se recomienda superar el valor del 100%. Los hidrocarburos son los únicos disolventes de la *tabla 7.3* que cumplen esta premisa.

Al evaluar el comportamiento de los diferentes disolventes en las condiciones cromatográficas descritas en la *tabla 7.2*, se observa que utilizando metanol como disolvente se supera en gran medida la capacidad del *liner*, mientras que si se emplea acetona, el valor aunque relativamente alto, es inferior al 100% de la capacidad del *liner*. De los disolventes relacionados en la *tabla 7.3*, los hidrocarburos, disolventes inertes, son los que presentan valores de expansión menores.

Se descarta por tanto el uso de acetona y de metanol. Además se evita utilizar metanol como disolvente debido a que reacciona con trimetilsilanol [38, 58].

Por todos estos motivos se estudia el comportamiento de diferentes hidrocarburos (C₅ a C₈). Se realizan ensayos con n-pentano, n-hexano, n-heptano e isooctano como disolventes alternativos (*figura 7.1*).

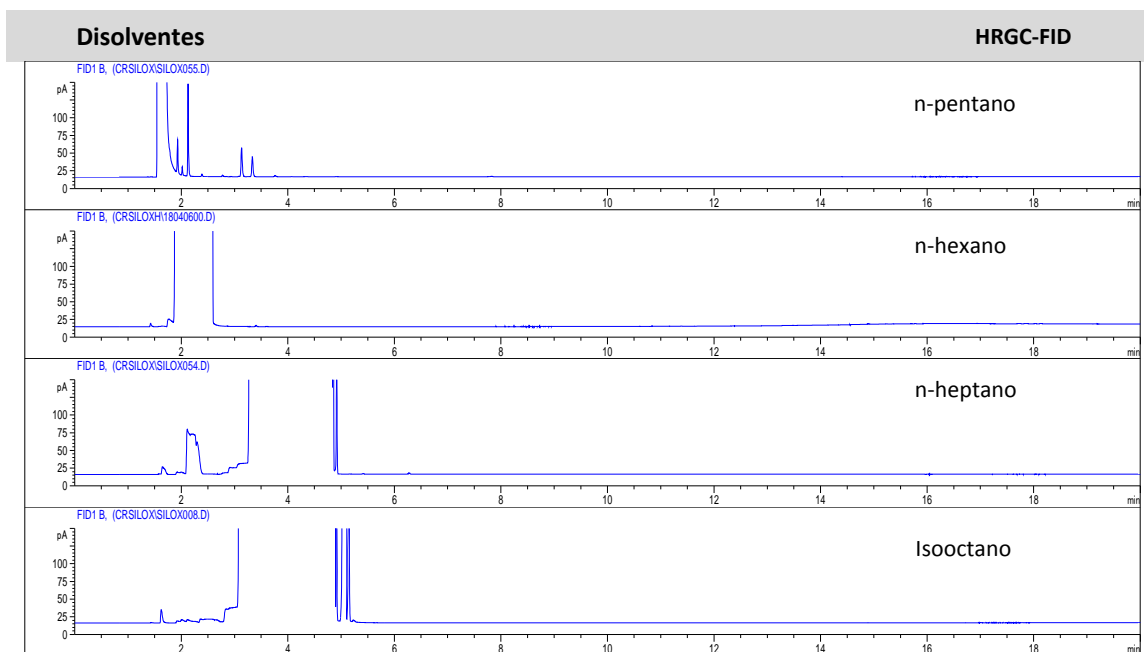


Figura 7.1. Hidrocarburos propuestos como disolvente de los siloxanos.

Al inyectar los diferentes disolventes en las condiciones cromatográficas (HRGC-FID), descritas en la *tabla 7.2*, se comprueba que:

- n-pentano: alguno de los componentes minoritarios del disolvente presenta interferencias con L_2 (*figura 7.2*). La alta volatilidad de este disolvente (punto de ebullición: 36°C) indica que es un disolvente adecuado para preparar disoluciones de patrones gaseosos, pero a su vez este hecho no permite asegurar la concentración de las disoluciones dificultando su conservación en el tiempo.
- n-hexano: se trata de un disolvente suficientemente volátil (punto de ebullición: 69°C) y no presenta interferencias con los siloxanos más volátiles.
- n-heptano: es un disolvente menos volátil que los anteriores (punto de ebullición: 98°C), sin embargo presenta interferencias con el siloxano más volátil (L_2).
- isooctano: es el disolvente menos volátil de los cuatro (punto de ebullición: 99°C), hecho que favorece la conservación de las disoluciones (*figura 7.2*). Sin embargo presenta interferencias con el siloxano más volátil (L_2).

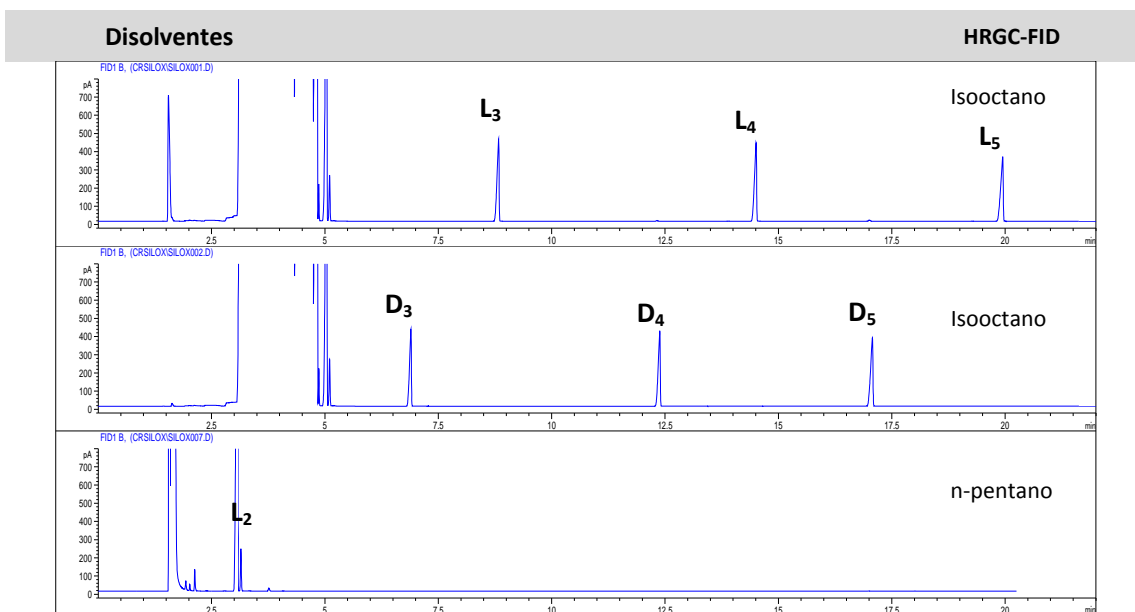


Figura 7.2. Comparación de disoluciones de siloxanos (1g/L) en distintos disolventes: lineales en isooctano (superior), cíclicos en isooctano (central) y disolución de L₂ en pentano (inferior).

En esta Tesis Doctoral se opta por preparar las disoluciones patrón de siloxanos en n-hexano, a diferencia de otros disolventes descritos en la literatura, como metanol y acetona [7, 75]. Se elige n-hexano como disolvente porque se trata de un disolvente suficientemente volátil para actuar como vehículo de la mezcla gaseosa patrón y no presenta interferencias con los compuestos de interés. Además al tratarse de un solvente inerte no daña la fase estacionaria de la columna cromatográfica [56]. Y, finalmente, porque su volumen de expansión es inferior al valor recomendable de capacidad del *liner* (tabla 7.3) a diferencia de los otros dos disolventes que superan ampliamente dicho valor.

7.1.3. Optimización del programa de temperaturas.

Con la columna y el disolvente elegidos se obtiene una excelente separación entre los siete siloxanos. Esta columna posee la mitad de longitud además de menor diámetro interno y menor espesor de fase que la descrita en bibliografía (tabla 7.2). La alta resolución entre los siloxanos estudiados permite aplicar un incremento de la temperatura mediante un programa, obteniendo cromatogramas en menor tiempo con muy buena separación entre compuestos (figura 7.3).

En la *tabla 7.4* se presentan las condiciones cromatográficas optimizadas.

Parámetros Cromatográficos HRGC – FID			
Modelo del Cromatógrafo	HP 6890		
Columna	HP-5 (30 m, 0,25 mm, 0,25µm)		
Gas	Helio		
Presión	13 psi		
Split ratio	13,8:1		
Temperatura Inyector	250 °C		
Temperatura Columna (rampas)	4 °C/min	40 °C	4 min
	15 °C/min	60 °C	0 min
		150 °C	3 min
Tiempo Total	18 min		
Volumen Inyección	2 µL		
Temperatura Detector	FID 250°C		

Tabla 7.4. Parámetros cromatográficos HRGC-FID (IQS-CROMA-FI-0046).

Al analizar en estas condiciones una disolución compuesta por una mezcla de siloxanos lineales y cíclicos (*figura 7.3*), se observa que los siloxanos se eluyen según puntos de ebullición crecientes, confirmándose el orden de elución indicado por Niessner [51]. Por otro lado cabe destacar que se ha reducido notablemente el tiempo de análisis de los siete siloxanos respecto a las condiciones de partida (veinte minutos), consiguiendo la separación en dieciséis minutos.

Disolución de siloxanos

HRGC-FID

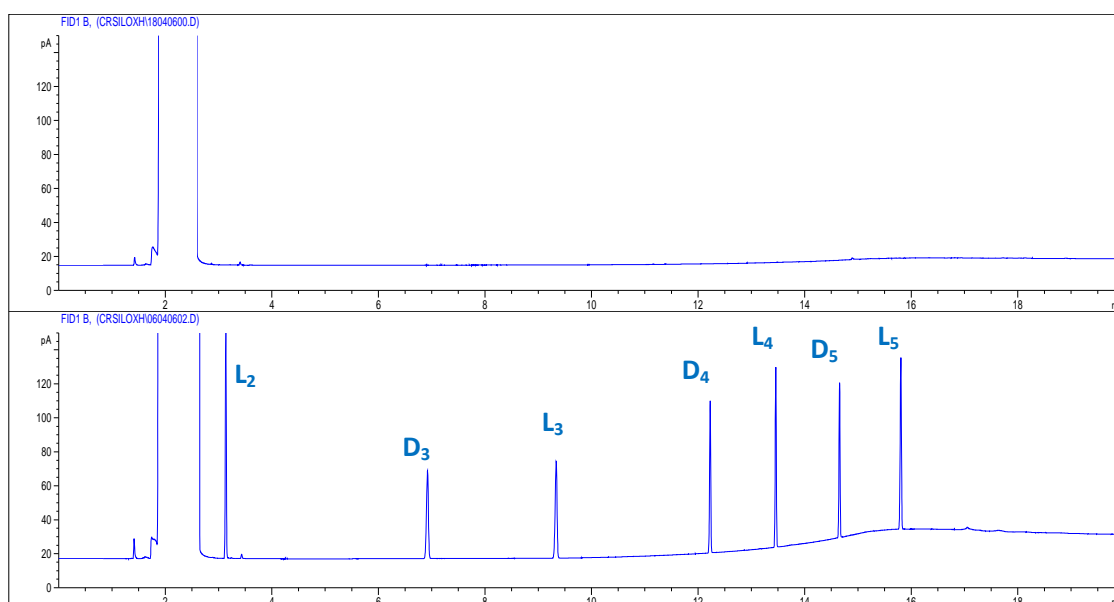


Figura 7.3. Cromatogramas correspondientes a *n*-hexano (superior) y a la disolución de siloxanos (120mg/L) (inferior).

7.1.4. Estudio de selectividad.

Una vez establecidas las condiciones cromatográficas que permiten la separación de los siete siloxanos entre si y del disolvente, se debe confirmar que ninguno de los componentes de la matriz presenta interferencias.

Algunos autores consultados [9, 12] indican que, además de los componentes mayoritarios (dióxido de carbono, metano y nitrógeno), el biogás procedente de los depósitos controlados contiene otros productos que pueden interferir en el análisis de los siloxanos. Los compuestos interferentes pueden ser productos muy diversos. Se ha descrito la presencia de compuestos de diferentes familias como:

- hidrocarburos alifáticos lineales (n-octano, n-decano)
- hidrocarburos alifáticos ramificados (C₈, C₉, C₁₀)
- hidrocarburos aromáticos (tolueno, xilenos, etilbenceno, C₃-alquilbencenos, C₄-alquilbencenos)
- hidrocarburos alifáticos clorados (tricloroetileno, tetracloroetileno)
- hidrocarburos aromáticos clorados (clorobenceno, diclobenceno)
- terpenos (α -pineno, β -pineno, 3-careno, camfeno, δ -limoneno)
- compuestos orgánicos con azufre (sulfuro de dimetilo)
- otros compuestos orgánicos (éster etílico del ácido butanoico, 2-butanona, 2-pentanona).

Se ha realizado un estudio de posibles interferencias analizando por cromatografía de gases una disolución en la que, además de los siloxanos, se han incluido productos que pertenecen a las familias antes indicadas:

- Hidrocarburos alifáticos lineales (octano, decano y dodecano)
- Hidrocarburos aromáticos (tolueno, xilenos, etilbenceno, cumeno)
- Hidrocarburos alifáticos clorados (tricloroetileno, tetracloroetileno)
- Hidrocarburos aromáticos clorados (clorobenceno, 1,2-diclobenceno)
- Terpenos (α -pineno)
- Cetonas (metiletilcetona, metilisobutilcetona)

La *figura 7.4* corresponde a la disolución mezcla de siloxanos con los principales compuestos interferentes, en la que se observa que las condiciones cromatográficas permiten la separación de los siloxanos de todos los interferentes ensayados.

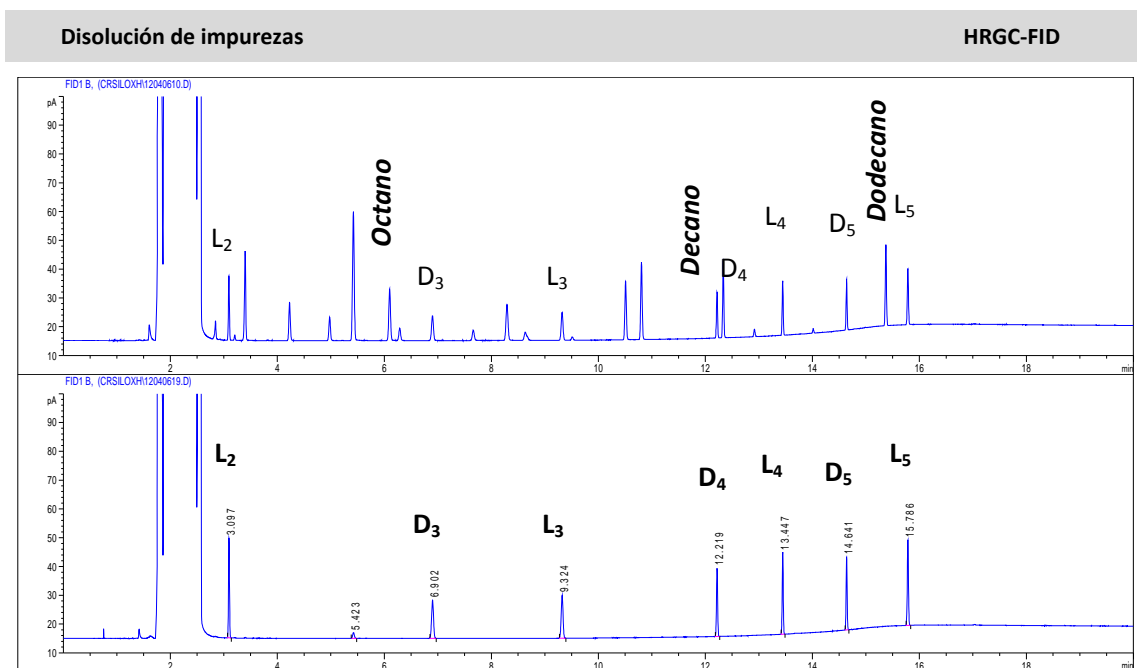


Figura 7.4. Cromatograma superior: disolución de siloxanos y compuestos minoritarios (25mg/L). Cromatograma inferior correspondiente a la disolución de siloxanos (40mg/L).

De todos los productos estudiados como posibles interferencias, los hidrocarburos son los compuestos más parecidos a los siloxanos por tener en común la forma de su estructura hidrocarbonada.

Al igual que los siloxanos, los hidrocarburos se eluyen en orden creciente de número de átomos de carbono, en primer lugar n-octano (C₈H₁₈, 114 uma), luego n-decano (C₁₀H₂₂, 142 uma) y finalmente n-dodecano (C₁₂H₂₆, 170 uma). Al estudiar la zona en que aparecen en el cromatograma, sorprende que n-decano se eluya inmediatamente antes de D₄ (C₈H₂₄O₄Si₄, 296,6 uma), puesto que este siloxano tiene un peso molecular superior al doble del peso del hidrocarburo. Por otro lado cabe destacar que, a igualdad de número de átomos de carbono, primero se eluye el hidrocarburo lineal y luego el siloxano lineal (octano antes que L₃; decano antes que L₄ y n-dodecano antes que L₅). La presencia de átomos de oxígeno en su estructura es la responsable que estos compuestos tengan un punto de ebullición inferior al esperado y por tanto se eluyen antes en la columna de lo que cabría esperar.

7.1.5. Comparación del método de cuantificación.

Para verificar el buen funcionamiento del proceso de inyección se estudia la repetibilidad de inyección de las disoluciones. Se comparan los resultados obtenidos del análisis cromatográfico de las disoluciones de siloxanos en n-hexano con otras disoluciones de concentración equivalente a las que se añade una sustancia que actúa de patrón interno.

Este patrón interno debe cumplir una serie de requisitos entre los cuales destaca que no puede estar presente en la matriz. Se ha elegido como tal 2-fluorotolueno, compuesto que no está presente en el biogás y que se eluye (t_R : 5,4 minutos, *tabla 7.5* y *figura 7.5*) entre los picos de L_2 (t_R : 3,0 minutos) y D_3 (t_R : 6,9 minutos).

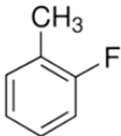
Compuesto	Estructura	Fórmula química	Peso Molecular $g \cdot mol^{-1}$	Punto Ebullición $^{\circ}C$
2-fluorotolueno [CAS N°:95-52-3]		C_7H_7F	110,13	114

Tabla 7.5. Parámetros de 2-fluorotolueno.

Disolución de siloxanos HRGC-FID

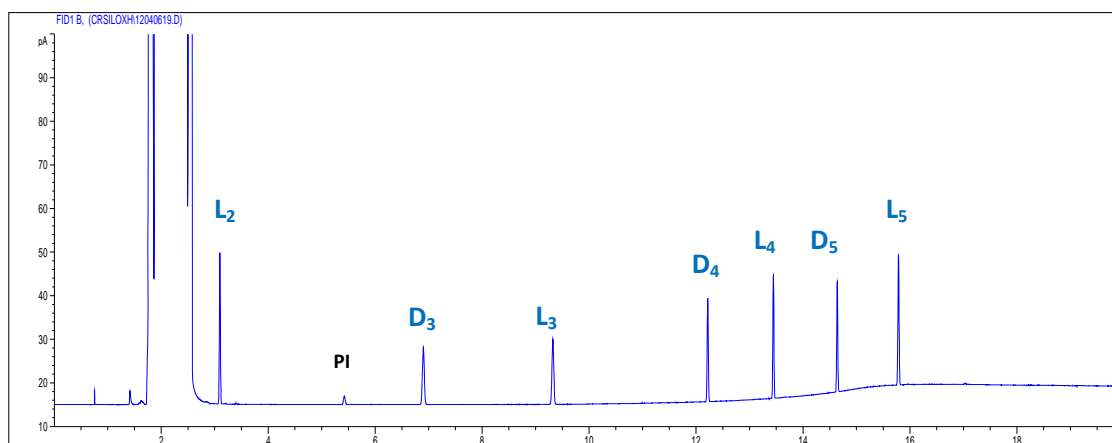


Figura 7.5. Cromatograma correspondiente a la disolución de siloxanos (40mg/L) con patrón interno.

Experimental: Para evaluar el procedimiento cromatográfico se preparan diez disoluciones (P_n) en n-hexano que contienen los 7 siloxanos en concentraciones del orden de: 350 mg/L (P_1), 120 mg/L (P_2), 40 mg/L (P_3), 13 mg/L (P_4), 4,3 mg/L (P_5), 1,4 mg/L (P_6), 0,48 mg/L (P_7), 0,16 mg/L (P_8), 0,05 mg/L (P_9), 0,016 mg/L (P_{10}).

Cada disolución se ha obtenido a partir de la anterior diluyéndola en proporción 1:3 con *n*-hexano. Las diez disoluciones P_n se han inyectado en el cromatógrafo de gases en una secuencia, que se inicia con la disolución más concentrada (P1) y finaliza con la más diluida (P10). Esta serie de inyecciones se repite cuatro veces.

A partir de las diez disoluciones P_n se preparan otras diez disoluciones con patrón interno (Pin).

Para preparar las disoluciones Pin se han mezclado 2 mL de cada disolución P_n con 0,200 mL de una disolución de 2-fluorotolueno en *n*-hexano de concentración 80 mg/L.

Las diez disoluciones Pin se han inyectado en el cromatógrafo de gases en una secuencia, que se inicia con la disolución más concentrada (Pi1) y finaliza con la más diluida (Pi10). Esta serie de inyecciones se repite tres veces.

En las tablas 7.6 y 7.7 se presentan los resultados obtenidos con siete disoluciones (de 0,16 a 120 mg/L), puesto que en las dos disoluciones inyectadas de menor concentración (de 0,016 y 0,05 mg/L) no se detecta señal correspondiente a los siloxanos con el detector FID.

HRGC-FID: RSD (%) Repetibilidad de inyección							
Patrón Externo							
	P2 (120 mg/L)	P3 (40 mg/L)	P4 (13 mg/L)	P5 (4,3 mg/L)	P6 (1,4 mg/L)	P7 (0,48 mg/L)	P8 (0,16 mg/L)
Siloxano	%	%	%	%	%	%	%
L ₂	2,39	1,01	1,70	1,45	1,38	2,66	10,02
D ₃	2,68	1,11	2,37	2,53	4,52	18,95	44,79
L ₃	2,74	2,02	2,85	0,88	2,69	6,33	12,39
D ₄	2,82	2,40	2,32	1,72	4,78	10,68	19,81
L ₄	2,87	2,18	2,36	2,20	3,91	2,63	12,77
D ₅	2,88	2,02	2,17	1,84	4,14	2,57	9,55
L ₅	2,94	1,84	2,53	2,19	3,04	11,05	17,79
Promedio	2,76	1,78	2,33	1,83	3,49	5,92	

Tabla 7.6 Repetibilidad de las áreas con el método del patrón externo. Las casillas en gris corresponden a disoluciones que no superan el límite de cuantificación (apartado 7.1.7). Entre paréntesis se indica debajo del nombre de la disolución su concentración en mg/L.

El rango de concentración de los patrones estudiado debe permitir trabajar con muestras en un amplio margen de interés. Se pretende analizar muestras que se han sometido a un sistema de purificación (nivel bajo de concentración) y muestras reales de vertedero o estación depuradora de aguas residuales con un mayor contenido en siloxanos (nivel alto de concentración).

HRGC – FID: RSD (%) Repetibilidad de inyección							
Patrón Interno (2-fluorotolueno)							
	P2 (120 mg/L)	P3 (40 mg/L)	P4 (13 mg/L)	P5 (4,3 mg/L)	P6 (1,4 mg/L)	P7 (0,48 mg/L)	P8 (0,16 mg/L)
Siloxano	%	%	%	%	%	%	%
L ₂	0,66	2,09	1,50	1,23	1,14	3,54	8,52
D ₃	1,21	3,24	2,29	2,47	5,95	18,79	47,16
L ₃	1,44	4,00	2,72	0,87	3,93	7,58	14,43
D ₄	1,51	4,50	2,51	2,00	5,25	10,48	22,54
L ₄	1,51	4,29	2,16	2,29	4,17	4,13	11,73
D ₅	1,44	4,21	2,07	2,06	4,58	3,16	11,81
L ₅	1,44	4,10	1,95	1,44	4,21	11,49	16,29
Promedio*	1,32	3,78	2,17	1,77	4,18	6,56	

Tabla 7.7. Repetibilidad de las áreas con el método del patrón interno. Las casillas en gris corresponden a disoluciones que no superan el límite de cuantificación (apartado 7.1.7). Entre paréntesis se indica junto al nombre de la disolución su concentración en mg/L.

A la vista de los resultados obtenidos con los dos métodos de cuantificación, se observa que la repetibilidad de la inyección (RSD %) es adecuada. Los valores de RSD son, en general, inferiores al 5% para aquellos niveles de concentración superiores al límite de cuantificación. Como era de esperar, sus valores mejoran al subir el nivel de concentración estudiado, obteniendo valores inferiores al 3% para concentraciones iguales o superiores a 4 mg/L.

El método del patrón externo presenta resultados suficientemente buenos, mientras que el uso del patrón interno elegido no mejora los resultados obtenidos. En este caso, no se precisa por tanto utilizar un patrón interno.

7.1.6. Estudio de la linealidad del método cromatográfico.

Con los cromatogramas obtenidos en el apartado anterior se procede a realizar el estudio de linealidad del sistema cromatográfico. Para cada siloxano se calculan y representan los parámetros que se indican a continuación.

Linealidad cálculos por patrón externo:

- Para cada nivel de concentración se calcula el promedio de las áreas, su desviación estándar relativa y el factor de respuesta (concentración/área).

- A continuación, se representa el área promedio para cada nivel de concentración frente a la concentración. En la *Figura 7.6a*, se muestra para el siloxano D₃ como componente representativo. Se ajusta una recta por el procedimiento de mínimos cuadrados y se calcula la pendiente, la ordenada en el origen y el coeficiente de determinación R^2 (*Figura 7.6a*). En la tabla 1.8 se presentan los valores obtenidos correspondientes a los coeficientes de determinación, los factores de respuesta y sus coeficientes de variación calculados para todos los siloxanos.
- Se representa el factor de respuesta para cada nivel de concentración frente al nivel de concentración (*Figura 7.6b*). Se calcula la media (*tabla 7.8*) y la desviación estándar relativa (*tabla 7.8*) para los factores de respuesta que corresponden a niveles de concentración superior al límite de cuantificación.

Linealidad cálculos con patrón interno:

- Para cada cromatograma se calcula la relación entre el área de cada siloxano y el área del patrón interno. Para cada nivel de concentración se calcula el promedio de las relaciones de áreas, su desviación estándar relativa (*Tabla 7.8*) y el factor de respuesta relativo (relación de concentración/relación de áreas).
- A continuación, se representa el promedio de las relaciones de área obtenidas para cada nivel de concentración frente a la relación de concentraciones. Se le ajusta una recta por el procedimiento de mínimos cuadrados y se calcula la pendiente, la ordenada en el origen y el coeficiente de determinación (R^2). En la *Figura 7.6c* se representan los valores correspondientes al siloxano D₃ como compuesto representativo.
- Se representa el factor de respuesta relativo para cada nivel de concentración frente al nivel de concentración (*Figura 7.6d*). Se calcula la desviación estándar relativa para los factores de respuesta que corresponden a niveles de concentración por encima del límite de cuantificación (*apartado 7.1.7*).

HRGC – FID: Parámetros estadísticos						
	Patrón Externo			Patrón Interno		
	R ²	F _i	RDS F _i	R ²	F _{in}	RDS F _{in}
Siloxano			%			%
L ₂	0,99999	0,8822	3,4	0,99998	11,794	8,1
D ₃	0,99999	1,1013	2,8	0,99998	14,571	4,2
L ₃	0,99998	1,0790	1,4	0,99997	14,283	3,4
D ₄	0,99997	1,0439	2,7	0,99996	13,935	6,9
L ₄	0,99997	0,9387	0,9	0,99997	12,538	4,0
D ₅	0,99997	1,0591	2,6	0,99997	14,141	3,6
L ₅	0,99997	0,9372	2,3	0,99997	12,510	6,2

Tabla 7.8. HRGC-FID. Coeficiente R² (área promedio versus concentración). Desviación estándar relativa de los factores de respuesta para los distintos niveles de concentración.

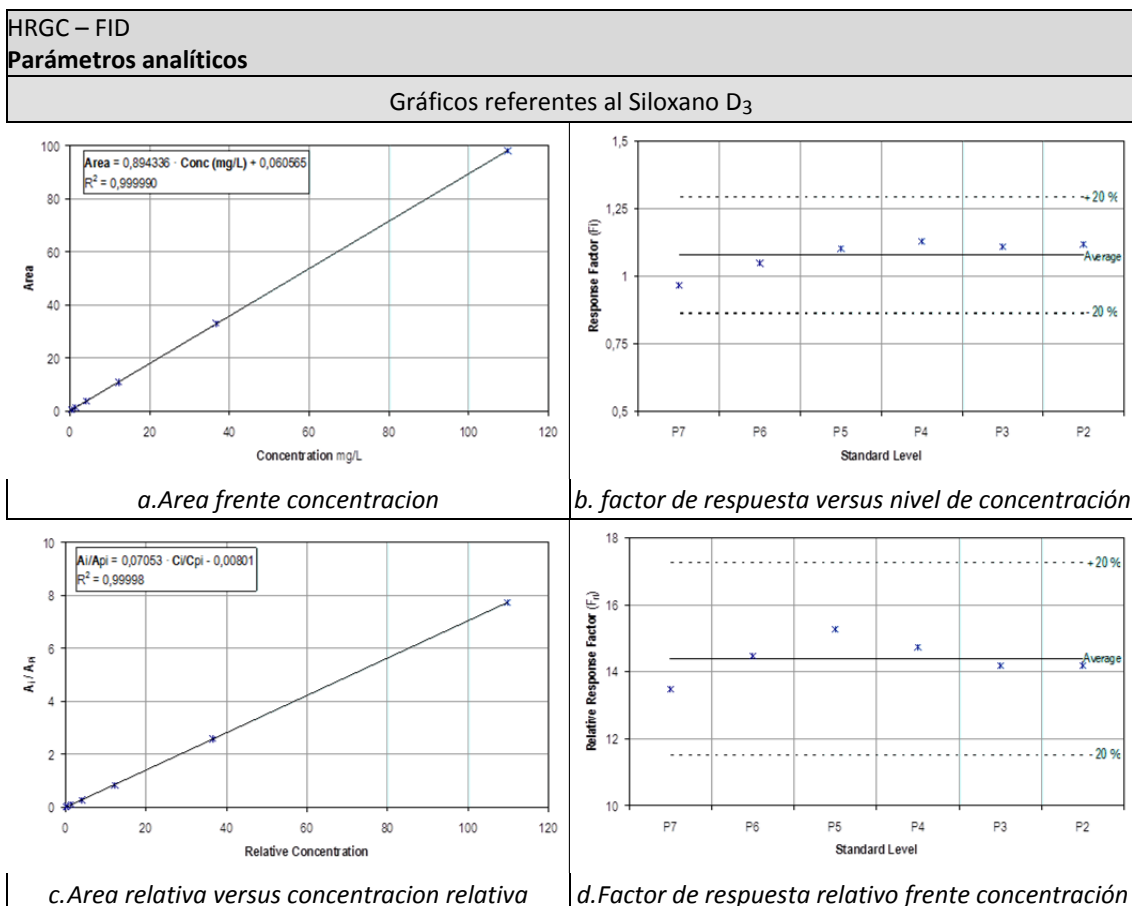


Figura 7.6. Siloxano D₃. a) Área versus concentración, b) promedio del factor de respuesta versus nivel de concentración. c) relación área versus relación de concentración, y d) factor de respuesta relativo versus nivel de concentración.

A partir de los resultados obtenidos se observa que:

- Los siete siloxanos tienen factores de respuesta (concentración inyectada/área) muy parecidos, siendo los valores, para los compuestos lineales, menores.
- El coeficiente R^2 (oscila entre 0,99997 a 0,99999) y la desviación estándar relativa de los factores de respuesta (0,9 a 3,4) son excelentes. Esto indica que el detector se comporta de forma lineal y proporcional en el rango de concentraciones estudiado. Como consecuencia de ello los siloxanos podrían cuantificarse respecto a un único patrón de concentración intermedia.
- En este caso (HRGC-FID), no es preciso el uso del patrón interno. El método del patrón externo da resultados suficientemente buenos y la utilización del patrón interno elegido no mejora los resultados obtenidos.

7.1.7. Límite de cuantificación.

En los cromatogramas correspondientes a la disolución con patrón interno, Pi 7 (0,48mg/L), se mide el ruido de la señal de fondo y la altura de los picos de siloxanos. A partir de estos datos se calcula el límite de cuantificación (LC) para cada siloxano como la cantidad de sustancia inyectada que generaría una señal equivalente a diez veces el ruido. Debe tenerse en cuenta que se han inyectado 2 μ L de cada disolución patrón (*tabla 7.9*).

Límite de Cuantificación	
Siloxano	LC (ng)
L ₂	0,47
D ₃	0,95
L ₃	1,00
D ₄	0,29
L ₄	0,27
D ₅	0,28
L ₅	0,44

Tabla 7.9. HRGC-FID: límites de cuantificación.

Los siete siloxanos tienen límites de cuantificación del mismo orden (entre 0,3 y 1 ng). En general los valores para este parámetro son un poco mayores para los picos que se eluyen al final del cromatograma (D₄, L₄, D₅ y L₅). Este resultado es coherente con el hecho de que esta zona del cromatograma corresponde al momento en que el cromatógrafo está aumentando la temperatura del horno y los siloxanos se eluyen como picos más agudos.

Los resultados presentados en este apartado permiten confirmar los siguientes hechos:

La fase estacionaria empleada, difenildimetilpolisiloxano (5:95), resulta adecuada para el análisis de siloxanos puesto que logra la separación de los siloxanos lineales y cíclicos más volátiles sin dificultad. En la literatura se describe la determinación de siloxanos en biogás mediante columnas no polares, difenildivinildimetilpolisiloxano (5:1:94) [74], dimetilpolisiloxano [36, 51, 61, 66], o bien, difenildimetilpolisiloxano [7]. Aunque la mayoría de autores utiliza difenildimetilpolisiloxano (5:95) como fase estacionaria.

Las condiciones cromatográficas puestas a punto son adecuadas para el análisis de siloxanos siempre y cuando las cantidades de sustancias inyectadas superen el orden del nanogramo y no existan problemas de interferencias con otras sustancias presentes en las muestras. El procedimiento desarrollado es selectivo, repetitivo, lineal, sin embargo, posee un límite de cuantificación adecuado, del mismo orden que el espectrómetro de masas en modo scan, que resulta insuficiente para el análisis de algunas muestras de biogás.

Actualmente, los nuevos diseños de equipos consiguen realizar el análisis cromatográfico combinando dos columnas de distinta polaridad (cromatografía bidimensional). Este sistema se ha descrito en el análisis de siloxanos en gasolina y biogás de EDAR [66] logrando separar hidrocarburos de siloxanos con dos columnas de polaridad distinta SPB-OCTIL (metilooctilpolisiloxano) y DB-1 (dimetilpolisiloxano). La cromatografía bidimensional permite utilizar un detector universal (FID) en lugar de uno específico.

7.2. Diseño del método cromatográfico por HRGC-MS.

Debido a las limitaciones que se presentan al analizar los siloxanos utilizando un detector de ionización de llama (detector no selectivo), se propone utilizar un método alternativo que permita determinar siloxanos a niveles inferiores al nanogramo, disponiendo además de una herramienta que consiga caracterizar los productos interferentes de la matriz analizada.

El espectrómetro de masas con el que se ha trabajado es capaz de realizar la detección de tres formas distintas: modo scan, modo SIM o simultáneamente los dos modos. El modo scan almacena en todo momento el rango completo de iones establecido y permite realizar los espectros de masas de cada sustancia. El modo SIM almacena únicamente los iones característicos de cada uno de los siloxanos y, por ello, aumenta la sensibilidad del sistema. Con la tercera modalidad, scan/SIM, se dedica una parte del tiempo a almacenar información tipo scan y el resto a almacenar información tipo SIM.

En HRGC-MS se utilizan unas condiciones cromatográficas similares a las optimizadas para HRGC-FID, fijando tan solo los parámetros característicos del nuevo detector.

Para establecer el rango de iones que debe almacenar el detector en modo scan se tienen en cuenta varios aspectos:

- La muestra a analizar, biogás, está constituida mayoritariamente por metano (16 uma) y dióxido de carbono (44 uma) por lo que debe tomarse como límite inferior de trabajo un valor de masa/carga (m/z) superior para evitar interferencias con los compuestos minoritarios.
- Los siloxanos, presentan una serie de iones característicos entre los que destaca la presencia del ion 73 m/z correspondiente a la rotura del fragmento $(\text{CH}_3)_3\text{-C-O-}$ (presente en los siloxanos lineales).
- En bibliografía [9, 12, 66] se ha descrito la presencia de hidrocarburos lineales y ramificados en el biogás (desde n-octano, 112 uma a n-dodecano, 170 uma). En el *apartado 7.1.4* se ha comprobado que estos compuestos, aunque de menor masa que los siloxanos, se eluyen en la misma zona del cromatograma. Además los hidrocarburos lineales y ramificados presentan mayor señal con una serie de fragmentaciones tales como, 43, 57, 71 o bien, 41, 55, 69, con lo que es aconsejable almacenar la señal por encima de estos valores, minimizando la respuesta de los hidrocarburos frente a los siloxanos.

- La masa molecular del siloxano más pesado es inferior a 400 uma (L₅, 384,9 uma). En próximos apartados se introducirá un nuevo siloxano de mayor peso molecular con lo que será preciso aumentar el rango de masas.

En modo scan se decide trabajar en el margen de masas de 70 a 400 uma, rango que comprende los pesos moleculares de todos los siloxanos objeto de estudio (L₂ a L₅ y D₃ a D₅), minimizando la respuesta de los posibles productos interferentes que se eluyen en la misma zona en el cromatograma.

En modo SIM, se escoge una serie de iones característicos de cada siloxano. Con el fin de aumentar la sensibilidad de los compuestos de interés, se almacena la información dividiendo el cromatograma por zonas, de forma que en cada una de las ventanas se monitorizan los iones característicos de los compuestos que se eluyen en esa ventana, potenciando su respuesta.

En la *tabla 7.10* se muestran las relaciones m/z características de cada uno de los siloxanos. Los espectros de masas de los compuestos se recogen en *el anexo I*. En negrita se presentan las relaciones de mayor abundancia.

Iones Característicos de los siloxanos	
Compuestos	Ions m/z
L ₂	73 131 147
D ₃	133 191 207
L ₃	73 147 205 221
D ₄	73 133 207 281
L ₄	73 207 265 295
D ₅	73 267 355
L ₅	73 147 207 281 369

Tabla 7.10. Iones característicos de los siloxanos

En las condiciones de adquisición en modo SIM se divide el cromatograma en tres ventanas. En la primera ventana se eluyen los tres siloxanos más volátiles (L₂, D₃ y L₃), en la segunda ventana aparecen los siloxanos con cuatro átomos de silicio, mientras que en la tercera ventana se eluyen los siloxanos con cinco átomos de silicio. Se toman dos iones para L₂ y D₃, tres iones para D₅ y cuatro iones para cada uno de los demás compuestos (L₃, L₄, L₅ y D₄).

OPTIMIZACIÓN MÉTODO CROMATOGRÁFICO

A continuación, se presentan las condiciones del HRGC-MS que han permitido obtener los mejores resultados (*tabla 7.11*).

Parámetros Cromatográficos HRGC-MS			
Cromatógrafo		Agilent 6890	
Columna		HP-5 (30m, 0,25mm, 0,25µm)	
Gas portador		Helio	
Presión		13 psi	
Split ratio		12,4:1	
Temperatura Inyector		250 °C	
Temperatura Columna (rampas)		4 °C/min	40 °C
		15 °C/min	60 °C
		150 °C	4 min
			0 min
			5 min
HRGC	Tiempo de cromatograma		20 min
	Volumen Inyección		2 microlitros
Temperatura Detector			
T MS Cuadrupolo		150°C	
T MS Fuente		230°C	
Parámetros Detector			
Tiempo	Scan	SIM dwell 25	Solvent Delay: 2,0 min
minutos	m/z 70-400	Compuesto	Ions m/z
2 – 9	Sampling 1	L ₂ – D ₃ – L ₃	73 147 191 205 207 221
9 – 13	Sampling 2	D ₄ – L ₄	73 133 207 265 281 295
MS	13 - 20	Sampling 2	D ₅ – L ₅
			73 147 267 281 355 369

Tabla 7.11. Condiciones cromatográficas HRGC-MS (scan/SIM) iniciales.

Se han analizado por HRGC-MS, en modo scan y posteriormente en modo SIM de forma independiente, las mismas veinte disoluciones (P_n y Pin) que se prepararon en el apartado 7.1.5 para el estudio con el detector de ionización de llama (FID). También, se han preparado nuevas disoluciones Pi2n, en las que las disoluciones P_n se han mezclado con una disolución que contenía dos patrones internos, 2-fluorotolueno y n-dodecano. Estos hidrocarburos se eluyen entre los picos de los siloxanos L₂/D₃ (*figura 7.5*) y D₅/L₅ (*figura 7.4*) respectivamente.

Experimental: Para preparar las disoluciones Pi2n se han mezclado 2 mL de cada disolución P_n con 0,200 mL de una disolución de los dos patrones internos en hexano en concentraciones: 80 mg/L (2-fluorotolueno) y 60 mg/L (n-dodecano).

Se han inyectado en días diferentes las disoluciones: P_n, Pin y Pi2n. Las 10 disoluciones de cada serie se han inyectado en el cromatógrafo de gases en una secuencia, que se inicia con la disolución más concentrada (Pi1) y finaliza con la más diluida (Pi10). Esta secuencia de inyecciones se repite tres veces.

Para cada siloxano se calculan y representan los parámetros que se indican a continuación, tanto en modo scan como en modo SIM.

Límite de cuantificación:

- En los cromatogramas correspondientes a P8 (0,16mg/L) se mide el ruido de la señal de fondo y la altura de los picos de siloxanos. A partir de esta información se calcula el límite de cuantificación para cada siloxano como la cantidad de sustancia inyectada que genera una señal equivalente a 10 veces el ruido. Debe tenerse en cuenta que se han inyectado 2 μL de cada disolución patrón.
- En la *tabla 7.12* se presentan los límites de cuantificación para los dos modos scan y SIM.

Cálculos por patrón externo:

- Para cada nivel de concentración se calcula el promedio de las áreas, su desviación estándar relativa (*tabla 7.14* (scan); *tabla 7.15* (SIM)) y el factor de respuesta (concentración/área) en la *tabla 7.12*.
- A continuación, se representa el área promedio para cada nivel de concentración frente a la concentración (*figura 7.7* (figura superior modo scan, figura inferior SIM)). Se le ajusta una recta por el procedimiento de mínimos cuadrados y se calcula la pendiente, la ordenada en el origen y el coeficiente de determinación R^2 (*figura 7.7* scan y SIM)
- Se representa el factor de respuesta para cada nivel de concentración frente al nivel de concentración *figura 7.7* (figura superior modo scan, figura inferior SIM). Se calcula la media (*tabla 7.12* scan y SIM) y la desviación estándar relativa (*tabla 7.13* scan y SIM) para los factores de respuesta que corresponden a niveles de concentración por encima del límite de cuantificación.

HRGC – MS: Límite de cuantificación y Factor de respuesta promedio				
scan			SIM	
	LC	F _i Promedio	LC	F _i Promedio
Siloxano	ng		ng	
L ₂	0,50	5,417	0,019	4,777
D ₃	2,3	8,314	0,038	1,049
L ₃	1,3	6,755	0,005	6,070
D ₄	1,5	6,265	0,051	1,373
L ₄	0,85	4,891	0,036	7,739
D ₅	0,83	5,925	0,010	9,640
L ₅	0,88	5,384	0,030	9,214

Tabla 7.12. HRGC-MS (scan y SIM): Límites de cuantificación y promedio de los factores de respuesta.

HRGC – MS: Coeficiente R ² y RSD (%) del factor de respuesta Estándar externo				
scan			SIM	
	R ²	RSD F _i	R ²	RSD F _i
Siloxano		%		%
L ₂	0,9983	7,5	0,9998	8,4
D ₃	0,9997	15,5	0,9989	16,8
L ₃	0,9993	26,1	0,9869	32,8
D ₄	0,9996	18,3	0,9989	20,2
L ₄	0,9994	27,3	0,9980	29,4
D ₅	0,9999	24,7	0,9973	22,0
L ₅	0,9996	39,3	0,9968	38,1

Desviación estándar relativa de los factores de respuesta para los distintos siloxanos.

Tabla 7.13. HRGC-MS (scan y SIM). Coeficiente R² (promedio de área versus concentración).

De estos resultados se desprende:

- Los siete siloxanos tienen factores de respuesta (concentración inyectada/área) bastante diferentes. En modo scan los factores oscilan en un rango de 5 a 8, mientras que en modo SIM lo hacen en un rango de 1 a 10. En ambos casos resulta imprescindible cuantificar cada siloxano con su factor de respuesta.

- Los siete siloxanos tienen límites de cuantificación del mismo orden de magnitud en modo scan (entre 0,5 y 1,5 ng) y en modo SIM (entre 0,005 y 0,050 ng). Cabe destacar que la sensibilidad en modo SIM es entre 20 y 200 veces mayor que en modo scan.

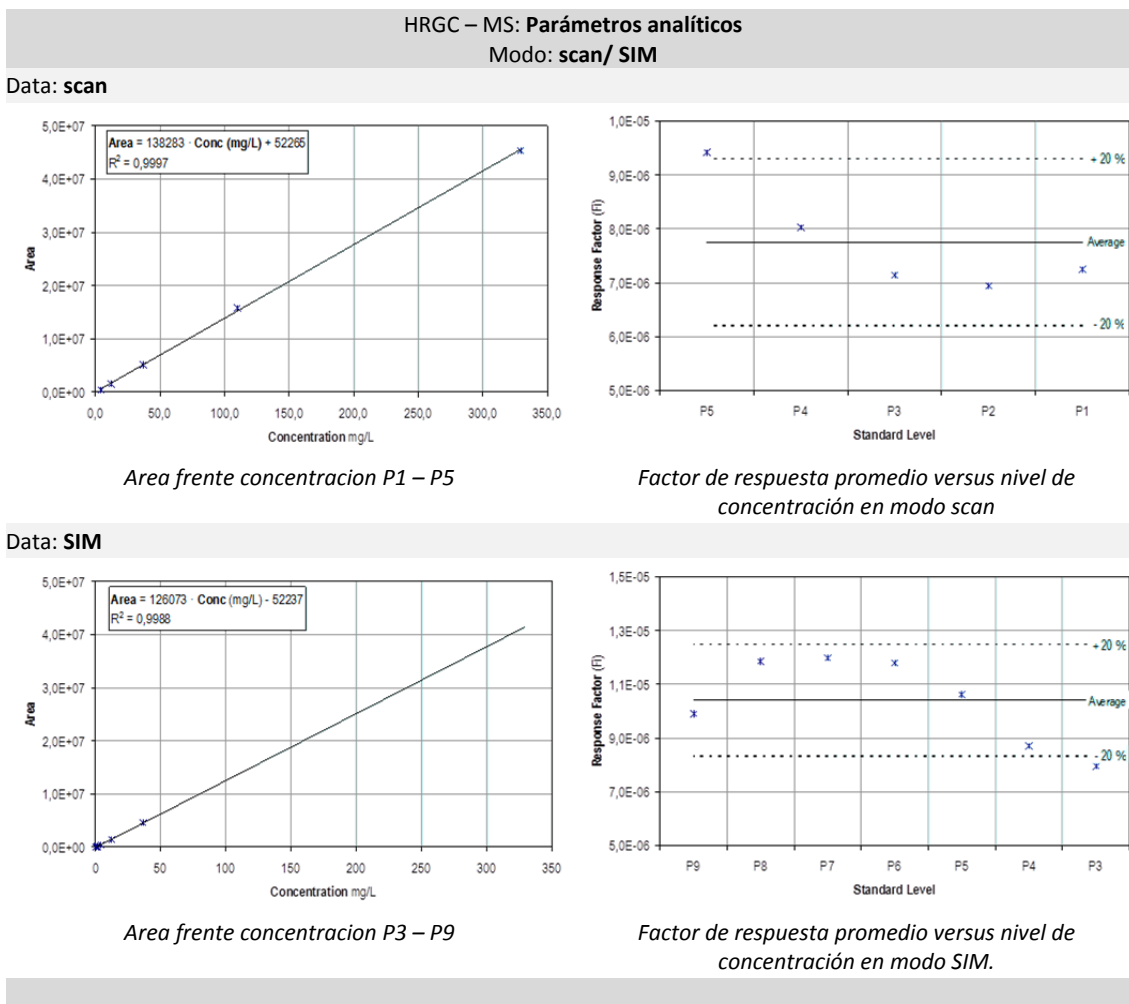


Figura 7.7. Parámetros calculados para D₃. Parámetros analíticos para la adquisición en HRGC–MS modo de adquisición (scan/SIM).

Tanto en modo SIM como en modo scan se observa que:

- El coeficiente de determinación R^2 (oscila entre 0,997 a 0,999) y, especialmente, la desviación estándar relativa de los factores de respuesta (oscila entre el 10 y el 40%) indican que el detector no se comporta linealmente. Este hecho queda claramente reflejado en los gráficos de factores de respuesta frente a concentraciones. Por ello los siloxanos deben cuantificarse respecto a disoluciones patrón con concentraciones similares a las que aparecen en las muestras.

OPTIMIZACIÓN MÉTODO CROMATOGRÁFICO

- La repetibilidad de la inyección (RSD %) no es adecuada. Sus valores son superiores al 5%, incluso para niveles de concentración altos. Por tanto para conseguir buenos resultados es necesario inyectar muestras y patrones un número elevado de veces.

HRGC – MS: RSD (%) Repetibilidad de inyección							
Data: scan - Estándar externo							
Siloxano	P1 (350 mg/L)	P2 (120 mg/L)	P3 (40 mg/L)	P4 (13 mg/L)	P5 (4,3 mg/L)	P6 (1,4 mg/L)	P7 (0,8 mg/L)
	%	%	%	%	%	%	%
L ₂	4,38	24,01	9,93	10,31	12,99	11,84	11,86
D ₃	7,62	27,10	12,25	13,27	15,27	16,68	9,21
L ₃	7,90	26,71	12,03	13,20	14,69	23,60	17,54
D ₄	5,27	26,06	12,93	13,73	17,49	18,93	8,33
L ₄	5,25	25,35	11,79	14,16	18,44	19,95	19,51
D ₅	5,71	26,20	12,44	14,47	16,61	21,38	15,61
L ₅	5,47	25,84	11,74	14,49	18,23	21,88	26,78

Nota
El color gris oscuro corresponde a las disoluciones cuyo valor es inferior al del valor del límite de cuantificación. En paréntesis, debajo del nombre de la disolución, se indica la concentración aproximada en mg/L.

Tabla 7.14. Repetibilidad de inyección Modo scan con el método del estándar externo.

HRGC – MS: RSD (%) Repetibilidad de inyección							
SIM - Estándar externo							
Siloxano	P3 (40 mg/L)	P4 (13 mg/L)	P5 (4,3 mg/L)	P6 (1,4 mg/L)	P7 (0,48 mg/L)	P8 (0,16 mg/L)	P9 (0,05 mg/L)
	%	%	%	%	%	%	%
L ₂	8,21	8,57	10,45	11,62	9,93	11,21	11,20
D ₃	11,15	12,47	14,23	15,27	13,06	12,70	9,86
L ₃	11,28	13,55	14,92	18,05	16,66	18,09	19,15
D ₄	12,50	14,59	17,84	19,47	18,32	19,62	17,76
L ₄	11,40	14,32	17,84	20,46	18,47	17,95	18,63
D ₅	12,23	14,59	18,12	19,82	17,57	20,27	20,27
L ₅	11,78	14,48	18,93	21,64	19,57	20,64	19,94

Nota
El color gris oscuro corresponde a las disoluciones cuyo valor es inferior al del valor del límite de cuantificación. En paréntesis, debajo del nombre de la disolución, se indica la concentración aproximada en mg/L.

Tabla 7.15. Repetibilidad de inyección Modo SIM con el método del estándar externo.

Cálculos con patrón interno:

No se presentan los resultados obtenidos para los patrones internos 2-fluorotolueno y n-dodecano. Estos patrones internos no mejoran los resultados obtenidos con el método de patrón externo.

Para verificar el comportamiento de los siloxanos frente a un patrón interno de su misma naturaleza, se calcula la repetibilidad de inyección en relación al siloxano L₄, utilizado como patrón interno. Este siloxano no suele detectarse en las muestras de biogás generado en un vertedero.

Las desviaciones estándar relativas de las relaciones de área de cada siloxano frente a L₄ disminuyen notablemente (inferior al 6% en el rango de concentración de 4,3 a 350mg/L).

En resumen:

- Las condiciones de HRGC-MS puestas a punto son adecuadas siempre y cuando las disoluciones de patrones y muestras tengan concentraciones parecidas y su inyección se realicen un número suficientemente elevado de veces.
- Si se almacenan simultáneamente los registros de scan y de SIM, el registro en SIM sigue teniendo una sensibilidad muy superior a la del registro en scan (entre 20 y 200 veces). Por tanto es recomendable utilizar el registro SIM en la etapa de cuantificación.
- La utilización como patrón interno del siloxano L₄ mejora notablemente los resultados respecto a la técnica de patrón externo. Sin embargo el uso de los otros dos patrones internos ensayados (2-fluorotolueno y n-dodecano) no aporta mejoras.

7.2.1. Elección del patrón interno.

Se decide utilizar un patrón interno adecuado para mejorar la repetibilidad del proceso de inyección y compensar, en lo posible, las variaciones de señal del espectrómetro de masas a lo largo del periodo de análisis. En este apartado se muestran los ensayos efectuados con este fin.

El patrón interno debe cumplir una serie de requisitos:

- No estar presente en las muestras a analizar.
- Tener un comportamiento lo más parecido posible a las sustancias de interés.
- No presentar interferencias con las sustancias de interés, ni con otras sustancias presentes en las muestras que se analizan.

Se han elegido dos compuestos deuterados como patrones internos (*figura 7.8 y tabla 7.16*), puesto que por su estructura no están presentes en la naturaleza ni, por supuesto, en las muestras de biogás:

- Se elige un primer compuesto que posea la misma estructura que los siloxanos objeto de estudio, pero en el que sus átomos de hidrógeno se han intercambiado con átomos de deuterio. Las propiedades del compuesto deuterado coinciden con las del compuesto nativo. Así, los dos compuestos tendrán un comportamiento cromatográfico muy parecido, pero sus fragmentos en el espectrómetro de masas tendrán diferente relación masa/carga. El único compuesto disponible comercialmente que cumple con estas condiciones es el *L₂ deuterado* (Hexametildisiloxano deuterado $C_6D_{18}OSi_2$).
- Se elige un segundo compuesto que posea una estructura parecida a la de los silanos lineales, el *n-decano deuterado* ($C_{10}D_{22}$).

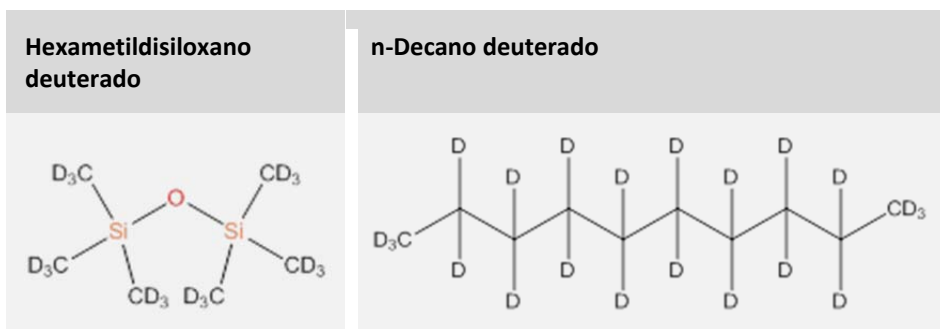


Figura 7.8. Patrones internos deuterados.

Compuesto	Abreviación	Formula química	Peso Molecular g·mol ⁻¹	Punto Fusión °C	Punto Ebullición °C
Hexametildisiloxano deuterado (CAS N° 19108-55-5)	L ₂ d ₁₈	C ₆ D ₁₈ OSi ₂	180,49	-59	100
n-Decano deuterado (CAS N° 16416-29-8)	D d	C ₁₀ D ₂₂	164,42	-30	174

Tabla 7.16. Propiedades físico-químicas de los patrones internos seleccionados.

Experimental: Para evaluar el procedimiento cromatográfico se han preparado una serie de 10 disoluciones (PX) que contienen los 7 siloxanos en concentraciones del orden de: 350 mg/L (P1), 120 mg/L (P2), 40 mg/L (P3), 13 mg/L (P4), 4,3 mg/L (P5), 1,4 mg/L (P6), 0,48 mg/L (P7), 0,16 mg/L (P8), 0,05 mg/L (P9), 0,016 mg/L (P10). Cada disolución se ha obtenido a partir de la anterior diluyéndola en proporción 1:3 con n-hexano.

A partir de las 10 disoluciones PX se han preparado otras 10 disoluciones con patrón interno (PIX). En la preparación de las disoluciones de PIX, 5mL de cada disolución PX se mezclan con 0,050mL de la disolución de patrón interno L₂ deuterado (concentración 20mg/L) en n-hexano y 0,010mL de patrón interno n-decano deuterado (concentración 200mg/L) en n-hexano. Estas disoluciones fueron inyectadas en series.

Las 10 disoluciones PIX se inyectan en el cromatógrafo de gases en una secuencia, que se inicia con la disolución más concentrada (PI1) y finaliza con la más diluida (PI10). Esta serie de inyecciones se repite tres veces.

Se modifica el método cromatográfico teniendo en cuenta los iones elegidos para los dos patrones internos deuterados (tabla 7.17). En el *anexo I* se presentan los espectros de masas correspondientes a los dos compuestos deuterados (tabla 7.25).

Fragmentos característicos de los compuestos deuterados

Compuestos	Ion	m/z
Hexametildisiloxano deuterado	82	162
n-Decano deuterado	82	164

Tabla 7.17. Fragmentos característicos de los compuestos deuterados.

En la *figura 7.9* se presenta el cromatograma correspondiente a una disolución que contiene la mezcla de siloxanos y los dos compuestos deuterados, donde se observa la buena separación entre todos los componentes. Se muestra también una ampliación de la zona inicial del cromatograma en la que se distingue la buena resolución entre los componentes más volátiles (L₂d₁₈ y L₂).

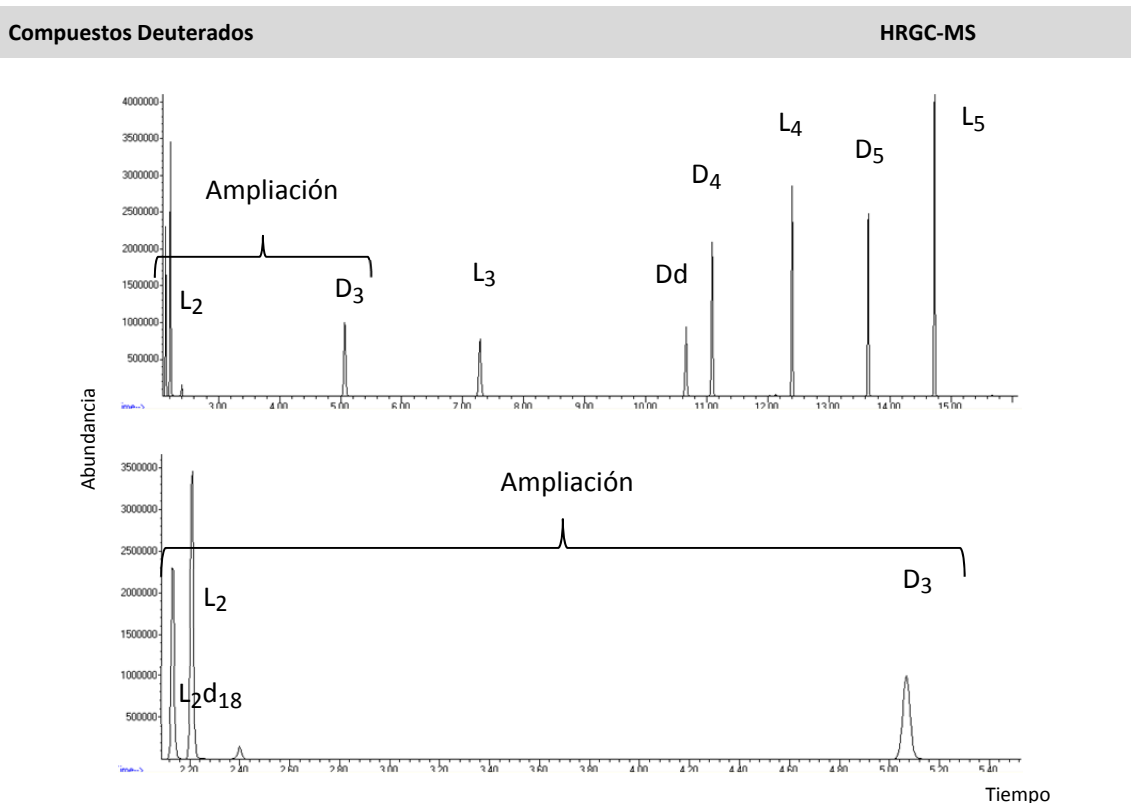


Figura 7.9. Cromatograma de la disolución de siloxanos y patrones internos deuterados.

En las *tablas 7.18 y 7.19* se presentan los resultados obtenidos de la repetibilidad de inyección relativos a los patrones deuterados. Para cada cromatograma (en modo SIM) se calcula la relación entre el área de cada uno de los siloxanos respecto al patrón interno deuterado. Para cada nivel de concentración (0,16 a 120mg/L) se calcula el promedio de área relativa y el coeficiente de variación relativo.

RSD (%) de las áreas para cada nivel de concentración.

Estándar interno (L₂ d₁₈)

HRGC-MS (data: SIM)

	P2 (120mg/L)	P3 (40mg/L)	P4 (13mg/L)	P5 (4,3mg/L)	P6 (1,4mg/L)	P7 (0,48mg/L)	P8 (0,16mg/L)
Siloxano	%	%	%	%	%	%	%
L ₂	3,6	1,2	0,7	1,0	4,0	3,8	1,0
D ₃	2,7	1,0	0,4	1,6	1,1	1,2	0,6
L ₃	2,8	0,9	1,1	0,9	0,9	1,6	1,5
D ₄	2,3	1,7	0,7	1,4	1,1	1,5	1,2
L ₄	2,5	0,7	0,6	1,0	0,9	0,9	1,4
D ₅	2,5	0,7	1,0	1,3	0,6	1,0	1,8
L ₅	2,7	0,3	1,1	1,7	1,1	1,0	2,0

Tabla 7.18. Repetibilidad de inyección del estándar interno L₂ deuterado. En paréntesis, al lado del nombre de la disolución, el valor de concentración aproximado en mg/L.

RSD (%) de las áreas para cada nivel de concentración.
Estándar interno (n-decano deuterado)

HRGC-MS (data: SIM)

	P2 (120mg/L)	P3 (40mg/L)	P4 (13mg/L)	P5 (4,3mg/L)	P6 (1,4mg/L)	P7 (0,8mg/L)	P8 (0,16mg/L)
Siloxano	%	%	%	%	%	%	%
L ₂	0,6	2,1	0,5	1,9	3,7	2,8	0,4
D ₃	1,0	1,9	1,2	1,8	1,3	1,1	1,2
L ₃	0,7	0,9	0,4	0,7	0,2	0,5	1,5
D ₄	1,1	2,9	1,7	1,6	1,3	1,9	1,9
L ₄	0,9	0,9	0,4	0,8	0,8	0,6	1,6
D ₅	0,8	1,4	0,1	0,6	0,4	0,6	1,0
L ₅	0,8	1,5	0,3	0,6	0,4	0,5	1,5

Tabla 7.19. Repetibilidad de inyección del estándar interno n-decano deuterado. En paréntesis, al lado del nombre de la disolución, el valor de concentración aproximado en mg/L.

Los resultados obtenidos son excelentes (RSD inferiores al 5%) y no dependen del patrón interno utilizado en los cálculos. Por tanto, puede utilizarse cualquiera de los dos patrones internos. A partir de este apartado se decide efectuar la cuantificación con la técnica del patrón interno y utilizar como tal n-decano deuterado descartando L₂ deuterado puesto que se eluye demasiado cerca del solvent delay y del pico correspondiente al siloxano más volátil L₂.

7.2.2. Comparación de los métodos de adquisición en modo SIM.

Se comparará el funcionamiento de los dos sistemas de adquisición en modo SIM, utilizando el modo simple de adquisición SIM y el simultáneo scan/SIM.

Para comparar ambos sistemas de adquisición se han preparado una serie de 8 disoluciones (PX') que contienen los 7 siloxanos.

Experimental: Para comparar ambos sistemas de adquisición se han preparado una serie de 7 disoluciones (PX') que contienen los 7 siloxanos en concentraciones del orden de: 50 mg/L (PA), 15 mg/L (PB), 5 mg/L (PC), 2 mg/L (PD), 0,5 mg/L (PE), 0,2 mg/L (PF), 0,07 mg/L (PG). Cada disolución se ha obtenido a partir de la anterior diluyéndola en proporción 1:3 con n-hexano.

Se prepara una última disolución de 0,04 mg/L (PG/2), diluyendo la solución PG (0,07 mg/L) en una relación 1:1 con n-hexano. Con ella se calculan los límites de cuantificación y detección de cada uno de los siloxanos.

A partir de 7 disoluciones PX, se preparan 7 disoluciones con patrón interno (PIX'). Para preparar las disoluciones PIX' se han mezclado 5 mL de cada disolución PX' con 0,100 mL de una disolución en n-hexano de patrón interno (400 mg/L en n-decano deuterado).

Las 7 disoluciones PIX' se han analizado por HRGC-MS SIM y scan/SIM. Se han inyectado en una secuencia que se inicia con la disolución más concentrada (PIA) y finaliza con la más diluida (PIG/2). Esta serie de inyecciones se repite cuatro veces.

Estudio de repetibilidad.

Para cada cromatograma obtenido con la señal en modo SIM, se calcula la relación entre el área de cada siloxano y el área del patrón n-decano deuterado. Para cada nivel de concentración se calcula el promedio de las relaciones de áreas y su desviación estándar relativa. Los resultados se presentan en las *tabla 7.20* (sistema simple) y *tabla 7.21* (sistema simultáneo).

RSD (%) de las áreas a diferentes niveles de concentración Estándar interno (n-decano deuterado)				
Señal SIM Modo Adquisición: SIM				
	PIA (50 mg/L)	PIC (5 mg/L)	PIE (0,5 mg/L)	PIG (0,07 mg/L)
Siloxano	%	%	%	%
L ₂	0,8	0,3	0,8	2,2
D ₃	0,7	0,6	2,3	6,1
L ₃	0,5	0,4	0,8	3,2
D ₄	0,6	0,1	1,2	4,4
L ₄	0,6	0,5	1,2	4,8
D ₅	0,5	0,3	0,9	3,0
L ₅	0,4	0,4	1,1	1,3

Tabla 7.20. Repetibilidad de las áreas por el método de estándar interno. En paréntesis el valor de concentración aproximada en mg/L.

RSD (%) de las áreas a diferentes niveles de concentración Estándar interno (n-decano deuterado)				
Señal SIM Modo Adquisición: scan /SIM				
	PIA (50 mg/L)	PIC (5 mg/L)	PIE (0,5 mg/L)	PIG (0,07 mg/L)
Siloxano	%	%	%	%
L ₂	1,4	0,5	0,2	2,0
D ₃	1,3	0,3	1,6	3,1
L ₃	1,4	0,1	0,4	3,7
D ₄	1,4	0,4	0,2	4,7
L ₄	1,2	0,1	0,9	1,0
D ₅	1,4	0,4	0,8	2,1
L ₅	1,6	0,4	2,1	0,7

Tabla 7.21. Repetibilidad de las áreas por el método de estándar interno. En paréntesis el valor de concentración aproximada en mg/L.

Los resultados indican que en ambas formas de trabajo, sistema simple (*tabla 7.20*) y sistema simultáneo (*tabla 7.21*), se obtienen valores similares, siendo los coeficientes de variación inferiores al 3% para concentraciones superiores a 0,5mg/L y superiores a este valor en algunos casos cuando la concentración es del orden de 0,07mg/L.

Estudio de los límites de cuantificación.

En los cromatogramas correspondientes a PIG/2 se miden el ruido de la señal de fondo y la altura de los picos de siloxanos. A partir de esta información se calcula el límite de cuantificación para cada siloxano como la cantidad de sustancia inyectada que generaría una señal equivalente a 10 veces el ruido. Debe tenerse en cuenta que se han inyectado 2 µL de cada disolución patrón.

En la *tabla 7.22* se presentan los límites de cuantificación para los dos sistemas de adquisición simple y simultaneo.

HRGC – MS Límites de Cuantificación		
	Modo Adquisición SIM	Modo Adquisición scan/SIM
Siloxano	ng	ng
L ₂	0,015	0,019
D ₃	0,026	0,038
L ₃	0,050	0,064
D ₄	0,043	0,079
L ₄	0,047	0,060
D ₅	0,026	0,020
L ₅	0,010	0,024

Tabla 7.22. Límites de cuantificación HRGC-MS (modo SIM): SIM y scan/SIM.

Con el modo de adquisición SIM se obtienen límites de cuantificación inferiores al modo de adquisición simultáneo puesto que el instrumento almacena únicamente los iones característicos de cada uno de los siloxanos y, por ello, aumenta la sensibilidad del sistema.

Estudio de la linealidad

Para cada cromatograma se calcula la relación entre el área de cada siloxano y el área del patrón interno. Para cada nivel de concentración se calcula el promedio de las relaciones de áreas, su desviación estándar relativa y el factor de respuesta relativo (relación de concentración/relación de áreas).

A continuación, se representa el promedio de las relaciones de área obtenidas para cada nivel de concentración frente a la relación de concentraciones. Se le ajusta una recta por el procedimiento de mínimos cuadrados y se calcula la pendiente, la ordenada en el origen y el coeficiente de determinación R^2 (tabla 7.23).

Se calcula la desviación estándar relativa para los factores de respuesta que corresponden a niveles de concentración por encima del límite de cuantificación. En la tabla 7.23 sólo se presentan los valores correspondientes al coeficiente de determinación y a la desviación estándar relativa para los factores de respuesta.

HRGC – MS: Coeficiente R^2 y RSD(%) Factor de Respuesta Estándar Interno (n-decano deuterado)				
	Modo Adquisición SIM		Modo Adquisición scan /SIM	
	R^2	RSD(%) Fi	R^2	RSD(%) Fi
Siloxano		%		%
L ₂	0,99993	4,0	0,99990	3,6
D ₃	0,99995	10,3	0,99994	16,0
L ₃	0,99990	10,8	0,99988	10,5
D ₄	0,99999	5,1	0,99998	5,6
L ₄	0,99997	19,2	0,99981	18,4
D ₅	0,99986	18,8	0,99978	18,3
L ₅	0,99959	38,6	0,99940	36,4

Tabla 7.23. HRGC-MS (scan/SIM). Coeficiente R^2 (promedio de área versus concentración). Desviación estándar relativa de los factores de respuesta para los distintos niveles de concentración. El rango de concentración abarca de 0,07 a 50 mg/L.

A partir de los resultados obtenidos se comprueba que:

- Los siete siloxanos tienen límites de cuantificación del mismo orden de magnitud con el sistema de adquisición simple SIM (SIM) (entre 0,010 y 0,050 ng) y con el sistema simultáneo SIM (scan/SIM) (entre 0,020 y 0,080 ng).
- Con ambos sistemas de adquisición se obtienen linealidades y repetibilidades equivalentes.
- Por tanto, no hay diferencias importantes en trabajar con uno u otro sistema de adquisición.

Por todo lo comentado anteriormente se decide trabajar con el sistema de adquisición simultánea (scan/SIM). Este sistema permite almacenar espectros de masas y con la

información que de ellos se deriva se confirma la identificación de los siloxanos presentes en la muestra. Además, el registro SIM mantiene su nivel de calidad y permite efectuar la cuantificación de forma adecuada.

7.2.3. Efecto del voltaje aplicado al filamento.

Se ensaya la estabilidad de los resultados frente a la variación del voltaje aplicado al filamento del espectrómetro. El valor del voltaje aumenta al envejecer o ensuciarse el instrumento.

Para la realización de este ensayo el voltaje aplicado es de 1700 Volts este valor se compara con el voltaje aplicado a un nuevo equipo (1200 Volts) que se adquiere durante el estudio.

En este nuevo equipo se estudia la influencia del voltaje aplicado al filamento de espectrómetro de masas sobre los resultados obtenidos. Se ensayan dos voltajes. El primero, 1200 Volts, es el que aconseja el procedimiento de autocalibración del instrumento y es el que se ha utilizado en los ensayos efectuados en los apartados anteriores. El segundo, 1600 Volts, debería aumentar la señal del espectrómetro.

Las ocho disoluciones PIX analizadas por HRGC-MS (scan/SIM) fueron inyectadas en secuencia, esta se iniciaba con la disolución más concentrada (PIA) y finalizaba con la más diluida (PIG₂). Se realizaron tres réplicas de la secuencia.

En los cromatogramas obtenidos se calculan las áreas medias para los siloxanos y para el patrón interno (para cada nivel de concentración y para ambos voltajes). Se observa que el área de los picos aumenta unas quince veces al aumentar el voltaje de 1200 a 1600 volts (*tabla 7.24*).

Diferentes voltajes de ionización							
1200 Volts							
	PIG área	PIF área	PIE área	PID área	PIC área	PIB área	PIA área
D d	3613468	3511231	3416261	3289960	3613470	3668943	3374197
D₄	10044	26720	76951	225136	758511	2419396	7536036
1600 Volts							
	PIG área	PIF área	PIE área	PID área	PIC área	PIB área	PIA área
D d	59305116	60895556	61690886	65837672	63422871	61223912	54816594
D₄	128406	362838	1081619	3503291	10582927	32337785	101908808

Tabla 7.24. Áreas de los picos de siloxanos y patrón interno.

En los cromatogramas del patrón más diluido (PIG₂) se miden el ruido de la señal de fondo y la altura de los picos y se calculan los límites de detección y cuantificación (*tabla 7.25*).

Límites de detección y cuantificación para los dos voltajes de filamento

Siloxano	1200 Volts		1600 Volts	
	LD	LC	LD	LQ
	ng		ng	
L₂	0,003	0,010	0,003	0,010
D₃	0,008	0,026	0,008	0,027
L₃	0,012	0,039	0,012	0,039
D₄	0,008	0,026	0,015	0,051
L₄	0,007	0,025	0,007	0,024
D₅	0,013	0,042	0,010	0,034
L₅	0,012	0,039	0,006	0,019

Tabla 7.25. Límites de detección y cuantificación para los dos voltajes de filamento.

Se observa que al aumentar el voltaje aplicado al filamento del espectrómetro de masas, aumenta tanto la altura (y área de los picos) de siloxanos como el ruido de la señal de fondo. Por ello, los límites de cuantificación para los siloxanos no varían con voltaje aplicado al filamento.

En consecuencia, la señal obtenida para los siloxanos no depende del voltaje aplicado al filamento del espectrómetro.

7.2.4. Validación del sistema cromatográfico scan/SIM.

Dentro del proyecto MICROPHILOX se adquirió un nuevo instrumento (HRGC-MS). Las prestaciones del nuevo equipo (modelo Agilent 6890N/5975 (IQS-CROMA-FI0123)) con respecto al análisis de siloxanos deberían ser parecidas a las del equipo anterior (modelo 6890N/5973 (IQS-CROMA-FI0115)). Estos equipos se muestran en las fotografías de la *figura 7.10*.

Para comprobar el comportamiento de los dos instrumentos se diseña un ensayo de transferencia del procedimiento de análisis de siloxanos de uno al otro equipo. Este ensayo incluye pruebas de linealidad, repetibilidad y límite de cuantificación.

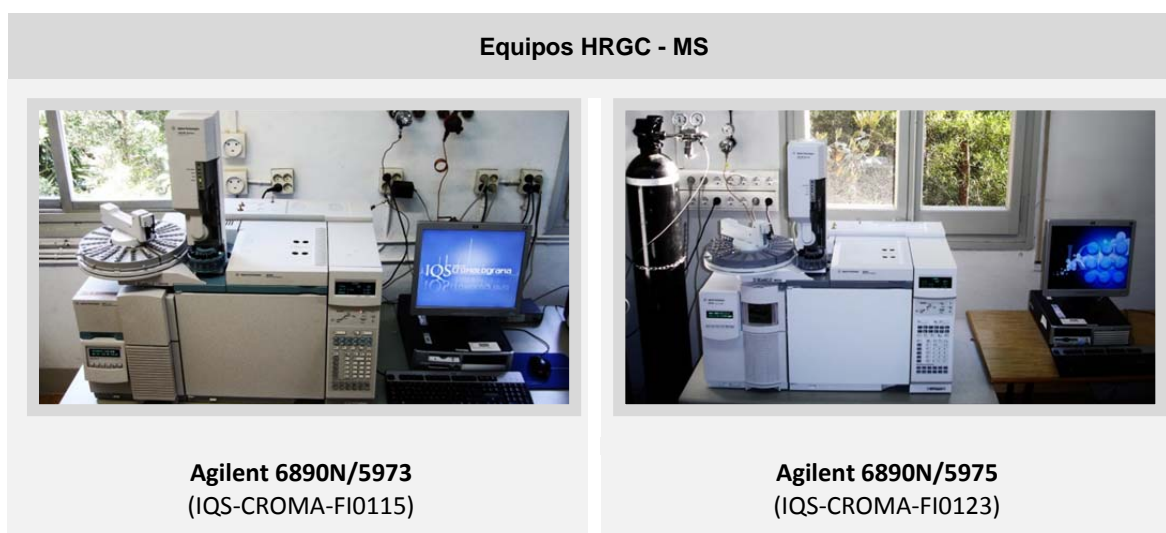


Figura 7.10. Sistemas Cromatográficos HRGC-MS.

Experimental: Las ocho disoluciones de PIX se analizan por HRGC-MS (scan/SIM). Las soluciones se inyectaron en una secuencia cromatográfica, en la que se empezaba con la disolución más concentrada (PIA) y se finalizaba con la más diluida (PIG/2). Esta secuencia se inyectó por triplicado.

Se realiza el ensayo de transferencia de procedimiento utilizando las condiciones cromatográficas descritas en la *tabla 7.26* (sistema de adquisición simultáneo). Con ellas se han obtenido los resultados presentados parcialmente en el *apartado 7.2.2*.

OPTIMIZACIÓN MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Condiciones Cromatográficas		HRGC-MS_Columna HP-5MS			
Cromatógrafo		Agilent 6890 N/5975			
Columna		HP-5MS (30m, 0,25mm, 0,25µm)			
Gas Portador		Helio			
Flujo		13 psi			
Split ratio		12,4:1			
Temperatura Inyector		250°C			
Temperatura del horno (rampas)		4°C/min		40°C	4 min
		15°C/min		60°C	0 min
				150°C	5 min
HRGC	Tiempo total	20 min			
	Volumen de Inyección	2 µL			
Temperaturas Detector					
T MS Cuadropolo		150°C			
T MS Fuente		230°C			
Parámetros del Detector					
Tiempo	Scan	SIM dwell 25		Solvent Delay: 2,0 min	
min	m/z 70 - 450	Compuesto		Ions m/z	
2 - 9	Sampling 1	L ₂ - D ₃ - L ₃	73	147	191 205 207 221
9 - 13	Sampling 2	D ₄ - L ₄ - D _d	73	82	133 164 207 265 281 295
13 - 15,5	Sampling 2	D ₅ - L ₅	73	147	267 281 355 369
15,5 - 20	Sampling 2	D₆ (*)	73	341	429

En negrita se indican las modificaciones introducidas respecto al procedimiento inicial.

Tabla 7.26. Parámetros cromatográficos del análisis de siloxanos por HRGC-MS (scan/SIM).

(*) En la tabla constan los parámetros correspondientes al siloxano D₆ que será adicionado a la mezcla de componentes más adelante (página 115).

Estudio de la repetibilidad.

Para cada cromatograma obtenido con la señal en modo SIM, se calcula la relación entre el área de cada siloxano y el área del patrón deuterado correspondiente. Para cada nivel de concentración se calcula el promedio de las relaciones de áreas y su desviación estándar relativa. En la *tabla 7.27* (HRGC-MS, IQS-CROMA-FI0115) y *tabla 7.28* (HRGC-MS, IQS-CROMA-FI0123) se muestran los resultados de la repetibilidad para los dos instrumentos.

Repetibilidad de inyección Modo Adquisición: scan/SIM				
HRGC-MS (equipo IQS-CROMA-FI0115)				
	PIA (50 mg/L)	PIC (5 mg/L)	PIE (0,5 mg/L)	PIG (0,07 mg/L)
Siloxano	%	%	%	%
L ₂	1,4	0,5	0,2	2,0
D ₃	1,3	0,3	1,6	3,1
L ₃	1,4	0,1	0,4	3,7
D ₄	1,4	0,4	0,2	4,7
L ₄	1,2	0,1	0,9	1,0
D ₅	1,4	0,4	0,8	2,1
L ₅	1,6	0,4	2,1	0,7

Tabla 7.27 RSD (%) de las áreas a cada concentración versus n-decano deuterado.

Equipo HRGC-MS (IQS-CROMA-FI0115)

Entre paréntesis la concentración aproximada de la disolución en mg/L.

HRGC-MS (equipo IQS-CROMA-FI0123)				
	PIA (50 mg/L)	PIC (5 mg/L)	PIE (0,5 mg/L)	PIG (0,07 mg/L)
Siloxano	%	%	%	%
L ₂	0,3	1,0	0,9	0,9
D ₃	0,4	0,6	0,9	1,1
L ₃	0,3	1,3	1,2	0,4
D ₄	0,4	1,7	1,5	1,2
L ₄	0,2	1,1	1,0	0,7
D ₅	0,5	1,3	1,2	2,1
L ₅	0,6	1,0	1,6	2,6

Tabla 7.28 RSD (%) de las áreas a cada concentración versus n-decano deuterado.

Equipo HRGC-MS (IQS-CROMA-FI0123)

Entre paréntesis la concentración aproximada de la disolución en mg/L.

Estudio de los límites de cuantificación.

En los cromatogramas correspondientes a una disolución de concentración PG₂ se miden el ruido de la señal de fondo y la altura de los picos de siloxanos. A partir de esta información se calcula el límite de cuantificación para cada siloxano como la cantidad de sustancia inyectada que genera una señal equivalente a diez veces el ruido. Debe tenerse en cuenta que se han inyectado 2 µL de cada disolución patrón.

En la *tabla 7.29* se presentan los límites de cuantificación para los dos equipos en la señal SIM adquirida en modalidad simultanea (scan/SIM)

Límite de cuantificación señal SIM distintos equipos		
	IQS-CROMA-FI0115	IQS-CROMA-FI0123
	LC	LC
Siloxano	ng	ng
L ₂	0,019	0,010
D ₃	0,038	0,032
L ₃	0,064	0,048
D ₄	0,079	0,036
L ₄	0,060	0,024
D ₅	0,020	0,044
L ₅	0,024	0,029

Tabla 7.29. Límites de cuantificación comparación de los dos instrumentos.

Estudio de la linealidad.

Para cada cromatograma obtenido con la señal en modo SIM, se calcula la relación entre el área de cada siloxano y el área del patrón interno. Para cada nivel de concentración se calcula el promedio de las relaciones de áreas, su desviación estándar relativa (concentración relativa/ratio área) y el factor de respuesta relativo (relación de concentración/relación de áreas). Las *tabla 7.30* y la *figura 7.11* se muestran los factores de respuesta relativos.

HRGC-MS equipo IQS-CROMA-FI0123							
Factores de respuesta relativos							
	PIA	PIB	PIC	PID	PIE	PIF	PIG
Siloxano							
L ₂	0,2046	0,2223	0,2240	0,2268	0,2283	0,2327	0,2306
D ₃	0,2576	0,2814	0,2933	0,3134	0,3270	0,3339	0,3052
L ₃	0,2398	0,2544	0,2605	0,2698	0,2815	0,2908	0,2870
D ₄	0,3006	0,3393	0,3553	0,3633	0,3679	0,3630	0,3313
L ₄	0,2026	0,2266	0,2438	0,2651	0,2877	0,3060	0,3038
D ₅	0,2562	0,2974	0,3249	0,3599	0,3929	0,4148	0,4029
L ₅	0,2099	0,2510	0,2908	0,3510	0,4081	0,4539	0,4518

Tabla 7.30. Factores de respuesta relativos al n-decano deuterado obtenidos con el equipo HRGC-MS IQS-CROMA-FI0123.

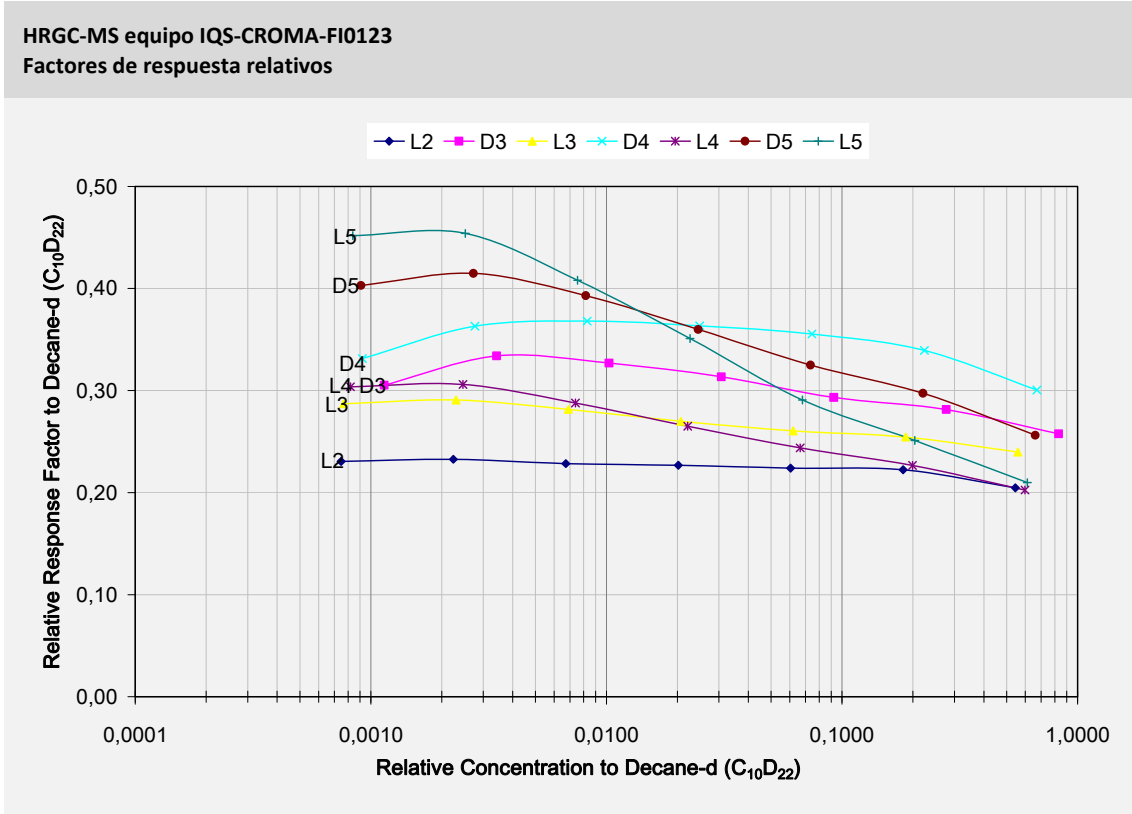


Figura 7.11. HRGC-MS IQS-CROMA-FI0123. Factores de respuesta relativos para distintos niveles de concentración. El rango de concentración comprende los márgenes de 0,07 a 50 mg/L.

A continuación, se representa el promedio de las relaciones de área obtenidas para cada nivel de concentración frente a la relación de concentraciones. Se le ajusta una recta por el procedimiento de mínimos cuadrados y se calcula la pendiente, la ordenada en el origen y el coeficiente R^2 , se presentan únicamente los coeficientes R^2 (tabla 7.31).

Se calcula la desviación estándar relativa para los factores de respuesta que corresponden a niveles de concentración por encima del límite de cuantificación (tabla 7.31).

HRGC – MS: Coeficiente R ² y RSD(%) Factor de respuesta. Estándar Interno: (n-decano deuterado)				
	HRGC-MS (6890 / 5973) IQS-CROMA-FI0115		HRGC-MS (6890 / 5975) IQS-CROMA-FI0123	
Siloxano	R ²	RSD (%)Fi	R ²	RSD(%) Fi
L ₂	0,99990	3,6	0,99932	4,2
D ₃	0,99994	16,0	0,99929	8,8
L ₃	0,99988	10,5	0,99967	6,9
D ₄	0,99998	5,6	0,99862	7,0
L ₄	0,99981	18,4	0,99890	15,2
D ₅	0,99978	18,3	0,99811	17,0
L ₅	0,99940	36,4	0,99742	28,3

RSD(%) de los diferentes niveles de concentración.
El rango de concentración comprende los márgenes de 0,07 a 50 mg/L.

Tabla 7.31. Coeficiente R² (promedio de área versus concentración). Desviación estándar relativa de los factores de respuesta para los distintos niveles de concentración.

Finalmente, y únicamente para el cromatógrafo nuevo (FI-0123) se representan la relación de concentraciones frente a la relación de áreas. Para poder representar el amplio rango de concentraciones y señales estudiado, se utiliza una doble escala logarítmica (figura 7.12).

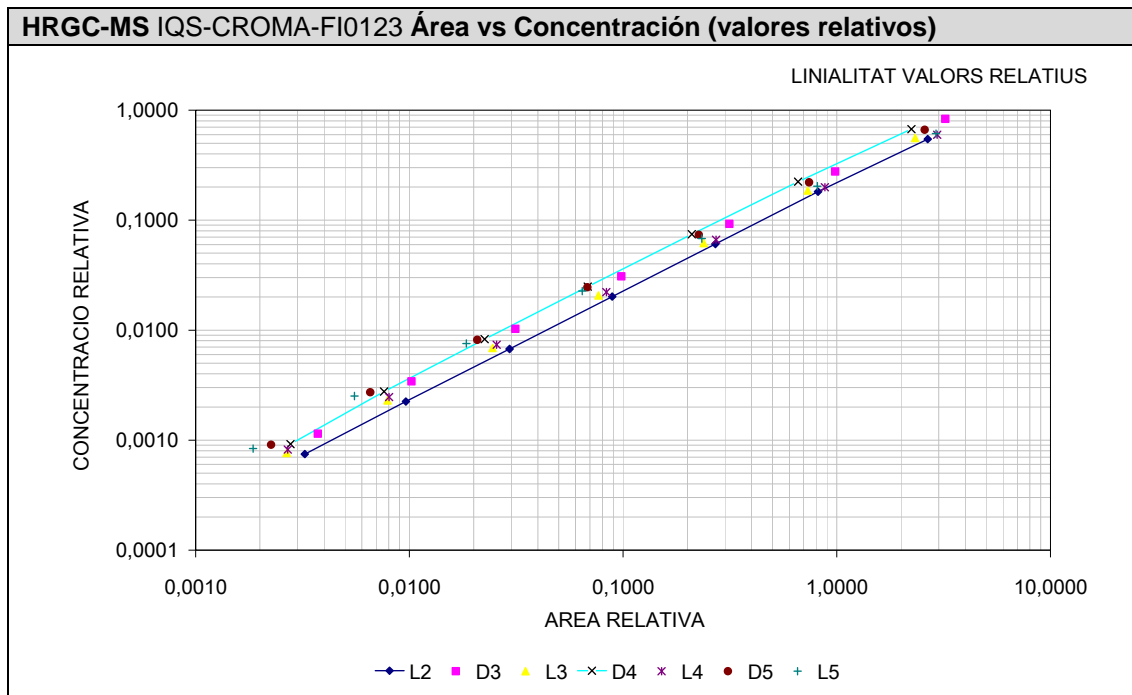


Figura 7.12. Relación de concentraciones versus relación de áreas.

Con los resultados obtenidos se verifica que:

- Los siete siloxanos tienen límites de cuantificación del mismo orden de magnitud con ambos equipos: el HRGC-MS antiguo entre 0,020 y 0,080 ng y con el HRGC-MS nuevo entre 0,010 y 0,050 ng.
- Con ambos equipos de HRGC-MS se obtienen repetibilidades equivalentes.
- Con el nuevo instrumento HRGC-MS la linealidad ha mejorado, especialmente para los siloxanos más volátiles (L₂, D₃, L₃). Sin embargo, es aconsejable seguir efectuando la cuantificación con patrones de concentración parecida a la de las muestras.

A la vista de los resultados obtenidos con todos los ensayos realizados, se pone de manifiesto que la técnica HRGC-MS es adecuada para la determinación de los siloxanos, siendo las condiciones óptimas de trabajo las que contemplan la detección en modo SIM trabajando simultáneamente en modalidad scan/SIM y utilizando el método de cuantificación del patrón interno siendo el compuesto *n-decano deuterado* un candidato adecuado.

Además, estos resultados indican que los compuestos se deben cuantificar con los patrones más cercanos en cuanto a nivel de concentración.

Estudio del siloxano *dodecametilciclohexasiloxano* (D₆).

Finalmente se ha añadido a la mezcla de patrones un nuevo componente: el siloxano cíclico D₆ (444,92 uma). Este compuesto no ha estado disponible comercialmente hasta el año 2010.

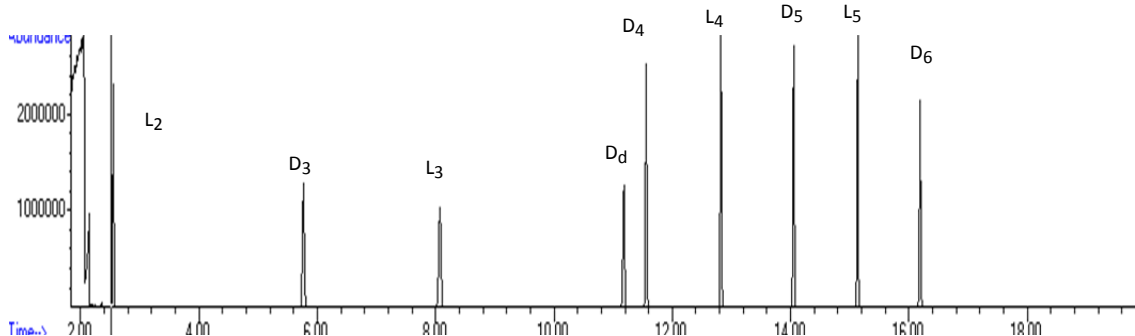
Se completa el estudio optimizando las condiciones del sistema cromatográfico incorporando el nuevo componente, cuya presencia en EDAR está descrita en la literatura [62], por lo que ha sido necesario realizar algunas modificaciones en la etapa de detección:

- Es preciso modificar el rango de adquisición de masas en modo scan (de 400 a 450 uma).
- Es preciso generar una nueva ventana de adquisición en modo SIM con las relaciones de masa/carga características del siloxano D₆ (73, 341 y 429 m/z),

Sin embargo el resto de parámetros se mantienen tal como se indica en la *tabla 7.26*.

En la *figura 7.13* se presentan los cromatogramas correspondientes a los modos de adquisición scan y SIM para la disolución con los ocho siloxanos y el patrón interno deuterado. Al aplicar las condiciones cromatográficas optimizadas se consigue una buena separación en menos de veinte minutos.

Cromatograma en modo scan



Cromatograma en modo SIM

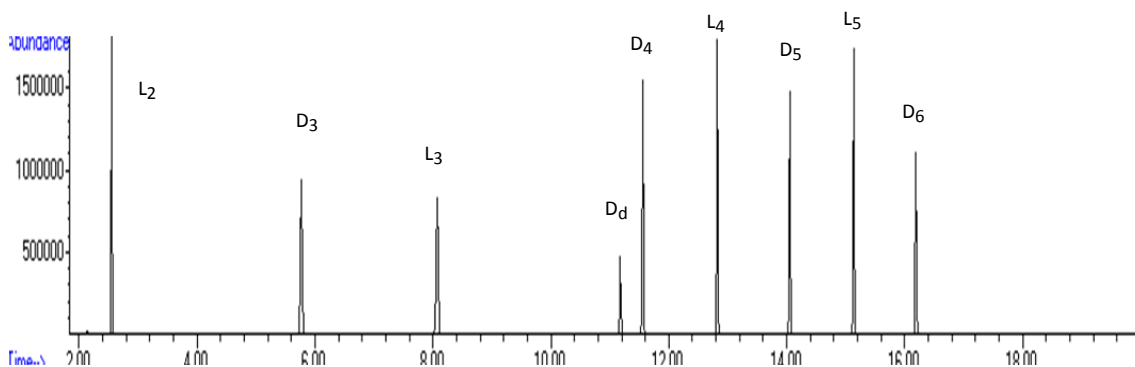


Figura 7.13. Cromatograma mezcla de siloxanos y patrón interno (60mg/L) en modo scan (superior) y SIM (inferior).

Se ha realizado el estudio de repetibilidad (*tabla 7.32*) y linealidad (*tabla 7.33* y *7.34*) del siloxano cíclico D₆ según el criterio establecido para el resto de los siloxanos estudiados. También se ha calculado su límite de cuantificación de forma análoga a los demás componentes (*tabla 7.35*).

En las siguientes tablas se presentan los valores correspondientes a la validación del sistema cromatográfico obtenidos para el siloxano D₆.

Estudio de repetibilidad.

Para cada cromatograma obtenido con la señal en modo SIM, se calcula la relación entre el área de cada siloxano y el área del patrón n-decano deuterado. Para cada nivel de concentración se calcula el promedio de las relaciones de áreas y su desviación estándar relativa. Los resultados se presentan en la *tabla 7.32*.

HRGC-MS IQS-CROMA-FI0115							
RSD (%) Repetibilidad de inyección							
	PIA	PIB	PIC	PID	PIE	PIF	PIG
Siloxano	(62mg/L)	(21mg/L)	(7 mg/L)	(2mg/L)	(0,8 mg/L)	(0,3 mg/L)	(0,09 mg/L)
D ₆	1,1	2,4	4,8	6,4	8,4	10,5	12,5

Tabla 7.32. Repetibilidad de inyección del siloxano D₆ versus n-decano deuterado. En paréntesis el valor de concentración en mg/L.

Estudio de la linealidad.

Para cada nivel de concentración se calcula el promedio de las relaciones de áreas, su desviación estándar relativa (concentración relativa/ratio área) y el factor de respuesta relativo (relación de concentración/relación de áreas) (tabla 7.33).

A continuación, se representa el promedio de las relaciones de área obtenidas para cada nivel de concentración frente a la relación de concentraciones. Se le ajusta una recta por el procedimiento de mínimos cuadrados y se calcula la pendiente, la ordenada en el origen y el coeficiente de determinación R² (tabla 7.34).

HRGC-MS IQS-CROMA-FI0115							
Factores de respuesta relativos							
	PIA	PIB	PIC	PID	PIE	PIF	PIG
Siloxano	(62mg/L)	(21mg/L)	(7 mg/L)	(2mg/L)	(0,8 mg/L)	(0,3 mg/L)	(0,09 mg/L)
D ₆	0,1144	0,1210	0,1305	0,1422	0,1486	0,1524	0,1476

Tabla 7.33. Factores de respuesta relativos al n-decano deuterado. En paréntesis el valor de concentración aproximada en mg/L.

HRGC – MS: Coeficiente R ² & RSD(%) Factor de respuesta.		
Estándar Interno: (n-decano deuterado)		
Siloxano	R ²	RSD(%) Fi
D ₆	0,9996	10,8

Tabla 7.34. Coeficiente R² (promedio de área versus concentración). Desviación estándar relativa de los factores de respuesta para los distintos niveles de concentración.

Límite de cuantificación.

En los cromatogramas correspondientes a la disolución con patrón interno, PIG/2 (0,04mg/L), se mide el ruido de la señal de fondo y la altura del pico del siloxano D₆. A partir de estos datos se calcula el límite de cuantificación (LC) como la cantidad de sustancia inyectada que genera una señal equivalente a diez veces el ruido. Debe tenerse en cuenta que se han inyectado 2μL de cada disolución patrón (tabla 7.35).

Límite de Cuantificación	
Siloxano	LC (ng)
D ₆	0,033

Tabla 7.35. Límite de cuantificación.

Los resultados obtenidos indican que:

- *El método es selectivo.* Utilizar el modo SIM implica la elección de los iones característicos de los compuestos de interés (siloxanos y patrón interno deuterado).
- *El método es repetitivo.* Al trabajar en modo SIM utilizando patrón interno, se ha reducido la variabilidad de la respuesta del detector, obteniendo coeficientes de variación inferiores al 5% para los siloxanos y niveles de concentración estudiados a excepción de D₆, donde se supera este valor para concentraciones inferiores a 2mg/L.
- *El método es suficientemente lineal.* En el margen de trabajo estudiado los valores de coeficientes R² oscilan entre 0,997 y 0,999.
- Sin embargo, la desviación estándar relativa de los factores de respuesta oscila entre el 3 y el 40% lo que indica que el detector no se comporta linealmente en el amplio margen de concentraciones estudiado. En consecuencia, los siloxanos deben cuantificarse respecto a disoluciones patrón con concentraciones similares a las que aparecen en las muestras. Los límites de cuantificación obtenidos en modo SIM son muy inferiores a los requeridos por los métodos de muestreo. Varían entre 0,020 y 0,080 ng inyectados, según el siloxano.

El método cromatográfico desarrollado (HRGC-MS) con una columna de fase estacionaria no polar (difenildimetilpolisiloxano (5:95), 30m, 0,25mm, 0,25µm), operando en modo SIM, más sensible que el modo scan, han permitido detectar cantidades menores de siloxano en un corto tiempo de análisis (20 minutos).

La posibilidad de utilizar el espectrómetro de masas para operar con los dos modos combinados (scan y SIM) presenta también una ventaja significativa en cuanto a la información simultánea que aporta, tanto estructural como cuantitativa.

La literatura previa a este estudio determina el contenido de siloxanos en biogás utilizando la espectrometría de masas en modo scan. Con posterioridad a los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral, se ha reportado la detección en modo SIM en diversas matrices incluido el biogás [13, 32].

En 2012 se reporta la detección simultánea con los dos modos para siloxanos pero en una matriz diferente: ambientes industriales [38].

7.3. Determinación de Trimetilsilanol por HRGC-MS (scan/SIM).

En los apartados anteriores se ha descrito, en diferentes etapas, el desarrollo de un método de análisis que permite determinar y cuantificar la presencia de los siloxanos lineales (L₂, L₃, L₄ y L₅) y cíclicos (D₃, D₄, D₅ y D₆) más volátiles en matrices gaseosas procedentes de vertedero por HRGC-MS (scan/SIM). Sin embargo estos componentes no son los únicos compuestos con átomos de silicio en su estructura presentes en el biogás.

La presencia de trimetilsilanol (TMS) puede contribuir al aporte de sílice aumentando el efecto adverso sobre los sistemas de conversión de energía. Por ello se plantea poder disponer de un método cromatográfico que permita la determinación de los ocho siloxanos y el trimetilsilanol en un único análisis.

El trimetilsilanol es un compuesto con un grupo -O-Si-(CH₃)₂-. Su estructura se completa con los grupos -OH y CH₃-. La presencia del grupo -OH le confiere una polaridad distinta a la de los siloxanos (tabla 7.36).

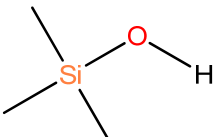
Compuesto	Estructura	Formula química	Peso Molecular g·mol ⁻¹	Punto Ebullición °C
Trimetilsilanol		C ₃ H ₉ SiOH	90,2	98,9-99,0

Tabla 7.36. Parámetros químico-físicos de trimetilsilanol

Como ya se ha comentado en apartados anteriores, la cuantificación de los compuestos se realiza en modo SIM, por ello es preciso añadir al método cromatográfico algunas de las relaciones de masa/carga (m/z) características de este compuesto con finalidad cuantitativa. Las relaciones masa/carga más abundantes del trimetilsilanol (anexo I), aparecen en dos zonas diferenciadas del espectro de masas; una primera zona con las fragmentaciones 45, 47 y otra zona con los fragmentos 75, 76 y 77 correspondiente al clúster de los isótopos de silicio. Para evitar interferencias con los hidrocarburos (compuestos minoritarios del disolvente cuya relaciones características son 43 y 57 m/z), se escoge la relación 75 m/z.

Se han estudiado los cromatogramas de las muestras de biogás procedentes del vertedero de Oris, almacenados en formato digital. Se han procesado de nuevo los monitogramas extrayendo únicamente el ion 75 para localizar la presencia de TMS. El estudio no permite realizar a priori una hipótesis del tiempo de retención en el que se eluiría trimetilsilanol.

Es por ello imprescindible preparar un patrón de TMS e inyectarlo en las condiciones optimizadas para verificar su localización en el cromatograma.

Se sintetiza trimetilsilanol en el laboratorio a partir de la correspondiente sal sódica, puesto que en el momento de efectuar el ensayo el patrón no estaba disponible comercialmente.

Experimental: *Se prepara una disolución saturada con la sal sódica del trimetilsilanol en agua. Seguidamente se acidula la disolución acuosa con ácido fórmico. Se trata la disolución acuosa con un disolvente orgánico (n-hexano) extrayendo el trimetilsilanol.*

Se mezcla la disolución resultante con una disolución patrón con los siete siloxanos (60 mg/ml) en n-hexano de forma que las señales del cromatograma sean del mismo orden de magnitud para todos los componentes.

Se trabaja en la puesta a punto de un procedimiento para la determinación de trimetilsilanol por cromatografía de gases con columna capilar y espectrometría de masas (HRGC-MS (scan/SIM)). Debido a las características físicas y químicas de este compuesto se plantea analizar el TMS junto con los siloxanos con diferentes columnas cromatográficas que abarquen un amplio margen de polaridad.

Puesto que se trata de compuestos con características diferentes, para realizar este estudio se propone estudiar su comportamiento cromatográfico con diferentes fases estacionarias. Se eligen dos columnas con fases estacionarias de polaridad opuesta (polar y apolar) y dos de polaridad intermedia.

Se realizan pruebas con la columna apolar [Col_1: HP-5MS (30m, 0,25mm, 0,25µm) difenildimetilpolisiloxano (5:95)] utilizada en el método de análisis puesto a punto para la determinación de siloxanos (apartados anteriores). Seguidamente se realizan ensayos con dos columnas de polaridad intermedia [Col_2: TRB-G43 (30m, 0,53mm, 3µm) cianopropilfenildimetilpolisiloxano (6:94)] y [Col_3: DB-1701 (60m, 0,25mm, 0,25µm) cianopropilfenildimetilpolisiloxano (14:86)] y una cuarta columna de polaridad alta [Col_4: SUPELCOWAX-10 (30m, 0,32mm, 0,25µm) 100% polietilenglicol].

Se escogieron las columnas a partir de la gama de columnas de las que se disponía en el laboratorio, primando la diferencia de polaridad sobre la similitud de dimensiones. Lamentablemente las dimensiones de las cuatro columnas no coinciden.

En los próximos apartados se presentan las condiciones cromatográficas optimizadas para cada una de las columnas ensayadas así como un resumen de los monitogramas obtenidos.

Las condiciones de trabajo del espectrómetro de masas se han mantenido en todos los ensayos realizados. Se han monitorizado cinco iones característicos correspondientes a los

siloxanos (147, 207, 221, 281 y 355) y uno característico del trimetilsilanol (75 m/z) (*tabla 7.37*).

Siloxano	L ₂ , L ₅	L ₄ , D ₃	L ₃	D ₄	D ₅
Ion característico	147	207	221	281	355

Tabla 7.37. Iones característicos de los siloxanos estudiados.

7.3.1. Columna HP-5MS.

La columna capilar de sílice fundida contiene como fase estacionaria difenildimetilpolisiloxano en proporción 5:95. Esta fase apolar permite separar los siloxanos según puntos de ebullición crecientes.

Al utilizar un espectrómetro de masas como detector no conviene que su filamento este encendido cuando a él llega una gran cantidad de materia. La masa del disolvente de las muestras líquidas es muy superior a la de los analitos de interés y su presencia en el detector puede reducir la vida o incluso fundir el filamento. Por ello, el filamento del espectrómetro de masas no debe encenderse hasta que ha transcurrido el tiempo necesario para que se eluya el disolvente (*solvent delay*).

Excepcionalmente, se han realizado estos ensayos con el filamento encendido desde el inicio del cromatograma. Es decir se ha registrado la señal correspondiente a todos los compuestos inyectados, incluyendo el disolvente.

Utilizando el método cromatográfico optimizado para la determinación de siloxanos en biogás, descrito en apartados anteriores, se ha llevado a cabo el análisis de las disoluciones: una disolución de referencia compuesta por la mezcla de siloxanos y trimetilsilanol, y una disolución de muestra de biogás del vertedero de Orís (preparada según se describe en el *apartado 8.2.2*). Se observa la presencia de los siloxanos D₄ y L₂ como componentes mayoritarios en este biogás.

Con este ensayo se comprueba que debido a su volatilidad y polaridad el trimetilsilanol no se retiene en esta columna apolar y se eluye justo antes del disolvente (n-hexano) como se muestra en la *figura 7.14*. Las condiciones cromatográficas se presentan en la *tabla 7.38*.

HRGC – MS (SIM)		Parámetros Cromatográficos		
Cromatógrafo	Agilent 6890			
Columna	HP-5MS (30m, 0,25mm, 0,25µm)			
Gas	Helio			
Presión (Average linear velocity)	9,2 psi (1,2 ml/min) (40 cm/s)			
Split ratio	12,4:1			
Temperatura Inyector	250 °C			
Temperatura Columna (rampas)		40 °C	4 min	
	4 °C/min	60 °C	0 min	
	15 °C/min	150 °C	5 min	
Tiempo Total	20 min			

Tabla 7.38. Parámetros cromatográficos columna HP-5MS.

HP-5 MS

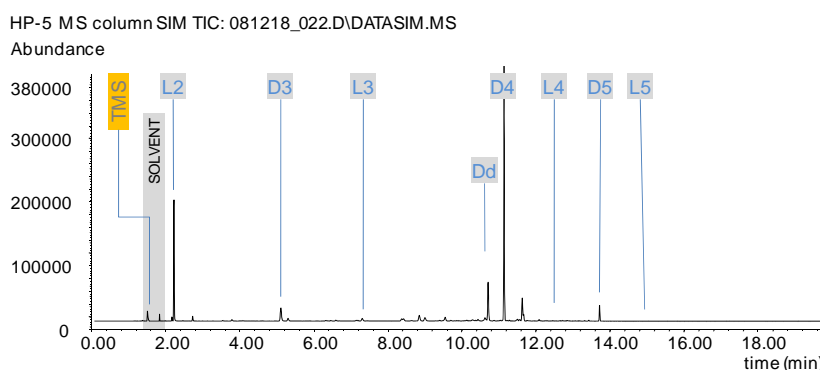
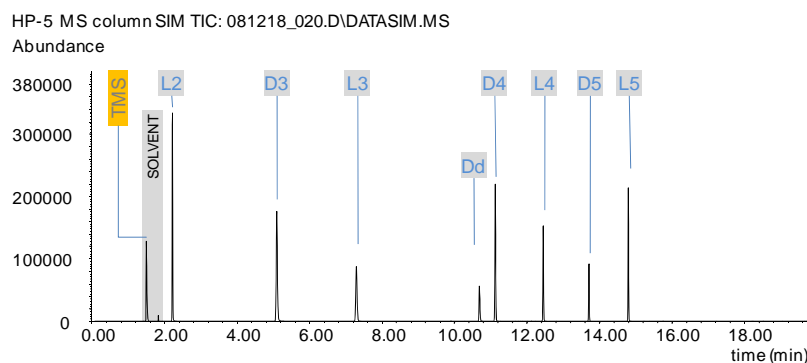


Figura 7.14. Cromatograma superior corresponde a una disolución de siloxanos lineales y cíclicos con TMS en n-hexano. El cromatograma inferior corresponde a un extracto del biogás del vertedero de Orís en n-hexano.

Resultado: el procedimiento cromatográfico optimizado para la determinación y cuantificación de siloxanos por HRGC-MS utilizando la columna HP-5MS no es adecuado para la determinación de trimetilsilanol puesto que este compuesto se eluye antes que el disolvente (n-hexano), cuando el filamento todavía no está encendido (en la zona de solvent delay).

7.3.2. Columna TRB-G43.

Esta columna de polaridad intermedia contiene como fase estacionaria cianopropilfenil/dimetilpolisiloxano en proporción 6:94. Esta columna también separa los siloxanos según puntos de ebullición crecientes (*tabla 7.39 y figura 7.15*).

HRGC – MS (SIM)	Parámetros Cromatográficos		
Cromatógrafo	Agilent 6890		
Columna	TRB-G43 (30m, 0,53mm, 3µm)		
Gas	Helio		
Presión	1,2 psi (10,7 ml/min)		
(Average linear velocity)	(118 cm/s)		
Split ratio	1:1		
Temperatura Inyector	250 °C		
Temperatura Columna	35 °C	12 min	
(rampas)	7 °C/min	150 °C	5 min
Tiempo Total	30 min		

Tabla 7.39. Parámetros cromatográficos columna TRB-G43.

TRB - G43

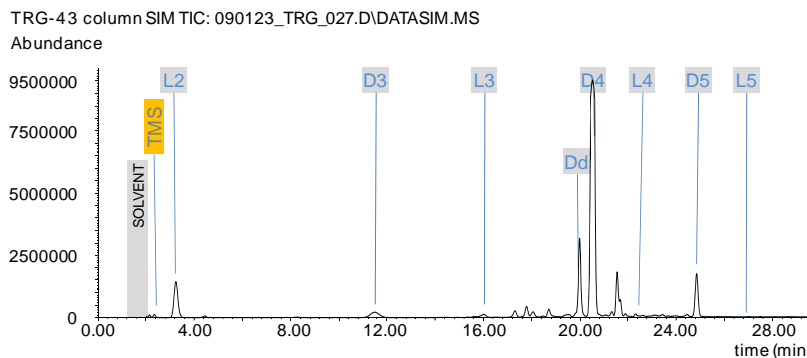
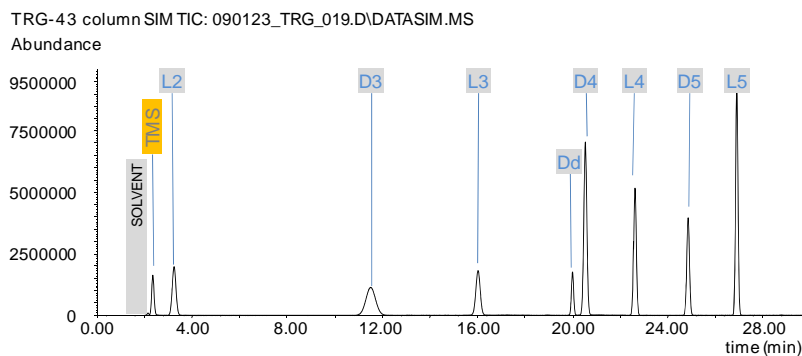


Figura 7.15. Cromatograma superior corresponde a una disolución de siloxanos lineales y cíclicos con TMS en n-hexano. El cromatograma inferior corresponde a un extracto del biogás del vertedero de Orís en n-hexano.

Se ha llevado a cabo el análisis de las mismas disoluciones que en el apartado anterior. También se han realizado estos ensayos registrando los cromatogramas desde el momento de la inyección.

Se ha comprobado que a pesar de su volatilidad y debido a su interacción con esta fase ligeramente más polar, el trimetilsilanol se retiene lo suficiente como para eluirse entre el disolvente (n-hexano) y el siloxano más volátil (L₂). En estas condiciones pueden analizarse trimetilsilanol y los siete siloxanos conjuntamente en veintiocho minutos (*tabla 7.39 y figura 7.16*). Al tratarse de una columna semicapilar se obtienen picos cromatográficos de menor anchura que en el caso de la columna del ensayo anterior (HP-5MS).

Resultado: como consecuencia del aumento de la polaridad de la fase estacionaria (de difenildimetilpolisiloxano (5:95) a cianopropilfenildimetilpolisiloxano (6:94)) se consigue retener al trimetilsilanol con la columna TRB-G43 (30m, 0,53mm, 3 μ m), eluyéndose entre el disolvente y L₂.

7.3.3. Columna DB-1701.

Esta columna de polaridad intermedia contiene como fase estacionaria cianopropilfenil/dimetilpolisiloxano en proporción 14:86. Esta columna también separa los siloxanos según puntos de ebullición crecientes.

Se ha llevado a cabo el análisis de las mismas disoluciones que en los apartados anteriores. También se han realizado estos ensayos registrando los cromatogramas desde el momento de la inyección.

Se ha comprobado que a pesar de su volatilidad y debido a su interacción con esta fase ligeramente más polar, el trimetilsilanol se retiene lo suficiente como para eluirse entre los siloxanos más volátiles L₂ y D₃ (*tabla 7.40 y figura 7.16*). En estas condiciones pueden analizarse el trimetilsilanol y los siloxanos.

Los compuestos se eluyen a tiempos de retención mayores respecto a la columna TRB G43, debido a la mayor longitud de la columna (60 m en lugar de 30m) y es preciso realizar una rampa de temperatura suave para separar los picos correspondientes al patrón interno (Dd) y D₄.

Resultado: como consecuencia del aumento de la polaridad de la fase estacionaria (del cianopropilfenildimetilpolisiloxano (6:94) al cianopropilfenildimetilpolisiloxano (14:86)) se

consigue retener al trimetilsilanol con la columna DB 1701 (60m, 0,25mm, 0,25µm), eluyendose entre los siloxanos L₂ y D₃.

HRGC – MS (SIM)	Parámetros Cromatográficos		
Cromatógrafo	Agilent 6890		
Columna	DB - 1701 (60m, 0,25mm, 0,25µm)		
Gas	Helio		
Presión (Average linear velocity)	9,2 psi (0,6 ml/min) (20 cm/s)		
Split ratio	12.4:1		
Temperatura Inyector	250 °C		
Temperatura Columna (rampas)	40 °C	15 min	
	5 °C/min	80 °C	5 min
	25 °C/min	180 °C	10 min
Tiempo Total	40 min		

Tabla 7.40. Parámetros cromatográficos columna DB – 1701.

DB-1701

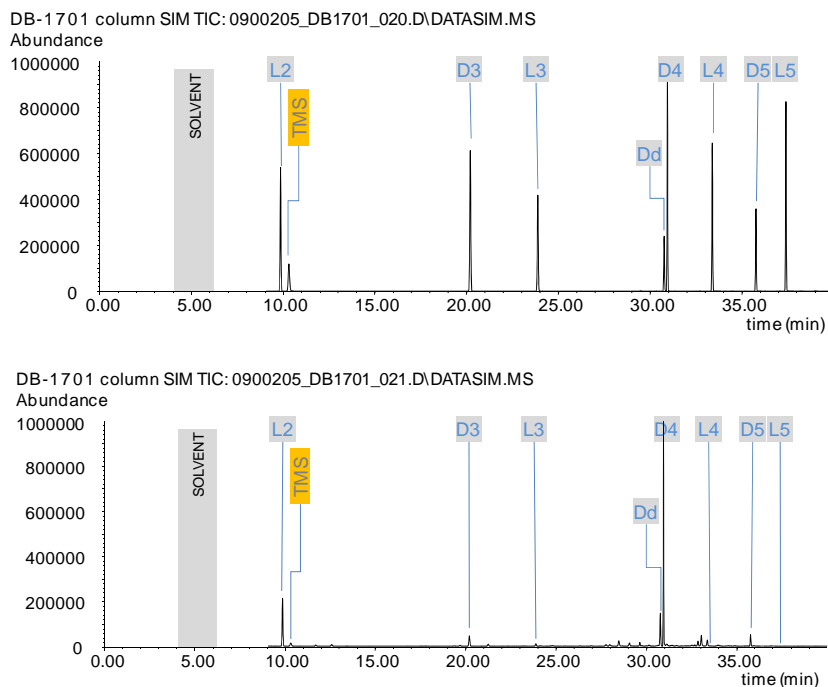


Figura 7.16. Cromatograma superior corresponde a una disolución de siloxanos lineales y cíclicos con TMS en n-hexano. El cromatograma inferior corresponde a un extracto del biogás del vertedero de Orís en n-hexano.

7.3.4. Columna SUPELCOWAX-10.

La columna polar contiene como fase estacionaria polietilenglicol. Esta columna también separa los siloxanos según puntos de ebullición creciente (tabla 7.41 y figura 7.17).

HRGC – MS (SIM)		Parámetros Cromatográficos	
Cromatógrafo	Agilent 6890		
Columna	SUPELCOWAX-10 (30m, 0,32mm, 0,25µm)		
Gas	Helio		
Presión (Average linear velocity)	3,6 psi (1,9 ml/min) (50 cm/s)		
Split ratio	7.5:1		
Temperatura Inyector	250 °C		
Temperatura Columna (rampas)	4 °C/min	35 °C	4 min
	15 °C/min	60 °C	0 min
		150 °C	4 min
Tiempo Total	20 min		

Tabla 7.41. Parámetros cromatográficos columna SUPELCOWAX-10.

SUPELCOWAX - 10

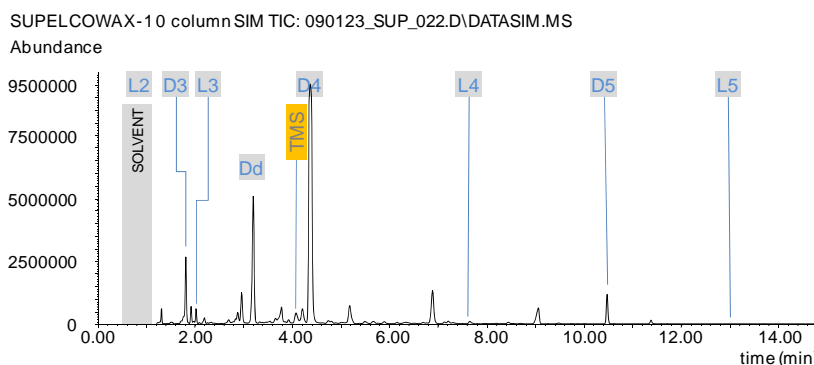
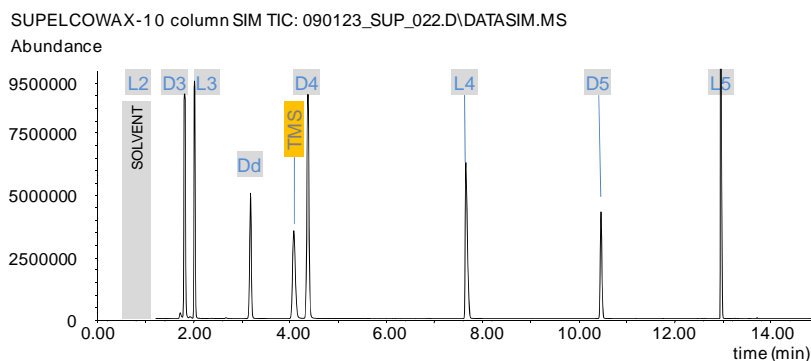


Figura 7.17. Cromatograma superior corresponde a una disolución de siloxanos lineales y cíclicos con TMS en n-hexano. El cromatograma inferior corresponde a un extracto del biogás del vertedero de Orís en n-hexano.

Se han analizado las mismas disoluciones que en los apartados anteriores registrando los cromatogramas desde el momento de la inyección. Con este ensayo se ha comprobado que a pesar de su volatilidad y debido a la fuerte interacción del grupo funcional silanol con la fase estacionaria, el trimetilsilanol queda fuertemente retenido en esta columna, eluyéndose entre los siloxanos L₃ y D₄. Por otra parte, el hecho de aumentar la polaridad de la fase también afecta al resto de los compuestos. Así, los siloxanos, compuestos poco polares, no son tan retenidos en este tipo de columna y el siloxano más volátil (L₂) se eluye sobre la cola del disolvente, siendo muy difícil su cuantificación. Además el patrón interno (Dd) es más retenido que D₄, eluyéndose el TMS entre estos dos compuestos.

Resultado: como consecuencia del aumento de la polaridad de la fase estacionaria (de cianopropilfenildimetilpolisiloxano (14:86) a 100% polietilenglicol) se consigue retener al trimetilsilanol con la columna SUPELCOWAX-10 (30m, 0,32mm, 0,25µm), eluyéndose entre los siloxanos L₃ y D₄. Sin embargo, los siloxanos son menos retenidos lo que impide la separación de L₂ del disolvente.

7.3.5. Comparación de las columnas ensayadas.

Una vez realizados los ensayos con las cuatro columnas de distinta polaridad (*figura 7.18*), se observa que:

- En todas las columnas los siloxanos se eluyen según punto de ebullición creciente.
- En todas las columnas el pico cromatográfico correspondiente al patrón interno se eluye antes del pico correspondiente al siloxano cíclico D₄.
- El compuesto trimetilsilanol se eluye en distinta posición según la polaridad de la columna ensayada: coeluye con el disolvente en la columna apolar (HP-5MS) y se eluye entre el disolvente y el siloxano más volátil en la columna TRG-43 o entre L₂ y L₃ en la columna DB-1701. Sin embargo en la columna de mayor polaridad (SUPELCOWAX-10) se eluye entre el patrón interno y el siloxano cíclico D₄.
- Por su parte, el siloxano más volátil (L₂) se eluye después del disolvente en tres de los cuatro ensayos, mientras que al utilizar la columna de mayor polaridad L₂ coeluye con el disolvente.

Por todo ello, se puede afirmar que la columna TRB-G43 (con fase estacionaria cianopropilfenildimetilpolisiloxano (6:94)) es la que permite separar todos los componentes de

la mezcla entre sí y a la vez del disolvente, no observándose interferencias entre los compuestos de interés. Sin embargo el tiempo de análisis se ha incrementado notablemente, de 16 minutos (con la columna HP-5MS) a 28 minutos.

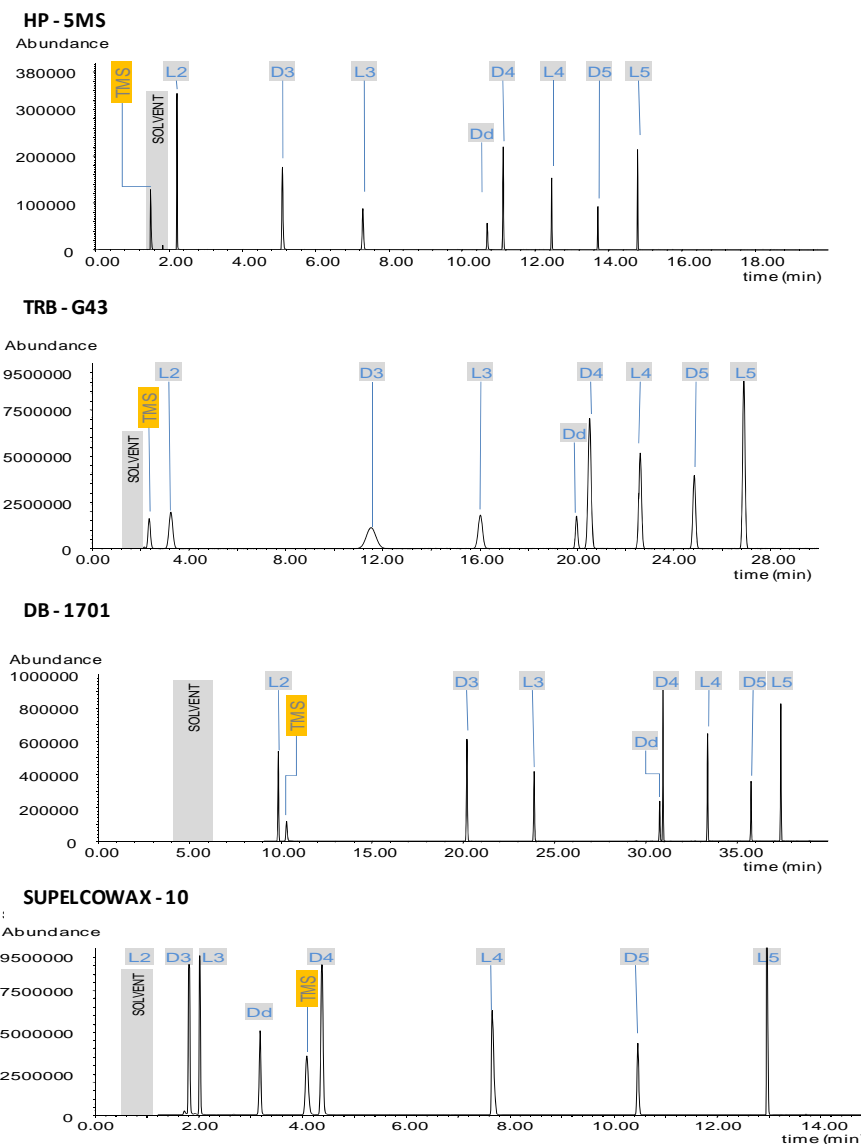


Figura 7.18: Cromatograma superior corresponde a una disolución de siloxanos lineales y cíclicos con TMS en *n*-hexano. El cromatograma inferior corresponde a un extracto de biogás de vertedero en *n*-hexano.

Por este motivo se propone optimizar las condiciones cromatográficas de la mezcla de siloxanos y trimetilsilanol, utilizando la fase estacionaria 6%-cianopropilfenil/94%-dimetilpolisiloxano, adaptando las dimensiones a una columna capilar para lograr una mayor eficacia, mejor resolución y reducir el tiempo de análisis.

7.4. Optimización del método cromatográfico por HRGC-MS con columna DB-624.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el apartado anterior, se debe optimizar la separación entre el TMS, el disolvente, el patrón interno y la mezcla de siloxanos lineales y cíclicos, utilizando la fase de polaridad intermedia. Se modifican las dimensiones de la columna en cuanto a su diámetro interno (de 0,53 a 0,25 mm) y al espesor de la fase estacionaria depositada sobre su pared (de 3 a 1,4 μm) con la finalidad de mejorar la eficacia y la resolución y reducir los tiempos de análisis. Por ello, se utiliza una columna DB-624 (30m, 0,25mm, 1,4 μm) con fase estacionaria cianopropilfenildimetilpolisiloxano (6:94).

Se ha trabajado en la optimización del procedimiento de análisis introduciendo un nuevo siloxano cíclico (D_6) además de trimetilsilanol en la mezcla de calibración. El siloxano D_6 , compuesto minoritario en muestras procedentes de biogás de vertedero, es un componente relativamente importante en muestras de biogás generado en depuradoras de residuos urbanos.

Estos dos compuestos, trimetilsilanol (99°C) y D_6 (245°C), tiene puntos de ebullición muy distintos por lo que se eluyen en zonas diferentes del cromatograma. El TMS, cuya temperatura de ebullición es muy parecida a la del siloxano más volátil L_2 (101°C), e inferior al resto de componentes, debería eluirse en la zona inicial del cromatograma pudiendo originar interferencias con el siloxano más volátil o incluso con el disolvente (n-hexano, 69°C). Previsiblemente no debe representar ningún problema la separación de D_6 del resto de siloxanos, puesto que al tratarse del compuesto de mayor punto de ebullición se debería eluir en última posición.

En esta parte del estudio se sigue el modelo de análisis con patrón interno descrito anteriormente (*apartado 7.2.3*) utilizando n-decano deuterado (Dd). Este compuesto al estar deuterado no puede estar presente en el biogás. En el proceso de inyección debería tener un comportamiento parecido al del siloxano D_4 (sus puntos de ebullición prácticamente coinciden (174°C [n-decano deuterado] y 176°C [D_4]) y no debería solaparse con las sustancias de interés, ni con otras sustancias presentes en las muestras.

Para realizar la optimización del método cromatográfico con la columna DB-624 (30m, 0,25mm, 1,4 μm), se toma como punto de partida las condiciones cromatográfica optimizadas con la columna HP-5MS descritas en el *apartado 7.2.4* y se modifican convenientemente para

obtener un método de trabajo que permita la determinación de todos los siloxanos junto con el trimetilsilanol y D₆.

Para ello además de optimizar la etapa de separación cromatográfica es preciso adecuar las condiciones del detector añadiendo las relaciones masa/carga (m/z) características de los nuevos compuestos (*tabla 7.42*).

Resumen de las condiciones cromatográficas de partida

Parámetros Comatográficos				
Cromatografo	Agilent 6890 N/5975			
Columna	DB-624 (30m, 0,25mm, 1,4µm)			
Gas Portador	Helio			
Presión	13 psi			
Split ratio	12,4:1			
Temperatura Inyector	250°C			
Temperatura del horno (rampas)	OPTIMIZACIÓN			
HRGC	Tiempo total	() min		
	Volúmen inyección	2 µL		
Temperaturas Detector				
T MS Cuadropolo	150°C			
T MS Fuente	230°C			
Parámetros del Detector				
Tiempo	scan	SIM dwell 25		
min	m/z 70-450	Compuesto	Ions m/z	
0 – 9	Sampling 1	L ₂ – D ₃ – L ₃ – TMS	73 75 147 191 205 207 221	
9 – 13	Sampling 2	D ₄ – L ₄ – Dd	73 82 133 164 207 265 281 295	
MS	13 – 15,5	Sampling 2	D ₅ – L ₅	73 147 267 281 355 369
	15,5-20	Sampling 2	D₆	73 341 429

Tabla 7.42. Parámetros cromatográficos base para la columna DB-624 (30 m, 0,25 mm, 1,4µm).

7.4.1. Separación de los siloxanos de volatilidad intermedia y el patrón interno.

En esta etapa de optimización de las condiciones cromatográficas se utiliza una disolución en n-hexano que contiene siloxanos lineales (L₂, L₃, L₄ y L₅), siloxanos cíclicos (D₃, D₄ y D₅) y el patrón interno n-decano deuterado (Dd). El estudio se efectúa en modo scan, almacenando el rango de iones desde 70 hasta 450 uma. En las condiciones de partida (*tabla 7.42*) se obtiene el cromatograma de la *figura 7.19*.

Los picos correspondientes a los siloxanos se separan perfectamente unos de otros, debido a que sus puntos de ebullición son muy distintos. También se separan perfectamente del disolvente y de sus impurezas.

Sin embargo, el pico del siloxano D₄ se solapa con el pico de patrón interno n-decano deuterado (Dd). En la parte inferior de la *figura 7.19*, se muestra una ampliación del cromatograma en la zona en que se eluyen Dd y D₄. Esta ampliación corresponde a la extracción de un ion característico de cada compuesto: ion 164 uma (Dd, trazo en negro) e ion 281 uma (D₄, trazo en rojo). En estas condiciones de trabajo, se eluye ligeramente antes el pico del hidrocarburo (trazo en negro).

Cabe señalar que utilizando la columna semicapilar impregnada con la misma fase (*apartado 7.3.2*), el hidrocarburo también se eluía antes del siloxano D₄, pero separándose perfectamente de él (*figura 7.15*).

Los puntos de ebullición del patrón interno y D₄ prácticamente coinciden: 174°C y 176°C respectivamente. Sin embargo su estructura química es diferente. De hecho los siloxanos análogos a los éteres son más polares que los hidrocarburos y por eso se van retrasando respecto de los hidrocarburos al aumentar la polaridad de la columna (L₃ y D₄ respecto del patrón interno). Dada la diferencia de estructura, es posible que la interacción entre este par de compuestos y la fase estacionaria varíe de forma distinta al modificar la temperatura de la columna.

A continuación, se estudia el efecto del programa de temperaturas sobre la separación de estos compuestos. Al aumentar la temperatura de forma moderada, el pico del siloxano D₄ (rojo) disminuye su tiempo de retención frente al hidrocarburo (negro), empeorando su

separación (figura 7.20). Si se aumenta de forma más drástica la temperatura, el siloxano D₄ (rojo) consigue avanzar al hidrocarburo (negro) y empieza a separarse de él (figura 7.21).

Cromatograma de la disolución patrón

Programa de temperaturas del HRGC

HRGC-scan

6 °C/min	40 °C	2 min
8 °C/min	120 °C	5 min
20 °C/min	150 °C	0 min
	220 °C	5 min

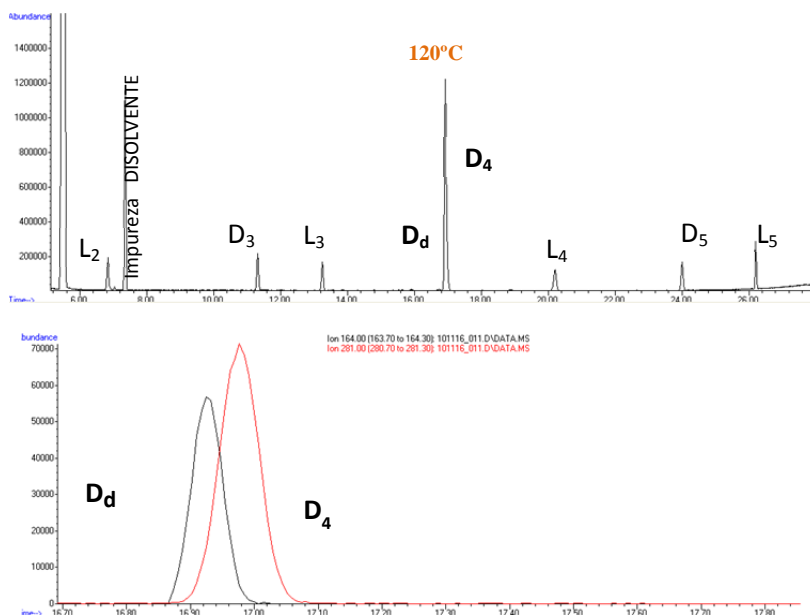


Figura 7.19. Cromatograma de la optimización de la separación de los compuestos D_d versus D₄ y ampliación.

Cromatograma de la disolución patrón

Programa de temperaturas del HRGC

HRGC-scan

8 °C/min	40 °C	3 min
10 °C/min	120 °C	5 min
	200 °C	10 min

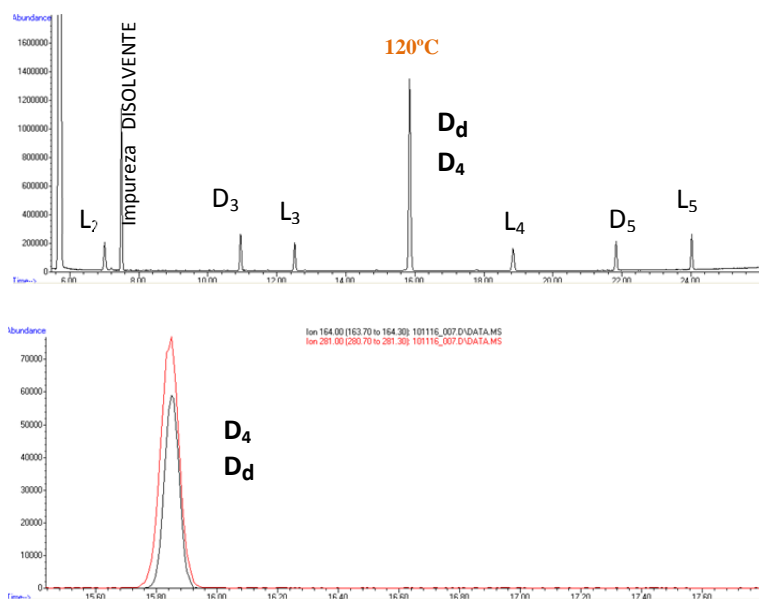


Figura 7.20. Cromatograma de la optimización de la separación de los compuestos D_d versus D₄ y ampliación.

Cromatograma de la disolución patrón

Programa de temperaturas del HRGC		
	40 °C	2 min
6 °C/min	60 °C	0 min
10 °C/min	150 °C	5 min
15 °C/min	200 °C	4 min

HRGC-scan

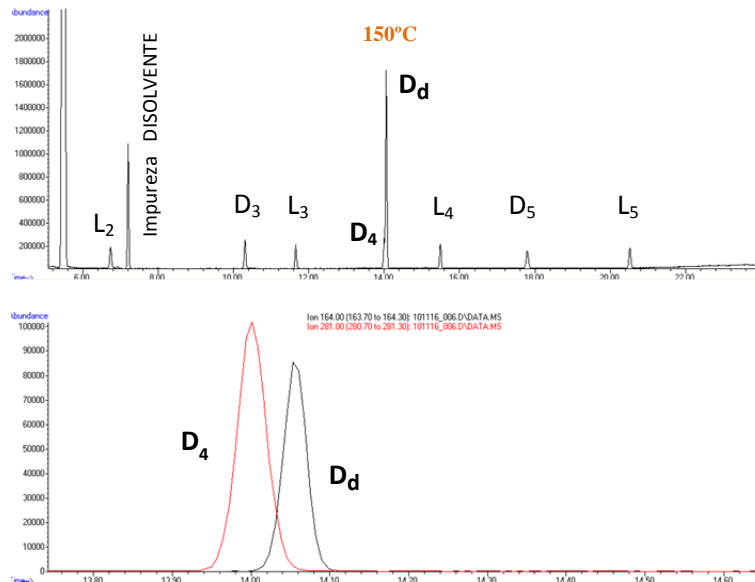


Figura 7.21. Cromatograma de la optimización de la separación de los compuestos D_d versus D₄ y ampliación.

Cromatograma de la disolución patrón

Programa de temperaturas del HRGC		
	40°C	2 min
6°C/min	60°C	0 min
20°C/min	240°C	15 min

HRGC-scan

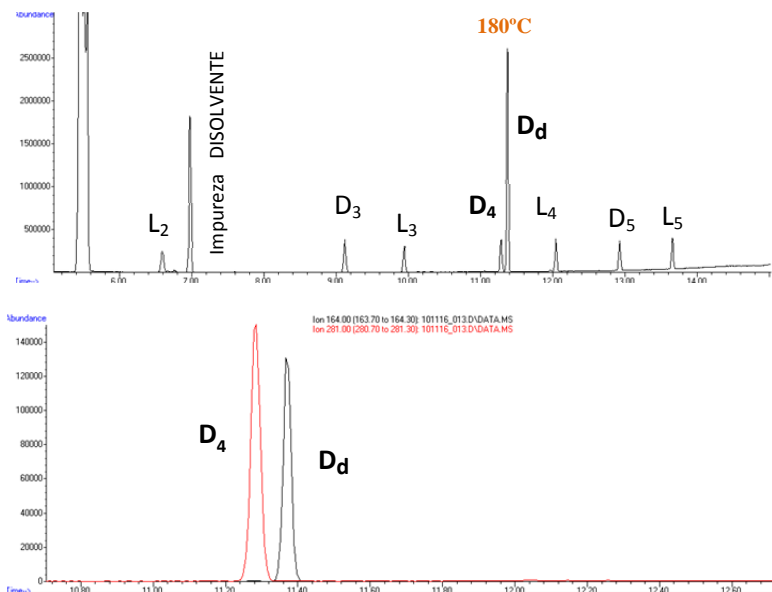


Figura 7.22. Cromatograma de la optimización de la separación de los compuestos D_d versus D₄ y ampliación.

Finalmente, en la *figura 7.22* se presenta un cromatograma en el que al ir aumentando la temperatura a la que se eluyen los compuestos se consigue su completa separación.

En resumen, al aumentar la temperatura de la columna los dos compuestos han ido disminuyendo sus tiempos de retención, pero el aumento de temperatura afecta más al siloxano D₄ que al hidrocarburo deuterado. Esto ha permitido que el siloxano D₄ avance y se separe perfectamente del hidrocarburo. El hidrocarburo se eluye de la columna a 180°C, temperatura cercana al punto de ebullición de ambos componentes.

En las condiciones cromatográficas de la *figura 7.22* se siguen separando perfectamente los siloxanos entre sí, del disolvente, de sus impurezas y del patrón interno. Si se compara el cromatograma obtenido con el de partida (*figura 7.15*) (misma fase estacionaria, pero distinto diámetro interno y espesor de fase) se observa que ha mejorado la eficacia y ha disminuido notablemente el tiempo de análisis (de 28 a 13,7 min).

Una vez se ha conseguido la separación entre el siloxano D₄ y el patrón interno deuterado, se añade a la mezcla patrón un nuevo componente, el trimetilsilanol. Debido a que su punto de ebullición (99°C) es relativamente bajo, el TMS debe aparecer antes del siloxano más volátil, el L₂ (punto de ebullición 101°C) en las condiciones de la *figura 7.22*. Se modifica también el programa de temperaturas aplicando un incremento más rápido de la temperatura, como se indica en la *figura 7.23*, de modo que se resuelven las interferencias del TMS con las impurezas del disolvente y disminuye el tiempo de análisis consiguiendo la elución de todos los componentes en menos de 11 minutos.

Cromatograma de la disolución patrón

Programa de temperaturas del HRGC

HRGC-SIM

40°C	2 min
60°C	0 min
25°C/min	240°C
	10 min

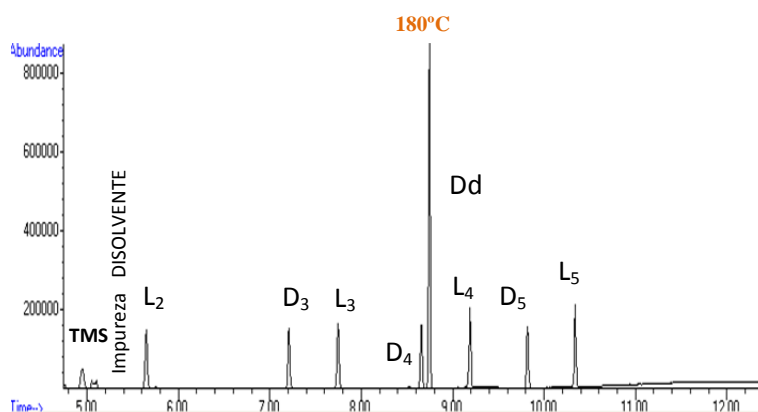


Figura 7.23 Cromatograma de la optimización de Trimetilsilanol.

En consecuencia, se ha logrado la separación completa de los siloxanos, el disolvente y el patrón interno deuterado aplicando las condiciones cromatográficas detalladas en la *figura 7.23*.

7.4.2. Cromatografía a flujo constante.

Los métodos cromatográficos utilizados hasta este momento mantenían la presión constante en cabeza de columna durante la realización de todo el cromatograma. Esto facilita la transferencia del procedimiento a cualquier equipo de HRGC con inyector splitter/splitless. Cabe señalar que, cuando el método cromatográfico requiere programas de temperatura para resolver la separación de las sustancias presentes en una mezcla, si se mantiene la presión constante en la cabeza de la columna, al aumentar la temperatura aumenta la viscosidad del gas portador y disminuye el flujo que pasa a través de la columna. Trabajar a flujo constante debería permitir, por tanto, mejorar la eficacia cromatográfica y reducir el tiempo de análisis.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos al trabajar haciendo circular un flujo constante de gas portador a través de la columna, en lugar de mantener la presión constante en cabeza de columna.

En la *figura 7.24*, se presentan los cromatogramas obtenidos al cromatografiar la disolución patrón haciendo circular el gas portador a través de la columna a tres flujos diferentes: 0,6, 0,8 y 1 ml/min, respectivamente. Al igual que en los ensayos anteriores se ha mantenido el filamento del espectrómetro de masas encendido desde el inicio del cromatograma. Es decir, se ha registrado la señal correspondiente a todos los compuestos inyectados, incluyendo el disolvente.

Al comparar los cromatogramas obtenidos en las tres condiciones de flujo, se observa que:

- El perfil cromatográfico es muy parecido. Se mantiene la separación entre los picos de interés en las tres condiciones de trabajo.
- La resolución entre los picos de D_4 y D_d es adecuada, aunque disminuye progresivamente al aumentar el flujo.
- El TMS aparece, en los tres casos, entre el pico mayoritario correspondiente al disolvente y una de sus impurezas.
- Al aumentar el flujo de 0,6 a 1 mL/min disminuyen los tiempos de retención y la duración del cromatograma.
- A un flujo de 0,6 mL/min, el pico correspondiente a TMS se eluye justo detrás del pico mayoritario del disolvente, mientras que a 1 mL/min se separan mejor. Por tanto, trabajar a 1 mL/min permite fijar un valor de *solvent delay* adecuado para empezar a

registrar la señal del espectrómetro cuando ya se ha eluido el disolvente, sin que peligre el registro del pico de TMS.

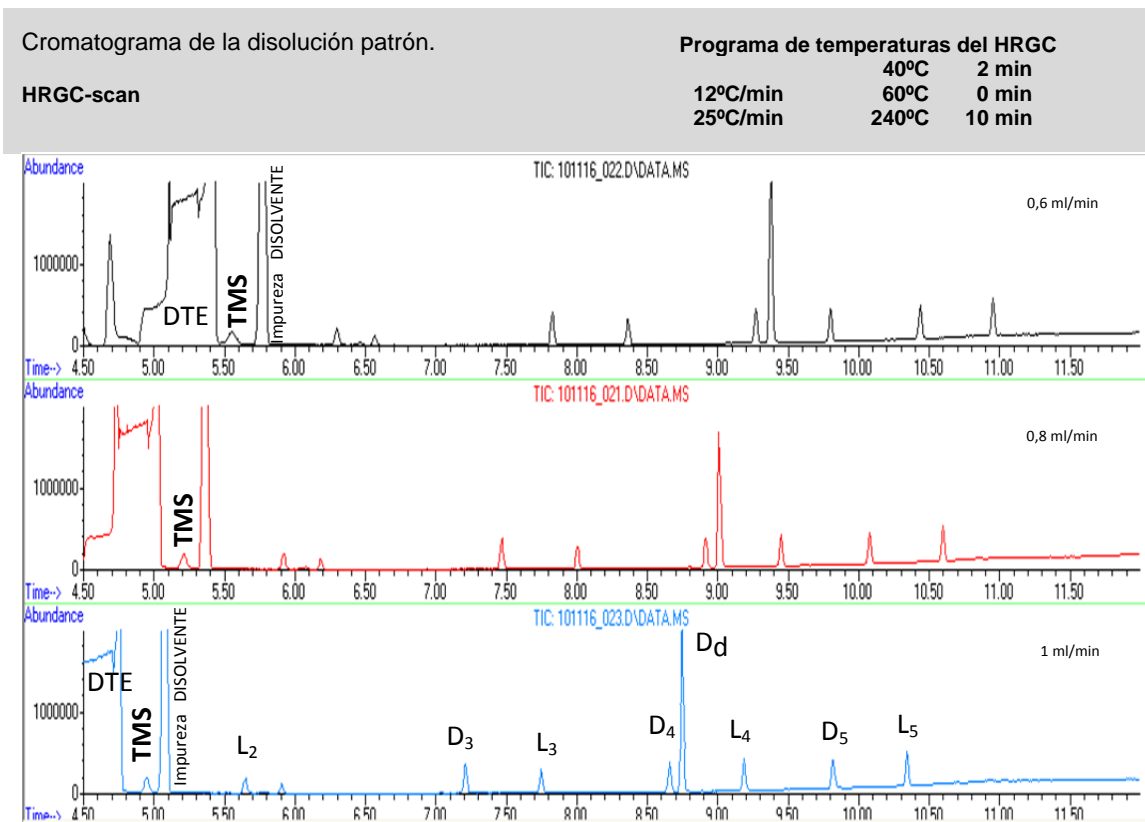


Figura 7.24. Cromatogramas registrados a flujo constante (0,6, 0,8 y 1 ml/min respectivamente).

En resumen, se consiguen mejores resultados trabajando al flujo más elevado. El hecho de trabajar a flujo constante en lugar de presión constante influye en una mejora de la eficacia. Por ello, se propone trabajar a un flujo constante de 1 ml/min.

7.4.3. Separación del siloxano menos volátil: D₆.

Para finalizar la optimización del procedimiento, se ha conseguido disponer del patrón comercial del siloxano cíclico D₆ (dodecametilciclohexasiloxano) y añadirlo a la mezcla de patrones, dado que este compuesto no fue comercializado hasta el año 2010.

El procedimiento cromatográfico diseñado en el apartado anterior permite la separación cromatográfica del siloxano D₆ del resto de componentes de interés, eluyéndose en último lugar. Sin embargo, para poder detectar el siloxano D₆ se han adaptado las condiciones de trabajo del espectrómetro de masas. Para registrar en modo scan, dada la masa molecular del siloxano D₆, se ha ampliado el rango de masas almacenado (desde 70 a 450 uma, en lugar de

70 a 400 uma). Para registrar en modo SIM se ha añadido una nueva ventana al final del cromatograma (de 10,6 a 15,4 min) en la que se almacenan tres iones característicos del nuevo siloxano (73, 341 y 429 uma). En estas condiciones se detecta la presencia del siloxano correspondiente a D₆ alrededor del minuto once del cromatograma (*figura 7.25*).

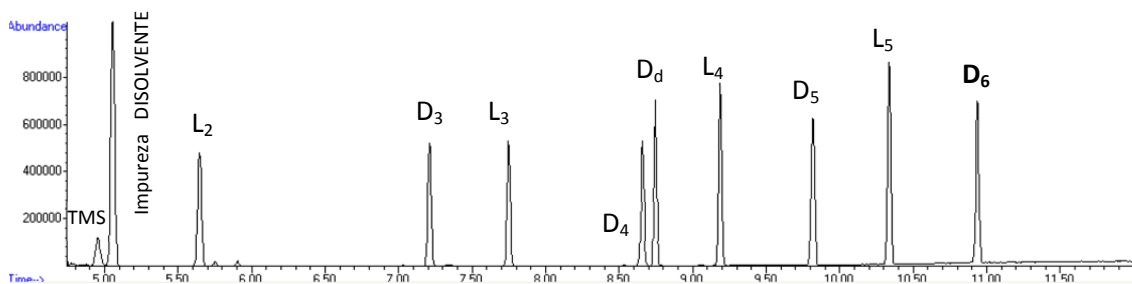


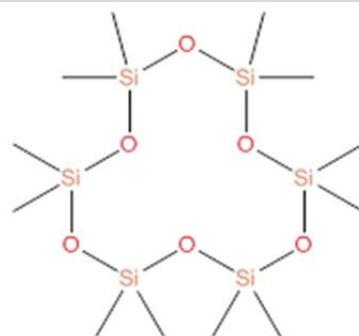
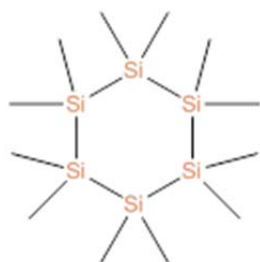
Figura 7.25. Cromatograma en modo scan de todos los siloxanos y trimetilsilanol.

Diferencias en el comportamiento cromatográfico entre Dodecametilciclohexasilano y dodecametilciclohexasiloxano.

Al igual que en el caso de los siloxanos estudiados anteriormente y sorprendentemente a lo que cabía esperar debido a su alto peso molecular, el siloxano D₆ se eluye a temperaturas inferiores a las previstas.

Seguidamente se estudia el comportamiento cromatográfico de dos compuestos de silicio de estructuras parecidas *dodecametilciclohexasilano* (C₁₂H₃₆Si₆) y *dodecametilciclohexasiloxano* (C₁₂H₃₆O₆Si₆), análogos a un hidrocarburo y a un éter respectivamente. Se trata de dos estructuras cíclicas en las que se combinan el mismo número de átomos de carbono, hidrogeno y silicio, pero se diferencian en que una de ellas posee además seis átomos de oxígeno en la estructura (D₆), siendo una molécula mayor con una diferencia de casi 100 unidades de masa atómica (*tabla 7.43*).

Estructura del silano D₆ vs siloxano D₆



Formula: C₁₂H₃₆Si₆

Dodecametilciclohexasilano

CAS nº [4098-30-0]
 PM: **348,93** g/mol
 P. ebullición: **264°C**
 P. fusión: 229°C

Formula: C₁₂H₃₆O₆Si₆

Dodecametilciclohexasiloxano

CAS nº [540-97-6]
 PM: **444,92** g/mol
 P. ebullición: **245°C**
 P. fusión: -3°C

Tabla 7.43. Parámetros químico-físicos.

Experimental: Se prepara una disolución en la que los dos componentes están en la misma concentración (1mg/mL), a partir de ella se preparan dos nuevas disoluciones del mismo nivel de concentración (60µg/mL). La primera disolución está compuesta por los siete siloxanos, TMS, D₆ y D₆ silano (figura 7.26, superior y central), mientras que los únicos componentes de la segunda disolución son los dos compuestos cíclicos con seis átomos de silicio (figura 7.26, inferior).

Disoluciones de ambos compuestos se analizan en las mismas condiciones cromatográficas. Para garantizar la elución de los dos compuestos se mantiene la columna a su temperatura máxima (240°C) durante 15 minutos y se añade una nueva ventana de detección, a partir del minuto catorce, con las relaciones masa/carga características del silano (73, 201 y 348 m/z).

Se observa que el compuesto que designamos como D₆silano, de menor peso molecular que el siloxano, se eluye a un tiempo de retención de aproximadamente 15 minutos (figura 7.26), muy superior al del siloxano cíclico (aproximadamente 11 minutos).

Con este ensayo se confirma que la presencia de átomos de oxígeno en la estructura es la responsable que el siloxano D₆ tenga un punto de ebullición inferior al esperado (245°C) y por tanto se eluya antes que el compuesto D₆silano (con un punto de ebullición de 264°C), tal y como ya se ha indicado en apartados anteriores.

Silano D₆ vs siloxano D₆

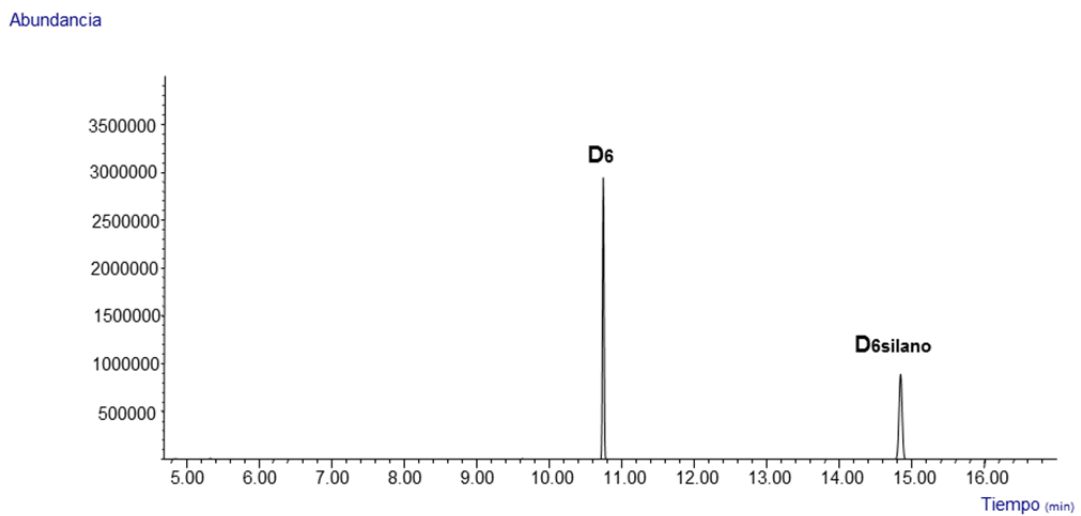
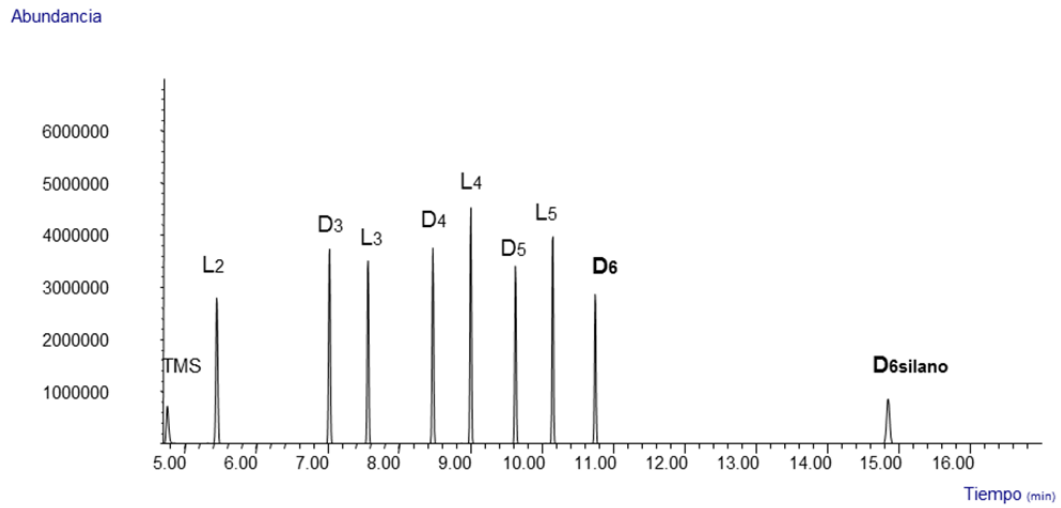
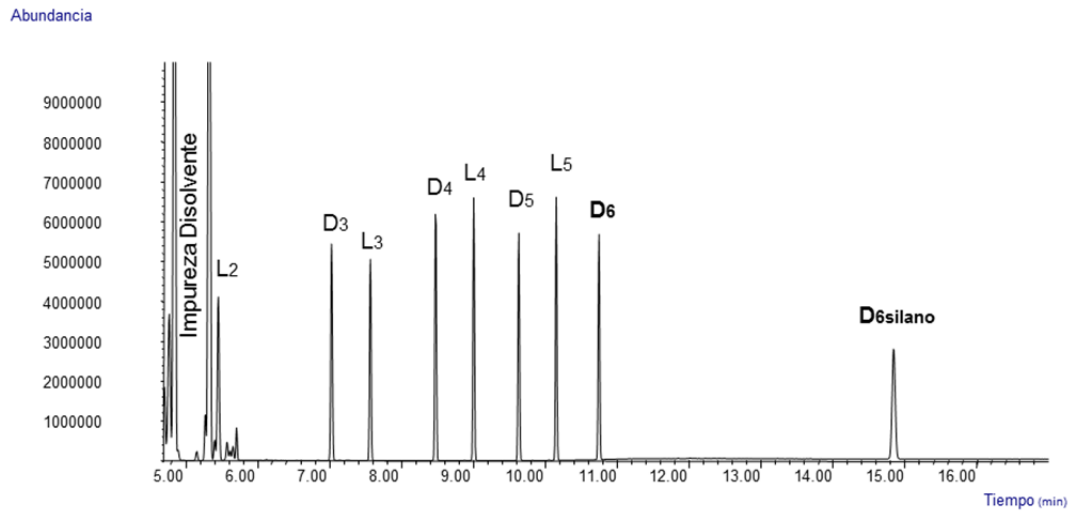


Figura 7.26. Cromatograma disolución mezcla de siloxanos, D₆ y D₆ silano. En modo scan (superior) y SIM (central). Cromatograma disolución D₆ y D₆ silano, en modo SIM (inferior).

7.4.4. Método optimizado con columna DB-624.

En la *tabla 7.44* se presentan las condiciones cromatográfica (HRGC-MS) una vez optimizado el procedimiento de análisis. Estas condiciones son las que se utilizaran para analizar las muestras de biogás.

Condiciones Cromatográficas		HRGC-MS _Columnna DB-624			
Cromatógrafo	Agilent 6890 N/5975				
Columna	DB-624 (30m, 0,25mm, 1,4µm)				
Gas Portador	Helio				
Flujo	1 mL/min (flujo constante)				
Split ratio	12,4:1				
Temperatura Inyector	250°C				
Temperatura del horno (rampas)		12°C/min	40°C	2 min	
			60°C	0 min	
		25°C/min	240°C	4,5 min	
HRGC	Tiempo total	15,4 min			
	Volumen de Inyección	2 µL			
Temperaturas Detector					
	T MS Cuadropolo	150°C			
	T MS Fuente	230°C			
Parámetros del Detector					
	Tiempo scan	SIM dwell 25	<i>Solvent Delay: 4,6 min</i>		
	min m/z 70 - 450	Compuesto	Ions m/z		
	4,7 – 8 Sampling 1	L ₂ – D ₃ – L ₃ – TMS	73	75 147 191 205 207 221	
	8 – 9,5 Sampling 2	D ₄ – L ₄ – Dd	73	82 133 164 207 265 281 295	
MS	9,5 - 10,6 Sampling 2	D ₅ – L ₅	73	147 267 281 355 369	
	10,6 - 15,4 Sampling 2	D₆	73	341 429	

En negrita se indican las modificaciones introducidas respecto al procedimiento inicial.

Tabla 7.44. Parámetros cromatográficos optimizados para la columna DB-624.

En la *figura 7.27* se presenta el cromatograma obtenido en modo scan al analizar una disolución de trimetilsilanol, siloxanos y patrón interno en las condiciones de trabajo propuestas. Cabe destacar que la resolución obtenida entre todos los componentes de la disolución es excelente.

En la *figura 7.28* se presenta el cromatograma en modo SIM. En este modo el pico correspondiente a una de las impurezas del disolvente apenas se detecta.

Cromatograma en modo SCAN

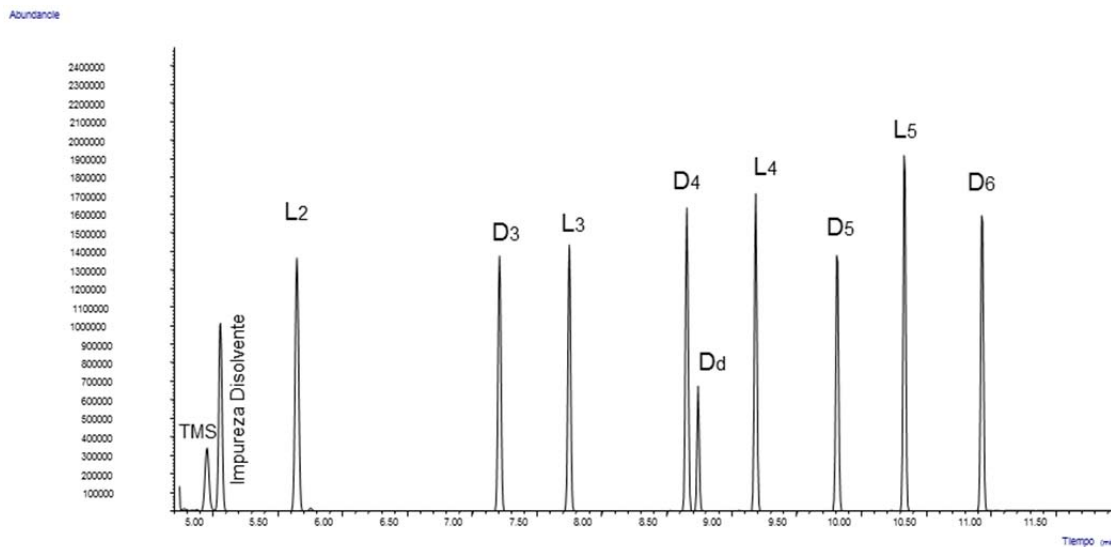


Figura 7.27. Cromatograma mezcla de siloxanos TMS y patrón interno en modo scan.

Cromatograma en modo SIM

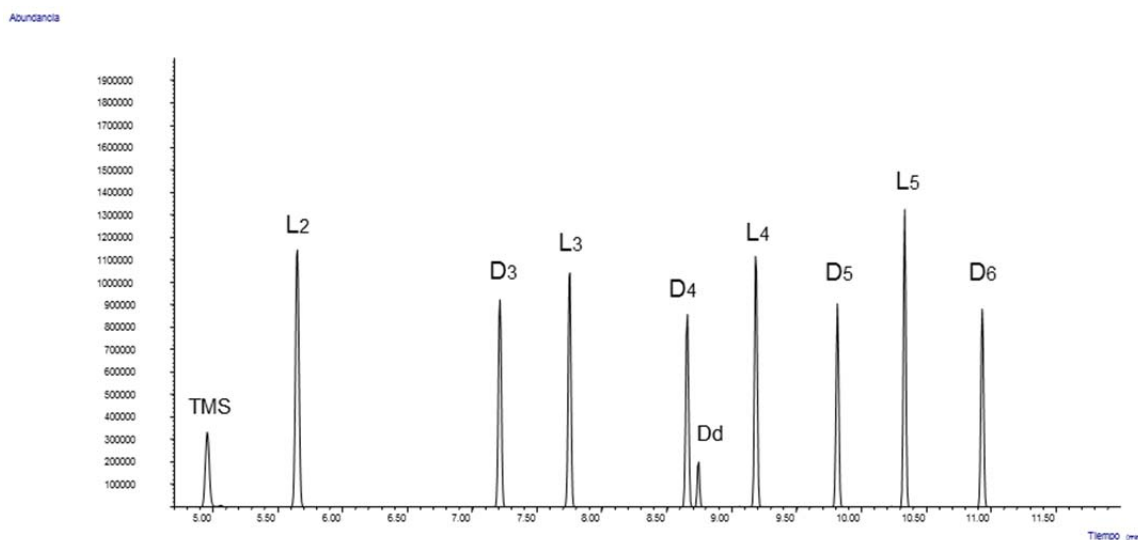


Figura 7.28. Cromatograma mezcla de siloxanos TMS y patrón interno en modo SIM.

Como resultado de la optimización, se ha puesto a punto un método cromatográfico que permite la determinación simultánea de los ocho siloxanos junto con trimetilsilanol con la columna DB-624 (30m, 0,25mm, 1,4µm) por HRGC-MS (scan/SIM) en un tiempo inferior a los doce minutos.

7.4.5. Validación del método cromatográfico con columna DB-624.

A continuación se presentan los resultados de la validación del método obtenidos para los ocho siloxanos y trimetilsilanol utilizando el sistema cromatográfico con la columna de polaridad intermedia DB-624 (30m, 0,25mm, 1,4µm).

Estudio de selectividad.

Se ha optimizado la separación de los siloxanos y trimetilsilanol con una columna de polaridad distinta a la del estudio inicial (HP-5MS, no polar). Se estudia cómo afecta el cambio de polaridad de la fase estacionaria (6%-cianopropilfenil-94%-dimetilpolisiloxano) a la selectividad del método frente a los compuestos orgánicos minoritarios del biogás.

En la *figura 7.29*. se presentan los cromatogramas obtenidos al analizar una disolución en n-hexano de las posibles sustancias interferentes.

Estudio de posibles interferencias
HRGC-MS: modos SCAN y SIM

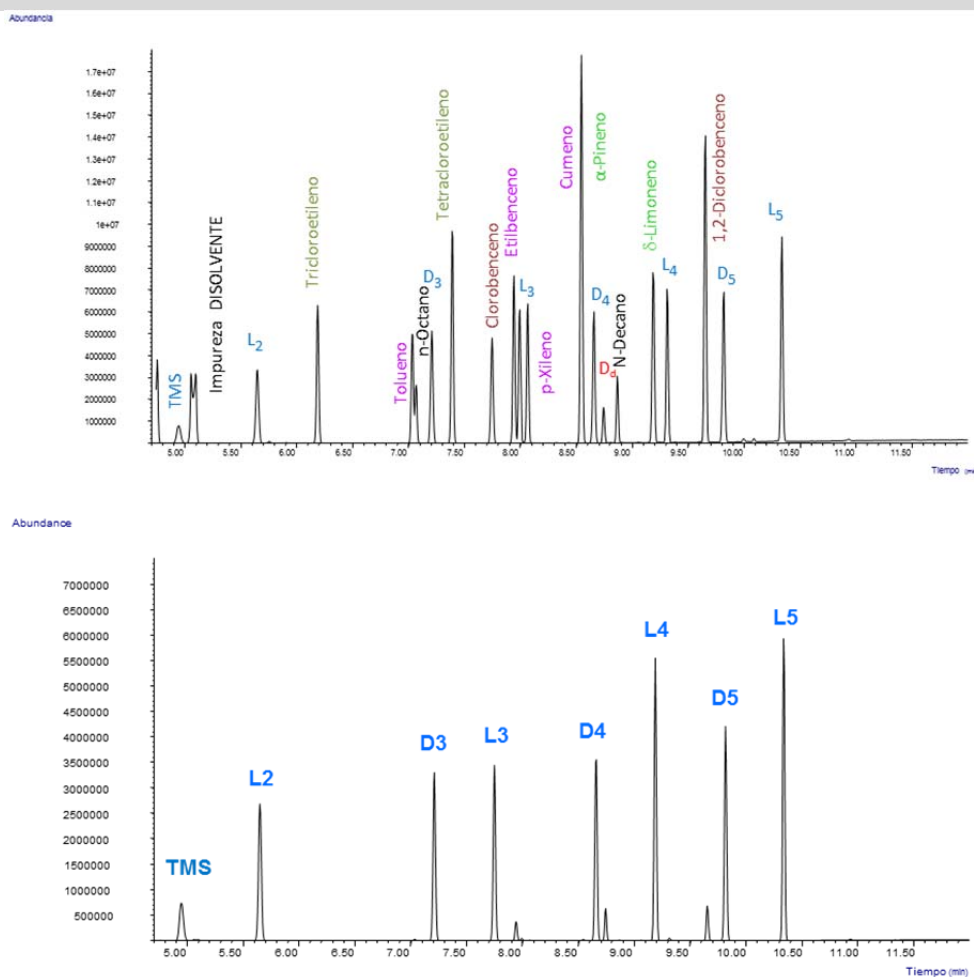


Figura 7.29. Cromatograma mezcla de siloxanos y patrón interno (60mg/L) e impurezas en modo scan (superior) y SIM (inferior).

En modo scan se comprueba que las sustancias ensayadas no se solapan con los siloxanos. En modo SIM, la selectividad del procedimiento aún es mejor y únicamente se detectan los picos correspondientes a los siloxanos y trimetilsilanol.

Estudio de repetibilidad.

Para cada cromatograma obtenido con la señal en modo SIM, se calcula la relación entre el área de cada siloxano y el área del patrón n-decano deuterado. Para cada nivel de concentración se calcula el promedio de las relaciones de áreas y su desviación estándar relativa. Los resultados se presentan en la *tabla 7.45* (sistema simultáneo).

***Experimental:** Se preparan y analizan las ocho disoluciones de PIX por HRGC-MS (scan/SIM) de forma análoga al apartado 7.2.2, con los ocho siloxanos y TMS.*

HRGC-MS IQS-CROMA-FI0123							
RSD (%) de las áreas a diferentes niveles de concentración							
	PIA	PIB	PIC	PID	PIE	PIF	PIG
Compuesto	%	%	%	%	%	%	%
TMS	6,3	6,5	3,5	4,6	4,2	15,2	3,4
L ₂	4,4	4,2	1,3	3,1	4,5	11,4	4,2
D ₃	11,4	1,7	8,3	2,4	0,9	3,7	4,6
L ₃	6,8	2,0	4,3	3,4	1,4	16,2	5,5
D ₄	1,6	2,4	4,3	7,7	1,6	10,1	4,3
L ₄	2,2	2,0	4,3	14,0	3,0	6,4	2,0
D ₅	2,2	2,4	4,9	7,1	1,4	9,4	2,5
L ₅	3,0	3,2	4,4	2,3	3,1	10,3	2,3
D ₆	2,9	2,8	4,7	2,8	1,6	8,2	2,5

Tabla 7.45 RSD (%) de las áreas a cada concentración versus n-decano deuterado.

Estudio de linealidad.

Para cada nivel de concentración se calcula el promedio de las relaciones de áreas, su desviación estándar relativa (concentración relativa/ratio área) y el factor de respuesta relativo (relación de concentración/relación de áreas) (*tabla 7.46*).

A continuación, se representa el promedio de las relaciones de área obtenidas para cada nivel de concentración frente a la relación de concentraciones. Se ajusta una recta por el procedimiento de mínimos cuadrados y se calcula la pendiente, la ordenada en el origen y el coeficiente de determinación R² (*tabla 7.47*).

HRGC-MS IQS-CROMA-FI0123							
Factores de respuesta relativos							
	PIA	PIB	PIC	PID	PIE	PIF	PIG
Compuesto							
TMS	0,2964	0,3001	0,2963	0,3088	0,3119	0,3032	0,2949
L ₂	0,1013	0,0994	0,0970	0,0977	0,0977	0,0888	0,0917
D ₃	0,0973	0,0875	0,0855	0,0838	0,0832	0,0809	0,0737
L ₃	0,0991	0,0907	0,0869	0,0873	0,0875	0,0893	0,0842
D ₄	0,0827	0,0788	0,0753	0,0771	0,0699	0,0543	0,0384
L ₄	0,0843	0,0804	0,0776	0,0845	0,0804	0,0781	0,0782
D ₅	0,0946	0,0907	0,0871	0,0893	0,0833	0,0670	0,0463
L ₅	0,0791	0,0752	0,0739	0,0754	0,0773	0,0734	0,0750
D ₆	0,1022	0,0979	0,0955	0,0960	0,0965	0,0868	0,0753

Tabla 7.46. HRGC-MS (scan/SIM). Coeficiente R² (promedio de área versus concentración). Desviación estándar relativa de los factores de respuesta para los distintos niveles de concentración. El rango de concentración abarca de 0,07 a 60 mg/L.

HRGC-MS IQS-CROMA-FI0123			
Factores de respuesta relativos			
Compuesto	R ²	RSD (%)Fi	
		PA-PG	PA-PE
TMS	0,99998	2,2	2,4
L ₂	0,99982	4,6	1,8
D ₃	0,99888	8,4	6,6
L ₃	0,99909	5,3	5,7
D ₄	0,99972	23,5	6,1
L ₄	0,99969	3,6	3,6
D ₅	0,99978	21,6	4,7
L ₅	0,99969	2,6	2,7
D ₆	0,99975	9,7	2,8

Tabla 7.47. HRGC-MS (scan/SIM). Coeficiente R² (promedio de área versus concentración). Desviación estándar relativa de los factores de respuesta para los distintos niveles de concentración.

Estudio de los límites de cuantificación.

En los cromatogramas correspondientes a una disolución de concentración PG₂ se miden el ruido de la señal de fondo y la altura de los picos de siloxanos. A partir de esta información se calcula el límite de cuantificación para cada siloxano como la cantidad de sustancia inyectada que genera una señal equivalente a diez veces el ruido. Debe tenerse en cuenta que se han inyectado 2 µL de cada disolución patrón.

En la *tabla 7.48* se presentan los límites de cuantificación en la señal SIM adquirida en modalidad simultanea (scan/SIM)

Límite de cuantificación señal SIM	
IQS-CROMA-FI0123	
Compuesto	ng
TMS	0,175
L ₂	0,033
D ₃	0,022
L ₃	0,027
D ₄	0,016
L ₄	0,023
D ₅	0,015
L ₅	0,022
D ₆	0,020

Tabla 7.48. Límites de cuantificación.

Los resultados obtenidos indican que:

- *El método es selectivo.* Utilizar el modo SIM implica la elección de los iones característicos de los compuestos de interés (siloxanos y patrón interno deuterado).
- *El método es repetitivo.* Al trabajar en modo SIM utilizando patrón interno, se obtienen coeficientes de variación inferiores al 5% para la mayoría de siloxanos y niveles de concentración estudiados.
- *El método es suficientemente lineal.* En el margen de trabajo estudiado los valores de coeficientes R² oscilan entre 0,9989 y 0,9998 (*tabla 7.47*).

Sin embargo, la desviación estándar relativa de los factores de respuesta oscila entre el 2 y el 7% para todo el margen de concentración para los siloxanos lineales y trimetilsilanol, mientras que para los siloxanos cíclicos los valores aumentan para niveles de concentración bajos (de 10 a 25%), estos resultados aconsejan cuantificar los siloxanos respecto a disoluciones patrón con concentraciones similares a las que aparecen en las muestras.

Los límites de cuantificación obtenidos en modo SIM son muy inferiores a los requeridos por los métodos de muestreo. Varían entre 0,020 y 0,033 ng inyectados, según el siloxano y de 0,18 para trimetilsilanol (*tabla 7.48*).

OPTIMIZACIÓN MÉTODO CROMATOGRÁFICO

A modo de resumen se completa la *tabla 7.1* con una nueva columna en la que se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los parámetros estudiados (*tabla 7.49*):

Diseño de un método cromatográfico para separar SILOXANOS VOLÁTILES: Columna HP-5 (30 m, 0,25 mm, 0,25 μ m)

Técnica	Parámetro estudiado	Variables	Resultado
HRGC-FID	Configuración del equipo cromatográfico (7.1.1)		
HRGC-FID	Elección del disolvente (7.1.2)	n-pentano, n-hexano, n-heptano, isooctano	n-hexano
HRGC-FID	Optimización del programa de temperaturas (7.1.3)		
HRGC-FID	Estudio de selectividad (7.1.4)	Disolventes	No interferentes
HRGC-FID	Comparación del método de cuantificación (7.1.5)	Patrón externo vs patrón interno	Equivalente
HRGC-FID	Estudio de la linealidad del método cromatográfico (7.1.6)	Linealidad/Repetibilidad LOQ/LOD	✓
HRGC-FID	Límite de detección (7.1.7)	Linealidad/Repetibilidad LOQ/LOD	✓
HRGC-MS	Elección del patrón interno (7.2.1)	Compuesto deuterado/siloxano deuterado	n-decano deuterado
HRGC-MS	Comparación de los métodos adquisición SIM (7.2.2)	SIM vs scan/ SIM	Equivalente
HRGC-MS	Efecto del voltaje aplicado al filamento (7.2.3)	1200V/1600V	✓
HRGC-MS	Validación del método cromatográfico (7.2.4)	Linealidad/Repetibilidad LOQ/LOD	✓

Determinación de trimetilsilanol: Separación SILOXANOS VOLÁTILES vs TRIMETILSILANOL

Técnica	Parámetro estudiado	Variables	Resultado
HRGC-MS	Columnas cromatográficas (7.3.1 - 7.3.5)	HP-5/DB-624/ DB-1701/SUPELCOWAX-10	DB-624

Diseño de un método cromatográfico para separar SILOXANOS y TMS: Columna DB-624 (30 m, 0,25 mm, 1,4 μ m)

Técnica	Parámetro estudiado	Variables	Resultado
HRGC-MS	Separación de los siloxanos de volatilidad intermedia y patrón interno. (7.4.1)	-	✓
HRGC-MS	Cromatografía a flujo constante (7.4.2)	-	✓
HRGC-MS	Separación del siloxano menos volátil: D ₆ (7.4.3)	0,6/0,8/1,0 mL/min	1,0 mL/min
HRGC-MS	Método optimizado con columna DB-624 (7.4.4)	-	✓
HRGC-MS	Validación del método cromatográfico (7.4.5)	Linealidad/Repetibilidad LOQ/LOD	✓

Tabla 7.49. Diseño de experiencias para optimizar el método cromatográfico con los resultados obtenidos.

De todo lo comentado en este apartado cabe destacar los siguientes aspectos:

El método cromatográfico optimizado con una columna capilar de polaridad intermedia (DB-624, 30m, 0,25mm, 1,4 μ m) permite separar en 15 minutos compuestos de estructura diferente y puntos de ebullición muy parecidos. Se logra separar el trimetilsilanol (99°C) del L₂ (101°C), y el n-decano deuterado (174°C) del D₄ (176°C). El método presenta buena linealidad en el margen comprendido entre 0,07 y 60mg/L, si se tiene en cuenta el coeficiente R².

Únicamente se han encontrado dos referencias bibliográficas [42,75] en las que se determina siloxanos con columnas con fase estacionaria de mayor polaridad a la habitual (difenildimetilpolisiloxano).

En 2012 [75], se reporta la separación de trimetilsilanol y siloxanos en biogás con una columna polar (Carbowax, 30m, 0,25mm, 0,25 μ m), precisando 25 minutos para realizar la separación de los componentes de la mezcla gaseosa, y eluyendo el trimetilsilanol alrededor del minuto 10. El análisis se lleva a cabo por HRGC-MS (scan) utilizando disoluciones de siloxanos en acetona como patrones. El margen de linealidad reportado, dependiendo del compuesto, comprende desde 0,1 a 10-40 μ g/g.

Sin embargo, no es hasta 2013 que se utiliza la fase estacionaria cianopropilfenilpolisiloxano [DB-624 (60m, 0,25mm, 1,4 μ m)] para separar siloxanos entre sí en una matriz diferente al biogás (ambiente industrial) [42].

En el análisis de siloxanos es preciso tomar precauciones que minimicen el ruido de fondo ("*background*") causado por el sistema cromatográfico [26, 28, 67]. En esta Tesis se ha tomado diversas precauciones dirigidas a minimizar este efecto. Se han utilizado materiales de bajo sangrado (*septums* y columnas) y se ha mantenido la columna a alta temperatura (mediante un programado de temperatura) antes del inicio de cada jornada de análisis. Con estas medidas se reduce el foco de contaminación y se logra estabilizar la señal de fondo.

Respecto a la etapa de cuantificación, en esta Tesis se realiza mediante el método del patrón interno utilizando un hidrocarburo deuterado, cuya estructura es parecida a los silanos lineales, que no está presente en la matriz. Por el contrario, en la mayoría de métodos descritos en la bibliografía se realiza el cálculo por el método de patrón externo, con la variabilidad de resultados que supone trabajar con matrices gaseosas. Sin embargo, se reporta también un método que utiliza compuestos halogenados como patrón interno cuya estructura difiere de los siloxanos [61]. Y, a diferencia de lo propuesto en esta Tesis, no se han

encontrado evidencias de métodos de cuantificación que utilicen compuestos de silicio deuterados ni hidrocarburos deuterados como patrón interno.

Sin embargo, otros trabajos publicados con posterioridad a la realización experimental de esta Tesis detallan el uso de compuestos de silicio con estructura parecida a los siloxanos, trifuncional y tetrafuncional (TM₃ y QM₄), como estándares para calcular la recuperación de los siloxanos en matrices ambientales (agua [49], suelos [48], aire [40], polvo [33]) y gasolinas [67], en lugar de los patrones de ¹³C.

En resumen, en esta Tesis se ha optimizado la separación de siloxanos utilizando dos columnas de polaridad distinta. El método desarrollado con la columna apolar HP-5MS (difendimetilpolisiloxano 5:95) permite determinar los ocho siloxanos, mientras que con la columna de polaridad intermedia DB-624 (cianopropilfenildimetilpolisiloxano (6:94)) se logra además determinar TMS.

8. OPTIMIZACIÓN DE UN MÉTODO DE MUESTREO PARA LA DETERMINACIÓN DE SILOXANOS EN BIOGÁS.

En el capítulo anterior se han optimizado las condiciones cromatográficas mediante HRGC-MS (scan/SIM) para determinar la presencia de siloxanos en un amplio margen de concentraciones, con dos columnas de distinta polaridad, logrando la separación en menos de 18 minutos. Al utilizar la fase no polar (5%-difenil/95%-dimetilpolisiloxano) se determinan los siloxanos lineales (L₂ a L₅) y cíclicos (D₃ a D₆), mientras que con la columna de polaridad intermedia (6%-cianopropilfenil/94%-dimetilpolisiloxano) se consigue además separar el trimetilsilanol.

Los siloxanos se han de determinar en una matriz gaseosa (biogás) en la que pueden estar presentes a un nivel de concentración muy bajo y la matriz puede contener también otros productos interferentes.

Por todo ello, una vez optimizado el método analítico que permite la determinación de los siloxanos de interés en un amplio rango de concentración y en un periodo de tiempo reducido, se debe optimizar el método de muestreo que asegurará la bondad de la captación de los siloxanos presentes en biogás.

Se han realizado ensayos con diferentes sistemas de muestreo en diversas condiciones con el fin de escoger el sistema óptimo.

En bibliografía se describen diferentes sistemas de toma de muestra aplicados a la matriz biogás para analizar su contenido en siloxanos: *recipientes que almacenan el gas en el estado original* fabricados con diferentes materiales como bolsas de plástico (estudios recientes avalan la estabilidad de bolsas Tedlar® en el análisis de siloxanos, frente a bolsas con conexiones de acero inoxidable [58]) o bien, recipientes metálicos (*canister*), *impingers* y *tubos* de distintos materiales adsorbentes.

Si se comparan los tres sistemas se advierten algunas diferencias significativas según el método de muestreo empleado.

Cuando se lleva a cabo el muestreo por llenado de un recipiente estanco (bolsas o *canisters*), puesto que los siloxanos se inyectan en el cromatógrafo a la misma concentración que estaban en el biogás, la muestra no ha sufrido ninguna manipulación. Mediante los otros dos sistemas (*impingers* o tubos) los analitos sufren una etapa de concentración.

Utilizar estos sistemas de muestreo (*impingers* y tubos con adsorbente) presenta la ventaja de introducir la muestra en fase líquida en el interior del sistema cromatográfico, a diferencia de

las bolsas, en las que se introduce la muestra en fase gas. El volumen de inyección habitual en cromatografía de gases es de unos 2 μ L, que se realiza de forma automática por el mismo equipo. En cambio, cuando se trata de muestras gaseosas, es preciso trabajar con volúmenes mayores, alrededor de 500 o 1000 μ L, utilizando jeringas de inyección especiales para esta finalidad. En este caso, la inyección es manual y se favorece la variabilidad de respuesta entre inyecciones.

Por otro lado, el nivel de concentración de la muestra es diferente en los tres sistemas de muestreo propuestos, siendo la concentración más parecida entre los *impingers* y los tubos con adsorbente.

Otro aspecto a remarcar es la dificultad que representa la preparación de patrones gaseosos frente a disoluciones patrón en fase líquida, así como también su conservación respecto a la estabilidad de las disoluciones. La problemática que puede representar la adición de un patrón interno también es un factor a considerar.

Consecuencia de todo ello, para elegir el método más adecuado para este tipo de matriz, se propone estudiar y comparar los tres sistemas de muestreo con muestras reales de biogás de vertedero.

Para el desarrollo del método cromatográfico se ha estudiado diferentes variables. En la *tabla 8.1* se detalla el diseño de experiencias que se ha realizado y que se explica con detalle en los apartados siguientes.

SISTEMAS DE MUESTREO

Técnica	Parámetro estudiado	Variables
HRGC-MS	Disolvente etapa desorción del adsorbente (8.1.1)	n-hexano, sulfuro de carbono
HRGC-MS	Desorción compuestos interferentes (8.1.2)	n-hexano,
IMPINGER	Estudio absorción en <i>impingers</i> (8.1.3)	Baño acetona/CO ₂ Hielo/agua
TUBO	Estudio adsorción en tubos (8.1.4)	Atmósfera húmeda/seca
ADSORBENTE	Estudio del tiempo de desorción (8.1.5)	Tiempo desorción
HRGC-MS	Estudio del blanco (8.1.6)	Sistema cromatográfico Técnicas muestreo

ESTUDIO DEL BIOGÁS GENERADO EN VERTEDERO

Técnica	Parámetro estudiado	Variables
TUBOS	Análisis cualitativo del biogás (8.2.1)	Carbón activo y SDVB
ADSORBENTE	Ensayos con diferentes adsorbentes sólidos (8.2.2)	Carbón activo, grafito, SDVB, Tenax
IMPINGER	Estudio <i>impingers</i> (8.2.3)	Acetona, n-hexano
BOLSA	Estudio Bolsa Tedlar (8.2.4)	
SISTEMAS	Comparación de los tres sistemas de muestreo (8.2.5)	Tubo, <i>impinger</i> , bolsa
TUBO	Biogás generado en otros vertederos (8.2.6)	Carbón activo y SDVB
TUBO	Comparación biogás generado en vertedero (8.2.7)	Rango de concentración
TUBO	Análisis cualitativo (8.2.8)	Perfil cromatográfico
TUBO	Validación del procedimiento (8.2.9)	Rango de concentración

BIOGÁS VERTEDERO PALAUTORDERA: ESTUDIO TRIMETILSILANOL

Técnica	Parámetro estudiado	Variables
SISTEMAS	Comparación de los tres sistemas de muestreo (8.3)	Tubo, <i>impinger</i> , bolsa

ESTUDIO DEL BIOGÁS GENERADO EN LA ESTACIÓN DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES

Técnica	Parámetro estudiado	Variables
SISTEMAS	Muestreo de biogás (8.4.1)	Tubo, <i>impinger</i> , bolsa
SISTEMAS	Análisis Cualitativo (8.4.2)	Tubo, <i>impinger</i> , bolsa
SISTEMAS	Análisis Cuantitativo (8.4.3)	Tubo, <i>impinger</i> , bolsa

Tabla 8.1. Diseño de experiencias para optimizar el método de muestreo.

8.1. Sistemas de muestreo.

Se elige la bolsa Tedlar[®], de material inerte e impermeable (fluoruro de polivinilo (PVF)), frente a los *canisters* como sistema de muestreo directo por la facilidad de manipulación. Se pretende comparar los resultados obtenidos con el biogás muestreado con *impingers* empleando distintos disolventes y con el comportamiento de los siloxanos cuando se utilizan tubos con diferentes adsorbentes (*figura 8.1*).

Se propone proceder en cada caso de la siguiente forma:

- Bolsa de plástico: Se toma una muestra de 500 μL de gas y se inyecta en el cromatógrafo.
- *Impinger* con disolvente: Se hacen burbujear 10 L de biogás a través de 20 mL de líquido absorbente que posteriormente se transfieren a un matraz aforado de 25 mL. Se toman 2 μL de la disolución obtenida y se inyectan en el cromatógrafo.
- Tubo con adsorbente: Se hacen percolar 10 L de biogás a través del tubo. Los compuestos orgánicos se extraen con 2 mL de disolvente y se inyectan 2 μL del extracto en el cromatógrafo.

Sistemas de muestreo



Bolsa Tedlar[®]



Impinger



Tubos Adsorbentes

Figura 8.1. Sistemas de muestreo.

Así, al comparan los tres sistemas de muestreo, se observa que:

- En las bolsas se encuentra la muestra en su forma original mientras que en los otros dos sistemas tiene lugar una etapa de concentración.
- Al hacer circular una corriente de 10 litros de gas a través de un *impinger* con 25 mililitros de disolvente se ha concentrado la muestra unas veinte veces en relación a la recogida en una bolsa.
- Al realizar el muestreo con un tubo, tratando el material con 2 mL de disolvente, los 10 litros de gas que han circulado a través del tubo se han concentrado respecto al *impinger* en relación 1:12,5.

En el primer sistema (bolsas), los siloxanos se inyectan en el cromatógrafo a la misma concentración que estaban en el biogás, mientras que en los otros dos casos (*impingers* y tubos) los siloxanos se concentran antes de su inyección en el cromatógrafo. El factor de concentración del *impinger* con absorbente es de 400 veces y el tubo con adsorbente es de 5000 veces con respecto a la bolsa.

Además, el procedimiento utilizando tubos con adsorbente permite alcanzar el límite de cuantificación necesario analizando la muestra de gas por HRGC-FID o bien por HRGC/MS(scan). Ambos sistemas cromatográficos presentan límites de cuantificación del mismo orden (1 ng inyectado) y mediante HRGC acoplado a un espectrómetro de masas en modo de adquisición SIM se alcanzan 0,1 ng.

Por otra parte, el volumen inyectado en el primer procedimiento es 250 veces mayor que en los otros dos (500 μL frente a los 2 μL).

Para una muestra concreta de biogás, al tener en cuenta estos dos parámetros (factor de concentración y volumen de inyección), la masa de siloxanos inyectada en el cromatógrafo sería diferente según el procedimiento empleado. La muestra de biogás con tubos es veinte veces superior a la masa inyectada con bolsas, o bien, de 12,5 veces si se comparan tubos con *impingers*.

Puesto que el nivel de concentración en el que se hallan los siloxanos es diferente en cada uno de los tres sistemas, se debe verificar que el margen de linealidad estudiado en los apartados anteriores (7.2.4 y 7.4.5), así como los límites de cuantificación y detección obtenidos, son adecuados para poder trabajar con los sistemas de muestreo habituales (bolsas, *impingers* y tubos con adsorbentes).

El sistema cromatográfico HRGC/MS(SIM) permite alcanzar los siguientes límites de cuantificación dependiendo del sistema de muestreo empleado: 0,200 mg/m^3 en bolsas, 0,125 mg/m^3 en *impingers* y 0,010 mg/m^3 en tubos.

En la *figura 8.2* se observa que el margen de linealidad del método cromatográfico validado permite analizar siloxanos en biogás en un margen de concentraciones entre 0,2 y 10 mg/m^3 con las tres técnicas de muestreo más habituales.

En la figura se presentan los márgenes de linealidad estudiados para el sistema cromatográfico HRGC/MS(SIM) y la correspondencia con cada uno de los sistemas de muestreo. En la columna de la izquierda se muestra el rango de trabajo del espectrómetro de masas según el modo de

adquisición utilizado, detectándose 1 ng de masa de siloxano inyectado en modo scan mientras que en modo SIM se detecta un valor diez veces menor (0,1ng).

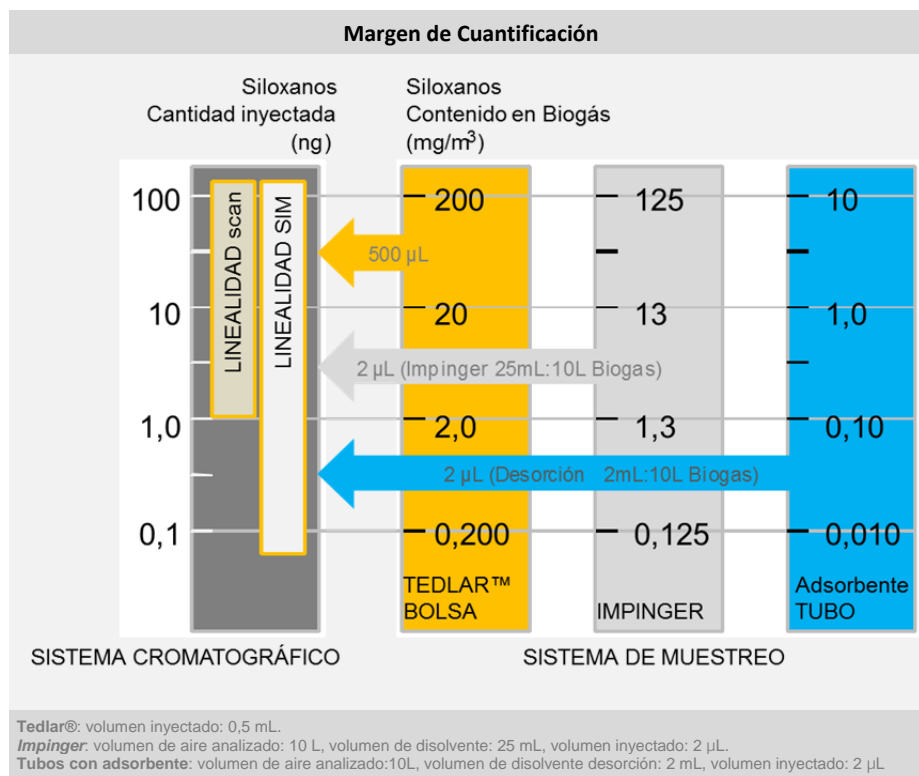


Figura 8.2. Esquema correspondiente al margen de cuantificación del método HRGC-MS-SIM (simultáneo scan/SIM), para cada técnica de captación.

En las tres columnas de la derecha se presenta la equivalencia respecto a los rangos de concentración correspondientes a cada uno de los sistemas de muestreo, así como los límites de cuantificación (0,200 mg/m³ en bolsas, 0,125 mg/m³ en *impingers* y 0,010 mg/m³ en tubos).

Para disponer del método de muestreo adecuado es preciso estudiar cada uno de los sistemas mencionados así como sus parámetros característicos. Como ya se ha comentado, la bolsa Tedlar® presenta como principal ventaja el mantener la muestra en su estado original, puesto que no hay ninguna manipulación desde el momento del muestreo hasta el análisis. Sin embargo se debe tener en cuenta otros factores que cuestionen su elección como sistema óptimo. Los principales factores a tener en cuenta en su elección son: la adsorción de los analitos en las paredes del recipiente, la estabilidad de la muestra en el interior del recipiente, y la contaminación de la muestra por parte del material que constituye el recipiente. Todos ellos limitan el tiempo máximo que debe transcurrir entre el muestreo y el análisis en el laboratorio.

En cambio la bondad de la captación en los otros dos sistemas (*impingers* y tubos) depende de otros factores.

El factor fundamental para el muestreo con *impingers* radica en la elección del adecuado disolvente de absorción. Este disolvente debe ser compatible con los siloxanos, es decir, debe ser capaz de retener por solubilidad los analitos del flujo de gas que circula a través del disolvente.

En cuanto al sistema de muestreo mediante tubos con adsorbente destacan dos factores principales: la elección del material en el que quedan retenidos los componentes y el disolvente de desorción capaz de extraer los compuestos.

En los siguientes apartados se estudian estos aspectos. Se realizan los ensayos utilizando el sistema cromatográfico HRGC-MS (scan/SIM) con columna capilar no polar (HP-5MS) y analizando los siloxanos lineales de L₂ a L₅ y cíclicos de D₃ a D₅.

8.1.1. Estudio del disolvente: condiciones de desorción de los siloxanos en tubos de carbón activo.

La determinación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) presentes en aire se basa en la adsorción en un material adsorbente, generalmente carbón activo. Los compuestos de interés quedan retenidos al circular el gas a través de un tubo relleno con este adsorbente. Posteriormente, se desorben manteniendo el material en contacto con un disolvente adecuado capaz de extraer los compuestos de interés. Dependiendo de los analitos se utiliza un material y un disolvente determinado. En el análisis de BTEX (*Benceno, Tolueno, Etilbenceno* y *Xileno*) el material utilizado es carbón activo y el disolvente suele ser sulfuro de carbono.

Se estudia la captación de siloxanos en tubos de carbón activo y su posterior desorción con un disolvente. Este disolvente debe ser capaz de extraer los siloxanos una vez han sido adsorbidos sobre el carbón activo.

Es habitual ensayar la eficacia de los posibles disolventes de extracción adicionando al adsorbente los compuestos de interés disueltos en un disolvente adecuado, dejando o no que se evapore el disolvente, y luego poniendo en contacto el adsorbente con el disolvente a ensayar. Un disolvente será adecuado si consigue recuperar cuantitativamente los siloxanos adicionados.

En este apartado se plantea comprobar la eficacia del disolvente elegido en la etapa cromatográfica (n-hexano) como disolvente de extracción de los siloxanos en la etapa de muestreo.

Se realiza un estudio comparativo de la eficacia del sulfuro de carbono y el n-hexano en la desorción de los siloxanos de los tubos de carbón activo. También se ensaya la eficacia de estos disolventes en la desorción de diversos compuestos orgánicos que están presentes en el biogás.

Experimental: se transfieren a un vial 100 mg de carbón activo de un tubo ORBO™ 32 (Sector A), un pequeño volumen (50 µL) de una disolución líquida de siloxanos (1mg siloxano/L) y un pequeño volumen (50 µL) de disolución líquida de los compuestos orgánicos presentes como trazas en un biogás (1mg compuesto/L). Una vez evaporado el disolvente, se adicionan 2 mL del disolvente a ensayar, el vial se cierra herméticamente con un septum de silicona recubierto de teflón y se deja reposar durante unos 30 minutos, con agitación ocasional. El ensayo se realiza por triplicado para cada disolvente. El análisis efectúa por HRGC-MS y la cuantificación por el método del patrón externo.

Se ha comprobado que, con cualquiera de los dos disolventes estudiados, los siloxanos se recuperan con coeficientes de recuperación del orden del 100%. La solubilidad de los siloxanos en ambos disolventes es suficiente para extraer estos compuestos del carbón activo. En la tabla 8.2, se presentan los coeficientes de recuperación obtenidos.

Recuperación (%) n:3	DISOLVENTE	
	n-hexano	Sulfuro de carbono
Siloxano	%	%
L ₂	99,9	106,4
D ₃	98,9	105,6
L ₃	99,5	105,7
D ₄	99,5	105,5
L ₄	99,0	106,0
D ₅	98,5	106,3
L ₅	98,9	106,4

Tabla 8.2. Coeficientes de recuperación obtenidos en la desorción de los siloxanos del carbón activo con n-hexano y sulfuro de carbono.

8.1.2. Estudio del disolvente: condiciones de desorción de los compuestos interferentes en tubos de carbón activo.

Se ha preparado una disolución de concentración 1mg/L con algunos de los compuestos orgánicos generalmente presentes en biogás descritos en bibliografía (tabla 8.3) (tricloroetileno, metilisobutilcetona, tolueno, tetracloroetileno, n-octano, clorobenceno, etilbenceno, xilenos, cumeno, α -pineno, n-decano, 1,2-diclorobenceno y n-dodecano).

Se ha comprobado que los dos disolventes (sulfuro de carbono y n-hexano) extraen cuantitativamente la mayor parte de los compuestos orgánicos estudiados como posibles interferencias (figuras 8.3 y 8.4), en concreto, los hidrocarburos alifáticos (n-octano, n-decano, n-dodecano), los hidrocarburos alifáticos clorados (tricloroetileno y tetracloroetileno) y los terpenos (α -pineno). El procedimiento experimental se ha descrito en el apartado 8.1.1.

Desorción tubo carbón activo (n-hexano)

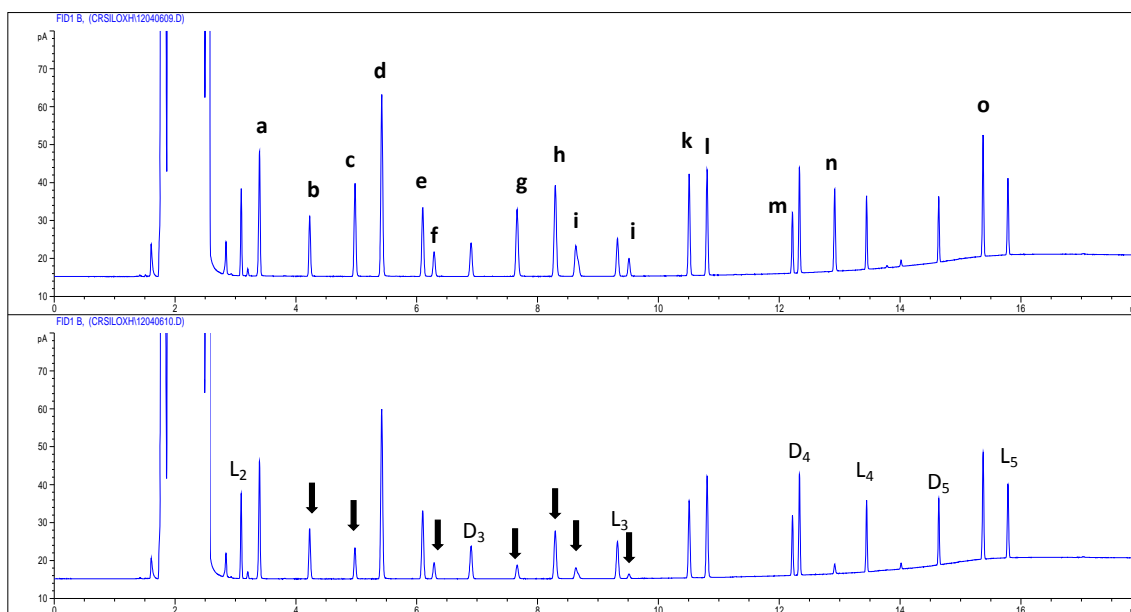


Figura 8.3. Estudio de desorción de diferentes disolventes con n-hexano. Cromatograma de la mezcla siloxanos y disolventes antes y después de la desorción de los siloxanos del carbón activo por HRGC-FID.

Letra	Compuesto	Letra	Compuesto
a	Tricloroetileno	h	Etilbenceno
b	Metilisobutilcetona	l, j	Xileno
c	Tolueno	k	Cumeno
d	2-fluorotolueno	l	α -pineno
e	n-Octano	m	n-Decano
f	Tetracloroetileno	n	1,2-Diclorobenceno
g	Clorobenceno	o	n-Dodecano

Tabla 8.3. Compuestos orgánicos estudiados como interferencias.

Desorción tubo carbón activo (sulfuro de carbono)

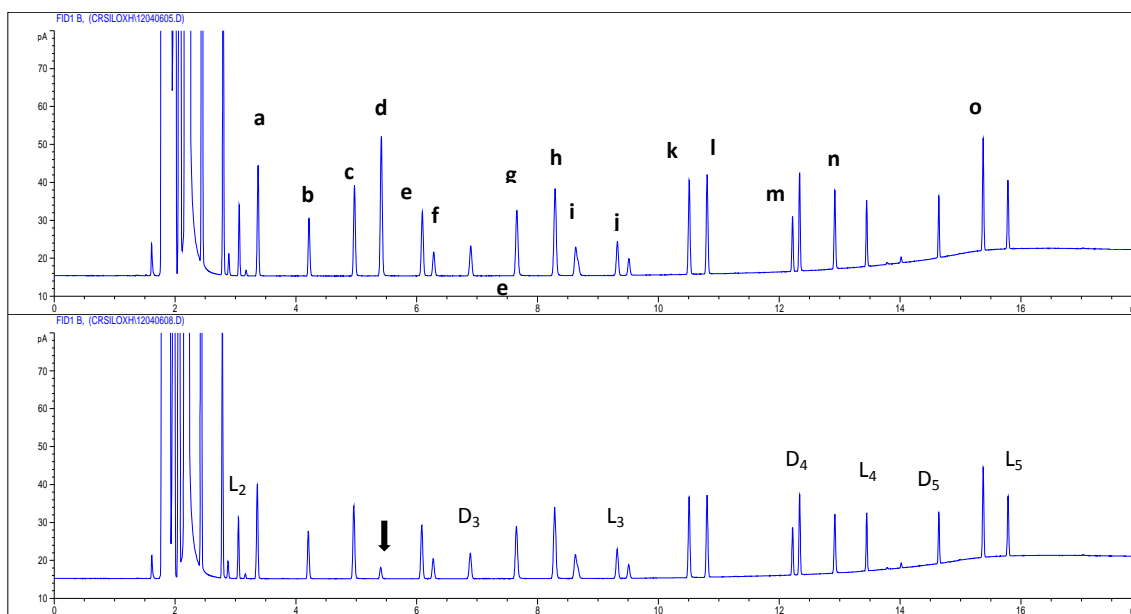


Figura 8.4. Estudio de desorción de diferentes disolventes con sulfuro de carbono. Cromatograma de la mezcla siloxanos y disolventes antes y después de la desorción de los siloxanos del carbón activo por HRGC-FID.

El mismo comportamiento no se ha observado con los hidrocarburos aromáticos (*benceno*, *tolueno*, *xilenos*, *etilbencenos*, *cumeno*, *clorobenceno*, *1,2-diclorobenceno*). El disolvente sulfuro de carbono es capaz de extraer esta familia de compuestos, mientras que el n-hexano solo lo consigue parcialmente. Al utilizar n-hexano como disolvente de desorción los coeficientes de recuperación para estos compuestos oscilan entre el 10 y el 50%.

Por todo ello, n-hexano resulta ser un disolvente adecuado en la etapa de desorción del material adsorbente porque permite la desorción cuantitativa de los siloxanos del carbón activo, y reduce la posible interferencia de otros compuestos al extraerlos sólo de forma parcial.

La elección del disolvente de desorción obliga a preparar las disoluciones patrón con el mismo disolvente. Ajhar [58] también utiliza n-hexano tras comprobar que las disoluciones preparadas con metanol no son estables, mientras que las disoluciones de siloxanos preparadas con n-hexano se mantienen estables durante un periodo de siete semanas [61].

8.1.3. Condiciones de absorción de los siloxanos en *impingers*.

En la *Figura 8.5* se presenta el sistema de toma de muestra con *impingers* que se utiliza en nuestro laboratorio. Dos *impingers* se colocan entre el punto de muestreo del gas a analizar y la bomba de aspiración que regula el flujo. Los dos *impingers* están conectados en serie con tubos de polietileno y sumergidos en un baño a temperatura constante. El segundo *impinger* indica si la toma de muestra ha sido correcta (función equivalente al sector B de los tubos de adsorción). Se utiliza también n-hexano como disolvente de absorción.

Se realizan distintas experiencias con el propósito de optimizar la temperatura del baño y el flujo de gas. Se ensayan temperaturas de 0°C (agua/hielo) y -85°C (acetona/hielo seco) y flujos de nitrógeno de 0,5 L/min durante 20 minutos y de 1 L/min durante 10 minutos.

Se analizan las disoluciones de los dos *impingers* por HRGC-MS (scan/SIM) obteniendo los resultados que se presentan en las tablas 8.4, 8.5 y 8.6.

Experimental: Se colocan dos *impingers* en serie entre el punto de muestreo del gas a analizar y la bomba de aspiración que regula el flujo. Se transfiere una disolución de siloxanos en n-hexano en el primer *impinger* y n-hexano en el segundo *impinger*. Los dos *impingers*, conectados en serie con tubos de polietileno, permanecen sumergidos en un baño a temperatura constante durante todo el periodo de muestreo. Se transfiere el contenido de cada tubo (A y B) al interior de matraces aforados de 25 mL de capacidad. Se les añade un 500 µL de una disolución del patrón interno en n-hexano (26,7 µg/mL n-decano deuterado). Se analiza el extracto por HRGC-MS.

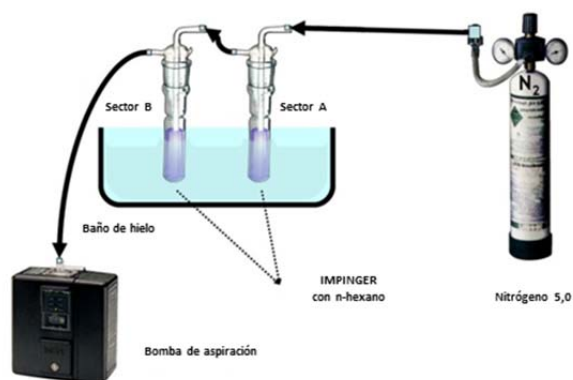


Figura 8.5. Toma de muestra con *impingers*.

Primera experiencia:

Con el fin de retener los siloxanos en el disolvente del interior del tubo de vidrio, se colocan los dos *impingers* en el interior de un baño a temperaturas y flujos concretos:

- a) Temperatura -85°C y flujo 0,5 L/min: se alcanza esta temperatura colocando dióxido de carbono en estado sólido en acetona en el interior del baño.

En la siguiente tabla se presentan los valores de recuperaciones obtenidos, expresados en tanto por ciento:

Recuperación (%)		
n:2	IMPINGER A	IMPINGER B
Siloxano	%	%
L ₂	88,4	2,7
D ₃	90,9	6,8
L ₃	90,0	-
D ₄	91,0	2,9
L ₄	91,5	-
D ₅	90,8	-
L ₅	91,0	-

Tabla 8.4. Coeficientes de recuperación. Temperatura del baño -85°C, flujo nitrógeno 0,5 L/min durante 20 minutos.

b) Temperatura 0°C y flujo 0,5 L/min: Se alcanza la temperatura del baño colocando hielo y agua en el baño.

En la *tabla 8.5* se presentan los valores de recuperaciones obtenidos, expresados en tanto por ciento:

Recuperación (%)		
n:2	IMPINGER A	IMPINGER B
Siloxano	%	%
L ₂	90,0	6,0
D ₃	93,0	7,0
L ₃	93,4	-
D ₄	95,0	-
L ₄	94,3	-
D ₅	94,8	-
L ₅	95,4	-

Tabla 8.5. Coeficientes de recuperación.
Temperatura del baño 0°C, flujo nitrógeno 0,5 L/min durante 20 minutos.

c) Temperatura 0°C y flujo 1 L/min: Se alcanza la temperatura colocando hielo y agua en el baño.

En la *tabla 8.6* se presentan los valores de recuperaciones obtenidos, expresados en tanto por ciento:

Recuperación (%)		
n:2	IMPINGER A	IMPINGER B
Siloxano	%	%
L ₂	90,5	6,0
D ₃	94,0	7,3
L ₃	98,4	-
D ₄	96,8	-
L ₄	95,3	-
D ₅	95,2	-
L ₅	94,7	-

Tabla 8.6. Coeficientes de recuperación.
Temperatura del baño 0°C, flujo nitrógeno 1 L/min durante 10 minutos.

No se observan diferencias de recuperación al modificar la temperatura del baño, el flujo de gas o los dos parámetros simultáneamente. Por ello, se decide utilizar en la etapa de toma de muestra la mezcla criogénica agua/hielo, muy fácil de transportar y hacer circular el gas a un flujo de 1 L/min. En las tres experiencias se observa la presencia de los siloxanos más volátiles en el segundo frasco (*impinger* B).

Se ha observado también que el volumen de n-hexano a lo largo de los diez minutos de la experiencia va disminuyendo en el primer recipiente, no así en el segundo. Lo que podría explicarse por un arrastre de vapor del disolvente.

Segunda experiencia:

Se realiza este ensayo con la finalidad de verificar el efecto de la humedad en el rendimiento de la absorción de los siloxanos en el disolvente. Cabe señalar que el agua que no se ha eliminado del sistema en el punto de muestreo es arrastrada con el gas al disolvente (n-hexano) aunque la mezcla resultante no es miscible. Se modifica el montaje de la experiencia anterior tal como se detalla en la *figura 8.6*.

Experimental: se coloca un *impinger* con 20 mL de agua a continuación de la botella de nitrógeno, detrás de ese *impinger* se conecta un *glassliner* y seguidamente los dos *impingers* en serie sumergidos en un baño a 0°C. Se siembran 10µL de una disolución de siloxanos en n-hexano (1mg/mL) dentro de un tubo de vidrio. Se hace circular nitrógeno a un flujo de 1 L/min. Se procede según se ha detallado en la **experimental** anterior.

En la figura 8.6 se muestra el montaje de esta experiencia modificado mediante la adición de un tercer *impinger*. Se coloca el *impinger* con 20 mL de agua a la salida de la botella de nitrógeno. Detrás de ese *impinger* se coloca un *glassliner* y luego el sistema de toma de muestra (dos *impingers* en serie o el tubo de adsorbente). Todas las conexiones se realizan con tubos de polietileno.

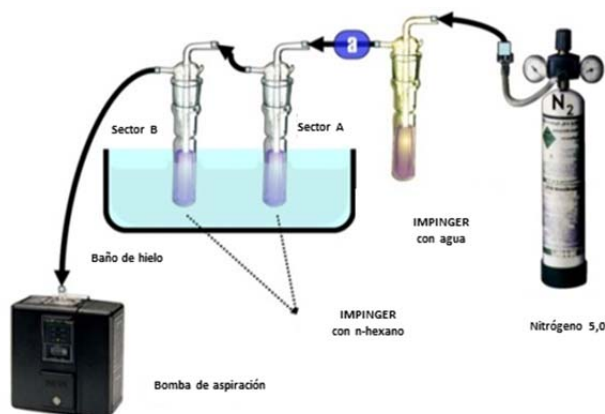


Figura 8.6. Montaje para el ensayo de procedimientos de toma de muestra. El tubo de vidrio por donde se introduce la solución de siloxanos está situado en el punto a.

En la *tabla 8.7* se presentan los valores de recuperaciones obtenidos, expresados en tanto por ciento:

Recuperación (%)		
n:3	IMPINGER A	IMPINGER B
Siloxano	%	%
L ₂	72,4	11,0
D ₃	79,8	16,0
L ₃	79,1	6,7
D ₄	77,6	5,0
L ₄	75,5	4,2
D ₅	73,9	5,2
L ₅	64,1	3,3

Tabla 8.7. Coeficiente de recuperación impinger.

Los resultados obtenidos muestran que los siloxanos quedan retenidos mayoritariamente en el primer *impinger*, al igual que en las experiencias anteriores, los componentes mayoritarios presentes en el *impinger* B son los siloxanos más volátiles (L₂ y D₃). La presencia de humedad en el medio dificulta la retención de los siloxanos en el disolvente de absorción, inmiscible en agua.

8.1.4. Condiciones de adsorción de los siloxanos en tubos de carbón activo sintético.

Se han realizado diferentes ensayos circulando un flujo de gas a través del tubo. Se realiza el ensayo de igual forma que en la experiencia anterior, cambiando los dos *impingers* en serie por un tubo de adsorción y utilizando n-hexano como disolvente de desorción de los siloxanos.

Primera experiencia: se deposita la disolución de siloxanos en el interior del tubo adsorbente (carbón activo).

Experimental:

- (1) Se depositan 10µL de una disolución líquida de siloxanos (1 mg siloxano/mL) en el interior del tubo adsorbente (sector A), colocado entre una botella de nitrógeno y la bomba de aspiración. Los elementos del sistema están conectados entre sí con tubos de polietileno. Se hace circular una corriente de nitrógeno a un flujo de 1L/minuto durante diez minutos (10L).
- (2) Se repite la experiencia anterior colocando un *impinger* con agua entre la bombona de gas y el tubo adsorbente.

a) Tubo de carbón activo sintético Anasorb®747 con corriente de nitrógeno seco.

En la siguiente *tabla 8.8* se presentan los valores de recuperación obtenidos, expresados en tanto por ciento.

Recuperación (%)				
n:2	Sector A		Sector B	Total
Siloxano	Recuperación (%)	Discrepancia (%)	Recuperación (%)	%
L ₂	93,4	0,7	0,0	93,4
D ₃	42,7	4,6	8,3	51,0
L ₃	91,2	1,7	0,0	91,2
D ₄	108,0	10,4	4,0	112,0
L ₄	91,0	0,2	0,0	91,0
D ₅	102,9	4,9	1,6	104,5
L ₅	87,1	0,7	0,0	87,1

Tabla 8.8. Coeficiente de recuperación desorción tubos Anasorb® 747 con corriente de nitrógeno seco.

b) Tubo de carbón activo sintético Anasorb®747 con corriente de nitrógeno húmedo (*tabla 8.9*). Se coloca un frasco con agua para establecer unas condiciones de humedad parecidas a las de una muestra real, puesto que el biogás de vertedero puede presentar un alto contenido en vapor de agua.

Recuperación (%)				
n:2	Sector A		Sector B	Total
Siloxano	Recuperación (%)	Discrepancia (%)	Recuperación (%)	%
L ₂	101,7	0,8	0,0	101,7
D ₃	33,4	31,0	12,4	45,7
L ₃	99,3	1,4	0,0	99,3
D ₄	100,5	9,3	6,1	106,1
L ₄	98,6	3,4	0,0	98,6
D ₅	100,7	4,1	1,3	102,0
L ₅	94,5	1,3	0,0	94,5

Tabla 8.9. Coeficiente de recuperación desorción tubos Anasorb® 747 con corriente de nitrógeno húmedo.

Los resultados obtenidos en las dos condiciones ensayadas (corriente de nitrógeno seco y húmedo) son similares obteniendo recuperaciones superiores al 90% a excepción del siloxano cíclico D₃. Sin embargo en las condiciones de humedad se obtienen valores ligeramente superiores.

Segunda experiencia: se deposita la disolución de siloxanos en el interior de un tubo de vidrio.

Experimental:

(1) Se depositan 10µL de una disolución líquida de siloxanos (1 mg siloxano/mL) en el interior de un tubo de vidrio colocado entre una botella de nitrógeno y el tubo adsorbente. El sistema está conectado entre sí con tubos de polietileno. Se hace circular a través una corriente de nitrógeno a un flujo de 1L/minuto durante diez

minutos (10L). Los dos sectores de cada tubo se tratan independientemente con 2 mL de una disolución de patrón interno deuterado en n-hexano (26,7 µg/mL n-decano deuterado). Seguidamente se analiza el extracto obtenido por HRGC-MS.

(2) Se repite la experiencia anterior colocando un impinger con agua entre la botella de gas y el tubo de vidrio.



Figura 8.7. Montaje de la experiencia. El tubo de vidrio por donde se introduce la solución de siloxanos está situado en el punto a, entre la bombona de nitrógeno y el tubo de carbón activo (figura izquierda) o entre el impinger con agua y el tubo de carbón activo (figura derecha).

a) Tubo de carbón activo sintético Anasorb®747 con corriente de nitrógeno seco:

En la siguiente tabla 8.10 y 8.11 se presentan los valores de recuperación obtenidos, expresados en tanto por ciento.

Recuperación (%)				
n:2	Sector A		Sector B	Total
Siloxano	Recuperación (%)	Discrepancia (%)	Recuperación (%)	%
L ₂	101,5	3,6	0,0	101,5
D ₃	67,5	8,0	0,6	68,1
L ₃	101,1	3,0	0,0	101,1
D ₄	103,3	1,9	0,2	103,6
L ₄	101,5	2,5	0,0	101,5
D ₅	102,0	2,0	0,0	102,0
L ₅	93,5	0,6	0,0	93,5

Tabla 8.10. Coeficiente de recuperación desorción tubos Anasorb® 747 con corriente de nitrógeno seco.

b) Tubo de carbón activo sintético Anasorb®747 con corriente de nitrógeno húmedo.

Recuperación (%)				
n:2	Sector A		Sector B	Total
Siloxano	Recuperación (%)	Discrepancia (%)	Recuperación (%)	%
L ₂	103,1	3,0	0,0	103,1
D ₃	52,7	22,1	0,9	53,5
L ₃	102,5	3,5	0,0	102,5
D ₄	104,2	2,8	0,4	104,5
L ₄	102,1	1,2	0,0	102,1
D ₅	103,8	1,8	0,1	103,9
L ₅	93,7	3,5	0,0	93,7

Tabla 8.11. Coeficiente de recuperación desorción tubos Anasorb® 747 con corriente de nitrógeno húmedo.

Los resultados obtenidos en las dos condiciones ensayadas (figura 8.7), corriente de nitrógeno seco (tabla 8.10) y húmedo (tabla 8.11), son similares y se obtienen recuperaciones superiores

al 90% a excepción del siloxano cíclico D₃. Sin embargo en las condiciones de humedad, al igual que en la experiencia anterior, se obtienen valores ligeramente superiores.

Además, los valores obtenidos están en consonancia con la experiencia anterior, confirmando que los siloxanos no se adsorben en las conexiones del sistema (tubos de polietileno) siendo retenidos por el adsorbente.

Una vez realizados los ensayos en el laboratorio, se debe estudiar la adsorción y desorción de los siloxanos en muestras de biogás de vertedero en condiciones reales utilizando como adsorbente carbón activo. Con ello se comprobará el comportamiento del siloxano D₃, cuyos resultados en los ensayos realizados en el laboratorio han sido diferentes al resto de siloxanos. En próximos apartados se compararán distintos sistemas de muestreo y la composición de los siloxanos presentes en el biogás obtenida con cada uno de ellos.

8.1.5. Estudio del tiempo de desorción.

En el vertedero de Orís se purifica el biogás haciéndolo circular a través de un filtro que contiene carbón activo. Los siloxanos se adsorben en este filtro mediante un mecanismo similar al que tiene lugar en el procedimiento de análisis que se ha diseñado.

Las experiencias se han realizado utilizando el carbón activo empleado para purificar el biogás de Orís y que, una vez saturado, se retiró del filtro en enero del 2007 (*figura 8.8*). Sobre su superficie se habrán adsorbido los siloxanos en condiciones similares a las que rigen en el procedimiento de análisis.

Se pretende comprobar que el procedimiento de desorción de los siloxanos ensayado en el laboratorio también funciona con este material. Para ello, se realiza un estudio poniendo en contacto el n-hexano con el carbón activo durante un tiempo y se comprueba que un periodo de 30 minutos es suficiente para extraer cuantitativamente los siloxanos adsorbidos sobre su superficie.

Experimental: A 4,0 g de muestra (filtro de carbón activo de Orís) previamente pulverizada, se le adiciona 20 mL de una solución de hexano que contiene patrón interno (n-decano deuterado, 85 mg/L). A lo largo del tiempo (1, 2,5, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40 minutos) se van separando alícuotas de 100 µL del extracto obtenido y se van analizando por HRGC-MS (scan/SIM). Se calculan las relaciones entre las áreas de cada uno de los siloxanos (L₂ a L₅) y el área del patrón interno (n-decano deuterado).

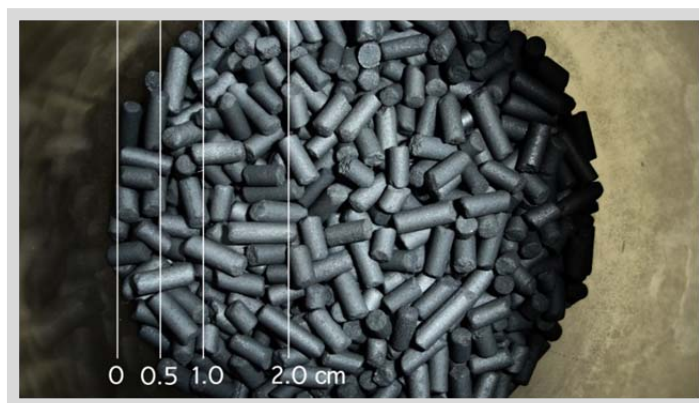


Figura 8.8. Fotografía del filtro de carbón activado del vertedero de Orís. Enero 2007.

En la tabla 8.12 se muestran las relaciones de área obtenidas en función del tiempo transcurrido. Se comprueba que a partir de los veinticinco minutos ya no aumenta la cantidad extraída de siloxanos. Por tanto, treinta minutos es un tiempo adecuado de desorción (*figura 8.9*), siempre y cuando el carbón activo utilizado en el procedimiento de análisis tenga un comportamiento similar.

Cinética de desorción

Área relativa de *siloxano* respecto a *n-decano deuterado*

Tiempo (minutos)	L ₂	D ₃	L ₃	D ₄	L ₄	D ₅	L ₅
1	0,0224	0,0233	0,0161	3,45	0,0599	0,395	0,0181
2,5	0,0960	0,127	0,103	15,7	0,278	1,75	0,0785
5	0,147	0,179	0,106	24,6	0,437	2,77	0,122
10	0,204	0,242	0,148	33,9	0,602	3,76	0,168
15	0,167	0,205	0,119	27,0	0,491	3,05	0,135
20	0,166	0,207	0,123	27,3	0,496	3,11	0,138
25	0,197	0,241	0,142	32,7	0,587	3,69	0,152
30	0,197	0,246	0,143	32,6	0,600	3,70	0,158
35	0,201	0,253	0,146	33,6	0,616	3,82	0,163
40	0,198	0,248	0,143	33,3	0,612	3,80	0,0803

Tabla 8.12. Cinética de desorción.

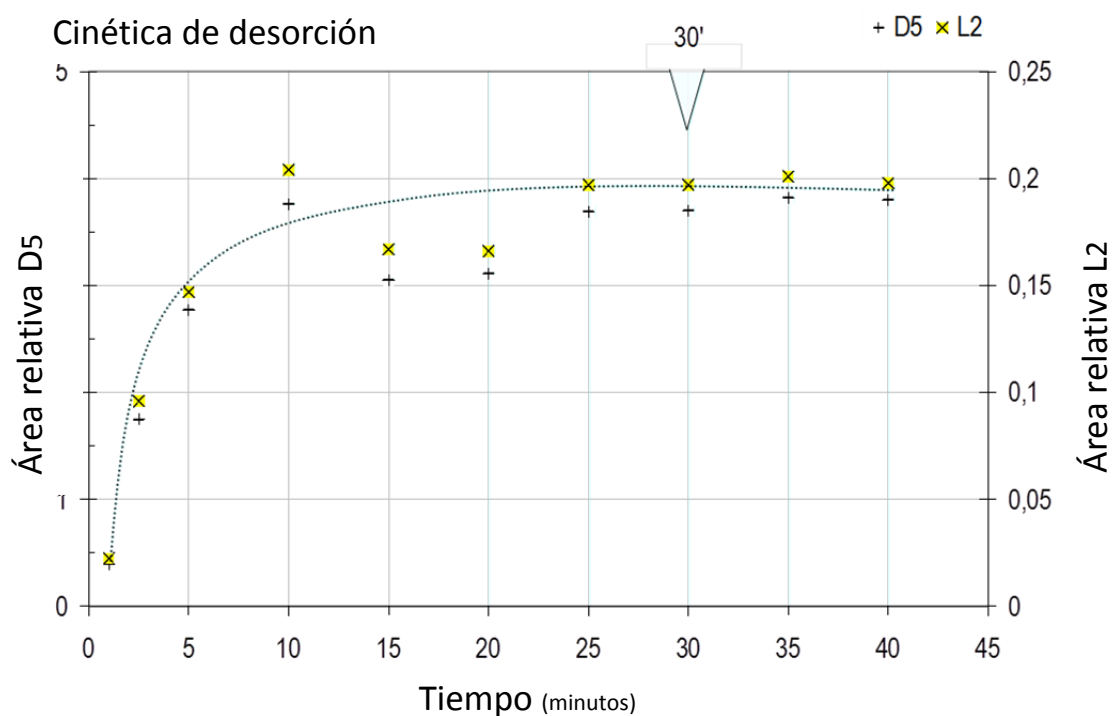
Representación gráfica de los resultados para D₅ y L₂

Figura 8.9. Cinética de desorción. Estudio de la cinética de reacción. Áreas relativas vs Tiempo de desorción para los siloxano D₅ y L₂.

8.1.6. Estudio del blanco.

La principal dificultad en el análisis de siloxanos a niveles de trazas radica en conseguir blancos adecuados. Se han estudiado las dos principales etapas del método analítico susceptibles de contaminación, estableciendo las medidas oportunas que permitan eliminar o minimizar el efecto.

- Etapa de toma de muestra (*blancos de campo*). Durante el muestreo se ha evitado la utilización de equipos y accesorios constituidos por siliconas. Las conexiones se han realizado con tubos de polietileno.
- Etapa de análisis cromatográfico (*blancos de instrumental*). En el cromatógrafo las siliconas están presentes en el *septum*, en la lana de vidrio del *glassliner* y en la propia fase estacionaria que constituye la columna cromatográfica (sílice fundida). De hecho los siloxanos se separan mediante fases estacionarias tipo polisiloxanos (*dimetil-, difenil-, cianopropilfenil-*).

También se han efectuado diversos ensayos para comprobar la no existencia de siloxanos de otras procedencias.

- *Blancos de campo*: en los extractos en n-hexano correspondientes a los sectores B de los *impingers* y de los tubos con adsorbente no se observa la presencia de siloxanos. Estos resultados aseguran que la captación ha sido correcta y que se controlan las posibles pérdidas de los compuestos de interés durante el proceso de muestreo. También se confirma la calidad del adsorbente en cuanto a su capacidad de adsorción y a su nivel residual de siloxanos, así como se confirma que el tubo/*impinger* no se contamina durante las etapas de toma de muestra, de almacenamiento o de tratamiento previo a su análisis.
- *Blancos de procedimiento*: el disolvente empleado en el análisis (n-hexano), utilizado con los dos sistemas de muestreo (*impingers* y tubos) y con los patrones, no presenta interferencias ni siloxanos.
- *Blancos de instrumentación*: la señal obtenida del equipo cromatográfico (HRGC-MS) al aplicar el mismo programa de temperaturas pero sin inyectar ninguna disolución, presenta un nivel bajo de siloxanos cíclicos D₄, D₅ y D₆ (“*background*” o *ruido de fondo*).

Tras estudiar los blancos, se ha observado que el equipo cromatográfico es la única fuente de contaminación. Con el fin de minimizar su impacto, se estudia la influencia de sus diferentes componentes que contribuyen a esa presencia de siloxanos, concretamente el *septum*, el *glassliner* y la columna cromatográfica.

Entre los diferentes tipos de *septum* ensayados, se selecciona como óptimo el que presenta menor sangrado. Se ha comprobado también que el *glassliner* empleado no presenta interferencias. Y se han empleado columnas de bajo sangrado para minimizar el efecto de contaminación por liberación de siloxanos de la fase estacionaria.

Por todo lo comentado anteriormente, y a fin de reducir el sangrado durante el análisis, se establece una estrategia de trabajo que se lleva a cabo al inicio de cada jornada, previo a la realización de los análisis.

Experimental: *antes de iniciar cada sesión de trabajo la columna se mantiene a 260°C durante una hora. A continuación se efectúa un blanco de instrumentación, que consiste en aplicar el programa de temperaturas sin realizar ninguna inyección, obteniendo información del nivel background.*

Cuando se analizan bolsas Tedlar® se efectúa en primer lugar un blanco inyectando 500µL de nitrógeno (gas) o aire del laboratorio y seguidamente la muestra. Entre inyecciones de muestra se hace circular nitrógeno a través de la jeringa y se coloca

durante treinta minutos en el interior de un horno a temperatura (50°C). A continuación se hace circular de nuevo nitrógeno y se toma una nueva muestra que se inyecta en el cromatógrafo. Se repite el proceso para todas las muestras.

Tomando estas precauciones se consigue reducir el nivel de concentración de los siloxanos en los blancos del instrumental (de procedimiento y de campo) a 0,04-0,06 mg/L para D₄, D₅ y D₆ y a 0,01mg/L para D₃. No se detectan ni trimetilsilanol ni siloxanos lineales. Los valores de D₄, D₅ y D₆ son del mismo orden que los límites de cuantificación que se han fijado para el procedimiento. Por tanto, cuando se detecten bajas concentraciones de D₄, D₅ y D₆ en las muestras se les restará la contribución del blanco.

Este requisito no se ha aplicado a las muestras de biogás generado en vertedero puesto que el aporte del blanco no es significativo por ser los siloxanos cíclicos D₄ y D₅ componentes mayoritarios y no detectarse la presencia del siloxano D₆.

8.2. Estudio del biogás generado en vertedero.

Todos los ensayos realizados en apartados anteriores se han efectuado con muestras sintéticas preparadas en el laboratorio. En este apartado se realizan los ensayos con biogás procedente de vertedero. Para ello se diseñan diferentes experiencias con el objeto de desarrollar un método de muestreo que permita realizar la captación de siloxanos en biogás de vertedero de forma ágil, práctica y robusta.

Los ensayos se realizaron con muestras de biogás generado en vertederos gestionados por la empresa CESPÀ (Orís, Palautordera y Hostalets de Pierola). Con estas experiencias se pretende:

- Comparar el comportamiento de los diferentes siloxanos frente diversos tipos de adsorbentes base carbón y base polimérica.
- Ensayar los tres sistemas de muestreo habituales (tubos con adsorbente, *impinger* y bolsas Tedlar®) comparando los comportamientos de cada uno de ellos frente a los siloxanos.
- A partir de las dos experiencias anteriores se elige un sistema de muestreo. Este sistema se aplica a otros vertederos comprobando la bondad del método.
- Finalmente se realiza la validación del sistema de muestreo elegido.

8.2.1. Análisis cuantitativo del biogás generado en el vertedero de Orís.

La primera toma de muestra se realiza el viernes 17 de marzo de 2006, con la participación de miembros de los tres equipos que componen el proyecto MICROPHILOX (CESPA, Profactor e IQS). Con fines comparativos, se utilizan dos procedimientos de toma de muestra. Los procedimientos difieren en el tipo de adsorbente utilizado: carbón activo (propuesto por IQS) o un copolímero poroso de estireno/divinilbenceno (propuesto por Profactor). En ambos casos los siloxanos presentes en el biogás se retienen en un adsorbente sólido.

Punto de muestreo

Las muestras se toman en la tubería que conduce el biogás desde el vertedero hasta la microturbina, en un punto situado después del sistema de deshumidificación.

Sistema de aspiración de gas

Se utiliza un instrumento diseñado por Profactor (*Figura 8.10*). Este instrumento incluye una bomba de aspiración, un *impinger* con sílice, y un microprocesador con el que se fija el flujo y el tiempo durante el que se aspira el biogás. Habitualmente, el tubo con adsorbente se sitúa entre el punto donde se toma la muestra de biogás y el *impinger* con sílice. Los diferentes elementos del sistema se conectan entre sí con tubos de polietileno.

Para no diluir el biogás con el aire ambiente, se ha dejado circular biogás por las tuberías de polietileno durante unos minutos.



Figura 8.10. Sistema de aspiración de gas (PROFACTOR).

Adsorbentes sólidos utilizados

En la *tabla 8.13* se describen los dos tubos utilizados. Se diferencian fundamentalmente en el material adsorbente que contienen, mientras que su masa y el tamaño de sus partículas son similares.

La sección de los tubos de estireno/divinilbenceno (SDVB) es mayor que la sección de los tubos de carbón activo. Por lo que a igualdad de flujo de aspiración, la velocidad lineal del gas en el primer tubo será inferior a la velocidad en el segundo tubo.

ORBO™32		ORBO™706	
20267-U ORBO™ 32 (Supelco™)		20057 ORBO™ 706 (Supelco™)	
Tubo de carbón activo vegetal		Chromosorb 102, Tubo polimérico (SDVB)	
Sector A	100 mg	Sector A	100 mg
Sector B	50 mg	Sector B	50 mg
O.D. x length	6 x 75 mm	O.D. x length	8 x 100 mm
Matriz	Tubo de carbón activo de coco	Matriz	Polímero poroso Estireno/divinilbenceno
Tamaño de partícula	20-40 mesh	Tamaño de partícula	20-40 mesh

Tabla 8.13. Características de los tubos con adsorbente.

Se utilizan seis tubos para captar los siloxanos presentes en el biogás generado en el vertedero de Oris. Cuatro tubos contienen carbón activo y dos contienen copolímero de estireno/divinilbenceno.

Experimental: dos tubos conteniendo SDVB y dos tubos que contienen carbón activo se sitúan entre la salida de biogás y la trampa de sílice. Los resultados obtenidos permiten comparar la eficacia de los dos adsorbentes.

Por cada tubo se aspiran 20 L de biogás (1 L/min durante 20 min). Previamente se calibra la bomba de aspiración conectándola en serie al impinger de sílice, a tubos con adsorbente (similares a los utilizados para realizar el muestreo) y a un flujómetro de burbuja.

Las muestras se conservan en nevera hasta el momento de su análisis.

Las cuatro muestras se analizan en el laboratorio de Cromatografía del IQS el lunes 20 de marzo de 2006.

Tubos de carbón activo

El análisis se realiza con el método cromatográfico desarrollado previamente y descrito en el apartado 7.2.4. Como disolvente de desorción del adsorbente se utiliza n-hexano, este disolvente fue ensayado con tubos de carbón activo (apartados 8.1.1 y 8.1.2) observando que era más adecuado que el sulfuro de carbono, puesto que los siloxanos se extraían en un porcentaje equivalente mientras que el sulfuro de carbono extraía a su vez una mayor proporción de productos interferentes respecto al n-hexano.

Desorción: el primer sector del tubo (sector A) con una mayor cantidad de carbón activo se trata con 2 mL de disolvente, mientras que el segundo sector (sector B) se trata con 1 mL de disolvente. Se mantiene en contacto el disolvente con el adsorbente durante treinta minutos.

La cuantificación se realiza respecto a disoluciones patrón de siloxanos en n-hexano.

Tubos de copolímero de estireno/divinilbenceno

La desorción de los tubos poliméricos se efectúa con diclorometano.

Desorción: el adsorbente del sector A se trata con 2 mL de disolvente y el del sector B con 1 mL. El adsorbente se mantiene en contacto con el disolvente durante 10 minutos en un baño de ultrasonidos.

El análisis cromatográfico se realiza con el mismo procedimiento que en el apartado anterior. En este caso, en la cuantificación se utilizan disoluciones patrón de los siloxanos en diclorometano.

A continuación se presentan los resultados obtenidos al analizar los siloxanos retenidos en los cuatro tubos. No se detectan siloxanos en los ensayos en blanco efectuados.

En la *tabla 8.14* se observa que la captación efectuada tanto con carbón activo como con SDVB es repetitiva. Las dos captaciones efectuadas con tubos de carbón dan resultados muy parecidos. Lo mismo puede afirmarse de los resultados obtenidos con los dos tubos de SDVB. En ambos casos las discrepancias entre los dos resultados de cada tipo de adsorbente son inferiores a 10.

Concentración (mg/m ³)				Sector A		
	ORBO 32			ORBO 706		
	Carbón activo			SDVB		
n:2						
Siloxano	Tubo_1	Tubo_2	Discrepancia (%)	Tubo_1	Tubo_2	Discrepancia (%)
L ₂	1,69	1,73	2,3	0,27	0,26	3,8
D ₃	0,73	0,76	4,0	0,42	0,39	7,4
L ₃	0,09	0,09	0	<0,01	<0,01	-
D ₄	4,28	4,68	8,9	4,46	4,36	2,3
L ₄	<0,01	<0,01	-	<0,01	<0,01	-
D ₅	0,61	0,72	16,5	0,60	0,57	5,1
L ₅	<0,01	<0,01	-	<0,01	<0,01	-
Σ [Siloxano] _i	7,4	8,0	7,8	5,8	5,3	9,0

Figura 8.14. Concentración de siloxanos en el biogás (mg/m³).

Se ha calculado a partir de las masas retenidas en los sectores A de los cuatro tubos.

El análisis por separado de los dos sectores del tubo permite establecer si este adsorbente es eficaz en la adsorción de los siloxanos presentes en una muestra de biogás. Se considera que los tubos ensayados son adecuados si cumplen con el criterio de aceptación habitual: en los sectores B de los tubos debe detectarse para cada siloxano una masa que no supere el 10% de la masa retenida en el sector A.

En la *tabla 8.15* se observa que la relación entre las masas retenidas en los sectores B y A (B/A) de los tubos de carbón activo es notablemente inferior al 10% para todos los siloxanos presentes en el biogás. De hecho, la capacidad de retención mejora al aumentar la masa molar de los siloxanos: 0,48% (L₂), 0,14% (D₃), 0,02% (D₄ y L₅), como se demuestra al comparar los valores de la relación B/A. Estos resultados confirman que la adsorción de los siloxanos sobre el carbón activo es adecuada.

Concentración (mg/m ³)				
Carbón activo				
n:2				
Siloxano	Sector A	Sector B	Total	B/A (%)
L ₂	1,71	0,008	1,7	0,48
D ₃	0,75	0,001	0,7	0,14
L ₃	0,09	<0,001	0,1	-
D ₄	4,48	0,001	4,5	0,02
L ₄	<0,01	<0,001	<0,05	-
D ₅	0,66	<0,001	0,7	-
L ₅	<0,01	<0,001	<0,05	-
Σ [Siloxano] _i	7,7	0,01	7,7	0,13

Figura 8.15. Concentración de siloxanos en el biogás (mg/m³). Se ha calculado a partir de las masas retenidas en los sectores A y B de los dos tubos de carbón. Estos valores son promedio de los dos tubos.

Sin embargo, en los tubos de estireno/divinilbenceno la relación B/A es superior al 10 % para los siloxanos más volátiles (L₂ y D₃). Por tanto, es muy probable que una parte de estos siloxanos (especialmente L₂) no haya quedado retenida en el tubo (tabla 8.16).

Concentración (mg/m ³)				
SDVB				
n:2				
Siloxano	Sector A	Sector B	Total	B/A (%)
L ₂	0,27	0,28	0,5	103
D ₃	0,41	0,17	0,6	41
L ₃	<0,01	<0,001	<0,05	-
D ₄	4,41	0,14	4,5	3,2
L ₄	<0,01	<0,001	<0,05	-
D ₅	0,59	0,002	0,6	0,3
L ₅	<0,01	<0,001	<0,05	-
Σ [Siloxano] _i	5,7	0,6	0,5	103

Figura 8.16. Concentración de siloxanos en el biogás (mg/m³). Se ha calculado a partir de las masas retenidas en los sectores A y B de los dos tubos de SDVB. Estos valores son el promedio de los dos tubos.

Procedimiento utilizado por la empresa subcontratada

La concentración de siloxanos del vertedero de Orís está controlada mediante análisis periódicos que son realizados por una empresa externa. Tres días antes del ensayo de campo, la empresa subcontratada realizó un análisis del biogás en el mismo punto del vertedero de Orís. Esta empresa utilizó un procedimiento en el que los siloxanos se retienen haciendo burbujear el biogás a través de acetona líquida.

Los resultados servirán de referencia para comparar los valores de los dos materiales utilizados en la adsorción.

Experimental: la captación se realizó el día 14 de marzo de 2006 con dos *impingers* conectados en serie que contenían acetona a 0°C. Se hicieron circular 8,4 L de biogás, a un flujo de 0,28 L/min. Las disoluciones obtenidas se analizaron por HRGC-MS (en modo SIM). La captación se hizo por duplicado.

En la *tabla 8.17* se comparan los resultados obtenidos con los tubos de carbón activo y de SDVB y con los *impingers* conteniendo acetona. Cabe destacar que el informe de resultados proporcionado por la empresa subcontratada indica que no se detectan siloxanos en los segundos *impingers* de cada serie ni en el ensayo en blanco efectuado simultáneamente. Este hecho indica la bondad del sistema de captación.

En los seis casos se han sumado los valores calculados a partir de los sectores/*impingers* A y B de cada determinación y se han promediado los resultados de las dos determinaciones efectuadas con cada uno de los tres procedimientos.

Concentración (mg/m ³)			
n:2			
Siloxano	Carbón Activo	SDVB	Acetona (*)
L ₂	1,7	0,5	<0,05
D ₃	0,7	0,6	0,5
L ₃	0,1	<0,05	<0,05
D ₄	4,5	4,5	4,7
L ₄	<0,05	<0,05	<0,05
D ₅	0,7	0,6	1,5
L ₅	<0,05	<0,05	<0,05
Σ [Siloxano] _i	7,7	6,2	6,7

(*) Valores empresa subcontratada.

Tabla 8.17. Concentración de siloxanos en el biogás (mg/m³). Se ha calculado a partir de las masas retenidas en los sectores/*impingers* A y B. Estos valores son el promedio de las dos determinaciones efectuadas con cada procedimiento.

A continuación, se resumen los resultados obtenidos:

- Con los tres procedimientos ensayados se han obtenido concentraciones muy parecidas para los siloxanos D₃ (0,7, 0,6 y 0,5 mg/m³) y D₄ (4,5, 4,5 y 4,7 mg/m³). Este resultado indica que los tres procedimientos son válidos para la determinación de los siloxanos de volatilidad intermedia.
- Para L₂, el siloxano más volátil, se obtienen resultados diferentes según el procedimiento utilizado.
 - El carbón activo es el material que mejor retiene a L₂ (1,7 mg/m³). Además, su relación B/A indica que la retención es cuantitativa.

- El polímero SDVB sólo retiene un tercio de la cantidad de L₂ (0,5 mg/m³) retenida en el carbón activo. De hecho su relación B/A ya indicaba que la retención no era cuantitativa (*tabla 8.16*).
 - Los resultados obtenidos con los *impingers* con acetona (<0,05 mg/m³), indican que L₂ no se retiene en este medio.
- Finalmente, para D₅ se obtienen los resultados más altos (1,5 mg/m³) utilizando los *impingers* con acetona. Con los tubos con adsorbentes se obtienen concentraciones entre dos y tres veces menores aunque similares (0,7 y 0,6 mg/m³). Este hecho probablemente se debe a que al realizar la toma de muestra en días distintos la concentración en siloxanos del biogás es similar pero no idéntica.

Los resultados obtenidos indican que el procedimiento puesto a punto empleando tubos de carbón activo permite analizar los siloxanos en el biogás de Orís.

8.2.2. Ensayos con diferentes adsorbentes sólidos en el vertedero de Orís.

Puesto que los siloxanos se comportan de forma distinta dependiendo del material adsorbente que constituye el tubo, se propone estudiar su comportamiento frente a diferentes tipos de adsorbentes. Se ensayan seis tipos de material adsorbente: grafito, carbón activo de dos fabricantes distintos (Supelco[™] y SKC[®]) y tres polímeros (dos tipos de estireno/divinilbenceno y uno de Tenax[®]).

En las *figuras 8.11 y 8.12*, se describen los tubos utilizados. Se diferencian fundamentalmente en el adsorbente que contienen. La masa de adsorbente es la misma en todos los tubos (100:50 mg), excepto en los de Anasorb[®]747 (400:200 mg). El diámetro externo es de 8 mm en cuatro de los tubos y de 6 mm en los otros dos (ORBO[™]32 y ORBO[™] Carbotrap). El tamaño de partícula es el mismo en todos los tubos (20-40 mesh), excepto en los de Tenax (35-60 mesh).

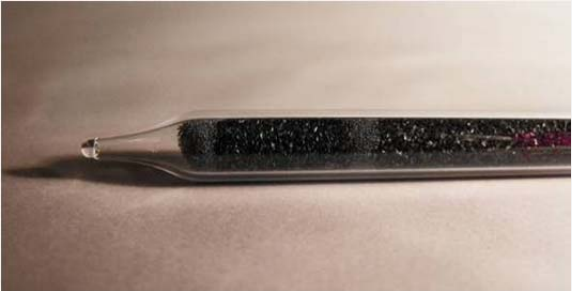

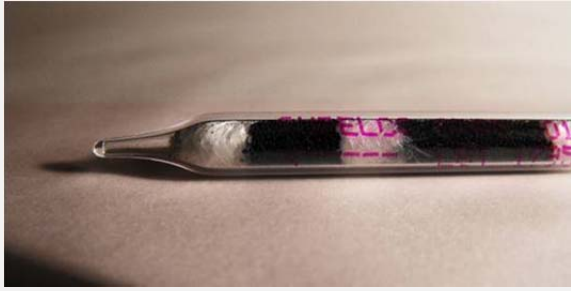
ORBO™ 32		ANASORB® 747		ORBO™ 101	
					
20267-U ORBO™ 32 (Supelco™)		Anasorb® 747 (SKC™)		20254-U ORBO™ Carbotrap Tube (Supelco™)	
Activated Coconut Charcoal Tube		Activated Charcoal Tube		Graphitized Carbon Tube	
Sector A SMALL Sector A LARGE (*)	100 mg 400 mg	Sector A	400 mg	Sector A	100 mg
Sector B SMALL Sector B LARGE (*)	50 mg 200 mg	Sector B	200 mg	Sector B	50 mg
O.D. x length SMALL O.D. x length LARGE (*)	6 x 75 mm 8 x 110 mm	O.D. x length	8 x 110 mm	O.D. x length	6 x 70 mm
Matriz	Carbón activo vegetal	Matriz	Carbón activo sintético	Matriz	Carbón grafitizado
Tamaño de partícula	20-40 mesh	Tamaño de partícula	20-40 mesh	Tamaño de partícula	20-40 mesh
(*) El tubo con referencia ORBO™ 32 Large se utilizará en el apartado 2.2.3.					
O.D. x length: diámetro exterior x longitud.					

Figura 8.11. Características de los tubos de adsorbente sólido base carbón.




ORBO [®] 43		ORBO [®] 706		ORBO [®] 402	
					
20258-U ORBO™ 43 (Supelco™)		20057 ORBO™ 706 (Supelco™)		20034-U ORBO™ 402 (Supelco™)	
Supelpak-2 Tube		Chromosorb 102, SDVB Tube		Tenax Tube	
Sector A	100 mg	Sector A	100 mg	Sector A	100 mg
Sector B	50 mg	Sector B	50 mg	Sector B	50 mg
O.D. x length	8 x 100 mm	O.D. x length	8 x 100 mm	O.D. x length	8 x 100 mm
Matriz	Resina forma purificada de amberlite XAD-2. Polímero poroso	matriz	Estireno/divinilbenceno. Polímero poroso	Matriz	Tenax TA - Polímero poroso de base 2,6-diphenylene oxide.
Tamaño de partícula	20-40 mesh	Tamaño de partícula	20-40 mesh	Tamaño de partícula	35-60 mesh
<i>O.D. x length: diámetro exterior x longitud.</i>					

Figura 8.12. Características de los tubos de adsorbente sólido de base polimérica.

Se muestrea biogás del vertedero de Orís con los seis tubos adsorbentes durante una misma jornada de modo que la concentración de siloxanos en el biogás presente las mínimas variaciones durante todo el proceso de toma de muestra. Se hace circular unos 10 L de biogás a través de los tubos de adsorción a un flujo del orden de 1 L/min.

Figura 8.13 Tubo con adsorbente durante muestreo.



El muestreo se lleva a cabo utilizando una bomba de aspiración modelo **ESCORT ELF™ Pump**. Habitualmente, el sistema de muestreo (tubo con adsorbente o *impinger*) se sitúa entre el punto donde se toma la muestra de biogás y la bomba de aspiración (*figura 8.13*). Los diferentes elementos del sistema se conectan entre sí con tubo de

polietileno. Las muestras se conservan en una nevera hasta el momento de su análisis.

Como disolvente de desorción se utiliza n-hexano, este disolvente fue ensayado con tubos de carbón activo (*apartados 8.1.1 y 8.1.2*) observando que era más adecuado que el sulfuro de carbono.

Se estudia el comportamiento de los tubos con material adsorbente polimérico (estireno/divinilbenceno) utilizando n-hexano como disolvente en la desorción de los siloxanos adsorbidos. Ya se ha estudiado la desorción de este tipo de material con diclorometano (*apartado 8.2.1*) observándose que no se obtienen los valores esperados de los siloxanos más volátiles.

Experimental: Se hace circular unos 10 L de biogás a través de los tubos de adsorción a un flujo del orden de 1 L/min. Los dos sectores de cada tubo se tratan independientemente con 2 mL de una disolución de patrón interno deuterado en n-hexano (26,7 µg/mL n-decano deuterado). Seguidamente se analiza el extracto obtenido por HRGC-MS.

Los resultados obtenidos al analizar los siloxanos retenidos en los seis tipos de tubos se presentan en las siguientes tablas. No se detectan siloxanos en los ensayos en blanco efectuados. Tampoco se detectan en la lana de vidrio colocada antes del sector A (tubos de carbón activo).

En las tablas 8.18 y 8.19 (datos de los adsorbentes base carbón y base polimérica respectivamente) se observa que las dos captaciones efectuadas con cada tipo de adsorbente dan resultados muy parecidos. La única excepción se da en los tubos de grafito.

Vertedero de Orís (24 de julio de 2006)						
n:2	Carbón activo ORBO™ 32		Carbón activo sintético ANASORB™ 747		Carbón Grafitizado ORBO™ Carbotrap	
	Tubo1 mg/m ³	Tubo2 mg/m ³	Tubo1 mg/m ³	Tubo2 mg/m ³	Tubo1 mg/m ³	Tubo2 mg/m ³
Siloxanos						
L ₂	2,4	2,3	2,9	2,2	0,06	<0,01
D ₃	1,0	0,9	1,1	0,9	0,09	<0,01
L ₃	0,15	0,15	0,19	0,08	0,03	<0,01
D ₄	5,2	5,2	6,7	6,1	4,9	2,7
L ₄	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01	<0,01
D ₅	1,4	1,4	1,9	1,7	1,4	2,0
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	10,2	10,0	12,8	11,0	6,5	4,7

Tabla 8.18. Concentración de siloxanos en el biogás, retenidos en los tubos de Base Carbón.

Vertedero de Orís (24 de julio de 2006)						
n:2	Chromosorb 102 SDVB ORBO™ 706		Supelpak-2 ORBO™ 43		Tenax ORBO™ 402	
	Tubo1 mg/m ³	Tubo2 mg/m ³	Tubo1 mg/m ³	Tubo2 mg/m ³	Tubo1 mg/m ³	Tubo2 mg/m ³
Siloxanos						
L ₂	0,36	0,32	0,23	0,28	<0,01	<0,01
D ₃	0,40	0,47	0,24	0,29	0,01	0,02
L ₃	0,10	0,12	0,07	0,08	<0,01	<0,01
D ₄	4,9	5,7	3,6	4,4	0,83	0,70
L ₄	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
D ₅	1,4	2,0	1,6	1,8	1,5	1,2
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	7,2	8,6	5,7	6,9	2,3	1,9

Tabla 8.19. Concentración de siloxanos en el biogás, retenidos en los tubos de base polimérica.

Cabe recordar que, en los resultados obtenidos en el análisis de biogás que se efectuaron en Orís el 17 de marzo de 2006 donde se utilizaron tubos de carbón activo ORBO™ 32 y polímero Chromosorb 102 (SDVB) ORBO™ 706, la retención resultó ser cuantitativa para todos los siloxanos en los dos adsorbentes excepto para el siloxano L₂ en el tubo polimérico (apartado 8.2.1).

En la *tabla 8.20* se presentan los resultados de los dos muestreos.

mg/m ³ n:2	Orís 17/03/2006		Orís 24/07/2006	
	ORBO™ 32 Carbón Activo	ORBO™ 706 SDVB	ORBO™ 32 Carbón Activo	ORBO™ 706 SDVB
L ₂	1,7	0,5	2,4	0,34
D ₃	0,7	0,6	1,0	0,44
L ₃	0,1	<0,05	0,15	0,11
D ₄	4,5	4,5	5,2	5,3
L ₄	<0,05	<0,05	0,01	0,01
D ₅	0,7	0,6	1,4	1,7
L ₅	<0,05	<0,05	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano] _i	7,7	6,2	10,1	7,9

***Tabla 8.20.** Concentración de siloxanos en el biogás retenidos en los tubos de base carbón y polimérica en dos fechas distintas.*

A partir de estos ensayos se observa que:

- 1) En los tubos base carbón se retienen siloxanos de diferente volatilidad, mientras que en los tubos de base polimérica no se retiene el siloxano más volátil (L₂). En los dos tipos de tubos se retienen aproximadamente la misma cantidad de los siloxanos de menor volatilidad (D₄ y D₅).
- 2) El muestreo se ha realizado en las dos jornadas con sistemas de aspiración diferentes y en días distintos, motivo por el cual la concentración de siloxanos en los dos días puede no ser idéntica, aunque similar.
- 3) La desorción de los tubos de base polimérica utilizando un disolvente diferente (diclorometano o n-hexano) no parece ser un factor significativo, puesto que los valores obtenidos en ambos casos son bastante parecidos (6,2 y 7,9 mg/m³).

En la *tabla 8.21* se presenta la relación entre las masas de cada siloxano retenidas en los sectores B y A (B/A), para los diferentes tipos de adsorbente base carbón.

En la *Figura 8.14* se presentan fotografías de los tres adsorbentes base carbón. En vertical y en modo descendente, se muestran las imágenes tomadas con un microscopio óptico (x40 aumentos) y dos fotografías de diferente profundidad tomadas con microscopio electrónico de barrido.

Al comparar las tres fotografías, se aprecian diferencias en cuanto a la forma (esférica o irregular) y la superficie (regular/porosa, con incrustaciones) de los materiales adsorbentes.

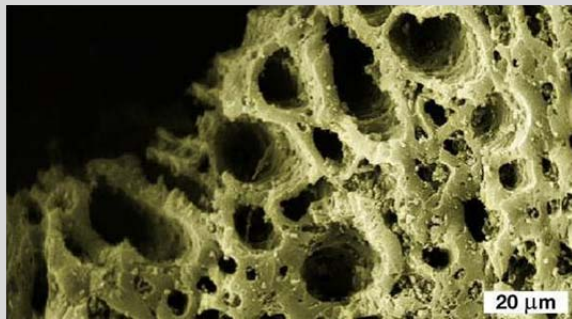
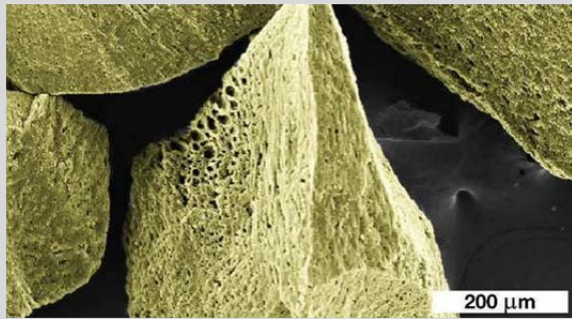
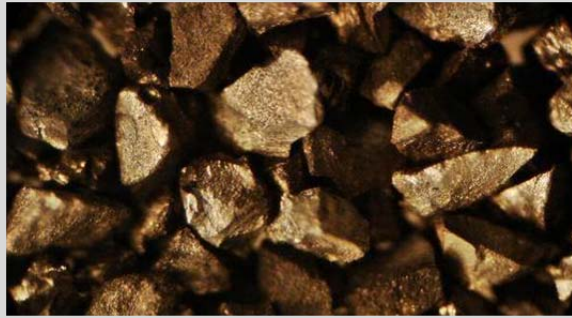
Comparación de los tubos con adsorbentes base carbón.

Carbón activo - ORBO™ 32 (Supelco)				
	Sector A	Sector B	Total (A+B)	B/A
	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	%
L ₂	1,61	0,74	2,35	46
D ₃	0,94	0,04	0,98	4
L ₃	0,15	<0,01	0,15	<0,1
D ₄	5,19	<0,01	5,19	<0,1
L ₄	0,01	<0,01	0,01	<0,1
D ₅	1,39	<0,01	1,39	<0,1
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	-
Σ [Siloxano]_i	9,3	0,78	10,1	-
Carbón activo - ANASORB® 747 (SKC)				
	Sector A	Sector B	Total (A+B)	B/A
	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	%
L ₂	2,55	<0,01	2,55	<0,1
D ₃	0,99	<0,01	0,99	<0,1
L ₃	0,14	<0,01	0,14	<0,1
D ₄	6,41	<0,01	6,41	<0,1
L ₄	<0,01	<0,01	<0,01	-
D ₅	1,78	<0,01	1,78	<0,1
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	-
Σ [Siloxano]_i	11,9	<0,01	11,9	-
Carbón Grafítizado - ORBO™ Carbotrap tube (Supelco)				
	Sector A	Sector B	Total (A+B)	B/A
	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	%
L ₂	0,02	0,01	0,03	50
D ₃	0,03	0,02	0,05	67
L ₃	0,02	0,01	0,03	50
D ₄	3,35	0,44	3,80	13
L ₄	<0,01	<0,01	<0,01	-
D ₅	1,16	0,56	1,72	48
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	-
Σ [Siloxano]_i	4,6	1,0	5,6	-

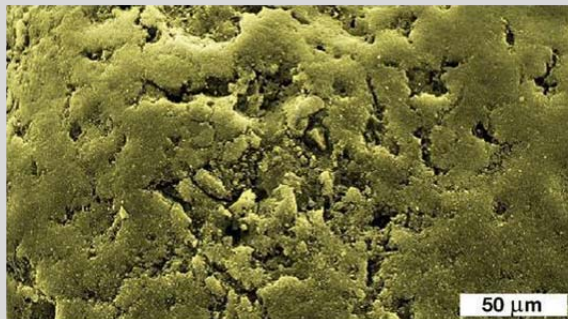
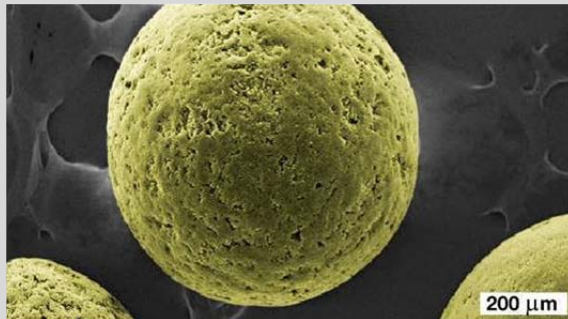
Tabla 8.21. Concentración de siloxanos en el biogás retenidos sobre diferentes adsorbentes sólidos (base carbón). Orís 24 de julio 2006. Valores Promedio de dos réplicas.

Figura 8.14. Características de los tubos de adsorbente sólido de base carbón.

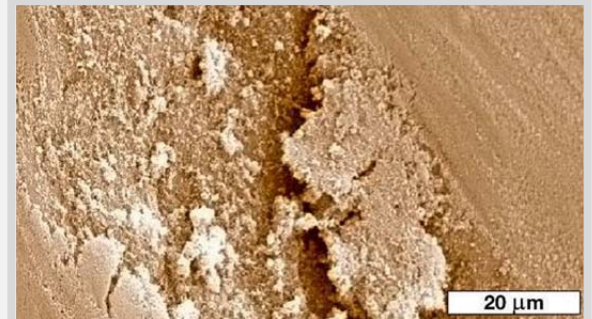
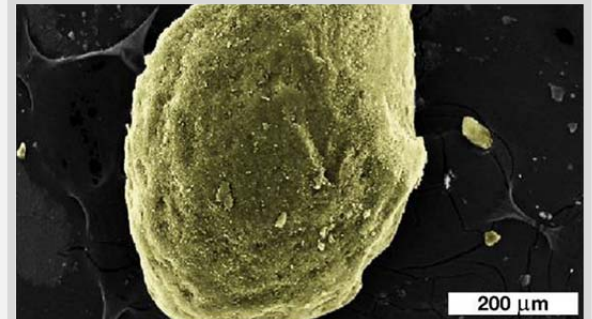
ORBO[®] 32



ANASORB[®] 747



ORBO[®] 101



Las fotografías superiores han sido realizadas con un microscopio óptico, con una lente x40 aumentos, en la sección de Cromatografía IQS. Las fotografías centrales e inferiores han sido realizadas con un microscopio electrónico de barrido, en la sección de Métodos Electrométricos IQS, (las fotografías han sido coloreadas).

La diferente composición en siloxanos obtenida al analizar la misma muestra de biogás utilizando diferentes adsorbentes de base carbón (Anasorb[®]747, ORBO[™] 32 u ORBO[™] 101), pueden ser debidas a:

- La cantidad de adsorbente en los tubos Anasorb[®]747 es cuatro veces superior a la de los tubos ORBO[™] 32 [400+200 mg en lugar de 100+50 mg]. Por este motivo, los tubos de Anasorb[®]747 podrían tener mayor capacidad para retener los siloxanos. Esta diferencia podría justificar el mejor comportamiento del Anasorb[®]747 para el siloxano más volátil. A pesar de ello, con estos dos adsorbentes se obtienen concentraciones muy parecidas para la mayoría de siloxanos.
- Las partículas de Anasorb[®]747 (de origen sintético) son muy regulares en cuanto a forma y tamaño, mientras que las partículas ORBO[™] 32 (origen vegetal) son de forma irregular y presentan una mayor variabilidad en su tamaño. Cabe destacar que ambos materiales son altamente porosos. La forma esférica y la poca dispersión en el tamaño de las partículas del Anasorb[®]747, debe permitir preparar tubos de adsorbente con mejor compactación.
- En los tubos de carbón activo Anasorb[®]747 la retención de los siloxanos tiene lugar cuantitativamente en el sector A. En los tubos de carbón activo ORBO[™] 32 la retención es cuantitativa para todos los siloxanos excepto para el L₂ (B/A: 46%). Cabe destacar que en el análisis de biogás que se efectuó en Oris el 17/03/06 la retención de siloxanos era cuantitativa para todos los siloxanos.
- Las posibles diferencias en la composición química de los adsorbentes pueden ser fundamentales. En principio, el carbón activo ORBO[™] 32 debe tener una mayor presencia de grupos funcionales y metales que el Anasorb[®]747. Según las fichas técnicas de los productos emitidas por los fabricantes, el carbón activo ORBO[™]32 es de origen natural (se obtiene a partir de la cáscara de coco), mientras que el carbón activo Anasorb[®]747 tiene origen industrial (carbón sintético con bajo contenido en cenizas).
- Por otra parte, las partículas de grafito son poco regulares en forma y tamaño y su superficie es poco porosa. Sobre la superficie hay pequeñas partículas adheridas. En cuanto a su composición, el grafito debería ser un material menos activo desde el punto de vista químico. En principio, las partículas de carbón grafitizado como son menos porosas presentan una superficie específica menor y, por tanto, una menor capacidad para retener los siloxanos. Sus relaciones B/A indican que la retención no es cuantitativa para ninguno de los siloxanos.

Comparación de los tubos con adsorbentes poliméricos.

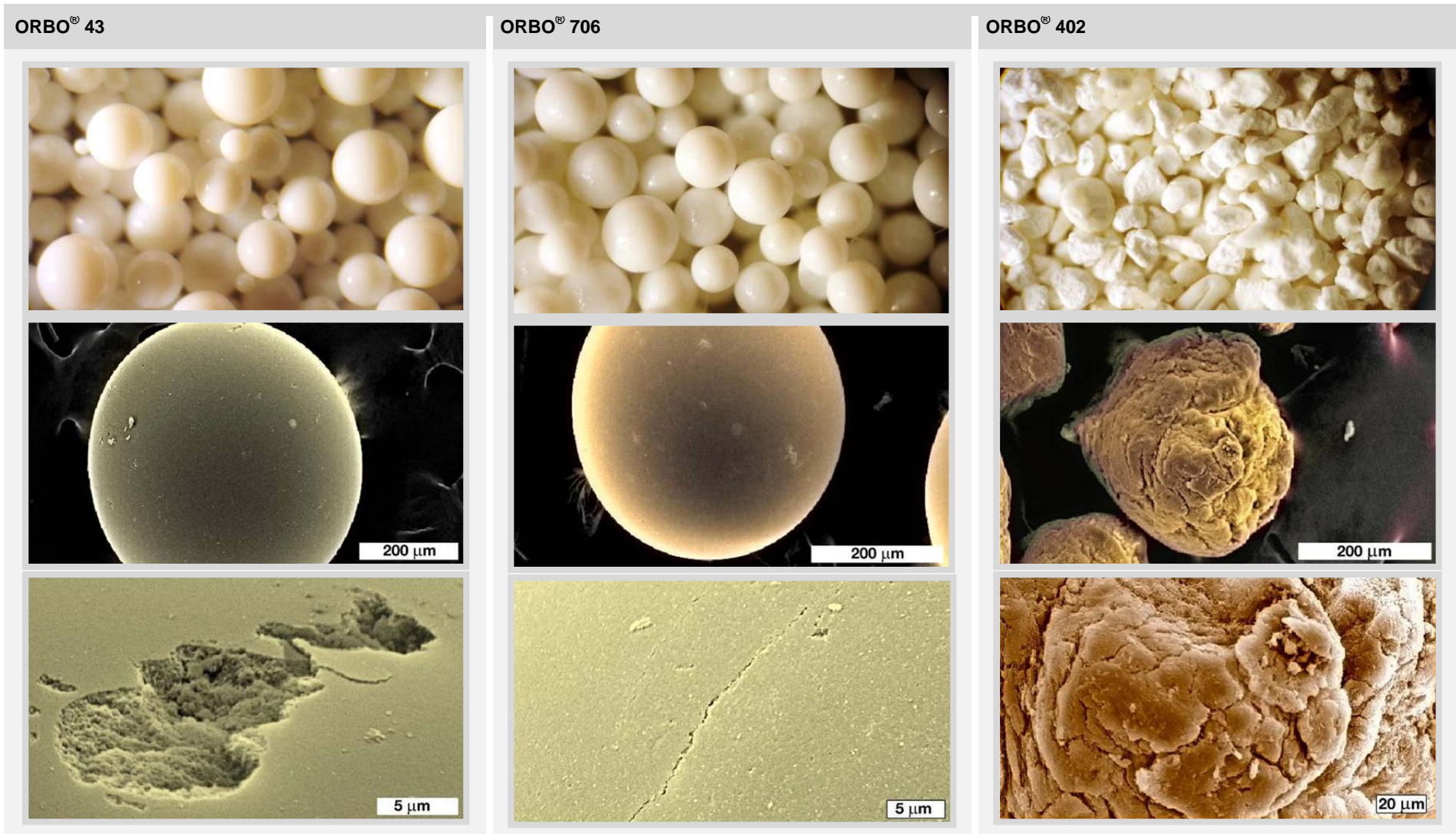
Chromosorb® 102 SDVB - ORBO™ 706 (Supelco)				
	Sector A	Sector B	Total (A+B)	B/A
	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	%
L ₂	0,20	0,14	0,34	70
D ₃	0,30	0,14	0,44	47
L ₃	0,08	0,03	0,11	38
D ₄	4,53	0,77	5,30	17
L ₄	0,01	<0,01	0,01	-
D ₅	1,66	0,03	1,69	2
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	-
Σ [Siloxano]_i	6,8	1,1	7,9	-

Supelpak-2 - ORBO™ 43 (Supelco)				
	Sector A	Sector B	Total (A+B)	B/A
	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	%
L ₂	0,17	0,09	0,26	53
D ₃	0,19	0,09	0,28	47
L ₃	0,05	0,03	0,08	60
D ₄	3,00	0,95	3,95	32
L ₄	<0,01	<0,01	<0,01	-
D ₅	1,50	0,17	1,67	11
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	-
Σ [Siloxano]_i	4,9	1,3	6,2	-

Tenax - ORBO™ 402 (Supelco)				
	Sector A	Sector B	Total (A+B)	B/A
	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	%
L ₂	<0,01	<0,01	<0,01	-
D ₃	0,01	0,01	0,02	-
L ₃	<0,01	<0,01	<0,01	-
D ₄	0,53	0,24	0,77	43
L ₄	<0,01	<0,01	<0,01	-
D ₅	1,10	0,23	1,33	21
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	-
Σ [Siloxano]_i	1,6	0,48	2,1	-

Tabla 8.22. Concentración de siloxanos en el biogás retenidos sobre diferentes adsorbentes sólidos (base polimérica). Orís 24 de julio 2006. Valores Promedio de dos réplicas.

Figura 8.15. Características de los tubos de adsorbente sólido de base polimérica.



Las fotografías superiores han sido realizadas con un microscopio óptico, con una lente x40 aumentos, en la sección de Cromatografía IQS. Las fotografías centrales e inferiores han sido realizadas con un microscopio electrónico de barrido, en la sección de Métodos Electrométricos IQS, (las fotografías han sido coloreadas).

En la *tabla 8.22* se presenta la relación entre las masas de cada siloxano retenidas en los sectores B y A (B/A), para los diferentes tipos de adsorbente base polimérica.

Se observa que con los dos tipos de tubos de estireno/divinilbenceno (ORBO™706 SDVB y ORBO™43 Supelpak-2) se obtienen concentraciones del mismo orden para todos los siloxanos. Ligeramente más altas para el adsorbente ORBO™706 SDVB, aumentando la diferencia entre los resultados según la volatilidad de los compuestos.

Debe tenerse en cuenta que con estos dos tipos de tubo, la retención sólo es cuantitativa para el siloxano menos volátil D₅ (B/A no superior al 10%).

Los resultados obtenidos con los tubos de Tenax son notablemente inferiores a los obtenidos con los polímeros de estireno/divinilbenceno, excepto para el siloxano menos volátil D₅.

Con los tres adsorbentes ensayados (ORBO™706 SDVB, ORBO™43 Supelpak-2 y ORBO™ 402 Tenax) se han obtenido las siguientes concentraciones para el siloxano D₅: 1,7; 1,7 y 1,3 mg/m³. Estos resultados son similares a los obtenidos con carbón activo/grafito (1,4; 1,8 y 1,7 mg/m³). Es decir, cualquiera de los seis adsorbentes ensayados permite analizar los siloxanos de baja volatilidad.

En la *Figura 8.15* se presentan las fotografías de los tres adsorbentes base polimérica. En vertical y en modo descendente, se muestran las imágenes tomadas con un microscopio óptico (x40 aumentos) y dos fotografías de diferente profundidad tomadas con microscopio electrónico de barrido.

En las fotografías se observa que las partículas de los dos polímeros de estireno/divinilbenceno (ORBO™706 y ORBO™43) tienen forma esférica. El tamaño de las partículas del primer adsorbente es más homogéneo, y presentan una superficie lisa, no porosa.

Sobre la superficie de la partícula se detecta alguna grieta. Las partículas de polímero Supelpak-2 ORBO™43 tienen forma esférica y superficie lisa, no porosa. Sobre la superficie de la partícula se detecta alguna grieta y pequeñas partículas adheridas.

Las partículas de polímero Tenax ORBO™ 402 tienen forma irregular, con superficie rugosa. Su tamaño es menor y bastante homogéneo. Parecen formadas por capas superpuestas de polímero separadas por grietas. Sobre la superficie de las partículas se detectan pequeñas partículas adheridas.

La diferente composición en siloxanos obtenida al analizar la misma muestra de biogás utilizando diferentes adsorbentes de base polimérica (ORBO™706 SDVB, ORBO™43 Supelpak-2

u ORBO™403 Tenax), podría ser debida a la diferente forma de las partículas de adsorbente y su superficie. Las partículas de los polímeros de estireno/divinilbenceno son menos porosas que las de Tenax. Consecuencia de ello, su superficie específica debería ser menor así como su capacidad para retener sustancias.

Además, se ha estudiado de forma cualitativa la composición de los componentes traza presentes en el biogás analizando en modo scan los extractos obtenidos al tratar con n-hexano los sectores A de los seis tipos de adsorbente. Cabe destacar que todos los perfiles cromatográficos son muy parecidos, si bien la abundancia de los picos obtenidos para los tubos de Tenax y grafito es notablemente inferior a la del resto de adsorbentes. Estos resultados indican que los adsorbentes Tenax y grafito tienen poca capacidad de adsorción para todo tipo de sustancias presentes en el biogás y/o que la desorción con n-hexano no es la adecuada para estos adsorbentes.

Las bajas recuperaciones obtenidas con el adsorbente Tenax tratado con n-hexano, contrasta con la literatura donde se obtienen buenas recuperaciones liberando los siloxanos de este material por acción de la temperatura [31, 32, 38, 42]. El sistema de tratamiento térmico (desorción térmica) introduce los compuestos desorbidos, en el inyector del equipo cromatográfico sin necesidad de disolvente.

En la bibliografía consultada, cabe destacar que los tubos de carbón activo permiten retener cuantitativamente todos los siloxanos volátiles, mientras que los materiales poliméricos reportados (adsorbentes de material polimérico XAD-2 [74]), estudian únicamente los siloxanos cíclicos.

Comparación de los tubos de carbón activo Anasorb®747 y los de Chromosorb® 102 SDVB ORBO™ 706.

Se comparan los resultados obtenidos con dos tipos de tubo: carbón activo Anasorb®747 y polimérico ORBO™ 706. Estos tubos se han elegido a partir de los siguientes criterios:

- Dentro de su grupo, están constituidos por el adsorbente que retiene mayor cantidad de siloxanos.
- Dentro de su grupo, son los que presentan una mejor relación entre las masas de siloxanos retenidas en los sectores B y A (B/A).

Se obtienen resultados parecidos para los siloxanos de volatilidad intermedia y baja (L_3 , D_4 y D_5), mientras que los tubos de carbón activo Anasorb[®]747 retienen mejor los siloxanos de volatilidad alta (L_2 2,5 mg/m³ y D_3 1,0 mg/m³). Además, sus relaciones B/A indican que la retención es cuantitativa.

El polímero Chromosorb 102 (SDVB) ORBO[™] 706 sólo retiene una octava parte de la masa de L_2 (0,3 mg/m³) y la mitad de la masa de D_3 (0,4 mg/m³). De hecho, sus relaciones A/B (68 y 47%) indican que la retención no es cuantitativa.

En resumen, los dos tipos de tubo son válidos para la determinación de los siloxanos de volatilidad intermedia y baja (L_3 , D_4 y D_5). Sin embargo, deben utilizarse los tubos de carbón activo si se quiere determinar la concentración de los siloxanos de volatilidad alta (L_2 y D_3).

Comparación de dos tipos de tubos de carbón activo de las mismas dimensiones en el vertedero de Orís.

De los resultados obtenidos del estudio de los seis materiales se desprende que los mejores resultados se obtienen al utilizar como material adsorbente carbón activo sintético (Anasorb[®]747).

El mejor comportamiento de los tubos de Anasorb[®]747 frente a los de ORBO[™] 32 (carbón activo de origen natural), podría ser debido a que contiene una masa de adsorbente cuatro veces superior (600 mg en lugar 150 mg). Por ello, se estudia el comportamiento de tubos ORBO[™] 32 *Large* rellenos con el mismo material (carbón activo vegetal) con las mismas dimensiones y masa de adsorbente (600 mg) que los tubos de carbón activo sintético.

Experimental: se muestrea el biogás generado en el vertedero de Orís con los tubos de carbón activo ORBO[™] 32 *Large*. Se hace circular unos 10 L de biogás a través de los tubos de adsorción a un flujo del orden de 1 L/min. Como disolvente de desorción se utiliza n-hexano. Los dos sectores de cada tubo se tratan independientemente con 2 mL de una disolución de patrón interno deuterado en n-hexano (26,7 µg/mL n-decano deuterado). Seguidamente se analiza el extracto obtenido por HRGC-MS.

En las *tablas 8.23 y 8.24* se presentan los resultados obtenidos al analizar las muestras recogidas en el vertedero de Orís (24 de marzo de 2007). Se utilizaron cuatro tubos con carbón activo, dos Anasorb[®]747 (400 + 200 mg de carbón activo sintético) y dos ORBO[™] 32 *Large* (400 + 200 mg de carbón activo natural).

OPTIMIZACIÓN MÉTODO DE MUESTREO

ORBO™ 32 (Large) 400:200						
	Tubo 1	Sector (B/A)	Tubo 2	Sector (B / A)	Promedio Biogas	Promedio sector (B/A)
Siloxano	mg/m ³	%	mg/m ³	%	mg/m ³	%
L ₂	2,4	0,00	2,5	0,00	2,4	0,00
D ₃	1,0	0,30	1,1	0,26	1,0	0,28
L ₃	0,1	0,00	0,14	0,00	0,14	0,00
D ₄	3,4	0,03	3,8	0,03	3,6	0,03
L ₄	< 0,02	-	< 0,02	-	< 0,02	-
D ₅	0,30	0,43	0,25	0,46	0,28	0,44
L ₅	< 0,02	-	< 0,02	-	< 0,02	-
Σ [Siloxano]_i	7,2	-	7,8	-	7,5	-

Tabla 8.23a. Tabla de los resultados obtenidos con los dos tipos de tubos base carbón. Muestras realizadas en Orís el 22 de marzo de 2007.

Anasorb® 747 400:200						
	Tubo 1	Sector (B/A)	Tubo 2	Sector (B/A)	Promedio Biogás	Promedio sector (B/A)
Siloxano	mg/m ³	%	mg/m ³	%	mg/m ³	%
L ₂	2,6	0,03	2,4	0,01	2,5	0,02
D ₃	1,0	0,30	1,00	0,26	1,0	0,28
L ₃	0,15	-	0,14	-	0,15	-
D ₄	3,8	0,05	3,9	0,04	3,8	0,04
L ₄	< 0,02	-	< 0,02	-	< 0,02	-
D ₅	0,28	0,40	0,29	0,37	0,28	0,38
L ₅	< 0,02	-	< 0,02	-	< 0,02	-
Σ [Siloxano]_i	7,9	-	7,8	-	7,8	-

Tabla 8.23b. Tabla de los resultados obtenidos con los dos tipos de tubos base carbón. Muestras realizadas en Orís el 22 de marzo de 2007.

Además, para ambos tipos de carbón activo la adsorción es cuantitativa, puesto que las masas de siloxanos que han sido atrapadas en los sectores B (200 mg) son despreciables con respecto a las masas atrapadas en los sectores A (400 mg), siendo inferiores al 10% para los dos adsorbentes.

Con los cuatro tubos se obtienen resultados muy parecidos, la discrepancia entre los valores de los diferentes tubos no supera el 6% (tabla 8.24). Estos resultados indican que los dos tipos de tubo (Anasorb® 747 y ORBO™ 32 Large) tienen un comportamiento parecido frente a los siloxanos y que el procedimiento de muestreo es repetitivo.

Comparativa Tubos Adsorbente				
	ORBO™ 32	Anasorb® 747	Promedio Biogás	Discrepancia
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	%
L ₂	2,4	2,5	2,5	4,0
D ₃	1,1	1,0	1,0	10
L ₃	0,14	0,10	0,14	29
D ₄	3,6	3,8	3,7	5,4
L ₄	< 0,02	< 0,02	<0,02	-
D ₅	0,28	0,28	0,28	0
L ₅	< 0,02	< 0,02	<0,02	-
Σ [Siloxano]_i	7,6	7,8	7,7	-

Tabla 8.24. Tabla resumen resultados obtenidos con los dos tipos de tubos base carbón. Muestreos realizados en Orís el 22 de marzo de 2007.

Dado que con los dos tubos de carbón activo se obtienen resultados equivalentes, se decide utilizar en próximas campañas de muestreo los tubos de carbón activo de origen vegetal ORBO™32 *Large* por su menor coste.

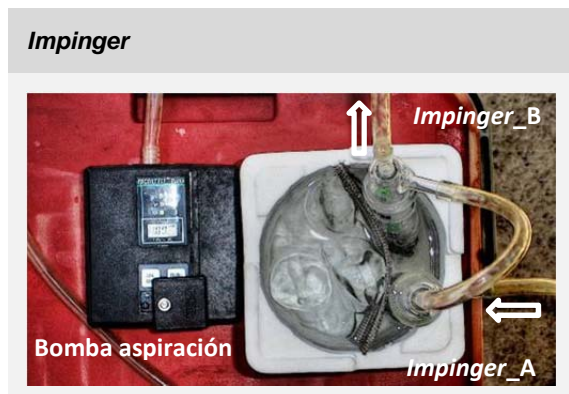
8.2.3. *Impingers.*

Además de los tubos con adsorbente, el día 24 de julio de 2006 se realizó el muestreo de biogás en el vertedero de Orís utilizando *impingers*. En este apartado se muestran los ensayos realizados con *impingers*. Se comparan los resultados obtenidos al utilizar dos líquidos de absorción de diferente polaridad: n-hexano y acetona.

Al utilizar n-hexano como disolvente de absorción no es preciso introducir ninguna modificación en el método cromatográfico (HRGC-MS) puesto a punto para el análisis de tubos de adsorción.

Con fines comparativos se utiliza acetona como líquido de absorción. Este disolvente es más polar que el n-hexano y miscible con el agua. Se debe tener en cuenta que el biogás analizado generado en Orís puede presentar un alto contenido en vapor de agua.

Figura 8.16. Sistemas de captación: Impinger.



Experimental: Se utilizan parejas de impingers de vidrio de 40 mL de capacidad, conectados en serie mediante tubos de polietileno. Durante la toma de muestra, los impingers se han mantenido sumergidos en un baño de agua/hielo. En cada impinger se han introducido 20 mL de disolvente (*n*-hexano o acetona) y una bola de lana de vidrio silanizada para conseguir un burbujeo de biogás homogéneo (figura 8.16).

Se hace circular unos 10 L de biogás a través de los dos impingers de adsorción conectados en serie por medio de tubos de polietileno, a un flujo del orden de 1 L/min. Una vez realizado el ensayo, se transfieren los líquidos

de cada impinger (A y B) a sendos viales de vidrio y se cierran herméticamente con septum de silicona recubierto de teflón y cápsula de aluminio. También se guardan las bolas de lana de vidrio convenientemente escurridas en el mismo tipo de recipientes.

Las muestras se conservan en nevera hasta el momento de su análisis.

Experimental: En el laboratorio, se transfiere el contenido de cada uno de los dos viales (A y B) al interior de sendos matraces aforados de 25 mL de capacidad. Se les añaden 500 μ L de una disolución del patrón interno deuterado *n*-hexano (26,7 μ g/mL *n*-decano deuterado). Después se analiza el contenido en siloxanos (L_2 a D_5) presentes en el extracto obtenido por cromatografía de gases con columna capilar no polar (HP-5MS) y detector espectrómetro de masas (HRGC-MS). El espectrómetro de masas trabaja simultáneamente en modos scan y SIM.

El análisis por separado de los dos impingers, a semejanza de los tubos con adsorbente, permite establecer si este adsorbente es eficaz en la absorción de los siloxanos presentes en una muestra de biogás. Se considera que el disolvente es adecuado si cumple el criterio de aceptación habitual para los tubos de material adsorbente: en los sectores B de los tubos debe detectarse para cada siloxano una masa que no supere el 10% de la masa retenida en el sector A. En este caso se asimila el sector B al segundo impinger.

La cuantificación se realiza respecto a disoluciones patrón de siloxanos en *n*-hexano que contienen patrón interno deuterado.

Los impingers en que se utiliza acetona como disolvente se han cuantificado con las disoluciones patrón en *n*-hexano.

En las tablas 8.25 y 8.26 se presentan los resultados obtenidos al analizar los siloxanos absorbidos en los dos disolventes ensayados por duplicado. No se han detectado siloxanos en los ensayos en blanco efectuados. Tampoco se han detectado siloxanos en las lanas de vidrio colocadas en el interior de los impingers, ni en los segundos impingers de cada serie.

Vertedero de Orís (24 de julio de 2006)		
Disolvente:	IMPINGER 1	IMPINGER 2
n-hexano	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	2,4	2,6
D ₃	1,0	1,1
L ₃	<0,1	0,1
D ₄	8,2	9,7
L ₄	<0,1	<0,1
D ₅	1,8	2,2
L ₅	<0,1	<0,1
Σ [Siloxano] _i	13	16

Tabla 8.25. Impinger con n-hexano.

Vertedero de Orís (24 de julio de 2006)		
Disolvente:	IMPINGER 1	IMPINGER 2
Acetona	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	0,17	1,2
D ₃	<0,1	1,0
L ₃	<0,1	<0,1
D ₄	0,21	9,0
L ₄	<0,1	<0,1
D ₅	0,05	0,05
L ₅	<0,1	<0,1
Σ [Siloxano] _i	0,43	11

Tabla 8.26. Impinger con acetona.

En la *tabla 8.25* se observa que, la captación efectuada utilizando n-hexano como disolvente, es repetitiva puesto que en los dos ensayos se obtiene resultados muy parecidos. En cambio los siloxanos prácticamente no se han retenido en una de las dos captaciones efectuadas con acetona. En la otra captación *tabla 8.26*, los resultados para cinco de los siete siloxanos (D₃, L₃, D₄, L₄, D₅) son parecidos a los obtenidos con n-hexano.

8.2.4. Bolsas TEDLAR®

Además de *impingers* y tubos con adsorbente, el día 24 de julio de 2006 se realizó el muestreo de biogás en el vertedero de Orís utilizando bolsas Tedlar® de tres litros de capacidad.

Experimental: las bolsas se llenan aprovechando la presión a la que se encuentra el gas en el punto de toma de muestra (Figura 8.17).

En el análisis con bolsas, se toma una alícuota del gas con la ayuda de una jeringa de gases (500 µL) y se analiza por cromatografía de gases con columna capilar y detector espectrómetro de masas (HRGC-MS). La cuantificación se realiza respecto a disoluciones patrón de siloxanos en n-hexano.

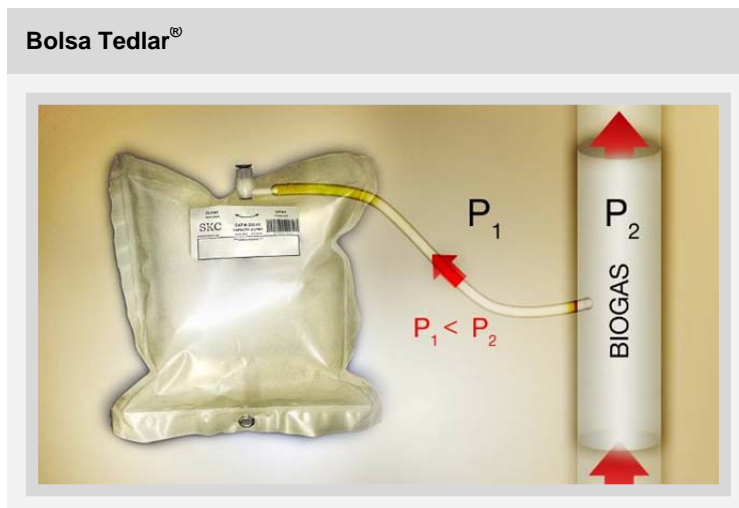


Figura 8.17. Esquema sistema de llenado: Bolsa Tedlar®

En este apartado se presentan los resultados obtenidos al analizar los siloxanos presentes en las bolsas Tedlar®. La cantidad de siloxanos detectada en el ensayo en blanco no es significativa.

El ensayo se realiza por duplicado y se analizan los siete siloxanos presentados en la *tabla 8.26*.

Los valores obtenidos son similares a los obtenidos en los ensayos con los otros sistemas de captación de biogás (*impingers* y tubos).

En la *tabla 8.27* se observa que la captación efectuada es muy repetitiva.

Vertedero de Orís (24 de julio de 2006)		
Bolsa TEDLAR®		
Siloxano	Tedlar 1 mg/m ³	Tedlar 2 mg/m ³
L ₂	1,5	1,7
D ₃	2,5	2,5
L ₃	<0,2	<0,2
D ₄	6,0	5,9
L ₄	<0,2	<0,2
D ₅	1,5	1,4
L ₅	<0,2	<0,2
Σ [Siloxano] _i	11,5	11,5

Tabla 8.27. Bolsas Tedlar®. Concentración de siloxanos en el biogás (mg/m³).

8.2.5. Comparación de los tres sistemas de muestreo realizados en el vertedero de Orís.

En la *tabla 8.28* se presentan los resultados obtenidos al analizar las muestras del biogás generado en Orís el día 24 de julio 2006 utilizando los tres procedimientos de captura.

Los valores obtenidos con los tres sistemas de captación (bolsa Tedlar®, *impinger* en n-hexano y tubos de carbón activo (Anasorb®747)) son del mismo orden de magnitud. Con los tubos de carbón activo se obtienen concentraciones iguales o superiores a las obtenidas con los otros dos procedimientos para 5 siloxanos (L₂, L₃, L₄, D₅, L₅). La concentración de D₃ es mayor en las bolsas Tedlar® (del orden de 2,5 veces) y la concentración de D₄ es superior en el *impinger* con hexano (del orden de 1,5 veces).

Vertedero de Orís (24 de julio de 2006)			
	Tubo Adsorbente Anasorb® 747	<i>Impinger</i> n-hexano	Bolsa Tedlar®
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	2,6	2,5	1,6
D ₃	1,0	1,1	2,5
L ₃	0,1	<0,1	<0,2
D ₄	6,4	9,0	6,0
L ₄	0,01	<0,1	<0,2
D ₅	1,8	2,0	1,5
L ₅	<0,01	<0,1	<0,2
Σ [Siloxano] _i	11,9	14,6	11,5

Tabla 8.28. Tabla comparativa de los tres métodos de muestreo.

Debe tenerse en cuenta que la cuantificación se ha efectuado en los tres casos con disoluciones patrón de siloxanos en n-hexano. Este procedimiento no es del todo adecuado para el análisis de las bolsas puesto que:

- El comportamiento de un gas y un líquido en el inyector *splitter/splitless* es diferente.
- En las bolsas, no se ha podido corregir la variabilidad en el proceso de inyección utilizando patrón interno.
- En las bolsas, la cantidad inyectada de siloxanos es la mitad de la que se inyecta al analizar *impingers* y es 1/20 parte de la que se inyecta al analizar tubos con adsorbente. Por ello, en el análisis de siloxanos con bolsas Tedlar® los problemas de contaminación con siloxanos procedentes del propio sistema cromatográfico se pueden agudizar.

Tras evaluar los resultados obtenidos con los distintos sistemas de muestreo estudiados (*tabla 8.28*), se observa que el sistema que ofrece mayores ventajas es la captación mediante tubos con adsorbente, puesto que:

- Con los tres sistemas ensayados, las concentraciones obtenidas para todos los siloxanos son del mismo orden.
- El muestreo con tubos adsorbentes no presenta dificultades:
 - Únicamente se debe disponer de una bomba de aspiración previamente calibrada y conectar el dispositivo de muestreo con la bomba mediante tubos que no aporten siloxanos ni compuestos interferentes con los productos de interés. Se ha demostrado que las conexiones empleadas en estos ensayos (tubos de polietileno) han sido adecuadas.
 - No requieren baño de agua/hielo a diferencia del muestreo con *impingers*.
- El dispositivo es fácil de transportar. Sólo debe asegurarse de cerrar correctamente los extremos del tubo para mantener su interior hermético.
- Es de fácil conservación. No es preciso analizar el contenido del dispositivo inmediatamente después del muestreo sino que, al contrario de las bolsas, pueden mantenerse a una temperatura de unos 4°C hasta el momento del análisis cromatográfico.
- Incorpora una etapa de concentración intrínseca. Al utilizar este sistema de muestreo se consigue concentrar los componentes del biogás en mayor proporción que en los otros dos sistemas, puesto que los diez litros de biogás circulado a través del tubo adsorbente se tratan con 2 mL de n-hexano, siendo esta disolución la que finalmente se analiza por HRGC-MS.
- Permite cuantificar la disolución de siloxanos con disoluciones patrón preparadas en el mismo disolvente utilizado en la desorción.

Estos aspectos están en concordancia con los análisis realizados por Saeed, [39] en muestras de aire (HRGC-MS), donde compara el muestreo con *impinger*, utilizando metanol como disolvente de absorción, frente a *canisters*. Según este autor, el muestreo de siloxanos en *impinger* resulta más favorable debido a la facilidad de preparación de patrones y la homogeneidad de la muestra. Además el *impinger* actúa como etapa de concentración y aumenta la sensibilidad del método en un factor de 10 frente al *canister*.

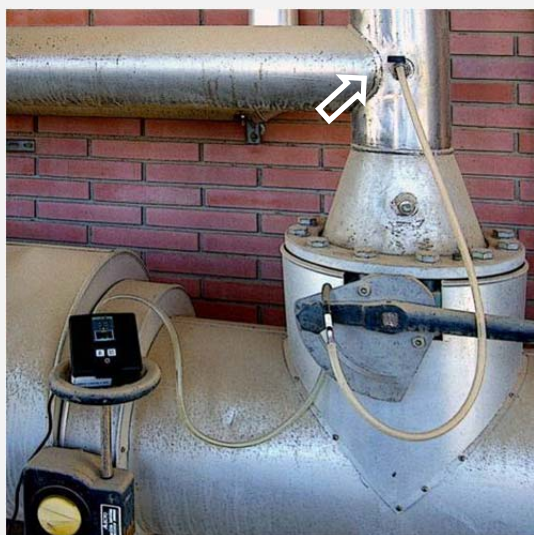
8.2.6. Biogás generado en otros vertederos.

En este apartado se pretende verificar el correcto funcionamiento del sistema de muestreo elegido analizando muestras de biogás generado en otros vertederos con un mayor contenido en siloxanos. Los ensayos de campo se realizan el día 24 de abril de 2007 en dos vertederos situados en la provincia de Barcelona gestionados por la empresa CESP: Hostalets de Pierola y Palautordera.

Análisis de las muestras de biogás generado en el vertedero de Hostalets de Pierola.

En el vertedero de Hostalets de Pierola se repite el estudio realizado en Orís. De nuevo, se toman muestras de biogás utilizando cuatro tubos con carbón activo, dos con Anasorb[®] 747 (carbón activo sintético) y dos con ORBO[™] 32 Large (carbón activo natural).

Hostalets de Pierola



En el vertedero de Hostalets de Pierola, las muestras se han tomado en la tubería que conduce el biogás desde el vertedero hasta un punto situado después de la soplante (*figura 8.18*).

Figura 8.18. Punto de muestreo en el vertedero de Hostalets de Pierola.

En las *tablas 8.29 y 8.30* se presentan los resultados obtenidos. Se comprueba que para los siete siloxanos, la discrepancia entre los dos adsorbentes es inferior al 10%. Estos resultados confirman que los dos tipos de tubo (Anasorb[®] 747 y ORBO[™] 32 Large) tienen un comportamiento parecido frente a los siloxanos y que el procedimiento de muestreo es repetitivo. Además, la adsorción es cuantitativa, puesto que las masas de siloxanos que han sido atrapadas en los sectores B (200 mg) son despreciables con respecto a sus masas en los sectores A (400 mg).

OPTIMIZACIÓN MÉTODO DE MUESTREO

ORBO™ 32 (Large) 400:200						
	Tubo 1	Sector(B/A)	Tubo 2	Sector(B/A)	Promedio Biogás	Promedio Sector (B/A)
Siloxano	mg/m ³	%	mg/m ³	%	mg/m ³	%
L ₂	6,4	0,01%	5,9	0,02%	6,1	0,02%
D ₃	1,3	0,43%	1,2	0,49%	1,3	0,46%
L ₃	0,37	0,09%	0,34	0,05%	0,36	0,07%
D ₄	10	0,02%	9,9	0,02%	10	0,02%
L ₄	<0,02	-	<0,02	-	<0,02	-
D ₅	1,1	0,18%	0,93	0,17%	1,0	0,18%
L ₅	<0,02	-	<0,02	-	<0,02	-
Σ [Siloxano]_i	19,2		18,3		18,8	

Anasorb® 747 400:200						
	Tubo 1	Sector(B/A)	Tubo 2	Sector(B/A)	Promedio Biogás	Promedio Sector (B/A)
Siloxano	mg/m ³	%	mg/m ³	%	mg/m ³	%
L ₂	7,3	0,02	6,9	0,05	7,1	0,04
D ₃	1,3	0,62	1,2	0,77	1,3	0,69
L ₃	0,42	0,04	0,39	0,19	0,41	0,11
D ₄	14	0,04	12	0,09	13	0,07
L ₄	<0,02	-	<0,02	-	<0,02	-
D ₅	1,4	0,09	1,3	0,17	1,4	0,13
L ₅	<0,02	-	<0,02	-	<0,02	-
Σ [Siloxano]_i	24,4		21,8		23,2	

Tabla 8.29. Tabla comparativa de tubos base carbón. Biogás generado en Hostalets de Pierola 24 abril 2007.

Hostalets de Pierola (24 abril 2007)				
	ORBO™ 32	Anasorb® 747	Promedio Biogás	Discrepancia
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	%
L ₂	6,1	7,1	6,6	15
D ₃	1,3	1,3	1,3	-
L ₃	0,36	0,41	0,38	13
D ₄	10	13	12	26
L ₄	<0,02	<0,02	<0,02	-
D ₅	1,0	1,4	1,2	33
L ₅	<0,02	<0,02	<0,02	-
Σ [Siloxano]_i	18,8	23,2	21,5	-

Tabla 8.30. Tabla resumen de los resultados obtenidos con los tubos base carbón.

Análisis de las muestras tomadas en el vertedero de Palautordera.

En el vertedero de Palautordera se repite el estudio efectuado en los vertederos de Orís y Hostalets de Pierola. De nuevo, se toman muestras de biogás utilizando cuatro tubos con carbón activo, dos con Anasorb[®] 747 (carbón activo sintético) como material adsorbente, y otros dos con ORBO[™] 32 *Large* (carbón activo natural). Los dos tipos de tubos tienen las mismas dimensiones y contienen la misma cantidad de material adsorbente (600mg).

En el vertedero de Palautordera las muestras se han tomado en dos puntos del sistema distintos (*figura 8.19*): en la tubería que conduce el biogás desde el vertedero hasta el sistema de tratamiento SILOXA (*punto A*), y en la tubería que conduce el biogás después del filtro de carbón activo (*punto F*).

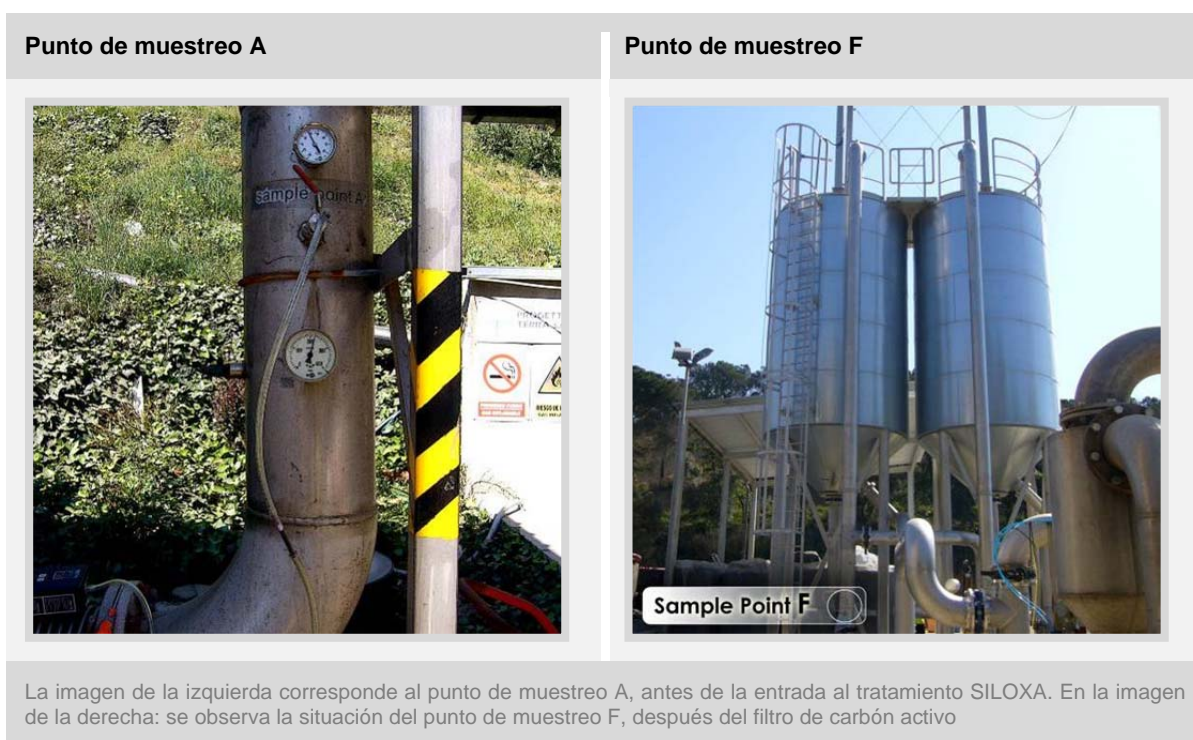


Figura 8.19. Punto de muestreo en el vertedero de Palautordera.

Los resultados obtenidos (*tablas 8.31 y 8.32*) en el biogás muestreado en el *punto A* del vertedero de Palautordera, son similares a los presentados para los vertederos estudiados anteriormente.

OPTIMIZACIÓN MÉTODO DE MUESTREO

ORBO™ 32 (Large)						
	Tubo 1	Sector(B/A)	Tubo 2	Sector(B/A)	Promedio Biogás	Promedio Sector (B/A)
Siloxano	mg/m ³	%	mg/m ³	%	mg/m ³	%
L ₂	21	0,01%	21	0,01%	21	0,01%
D ₃	3,5	0,29%	3,6	0,26%	3,6	0,28%
L ₃	1,7	0,25%	1,7	0,02%	1,7	0,14%
D ₄	44	0,01%	45	0,01%	45	0,01%
L ₄	0,17	-	0,19	-	0,18	-
D ₅	13	0,02%	13	0,01%	13	0,02%
L ₅	0,06	0,82%	0,06	-	0,06	0,41%
Σ [Siloxano]_i	83,4	-	84,6	-	84,6	-

Anasorb® 747						
	Tubo 1	Sector(B/A)	Tubo 2	Sector(B/A)	Promedio Biogás	Promedio Sector (B/A)
Siloxano	mg/m ³	%	mg/m ³	%	mg/m ³	%
L ₂	21	0,20%	22	0,11%	21	0,15%
D ₃	2,8	0,44%	2,8	0,45%	2,8	0,45%
L ₃	1,5	4,9%	1,6	0,16%	1,5	2,6%
D ₄	38	0,12%	38	0,13%	38	0,13%
L ₄	0,16	-	0,16	-	0,16	-
D ₅	11	0,09%	11	0,10%	11	0,10%
L ₅	0,07	8,3%	0,06	-	0,06	4,15%
Σ [Siloxano]_i	74,5	-	75,6	-	74,5	-

Tabla 8.31. Tabla comparativa con los dos tipos de tubos base carbón. Muestras Palautordera (Punto A).

Palautordera (24 abril 2007)				
	ORBO™ 32Large	Anasorb® 747	Promedio Biogás	Discrepancia
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	%
L ₂	21	21	21	0
D ₃	3,6	2,8	3,2	25
L ₃	1,7	1,6	1,6	6
D ₄	45	38	41	17
L ₄	0,18	0,16	0,17	12
D ₅	13	11	12	17
L ₅	0,06	0,06	0,06	-
Σ [Siloxano]_i	84,5	74,6	79,0	-

Tabla 8.32. Tabla resumen de los resultados obtenidos con los tubos base carbón.

En el vertedero de Palautordera ha sido posible tomar muestra de biogás en un segundo punto, situado a la salida del filtro de carbón activo (*punto F*). Se han utilizado dos tubos ORBO™ 32 Large (600 mg). El contenido en siloxanos en este punto es mucho menor.

En la *tabla 8.33* se comparan las concentraciones de siloxanos en el biogás muestreado en dos puntos diferentes del vertedero, *punto A* (situado antes del filtro de carbón activo) y punto F (después del filtro de carbón activo). Se observa que la concentración de siloxanos se ha reducido a menos del 1% de la concentración inicial. De hecho el mecanismo utilizado para purificar el biogás es similar al que se está utilizando con éxito para concentrar y analizar los siloxanos.

Palautordera (24 abril 2007)					
	Tubo 1	Tubo 2	Promedio Post-filtro	Biogas Pre-filtro	Residual
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	%
L ₂	0,16	0,09	0,13	21	0,62 %
D ₃	< 0,02	< 0,02	< 0,02	3,6	-
L ₃	< 0,02	< 0,02	< 0,02	1,7	-
D ₄	0,11	0,07	0,09	45	0,20 %
L ₄	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,18	-
D ₅	0,10	0,06	0,08	13	0,61 %
L ₅	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,06	-
Σ [Siloxano]_i	0,4	0,2	0,3	84,5	-

Tabla 8.33. Contenido en siloxanos en el punto de muestreo posterior al filtro de carbón activo (Punto F).

8.2.7. Comparación del biogás generado en vertedero.

Se ha analizado biogás procedente de tres *depósitos controlados de residuos no peligrosos* situados en la provincia de Barcelona. En todos ellos se gestionan residuos municipales, aunque su dimensión varía según su situación geográfica.

El vertedero de Orís está situado en la comarca d'Osona, el vertedero de Hostalets de Pierola, en la comarca de l'Anoia y el vertedero de Palautordera está situado en el Vallés Oriental. Los dos primeros gestionan una cantidad de residuos estable a lo largo del año, al estar situados en zonas con baja densidad de población. Por el contrario, el vertedero de Palautordera está situado en una zona más poblada, y la cantidad de residuos que se gestionan aumenta en gran medida en verano al dar servicio a poblaciones que tienen un aumento importante de habitantes en este periodo.

En la *tabla 8.34* se compara el contenido en siloxanos en el biogás generado en dos depósitos controlados en el mes de abril de 2007 (Hostalets de Pierola y Palautordera) junto con el muestreo realizado en Orís en marzo de 2007), así como la relación relativa (tanto por ciento que cada siloxano representa frente al total).

Los resultados presentados en la tabla se han obtenido con tubos ORBO™ 32 Large.

Comparación del contenido en siloxanos según vertedero						
	Orís Marzo 2007		Hostalets de Pierola Abril 2007		Palautordera Abril 2007	
	mg/m ³	% relativo	mg/m ³	% relativo	mg/m ³	% relativo
L ₂	2,4	32	6,1	32	21	25
D ₃	1,1	15	1,3	6,9	3,6	4,3
L ₃	0,14	1,9	0,36	1,9	1,7	2,0
D ₄	3,6	48	10	53	45	53
L ₄	<0,02	-	<0,02	-	0,18	0,2
D ₅	0,28	3,7	1,0	5,3	13	15
L ₅	<0,02	-	<0,02	-	0,06	0,1
Σ [Siloxano] _i	7,6		18,8		84,5	

Tabla 8.34. Tabla comparativa de los valores de concentración de siloxanos en los tres vertederos.

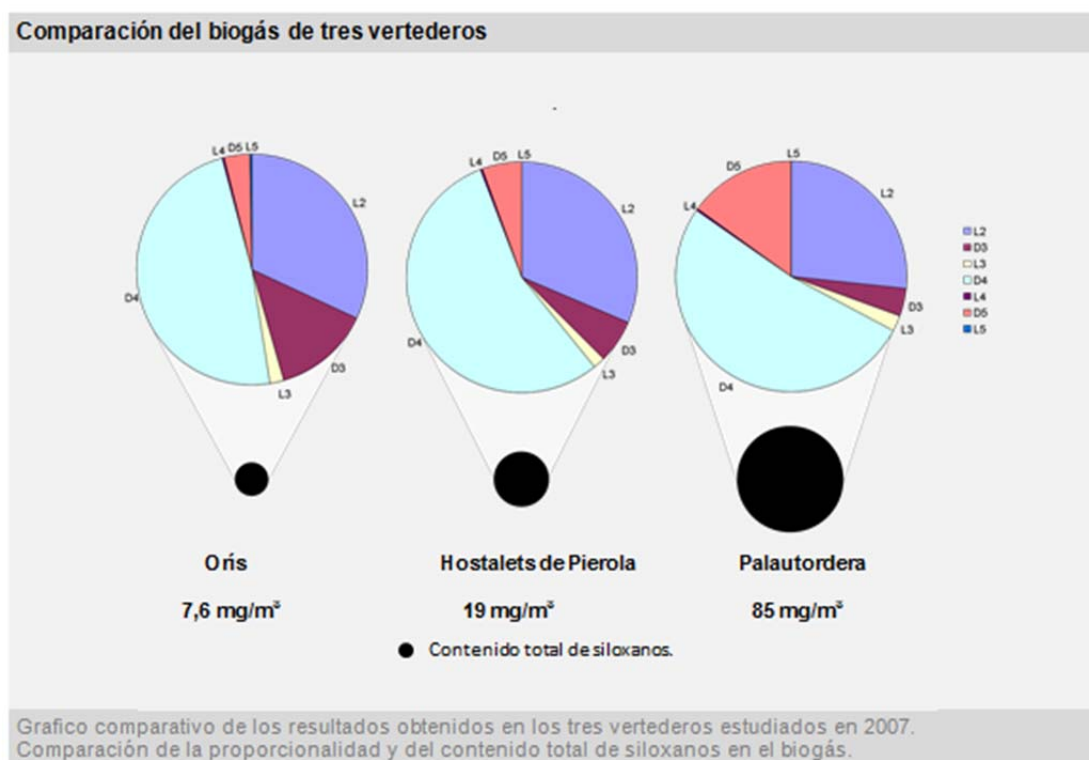


Figura 8.20. Grafico comparativo de los tres vertederos.

El contenido total en siloxanos en el biogás de los tres vertederos varía dentro de un orden de magnitud, entre 8 y 85 mg/m³ (figura 8.20). Sin embargo, la proporción entre los siloxanos estudiados es muy parecida en los tres vertederos. El compuesto D₄ representa del orden del 50% del contenido total, el L₂ entre un 25% y 32%, la suma de D₃ y D₅ entre el 12% y el 19% y L₃ del orden del 2%. Los siloxanos L₄ y L₅ sólo se detectan en el biogás que presenta una concentración mayor de siloxanos (Palautordera).

El procedimiento de análisis por HRGC-MS (scan/SIM) con columna HP5-MS propuesto, permite la determinación de siloxanos en biogás en un amplio margen de concentraciones. Además, los dos tipos de tubo (Anasorb[®] 747 y ORBO[™] 32 Large) son válidos para analizar en el biogás el contenido de los siloxanos de volatilidad alta (L₂ y D₃) intermedia (L₃) y baja (D₄ y D₅).

El procedimiento optimizado en Orís es adecuado para analizar siloxanos en el biogás generado en los tres vertederos de residuos urbanos.

Los valores de siloxanos hallados en el vertedero de Oris están también en consonancia con los resultados obtenidos por O. Sevimoglu [13] en muestras de biogás procedentes del vertedero de Odayeri (Istanbul, Turquía), en las que la captación se realizó mediante *canisters*.

Comparación Vertedero de Orís con la bibliografía			
	Tubo Adsorbente Anasorb[®] 747	O. Sevimoglu [13]	Tubo Adsorbente ORBO[™] 32 Large
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	2,5	1,3	2,5
D ₃	1,0	<1,0	1,0
L ₃	0,14	<0,5	0,14
D ₄	3,7	6,0	3,7
L ₄	0,01	<0,5	<0,02
D ₅	1,8	3,7	0,28
L ₅	<0,01	-	<0,02
Σ [Siloxano]_i	11,9	13,0	7,6

Tabla 8.35. Tabla comparativa Vertedero de Orís (24 de julio de 2006) versus bibliografía

8.2.8. Análisis cualitativo.

En los tubos de carbón activo utilizados para muestrear el biogás generado en el vertedero de Orís se retiene una gran cantidad de compuestos orgánicos. En el cromatograma obtenido por HRGC-MS en modo scan correspondiente a los tubos de carbón activo (Sector A) se detectan unos 80 picos. Una parte de estos compuestos han podido identificarse comparando sus espectros de masas con espectros bibliográficos. Se han detectado compuestos pertenecientes a diversas familias:

- hidrocarburos alifáticos lineales (n-octano, n-decano, n-undecano, n-dodecano)
- hidrocarburos alifáticos ramificados (C₈, C₉, C₁₀)
- hidrocarburos aromáticos (tolueno, xilenos, etilbenceno, C₃-alquilbencenos, C₄-alquilbencenos)
- hidrocarburos alifáticos clorados (tricloroetileno, tetracloroetileno)
- hidrocarburos aromáticos clorados (clorobenceno, diclorobenceno)
- terpenos (α -pineno, β -pineno, 3-careno, camfeno, δ -limoneno)
- compuestos orgánicos con azufre (sulfuro de dimetilo, disulfuro de dimetilo)
- otros compuestos orgánicos (éster etílico del ácido butanoico, éster butílico del ácido acético; 2-hexanona, 2-pentanona).

También se detectan los picos de siloxanos (L₂, D₃, L₃, D₄ y D₅), aunque como componentes muy minoritarios. Además, estos picos se solapan ligeramente con los picos de 2-pentanona (L₂), hidrocarburos alifáticos con nueve átomos de carbono (D₃), xileno (L₃), n-decano y 3-careno (D₄).

El perfil se simplifica enormemente si se utiliza la técnica de HRGC-MS en modo SIM utilizando los iones de relaciones m/z característicos de cada uno de los siloxanos. En la *Figura 8.21* se comparan los cromatogramas de un sector A de carbón activo en modo scan y en modo SIM. El cromatograma en modo SIM es mucho más sencillo y en él destacan los picos correspondientes a los cinco siloxanos presentes en la muestra.

Cabe destacar que los perfiles de los cromatogramas obtenidos con los extractos de los sectores A de los tubos de SDVB son muy parecidos a los de los tubos de carbón activo.

Biogás captado con bolsas Tedlar®.

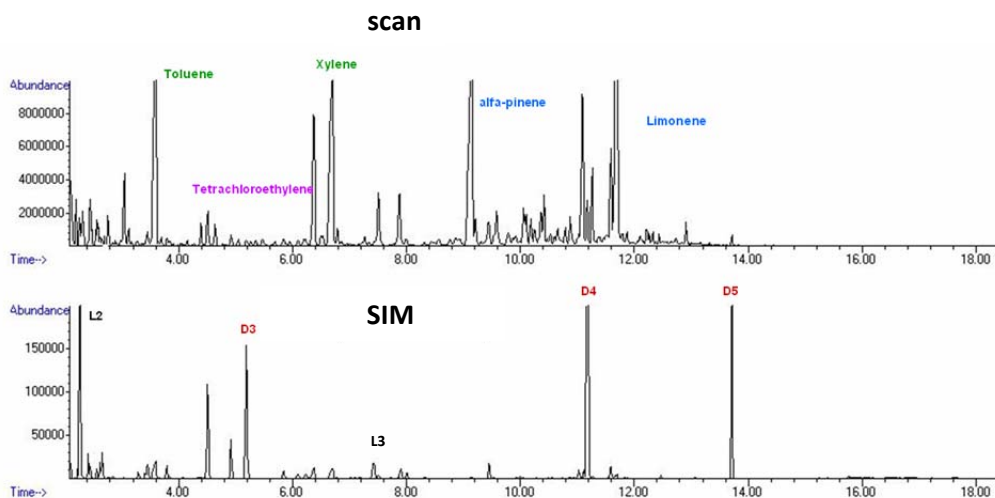


Figura 8.21. Cromatogramas de biogás generado en vertedero [HRGC-MS en modo scan (superior) y SIM (inferior)].

La identificación de los siloxanos se realiza por coincidencia de tiempos de retención entre los cromatogramas de muestras y patrones. La identificación se confirma comparando los espectros de masas obtenidos en el análisis de las muestras con los espectros de masas de los patrones analizados por cromatografía en el presente trabajo y con espectros bibliográficos.

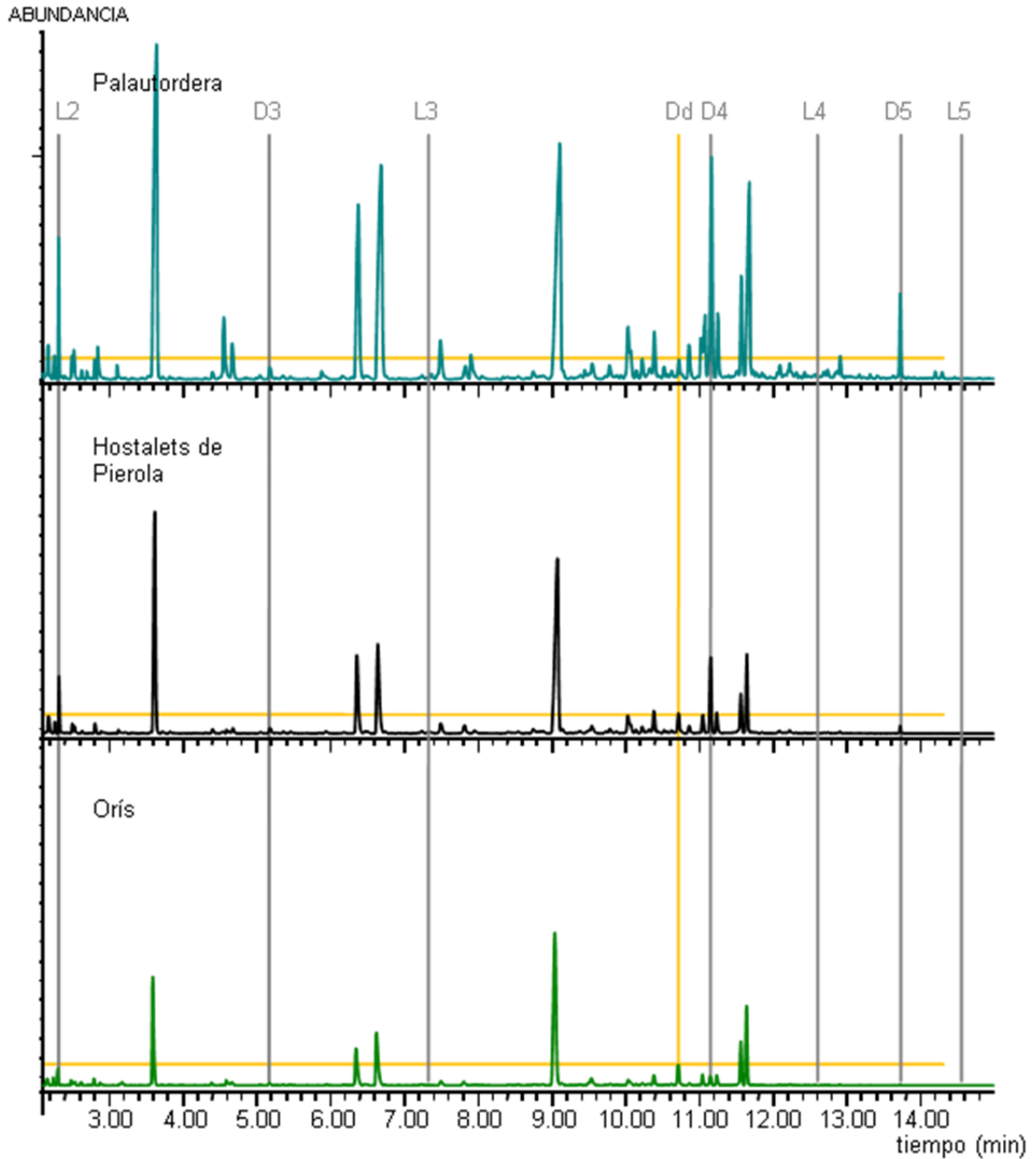
Las relaciones entre iones han sido compatibles para todos los siloxanos. Las señales correspondientes al cluster isotópico del silicio (^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si), facilitan la comparación de sus respectivos espectros de masas.

Los cromatogramas de la *figura 8.21* comprueban que los compuestos presentes en el biogás no interfieren en el análisis de los siloxanos. Los espectros de masas de los siloxanos y las relaciones entre las abundancias de los iones característicos de cada siloxano deben coincidir con los de los patrones de estos compuestos.

Vertederos de Palautordera y Hostalets de Pierola

En la *figura 8.22* se muestran los cromatogramas, en modo scan, correspondientes a muestras de biogás tomadas en cada uno de los tres vertederos estudiados. Al comparar los cromatogramas se observa que el perfil cromatográfico de los vertederos de Palautordera y Hostalets de Pierola es similar al del vertedero de Orís. Sin embargo la concentración de los componentes varía según el vertedero, siendo el vertedero de Palautordera el que presenta mayor abundancia confirmando las experiencias mostradas en el *apartado 8.2.7*.

Cromatogramas de muestras de biogás (HRGC-MS /scan)



Las barras de color gris indican el tiempo de retención de cada siloxano. La escala de los cromatogramas se ha normalizado a partir de la altura de pico del patrón interno (líneas naranja)

Figura 8.22. Comparación de los cromatogramas adquiridos en modo scan de los tres vertederos estudiados.

8.2.9. Validación del procedimiento.

Se ha validado el procedimiento analizando los biogases procedente de los tres vertederos: Orís, Hostalets de Pierola y Palautordera.

Se han estudiado los siguientes parámetros con el fin de validar el procedimiento desarrollado.

A modo de resumen se indican a continuación las operaciones realizadas en esta etapa de validación. Los detalles se han presentado en los *apartados 8.2.2 a 8.2.8* de este capítulo.

Selectividad del procedimiento. Se ha comprobado que los compuestos presentes en el biogás no interfieren en el análisis de los siloxanos. Los espectros de masas de los siloxanos y las relaciones entre las abundancias de los iones característicos de cada siloxano coinciden con los de los patrones de estos compuestos (*apartado 8.2.8*).

Precisión. La toma de muestra se realiza por duplicado. Los resultados obtenidos con los dos tubos son similares, teniendo en cuenta que la composición del biogás puede sufrir variaciones durante el tiempo que se realiza el muestreo (*apartado 8.2.2*).

Exactitud. Se comparan los resultados obtenidos (*apartado 8.2.2 y 8.2.5*):

- Con dos tipos de adsorbente, carbón activo y estireno/divinilbenceno, se obtienen resultados equivalentes para los siloxanos menos volátiles.
- Con dos tipos de carbón activo, ORBO™32 *Large* (origen natural) y Anasorb™747 (origen sintético), se obtienen resultados equivalentes para todos los siloxanos analizados.
- Con tres procedimientos, adsorción sobre carbón activo, absorción en un disolvente orgánico (n-hexano) y almacenamiento en una bolsa Tedlar®, se obtienen resultados equivalentes para los siloxanos menos volátiles.

Linealidad. Se confirma que los tubos de carbón activo utilizados son capaces de retener siloxanos a niveles de concentración superiores a los presentes en el biogás de Orís. Para ello, se han analizado los biogases obtenidos en los vertederos de Palautordera y Hostalets de Pierola, donde las concentraciones de siloxanos son bastante mayores. En los sectores B de los tubos no se detectan cantidades significativas de siloxanos (*apartado 8.2.7*).

Los *límites de cuantificación/detección* se habían estimado a partir de las experiencias realizadas inyectando disoluciones líquidas de siloxanos en el HRGC-MS. Los ensayos realizados con los biogases generados en vertedero confirman que estos límites pueden alcanzarse incluyendo las etapas de adsorción/desorción de los siloxanos.

Para ello, se ha analizado el biogás de Palautordera (que presenta una concentración en siloxanos mayor), después de eliminar una buena parte de los siloxanos con una columna de carbón activo (punto A, tratamiento SILOXA). Se observa que la concentración de siloxanos se ha reducido a menos del 1% de la concentración inicial (punto F). Con este ensayo se confirma que el método propuesto permite detectar estos valores (*apartado 8.2.6*).

Los resultados obtenidos permiten afirmar que el procedimiento puesto a punto en Orís es adecuado para analizar siloxanos en el biogás obtenido en diferentes vertederos de residuos urbanos (Orís, Palautordera, Hostalets de Pierola). La técnica HRGC-MS (scan/SIM) tiene la selectividad necesaria para detectar la presencia de siloxanos en la compleja mezcla de sustancias disueltas en el biogás. El procedimiento de adsorción con tubos de carbón activo, desorción con n-hexano, y análisis por HRGC-MS (SIM) es suficientemente preciso y exacto para estimar la concentración de los siloxanos en dichas muestras.

En *el anexo III* se incluye el procedimiento normalizado de trabajo IQS-CROMA-PNT-A-0078. En este documento se describe de forma detallada el análisis de siloxanos en biogás con tubos de carbón activo incluyendo la etapa cromatográfica por HRGC-MS (scan/SIM).

En el review sobre química de los siloxanos publicado por Rucker, en diciembre de 2014 [54], cita el artículo en el que nuestro grupo presenta algunos resultados de esta Tesis Doctoral. Compara los métodos de reciente publicación sobre el análisis de trazas de siloxanos en biogás y se observa que, los límites de detección del método de análisis propuesto en esta Tesis Doctoral ($0,01\text{mg}/\text{m}^3$, captación mediante tubos de carbón activo, desorción con n-hexano y análisis por HRGC/MS(SIM)) son inferiores a los publicados anteriormente utilizando métodos directos de análisis ($0,6\text{ mg}/\text{m}^3$ por IR, como suma de siloxanos) o combinados ($0,9\text{ mg}/\text{m}^3$ D₄, $0,6\text{ mg}/\text{m}^3$ D₃ mediante XAD-2, desorción en n-hexano, HRGC-FID o $0,04\text{-}0,14\text{ mg}/\text{m}^3$, mediante absorción en disolvente acetona, metanol o n-hexano por HRGC-FID o HRGC-MS).

8.3. Estudio de TMS en el biogás del vertedero de Palautordera.

Se estudia el comportamiento de trimetilsilanol con el sistema de muestreo elegido (tubos de carbón activo) utilizando las condiciones cromatográficas optimizadas con la columna DB-624 (*apartado 7.4.4*). Se pretende disponer de un único procedimiento analítico que permita la determinación simultánea de siloxanos y trimetilsilanol.

Debido a que el trimetilsilanol posee una estructura química y polaridad diferente a la de los siloxanos, se estudia su comportamiento en la etapa de captación de biogás con los diferentes sistemas de muestreo. Para ello se comparan los resultados obtenidos al muestrear con tubos de adsorción con los correspondientes a bolsas y a *impingers*, de forma análoga a la realizada en los *apartados 8.2.3., 8.2.4 y 8.2.5*. Se efectúa la captación con biogás generado en el vertedero de Palautordera por ser el que presenta un nivel de concentración en siloxanos mayor de los tres vertederos estudiados.

Se utilizan los tres sistemas de muestreo, bolsas Tedlar® (tres litros de capacidad), *impingers* (n-hexano como disolvente) y tubos con adsorbentes sólidos. Se ensayan tres adsorbentes diferentes, tubos de carbón activo de origen vegetal (ORBO™ 32 *Large*), de carbón activo sintético (Anasorb® 747) y tubos con adsorbente polimérico (estireno/divinilbenceno, ORBO™706).

Como ya se ha comentado en apartados anteriores, la homogeneidad de la muestra es un factor determinante para poder comparar los resultados de los diferentes sistemas de muestreo. Las bolsas se llenan aprovechando la presión del sistema y el muestreo es inmediato, sin embargo para *impingers* y tubos se requiere de un tiempo mayor (diez minutos), puesto que en cada ensayo se hace circular 10 L de biogás a un flujo de 1 L/minuto.

Se diseña un esquema de muestreo para verificar la homogeneidad de la muestra. Se llena con biogás una bolsa Tedlar® después de cada sistema de muestreo o de tipo de adsorbente, puesto que se trata de un sistema rápido sin manipulación de la muestra. Estas bolsas actúan de sistema de control.

Diseño Experimental: El muestreo se realizó en el siguiente orden:

Bolsa Tedlar® 3L (Bolsa_1), tubos de carbón activo de origen natural (ORBO™ 32, por triplicado), bolsa Tedlar® 3L (Bolsa_2), tubos de carbón activo de origen sintético (Anasorb® 747, por triplicado), bolsa Tedlar® 3L (Bolsa_3), tubos poliméricos (ORBO™ 706, por triplicado), bolsa Tedlar® 3L (Bolsa_4), impingers (por triplicado), bolsa Tedlar® (Bolsa_5).

La toma de muestra se realiza en una única sesión de trabajo, tomando las diecisiete muestras de biogás (5 bolsas, 9 tubos y 3 *impingers*) directamente de una tubería. Se utilizan las bolsas

Tedlar® de 3L para monitorizar la concentración de siloxanos a lo largo de todo el muestreo (tabla 8.36).

Palautordera (Febrero 2011)							
Bolsa TEDLAR®							
Siloxano	Tedlar 1 mg/m ³	Tedlar 2 mg/m ³	Tedlar 3 mg/m ³	Tedlar 4 mg/m ³	Tedlar 5 mg/m ³	Promedio mg/m ³	CV(%)
TMS	11,58	11,16	10,77	11,35	9,89	11	6,1
L ₂	4,73	4,91	4,59	5,02	4,46	4,7	4,8
D ₃	2,69	2,69	2,57	2,87	2,26	2,6	8,6
L ₃	0,46	0,41	0,45	0,52	0,36	0,44	14
D ₄	31,51	27,23	34,05	40,42	20,86	31	24
L ₄	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	-
D ₅	7,15	5,18	9,00	12,69	5,01	7,8	41
L ₅	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	-
D ₆	0,59	0,30	0,33	0,41	0,29	0,38	32
Σ [Siloxano]_i+TMS	59	52	62	73	43	58	19

Tabla 8.36. Muestreo con bolsas.

El contenido total en siloxanos en las bolsas analizadas es similar a lo largo del muestreo, lo que parece indicar que la concentración de siloxanos en el biogás es relativamente estable (59, 52, 62, 73, 43 mg/m³; CV: 19%).

Para calcular los resultados correspondientes a los tubos (tabla 8.37 y 8.38), se han tenido en cuenta los flujos a los que se ha realizado el muestreo. Los flujos para los tubos son estables y próximos a 1L/min.

Palautordera (Febrero 2011)						
ORBO™ 32						
Siloxano	Tubo_1 mg/m ³	Tubo_2 mg/m ³	Tubo_3 mg/m ³	Promedio mg/m ³	CV (%)	
TMS	13,33	13,63	13,59	14	1,2	
L ₂	9,21	9,03	9,18	9,1	1,1	
D ₃	4,76	4,70	4,76	4,7	0,7	
L ₃	0,91	0,90	0,92	0,91	0,8	
D ₄	40,47	41,04	42,13	41	2,0	
L ₄	0,11	0,12	0,12	0,12	3,3	
D ₅	6,15	6,61	7,12	6,6	7,3	
L ₅	0,01	0,01	0,01	0,01	10	
D ₆	0,06	0,13	0,15	0,11	43	
Σ [Siloxano]_i+TMS	75	76	78	76	2,0	

Tabla 8.37. Muestreo con Tubos ORBO™ 32.

OPTIMIZACIÓN MÉTODO DE MUESTREO

Palautordera (Febrero 2011)					
Anasorb® 747					
Siloxano	Tubo_1 mg/m ³	Tubo_2 mg/m ³	Tubo_3 mg/m ³	Promedio mg/m ³	CV (%)
TMS	8,17	6,55	8,35	7,7	13
L ₂	13,87	15,51	13,64	14	7,1
D ₃	4,62	4,11	4,62	4,5	6,7
L ₃	1,23	1,17	1,19	1,2	2,7
D ₄	46,81	44,56	47,34	46	3,2
L ₄	0,29	0,19	0,24	0,24	20
D ₅	8,70	8,52	9,49	8,9	5,8
L ₅	0,26	0,24	0,24	0,25	3,9
D ₆	0,21	0,19	0,25	0,21	13
Σ [Siloxano]_i,TMS	84	81	85	84	2,5

Tabla 8.38. Muestreo con Tubos Anasorb® 747.

No se detectan cantidades significativas de trimetilsilanol ni de siloxanos en los sectores B de los tubos de carbón activado (ORBO™ 32 y Anasorb® 747). Este resultado parece indicar que la retención de trimetilsilanol y siloxanos es cuantitativa.

Sin embargo los tubos ORBO™ 32 *Large* dan resultados más altos para el trimetilsilanol y los de Anasorb® 747 dan resultados un poco mayores para los siloxanos.

Los compuestos más volátiles (TMS, L₂, D₃ y en menor medida D₄) no se retienen de forma cuantitativa en los tubos de estireno/divinilbenceno (*tabla 8.39*). Como ya se ha comentado en apartados anteriores, los tubos con adsorbente polimérico estireno/divinilbenceno no son indicados para la retención de los siloxanos más volátiles y tampoco para trimetilsilanol, puesto que la relación de los dos sectores supera el valor del 10%.

Palautordera (Febrero 2011)						
ORBO™ 706						
Siloxano	Tubo_1 mg/m ³	Tubo_2 mg/m ³	Tubo_3 mg/m ³	Promedio mg/m ³	CV (%)	B/A (%)
TMS	1,11	1,40	1,26	1,3	5,5	50
L ₂	2,14	2,41	2,28	2,3	3,0	53
D ₃	2,89	3,01	3,07	3,0	1,3	31
L ₃	0,77	0,76	0,79	0,77	2,3	14
D ₄	40,45	39,25	41,14	40	2,4	5
L ₄	0,11	0,10	0,12	0,11	7,8	6
D ₅	8,46	8,05	8,90	8,5	5,0	1
L ₅	0,02	0,02	0,02	0,02	7,0	0
D ₆	0,22	0,20	0,13	0,18	21	2
Σ [Siloxano]_i,TMS	56	55	58	56	2,7	-

Tabla 8.39. Muestreo con Tubos ORBO 706.

Para calcular los resultados correspondientes a *impingers* (tabla 8.40) se han tenido en cuenta los flujos a los que se ha realizado el muestreo. Los flujos con los *impingers* presentan una cierta variabilidad.

Palautordera (Febrero 2011)					
<i>IMPINGERS</i>					
Siloxano	<i>Impinger_1</i> mg/m ³	<i>Impinger_2</i> mg/m ³	<i>Impinger_3</i> mg/m ³	Promedio mg/m ³	CV (%)
TMS	17,61	18,00	17,26	17,6	2,1
L ₂	7,68	7,79	7,41	7,7	2,6
D ₃	4,27	4,27	4,07	4,2	2,8
L ₃	0,84	0,84	0,82	0,83	1,2
D ₄	41,54	40,62	38,04	40	4,5
L ₄	0,11	0,11	0,11	0,11	1,7
D ₅	8,71	8,87	8,63	8,7	1,4
L ₅	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-
D ₆	0,33	0,34	0,34	0,34	1,7
Σ [Siloxano]_i,TMS	81	81	77	80	2,9

Tabla 8.40. Muestreo con *Impingers*

Los compuestos más volátiles (TMS y L₂) no se retienen de forma cuantitativa en los *impingers*.

En el segundo *impinger* se queda retenido un 40% y un 6% de TMS y L₂ respectivamente.

En el biogás del vertedero de Palautordera analizado mediante los tres sistemas de muestreo, se observa la presencia de trimetilsilanol, de siloxanos cíclicos (D₃, D₄, D₅ y D₆) y de siloxanos lineales (L₂, L₃, L₄ y L₅), siendo los componentes mayoritarios TMS, L₂, D₃, D₄ y D₅.

Al comparar los tres sistemas de muestreo (tabla 8.41), se observa que:

- Con *impingers* y tubos con carbón activo (ORBO™ 32) se obtienen resultados del mismo orden de magnitud para trimetilsilanol y siloxanos.
- Los tubos Anasorb® 747 (carbón activo sintético) retienen peor al trimetilsilanol que los tubos de carbón activo natural (ORBO™ 32).
- Los compuestos más volátiles (TMS, L₂, D₃) no se retienen de forma cuantitativa en los tubos de estireno/divinilbenceno.
- Los resultados obtenidos con las bolsas son inferiores, especialmente para los compuestos más volátiles.

Palautordera (7 de Febrero 2011)					
Sistemas de muestreo					
Siloxano	Tedlar® mg/m ³	ORBO 32 mg/m ³	ANASORB_747 mg/m ³	SDVB mg/m ³	IMPINGER mg/m ³
TMS	11	14	7,7	1,3	18
L ₂	4,7	9,1	14	2,3	7,6
D ₃	2,6	4,7	4,5	3,0	4,2
L ₃	0,44	0,91	1,2	0,77	0,83
D ₄	31	41	46	40	40
L ₄	<0,2	0,12	0,24	0,11	0,11
D ₅	7,8	6,6	8,9	8,5	8,7
L ₅	<0,2	0,01	0,25	0,02	<0,1
D ₆	0,38	0,11	0,21	0,18	0,34
Σ [Siloxano]_i·TMS	58	76	84	56	80

Tabla 8.41. Comparación sistemas de muestreo

Al utilizar el método de cuantificación de siloxanos desarrollado en apartados anteriores, para cuantificar el trimetilsilanol, se comprueba que el hecho de añadir al método de cuantificación el ion característico de TMS (75 m/z) no afecta al resto de componentes. Además el resto de iones no afecta a la cuantificación de trimetilsilanol.

En el espectro de masas del trimetilsilanol aparecen los iones de m/z 73, 74, 75, 76 y 77. En modo SIM se tiene en cuenta la relación entre los iones 73 y 75 y la no presencia de los iones 147, 191, 205, 207 y 221 para designar la presencia de TMS en el cromatograma.

Se calcula el límite de cuantificación de trimetilsilanol para cada sistema de muestreo como la cantidad de sustancia inyectada que generaría una señal equivalente a diez veces el ruido:

- El límite de cuantificación para el muestreo con bolsas Tedlar® se establece en 0,4 mg/m³.
- El límite de cuantificación para el muestreo con *impingers* se establece en 0,2 mg/m³.
- El límite de cuantificación para el muestreo con tubos se establece en 0,02 mg/m³.

El límite de cuantificación de trimetilsilanol para cada sistema de muestreo es el doble que el establecido para los siloxanos (0,2 mg/m³, 0,1 mg/m³, 0,01 mg/m³ respectivamente).

Del estudio realizado con el biogás del vertedero de Palautordera se determina que los tubos ORBO™ 32 *Large* son adecuados para la captación de trimetilsilanol y siloxanos. Además, el método cromatográfico desarrollado en apartados anteriores (condiciones cromatográficas columna DB-624 apartado 7.4.4), es válido para la determinación simultánea de trimetilsilanol y siloxanos cíclicos (D₃, D₄, D₅ y D₆) y lineales (L₂, L₃, L₄ y L₅).

El método de análisis propuesto en esta Tesis Doctoral es el único publicado hasta la fecha que permite la determinación simultánea de trimetilsilanol y siloxanos volátiles en biogás, tal como ha confirmado Rücker [54] en su reciente review sobre química de los siloxanos.

8.4. Estudio del biogás generado en estación depuradora de aguas residuales.

Todos los ensayos realizados hasta el momento se han efectuado con muestras sintéticas preparadas en el laboratorio y con biogás generado en vertedero. En este apartado se comentan los ensayos efectuados con biogás procedente de diferentes estaciones depuradoras de agua residual (EDAR). En el marco del proyecto R+i Alliance SL1001 (2010 a 2011) se han tomado muestras de dos EDARs situados en dos poblaciones catalanas representativas que por acuerdos de confidencialidad suscritos no pueden ser reveladas. En el texto se designan como EDAR_1 y EDAR_2.

Se deben ensayar los diferentes sistemas de captura (bolsas, *impingers* con disolvente y tubos con adsorbente sólido) y elegir el más adecuado a las características del biogás de EDAR. Se pretende adaptar el método de análisis desarrollado en los apartados anteriores a la determinación de la concentración de siloxanos y trimetilsilanol presente en el biogás de estación depuradora de aguas residuales.

En apartados anteriores, se ha observado que para el análisis de siloxanos y trimetilsilanol presentes en biogás generado en vertederos de residuos urbanos el mejor procedimiento de toma de muestra son los tubos con adsorbente sólido (carbón activo).

En este apartado se analiza un biogás que tiene un origen distinto, por ello, se vuelven a ensayar los diferentes procedimientos de captura de siloxanos y trimetilsilanol con el biogás generado en una EDAR. Lo óptimo sería establecer un método de muestreo que permitiera analizar el contenido de trimetilsilanol y siloxanos presentes en biogases de ambas procedencias (depuradora y vertedero). Al igual que el método de trabajo anteriormente desarrollado, se optimiza y valida el procedimiento de captura de siloxanos, comparando los resultados obtenidos con las diferentes técnicas de muestreo al analizar muestras reales de biogás.

8.4.1. Muestreo de biogás.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en el estudio realizado con el biogás generado en la EDAR_1. La toma de muestras se efectuó el jueves 2 de diciembre de 2010 con la participación de miembros de los equipos de CETaqua e IQS. Todas las muestras de biogás se tomaron en un mismo punto de la tubería que conduce el biogás hasta la antorcha (*Figura 8.23*).

Punto de muestreo en la EDAR_1.



Figura 8.23. Punto de muestreo EDAR_1.

Se utilizan las tres técnicas de toma de muestra empleadas en vertederos:

- Almacenamiento del biogás en bolsas de diferentes volúmenes (1 y 3 litros) y materiales (*Tedlar*[®] y *Flexfilm*).

Se utilizan tres tipos de bolsas:

- a) Bolsas *Tedlar*[®] de 3L de capacidad (referencia 232-03, SKC)
- b) Bolsas *Tedlar*[®] de 1L de capacidad (referencia 232-01, SKC)
- c) Bolsas *Flexfilm* de 1L de capacidad (referencia 236-01, SKC)

Además de las bolsas *Tedlar*[®] (PVF-polivinilfluoruro) se eligen bolsas *Flexfilm* puesto que se caracterizan por generar un background menor que el producido por la bolsa *Tedlar*[®], proporcionando una estabilidad de la muestra equivalente.

- Adsorción de los siloxanos presentes en el biogás en tubos con adsorbente (*carbón activo natural* (ORBO™32 Large), *carbón activo sintético* (Anasorb[®] 747) y *copolímero de estireno/divinilbenceno* (ORBO™706)).
- Absorción de los siloxanos en *impingers* que contienen un disolvente apolar (20 mL de n-hexano). En cada ensayo se utilizan dos *impingers* conectados en serie (A y B).

Toma de muestra.

Se utilizan bolsas *Tedlar*[®] de tres litros para monitorizar la concentración de siloxanos en el biogás a lo largo de todo el muestreo.

Diseño experimental: El muestreo se realizó en el siguiente orden:

Bolsa Tedlar® 3L (Bolsa_1), tubos de carbón activo de origen natural (ORBO™ 32 Large, por triplicado), bolsa Tedlar® 3L (Bolsa_2), tubos de carbón activo de origen sintético (Anasorb® 747, por triplicado), bolsa Tedlar® 3L (Bolsa_3), tubos poliméricos (ORBO™ 706, por triplicado), bolsa Tedlar® 3L (Bolsa_4), cuatro bolsas en paralelo, dos Tedlar® 1L y dos Flexifilm 1L (Bolsa_T1 y T2, Bolsa_ F1 y F2), *impingers* (por triplicado), bolsa Tedlar® (Bolsa_5).

Según el sistema de captación empleado, la toma de muestra se realiza aprovechando la presión en el punto de muestreo (bolsa) o con bomba de aspiración (tubos e *impingers*).

Las bolsas de tres litros de capacidad se llenan de una en una y a lo largo de todo el día. Las cuatro bolsas de un litro se llenan simultáneamente gracias a un distribuidor de gas construido con tubo de polietileno y conexiones en Y (Figura 8.24). Con este diseño se pretende minimizar el efecto producido por una posible falta de homogeneidad del biogás a lo largo del proceso de toma de muestra.

Llenado simultáneo de cuatro bolsas.

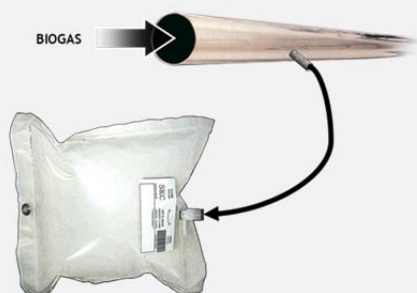


Figura 8.24. Muestreo con bolsas. En la imagen de la derecha se observa la conexión en forma de Y.

A lo largo de toda la etapa de muestreo se comprueba que el flujo suministrado por la bomba es correcto con un medidor de flujo. El medidor de flujo se coloca antes del sistema de muestreo y la bomba de aspiración. En el muestreo con los tubos la comprobación del flujo se efectúa antes de cada serie, colocando un tubo de prueba del mismo tipo que se utiliza en dicha serie. Con los *impingers* la comprobación del flujo se efectúa simultáneamente a la toma de muestra.

El sistema de muestreo (tubo con adsorbente o *impinger*) se sitúa como es habitual entre el punto de donde se extrae el biogás y el medidor de flujo o la bomba de aspiración. Los diferentes elementos del sistema se conectan entre sí con tubos de polietileno (Figuras 8.25 y 8.26).

Bomba de aspiración conectada a un tubo con adsorbente carbón activo.

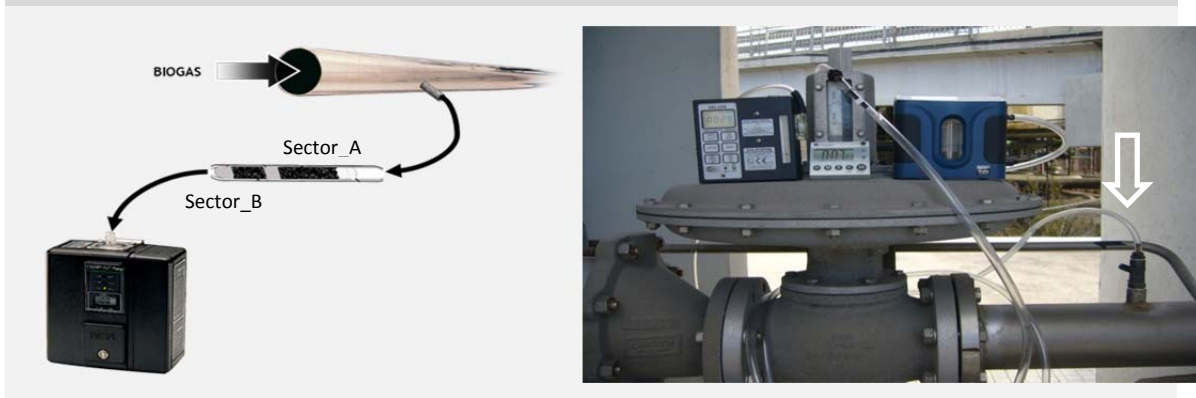


Figura 8.25. Muestreo con tubos.

Bomba de aspiración conectada a dos *impingers* en serie.

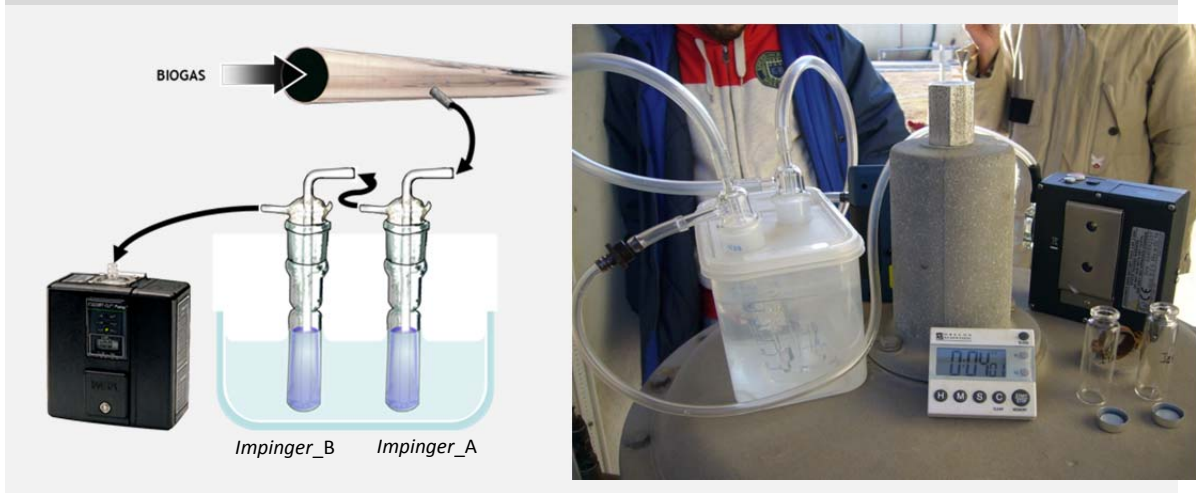


Figura 8.26. Muestreo con impingers.

Los análisis de las muestras de la estación depuradora de aguas de EDAR_1 se realizan en el laboratorio de Cromatografía del IQS entre los días 3 y 9 de diciembre de 2010 utilizando los procedimientos de análisis desarrollados anteriormente (*apartados 8.2.2, 8.2.3, 8.2.4 en cuanto al muestreo y apartado 7.4 aplicando las condiciones cromatográficas descritas en la tabla 7.42*).

8.4.2. Análisis cualitativo

En las muestras analizadas procedentes de la EDAR_1 se detecta la presencia de:

- Los siloxanos cíclicos D₄, D₅ (siloxano mayoritario) y D₆. No se detecta la presencia de siloxanos lineales.
- Los hidrocarburos alifáticos lineales n-octano, n-nonano, n-decano (hidrocarburo mayoritario), n-undecano y n-dodecano.

En los monitogramas de las bolsas, en modo SIM, sólo se detectan tres siloxanos (Figura 8.27).

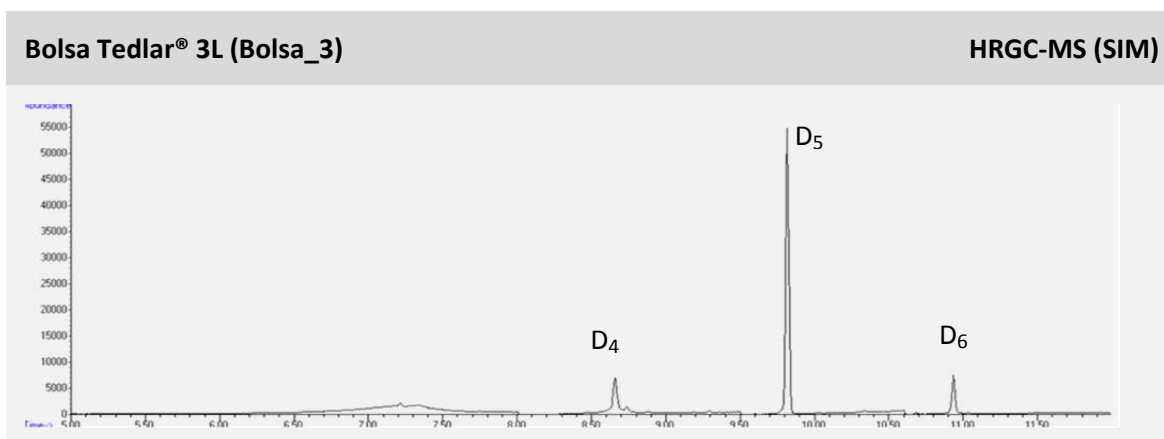


Figura 8.27. Bolsa Tedlar®.

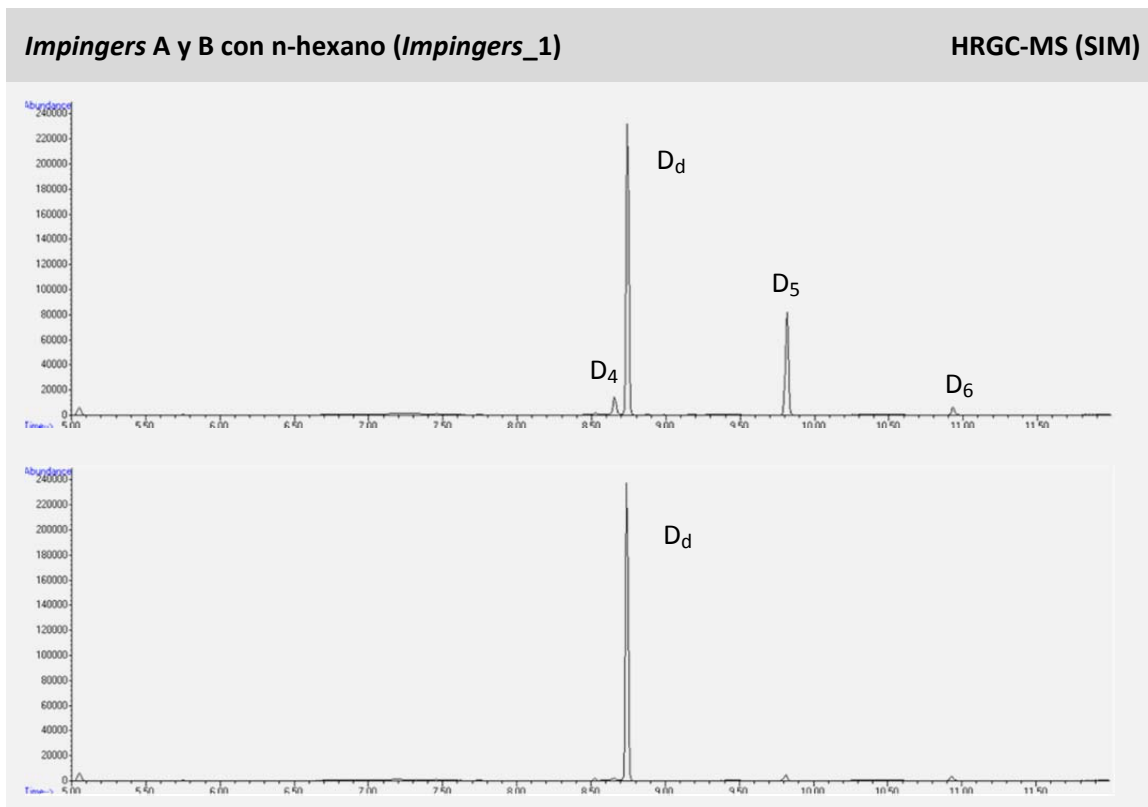


Figura 8.28. Impingers. Primer impinger (superior). Segundo impinger (inferior).

Los perfiles cromatográficos obtenidos en modos scan y SIM, correspondientes al ensayo con *impingers* utilizando n-hexano como disolvente adsorbente, coinciden con los obtenidos al analizar las bolsas *Tedlar*®. En modo SIM, además del pico correspondiente al patrón interno (D_d), sólo se detectan los siloxanos cíclicos D₄, D₅ (mayoritario) y D₆. En el segundo *impinger* de cada pareja (*impinger B*), no se detecta la presencia de siloxanos (*Figura 8.28*).

En la *figura 8.29* se presentan los cromatogramas obtenidos al analizar, en modo scan los tubos que contienen carbón activo natural (ORBO™32), carbón activo sintético (Anasorb®747) y adsorbente polimérico de estireno/divinilbenceno (ORBO™706), respectivamente.

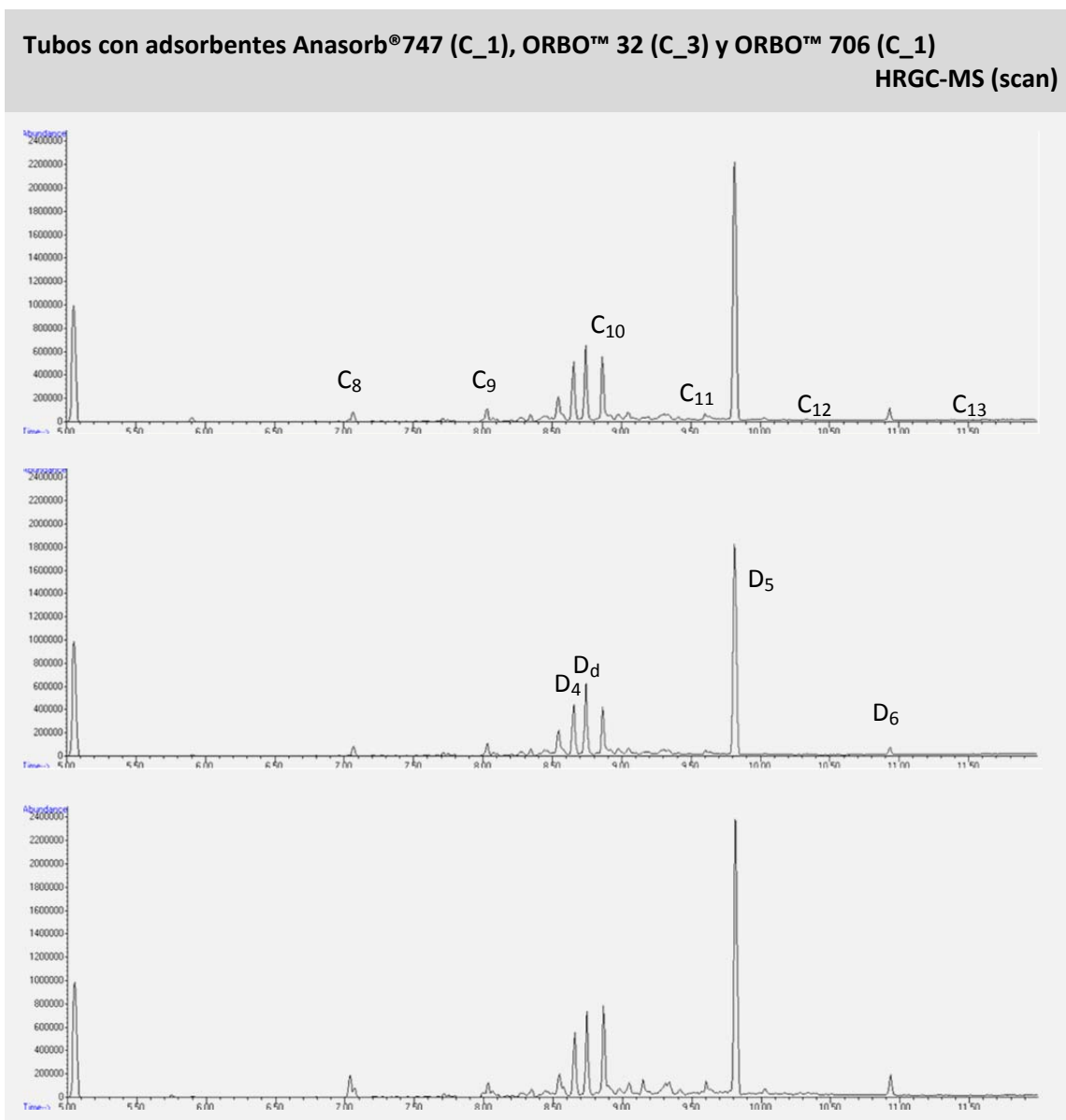


Figura 8.29. Tubos HRGC-MS modo scan. Anasorb®747 (C_1, superior), ORBO™ 32 (C_3, central) y ORBO™ 706 (C_1 inferior).

Los perfiles obtenidos con los tres adsorbentes son similares. En los tres casos se detectan las mismas familias de compuestos: siloxanos cíclicos D₄, D₅ (mayoritario) y D₆ e hidrocarburos alifáticos lineales n-octano, n-nonano, n-decano (hidrocarburo mayoritario), n-undecano, n-dodecano y n-tridecano.

Además, en los cromatogramas obtenidos con tubos adsorbentes (procedimiento más sensible) se detectan trazas de algunos compuestos orgánicos volátiles que no se detectaban ni en las bolsas Tedlar® ni en los *impingers*. En concreto se detectan trimetilsilanol, algunos hidrocarburos ramificados (C₆ – C₁₁), δ-limoneno y α-pineno.

**Tubos con adsorbentes Anasorb®747 (C_1), ORBO™ 32 (C_3) y ORBO™ 706 (C_1)
HRGC-MS (SIM)**

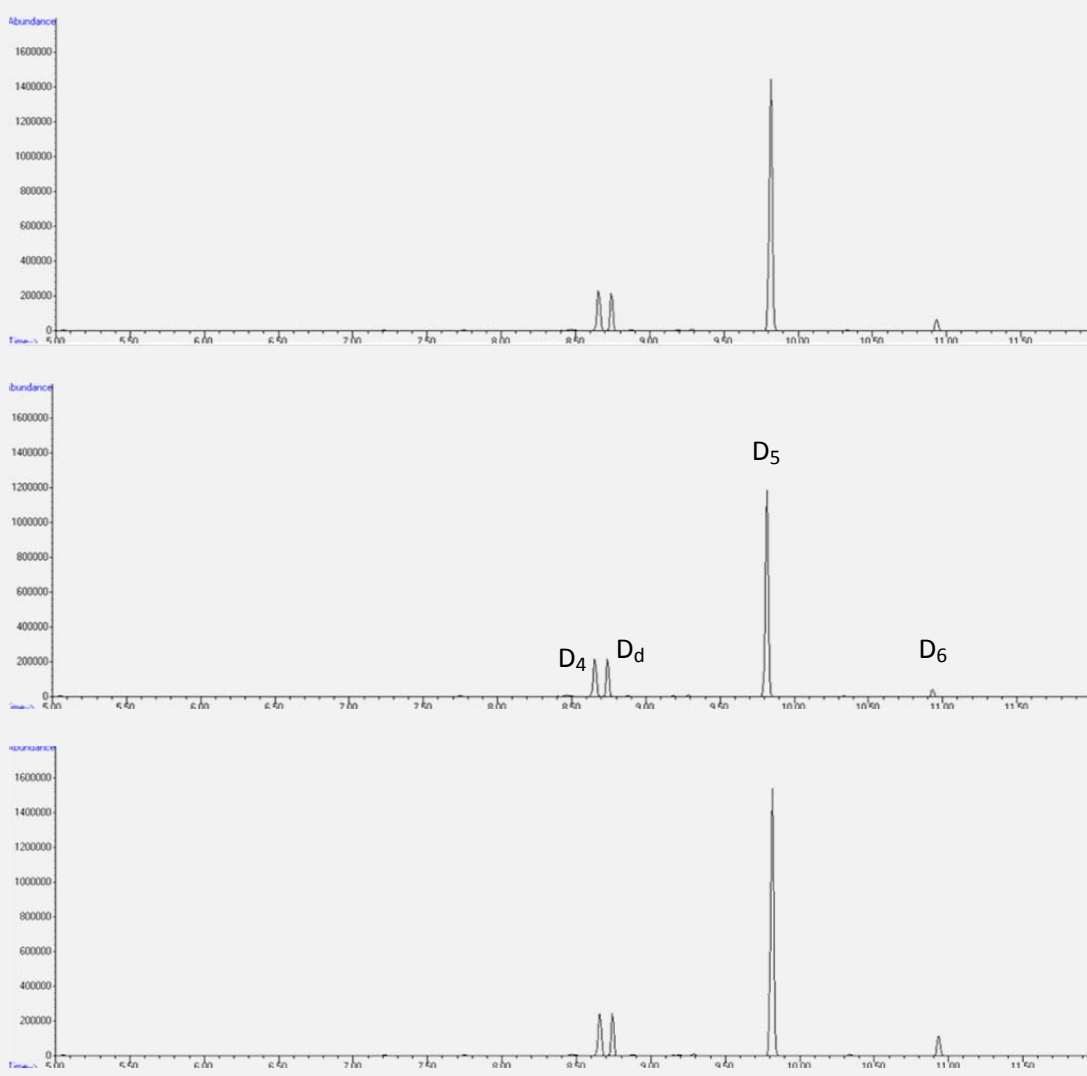


Figura 8.30. Tubos HRGC-MS modo SIM. Anasorb®747 (C_1, superior), ORBO™ 32 (C_3, central) y ORBO™ 706 (C_1 inferior).

En la *Figura 8.30* se presentan los cromatogramas obtenidos al analizar en modo SIM los mismos extractos correspondientes a los tres tipos de tubos. Los perfiles también son similares para los tres adsorbentes. Además del pico de patrón interno, sólo se detectan los siloxanos cíclicos D₄, D₅ (mayoritario) y D₆.

Cabe destacar que en los sectores B de los tres adsorbentes no se detectan siloxanos. Tampoco se detectan los otros compuestos retenidos en los tubos.

En el biogás de la depuradora estudiada predomina la presencia de siloxanos e hidrocarburos lineales, mientras que en el biogás estudiado procedente de varios vertederos de residuos urbanos predominan los hidrocarburos aromáticos y los terpenos.

La selectividad del procedimiento se ha verificado comparando el espectro de masas (modo scan) y la relación de los iones seleccionados (modo SIM) de las señales obtenidas con las muestras y los patrones. Todas las muestras analizadas presentan una relación de los iones seleccionados similar a la de los patrones para todos los siloxanos cuantificados D₄, D₅ y D₆, con niveles de concentración superiores a 0,1 mg/m³.

Las relaciones entre iones han sido compatibles para todos los siloxanos cuantificados (D₄, D₅ y D₆).

En modo scan y en modo SIM los monitogramas obtenidos con las tres técnicas de muestreo bolsas, *impingers* y tubos con adsorbente son similares, destacando por su abundancia los picos de los siloxanos D₄ y D₅.

8.4.3. Análisis cuantitativo.

En cada muestra cada siloxano se cuantifica con la media de los factores de respuesta de las dos disoluciones patrón de concentración más parecida, inyectadas en las dos series de patrones más próximas a la muestra, siguiendo el mismo procedimiento realizado con las muestras analizadas de biogás generado en vertedero presentadas en apartados anteriores.

Bolsas Tedlar® 3L.

En la *tabla 8.42* se presentan los resultados obtenidos para los siloxanos mayoritarios D₄ y D₅, (expresados en mg/m³) en las bolsas Tedlar® de tres litros (3L). Estas bolsas se han utilizado para monitorizar la evolución de la concentración de los siloxanos a lo largo de toda la etapa de muestreo.

Como no se dispone de resultados de la bolsa Tedlar® B_4, su valor se ha sustituido por el promedio de las bolsas Tedlar® de un litro, puesto que se llenaron con biogás inmediatamente después de la bolsa Tedlar® B_4.

	Bolsas TEDLAR®					Tedlar 3L	
	B_1	B_2	B_3	B_T1/T2	B_5	mg/m ³	
	mg/m ³					Promedio	CV (%)
Siloxano							
D ₄	1,5	1,3	1,5	1,5	1,4	1,4	5,9
D ₅	7,8	9,2	10,1	10,9	7,9	8,8	13
Σ [Siloxano] _i	9,3	10,5	11,6	12,4	9,3	10,2	-

Los promedios y coeficientes de variación se han calculado teniendo en cuenta las 4 bolsas de tres litros.

Tabla 8.42. Concentración de siloxanos D₄ y D₅ a lo largo de toda la etapa de toma de muestra (mg/m³).

Se observa que la concentración del siloxano D₄ se mantiene bastante estable, mientras que la concentración del siloxano D₅ presenta un máximo en la zona central de la *tabla 8.42*. Inicialmente era de 7,8 mg/m³ (B_1), aumentando hasta 10,1 (B_3) y disminuyendo hasta el valor inicial 7,9 mg/m³ (B_5). El hecho que la concentración de D₄ se mantenga estable parece descartar una falta de repetitividad en el proceso de análisis y refuerza la idea de que el biogás ha ido cambiando su composición a lo largo de las cuatro horas dedicadas al muestreo. Por tanto, este resultado debería tenerse en cuenta al comparar las concentraciones de siloxanos obtenidas con los diferentes procedimientos de toma de muestra.

En los siguientes apartados se presentan las concentraciones de siloxanos obtenidas con cada uno de los tres sistemas de muestreo.

Bolsas Tedlar® 3L, Tedlar® 1L y Flexfilm 1L.

Las bolsas de tres litros se han muestreado a lo largo de todo el periodo de toma de muestra, mientras que las cuatro bolsas de un litro se han muestreado simultáneamente. En los tres tipos de bolsa se detecta la presencia de los siloxanos cíclicos D₄, D₅ y D₆ (*tabla 8.43*). En las bolsas no se detectan ni trimetilsilanol, ni siloxanos lineales, ni el siloxano cíclico D₃.

Con este procedimiento se detectan en el ensayo en blanco (inyectando aire del laboratorio o nitrógeno de alta pureza) siloxanos D₄, D₅ y D₆, debidos al sistema cromatográfico. A pesar de las precauciones tomadas, los blancos son peores a los obtenidos en ocasiones anteriores (EDAR y vertederos) siendo las concentraciones del orden de 0,4 mg/m³, 3 mg/m³ y 0,5 mg/m³.

Por ello, no se consideran del todo fiables los resultados obtenidos en el análisis de las bolsas, especialmente para el siloxano D₆.

Siloxano	BOLSA TEDLAR (3L)		BOLSA TEDLAR (1L)		BOLSA FLEXFILM (1L)	
	mg/m ³ Promedio (4 bolsas)	CV(%)	mg/m ³ Promedio (2 bolsas)	Discrepancia (%)	mg/m ³ Promedio (2 bolsas)	Discrepancia (%)
D ₄	1,4	5,9	1,5	16	0,6	0,81
D ₅	8,8	13	10,9	25	4,5	12
D ₆	0,9	12	0,7	23	0,7	2,5
Σ [Siloxano]_i	11,1		13,1		5,8	
Límite cuantificación estudiado para los siloxanos: 0,2 mg/m ³						

Tabla 8.43. Comparación Bolsas (Concentración en mg/m³).

Al comparar los resultados obtenidos con las bolsas de un litro (muestreadas simultáneamente) se observa que los siloxanos detectados en las bolsas Flexfilm de un litro (1L) presentan unos niveles de concentración notablemente inferiores a los de las bolsas Tedlar® de un litro: del orden de un 40%, tanto para D₄ como para D₅.

Esta diferencia no se puede atribuir a una variabilidad en la concentración del biogás puesto que la toma de muestra con bolsas de los dos materiales se ha realizado de forma simultánea por medio de conexiones en forma de Y garantizando la uniformidad de la muestra.

En el mismo sentido, los estudios realizados por P. Mochalki [71], donde se compara la estabilidad de algunos compuestos volátiles de azufre almacenados en bolsas de ambos materiales, avalan la variabilidad de resultados al utilizar bolsas de los dos materiales, destacando las bajas recuperaciones para algunos compuestos almacenados en bolsas de material *Flexfilm* frente a los mejores resultados con las bolsas *Tedlar*® para cortos espacios de tiempo (6-8horas).

Los valores obtenidos para las bolsas Tedlar® de un litro (1L) son similares (valores de 1,4 y 1,7 mg/m³ para D₄ y de 9,5 y 12,2 mg/m³ para D₅).

Al comparar los valores promedio obtenidos con las bolsas Tedlar® de un litro (toma de muestra simultánea) con las bolsas Tedlar® de tres litros, se observa que son más altos los valores obtenidos con las bolsas pequeñas (*tabla 8.43*). Sin embargo, al comparar con los obtenidos con la bolsa Tedlar® de tres litros B_3 (*tabla 8.42*), la más próxima en cuanto al momento de muestreo, los valores son del mismo orden.

Por ello se eligen las bolsas de tres litros puesto que el volumen de gas es mayor, con lo que probablemente se reducen los problemas de falta de estabilidad del biogás.

Impingers

En los extractos en n-hexano se observa la presencia de los siloxanos cíclicos D₅, D₄ como componentes mayoritarios, y en menor medida D₆ (*tabla 8.44*). En cambio, el resto de siloxanos se detectan en concentraciones inferiores a 0,1 mg/m³, no detectándose trimetilsilanol. En los segundos *impingers* no se detecta la presencia de siloxanos.

Como ya se ha indicado anteriormente, el flujo de biogás a lo largo del muestreo con *impingers* ha ido variando. Por ello, en la *tabla 8.44* se comparan dos series de resultados. En la primera columna se presentan los resultados obtenidos suponiendo que a través de cada *impinger* han circulado diez litros de aire. En la segunda columna se corrigen los resultados teniendo en cuenta el flujo de biogás medido.

n:3	IMPINGER (suponiendo flujo 1L/min)		IMPINGER (corrigiendo con el flujo)	
	Promedio mg/m ³	cv(%)	Promedio mg/m ³	cv(%)
Siloxano				
TMS	< 0,2	-	< 0,2	-
L ₂	<0,1	-	<0,1	-
D ₃	<0,1	-	<0,1	-
L ₃	<0,1	-	<0,1	-
D ₄	1,9	5,6	2,1	3,4
L ₄	<0,1	-	<0,1	-
D ₅	10,3	6,0	11,4	4,6
L ₅	<0,1	-	<0,1	-
D ₆	0,28	6,2	0,31	6,2
Σ [Siloxano]_i	12,5	-	13,8	-
Límite cuantificación estudiado para los siloxanos: 0,1 mg/m ³ y TMS 0,2 mg/m ³ .				
Flujo al iniciar muestreo con <i>impinger</i> 1 y 2: 0,930 L/min y con <i>impinger</i> 3: 0,865 L/min.				

Tabla 8.44. Concentración de siloxanos en *impingers*.

Al efectuar la corrección del flujo los valores de concentración de siloxanos aumentan, disminuyendo la variabilidad.

Tubos con adsorbente.

En los tres tipos de tubos se observa la presencia como componentes mayoritarios de los siloxanos cíclicos D₅, D₄ y, en menor medida, D₆ (*tabla 8.45*). En cambio, el trimetilsilanol y el

resto de siloxanos se detectan en concentraciones muy bajas, de hecho inferiores a 0,01 mg/m³.

En los tres tipos de adsorbente las concentraciones obtenidas para D₄ son muy parecidas, y diferentes para D₅, aunque del mismo orden. Los valores obtenidos para D₅ son: 13,3 mg/m³ (ORBO™32), 18,2 mg/m³ (Anasorb®747) y 15,7 mg/m³ (ORBO™706). Esta diferencia puede ser debida al cambio de adsorbente o a una variación en la concentración de D₅ en el biogás. De hecho en las bolsas Tedlar® de tres litros, muestreadas de forma intercalada durante el transcurso del muestreo de los tubos, la concentración de D₅ va aumentando: 7,8 mg/m³, (tres tubos ORBO™32), 9,2 mg/m³, (tres tubos Anasorb®747), 10,1 mg/m³, (tres tubos ORBO™ 706) y 10,9 mg/m³.

Cabe destacar que en los sectores B de los tres tipos de tubos no se detecta la presencia de siloxanos. Por tanto parece que la adsorción es prácticamente cuantitativa.

n:3	Carbón activo		Carbón activo		SDVB	
	ORBO 32 (Supelco)		ANASORB 747 (SKL)		ORBO 706 (Supelco)	
Componente	mg/m ³		mg/m ³		mg/m ³	
	Promedio	CV(%)	Promedio	CV(%)	Promedio	CV(%)
TMS	<0,02	12	<0,02	12	<0,02	15
L ₂	0,02	1,7	0,02	1,9	0,01	3,6
D ₃	0,01	7,7	0,07	45	0,04	26
L ₃	0,06	3,6	0,06	1,0	0,05	8,7
D ₄	2,52	7,9	2,93	3,8	2,50	10
L ₄	0,04	10	0,05	4,7	0,03	11
D ₅	13,12	12	18,03	1,7	15,37	12
L ₅	0,03	25	0,05	8,6	0,06	14
D ₆	0,37	33	0,87	8,3	1,17	11
Σ [Siloxano] _i	16,2	-	22,1	-	19,2	-

Límite cuantificación estudiado para los siloxanos: 0,01 mg/m³ y TMS 0,02 mg/m³.
Flujo al iniciar muestreo con tubos carbón: 1,011 L/min y con tubos SDVB: 1,024 L/min.

Tabla 8.45. Concentración de siloxanos en los tubos con adsorbente sólido.

Comparación de los tres procedimientos de muestreo

En la *tabla 8.46* se comparan todos los métodos de muestreo ensayados. Se intercalan los valores obtenidos con las bolsas Tedlar® de tres litros (valores individuales) con los promedios obtenidos para los tres tipos de tubos, las bolsas Tedlar® de un litro y los *impingers* con n-hexano. Los valores correspondientes a tubos y bolsas se han corregido teniendo en cuenta los flujos a los que se ha efectuado cada toma de muestra (promedio de las medidas de flujo efectuadas antes y después de cada tubo o *impinger*).

Al comparar los tres sistemas de muestreo, una vez efectuadas las correcciones de flujo, se observa que las concentraciones de los siloxanos cíclicos (D₄, D₅ y D₆) obtenidas con los tres procedimientos son del mismo orden de magnitud. Sin embargo, la concentración de D₄ varía entre 1,3 y 2,9 mg/m³, la de D₅ entre 8 y 18 mg/m³ y la de D₆ entre 0,4 y 1,2mg/m³. Las concentraciones para el resto de siloxanos y para el trimetilsilanol si bien son muy bajas son coherentes entre los diferentes procedimientos de muestreo.

Sistemas de Muestreo									
	<i>B_1</i>	<i>ORBO 32</i>	<i>B_2</i>	<i>ANASORB 747</i>	<i>B_3</i>	<i>ORBO 706</i>	<i>B_T1/T2</i>	<i>IMPINGERS</i>	<i>B_5</i>
	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
D ₄	1,5	2,5	1,3	2,9	1,5	2,5	1,5	2,1	1,4
D ₅	7,8	13	9,2	18	10,1	15	10,8	11	7,9
D ₆	-	0,37	-	0,87	-	1,2	-	0,31	-
Σ [Siloxano]_i	9,3	15,9	10,5	21,8	11,6	18,7	12,3	13,4	9,3

Tabla 8.46 Comparación sistemas de muestreo (Concentración en mg/m³ corrigiendo con el flujo).

También se observa que los resultados obtenidos con las bolsas (D₄: 1,3 a 1,5 mg/m³, D₅: 7,8-10,8 mg/m³) son ligeramente inferiores a los obtenidos con los *impingers* (D₄: 2,1 mg/m³, D₅: 11,4 mg/m³), y éstos inferiores a los obtenidos con los tubos con adsorbente (D₄: 2,5 a 2,9 mg/m³, D₅: 13-18 mg/m³).

En los tres tipos de adsorbente las concentraciones obtenidas para D₄ son muy parecidas, mientras que para D₅ son diferentes, aunque del mismo orden.

Las diferencias de concentración entre técnicas de captura de siloxanos (*impinger* y tubos) y entre adsorbentes (carbón activo natural y sintético y polímero de estireno/divinilbenceno) pueden ser debidas en parte a una variación en la concentración de D₅ en el biogás a lo largo del periodo de muestreo.

En los ensayos en EDAR se verifica que los tres tipos de tubo son válidos para el análisis de los siloxanos de volatilidad media y baja (D₄ y D₅).

Sin embargo, para poder elegir el procedimiento óptimo de muestreo es preciso disponer de un biogás en el que la concentración de siloxanos sea constante, o bien, diseñar un esquema de muestreo que permita reducir el efecto de la variación de concentraciones, tal como se detalla en el siguiente apartado.

OPTIMIZACIÓN MÉTODO DE MUESTREO

A modo de resumen se completa la *tabla 8.1* con una nueva columna en la que se muestran los resultados obtenidos para cada uno de los parámetros estudiados (*tabla 8.47*):

SISTEMAS DE MUESTREO

Técnica	Parámetro estudiado	Variables	Resultado
HRGC-MS	Disolvente etapa desorción del adsorbente (8.1.1)	n-hexano, sulfuro de carbono	n-hexano
HRGC-MS	Desorción compuestos interferentes (8.1.2)	n-hexano,	No interferentes
IMPINGER	Estudio absorción en <i>impingers</i> (8.1.3)	Baño acetona/CO ₂ Hielo/agua	Hielo/agua
TUBO	Estudio adsorción en tubos (8.1.4)	Atmósfera húmeda/seca	Húmeda
ADSORBENTE	Estudio del tiempo de desorción (8.1.5)	Tiempo desorción	30 minutos
HRGC-MS	Estudio del blanco (8.1.6)	Sistema cromatográfico Técnicas muestreo	✓

ESTUDIO DEL BIOGÁS GENERADO EN VERTEDERO

Técnica	Parámetro estudiado	Variables	Resultado
TUBOS	Análisis cualitativo del biogás (8.2.1)	Carbón activo y SDVB	Carbón activo
ADSORBENTE	Ensayos con diferentes adsorbentes sólidos (8.2.2)	Carbón activo, grafito, SDVB, Tenax	Carbón activo
IMPINGER	Estudio <i>impingers</i> (8.2.3)	Acetona, n-hexano	n-hexano
BOLSA	Estudio Bolsa Tedlar (8.2.4)		✓
SISTEMAS	Comparación de los tres sistemas de muestreo (8.2.5)	Tubo, <i>impinger</i> , bolsa	Tubo
TUBO	Biogás generado en otros vertederos (8.2.6)	Carbón activo y SDVB	Carbón activo
TUBO	Comparación biogás generado en vertedero (8.2.7)	Rango de concentración	✓
TUBO	Análisis cualitativo (8.2.8)	Perfil cromatográfico	Similar
TUBO	Validación del procedimiento (8.2.9)	Rango de concentración	✓

BIOGÁS VERTEDERO PALAUTORDERA: ESTUDIO TRIMETILSILANOL

Técnica	Parámetro estudiado	Variables	Resultado
SISTEMAS	Comparación de los tres sistemas de muestreo (8.3)	Tubo, <i>impinger</i> , bolsa	Tubo

ESTUDIO DEL BIOGÁS GENERADO EN LA ESTACIÓN DEPURADORA DE AGUAS RESIDUALES

Técnica	Parámetro estudiado	Variables	Resultado
SISTEMAS	Muestreo de biogás (8.4.1)	Tubo, <i>impinger</i> , bolsa	✓
SISTEMAS	Análisis Cualitativo (8.4.2)	Tubo, <i>impinger</i> , bolsa	Perfil similar
SISTEMAS	Análisis Cuantitativo (8.4.3)	Tubo, <i>impinger</i> , bolsa	Contenido similar

Tabla 8.47. Diseño de experiencias para optimizar el método de muestreo con los resultados obtenidos.

9. APLICACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO A MUESTRAS DE BIOGÁS PROCEDENTE DE EDAR.

Se analiza el contenido en trimetilsilanol y siloxanos en el biogás procedente de la estación depuradora de aguas residuales de una población catalana designada como EDAR_2 con los métodos desarrollados en los apartados anteriores.

Al no ser posible disponer de un biogás en el que la concentración de siloxanos sea constante, se propone diseñar un esquema de muestreo que permita reducir el efecto de la variación de concentraciones. Para ello se utiliza un sistema que actúa como almacén de biogás y se estudia su estabilidad a través de la variabilidad de las concentraciones de los siloxanos.

La toma de muestras de biogás se efectúa con bolsas Tedlar®, *impingers* con n-hexano y tubos con carbón activo como material adsorbente, siguiendo el mismo procedimiento realizado en la EDAR_1 (*apartado 8.4*).

La toma de muestras se realiza en dos sesiones de trabajo independientes:

- En la primera sesión de trabajo, se tomaron las muestras del biogás directamente de la tubería (*21 de Febrero 2011*).
- En la segunda sesión de trabajo, se llenó una bolsa Tedlar® de doscientos litros de capacidad con biogás procedente de la tubería, se dejó transcurrir un cierto tiempo para que el contenido de la bolsa pudiera considerarse homogéneo y, posteriormente, se realizó el muestreo con los tres sistemas de forma análoga a la primera sesión (*22 de Febrero 2011*).

9.1. Muestreo de la tubería.

La toma de muestras de biogás se efectúa con bolsas Tedlar® (3L), *impingers* con n-hexano y tubos con carbón activo (ORBO™32 *Large*). En las siguientes tablas se presentan los resultados obtenidos.

Al igual que en ensayos anteriores, se diseña un esquema de muestreo para comprobar la homogeneidad de la concentración de siloxanos en la corriente de biogás. Las bolsas Tedlar® se llenan después de cada sistema de muestreo actuando como control, puesto que se trata de un sistema rápido y sin manipulación de la muestra.

En la primera sesión de trabajo, se tomaron las muestras del biogás directamente de la tubería (*Figura 9.1*).

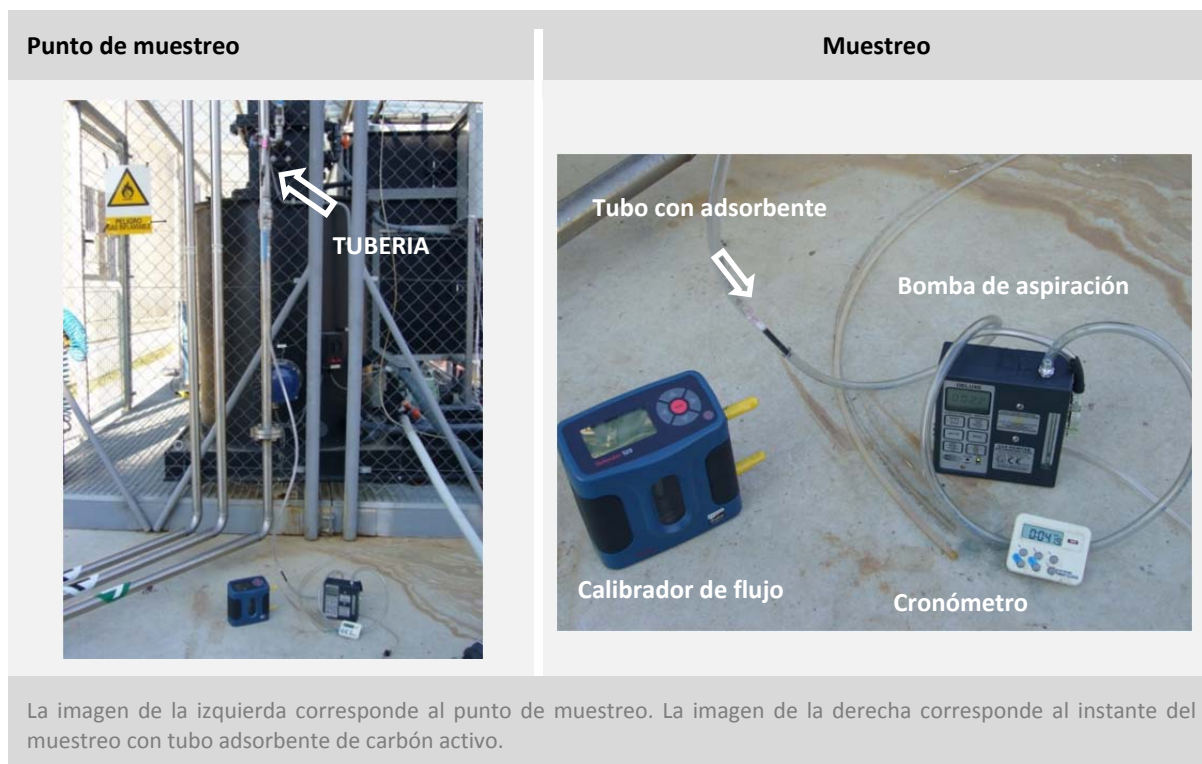


Figura 9.1. Punto de muestreo en EDAR_2.

Experimental: el muestreo se realizó en el siguiente orden:

Bolsa Tedlar® (Bolsa_1), tubo, impinger, bolsa Tedlar® (Bolsa_2), tubos (por triplicado), bolsa Tedlar® 3L (Bolsa_3), impingers (por triplicado), bolsa Tedlar® (Bolsa_4), tubo, impinger.

Bolsas Tedlar®.

En las bolsas se detecta la presencia de los siloxanos cíclicos D₄, D₅ y D₆ (Tabla 9.1).

EDAR_2 (2011)						TUBERÍA
Bolsas TEDLAR®						
Siloxano	Tedlar 1 mg/m ³	Tedlar 2 mg/m ³	Tedlar 3 mg/m ³	Tedlar 4 mg/m ³	Promedio mg/m ³	CV(%)
D ₄	5,76	5,86	4,31	5,02	5,2	14
D ₅	16,84	17,67	11,45	13,26	15	20
D ₆	0,86	0,66	0,60	0,68	0,70	16
Σ [Siloxano]_i,TMS	23	24	16	19	21	18

Tabla 9.1. Bolsas Tedlar® EDAR_2.

El contenido total en siloxanos en las bolsas Tedlar® muestreadas directamente desde la tubería, se mantiene relativamente estable a lo largo del muestreo, lo que parece indicar que la concentración de siloxanos en el biogás es relativamente constante, si bien presenta una cierta disminución en la parte final del muestreo (23, 24, 16, 19 mg/m³, CV: 18%).

Para calcular los valores del siloxano D₆ en las bolsas Tedlar® se ha restado la concentración obtenida para dicho siloxano en el ensayo en blanco (bolsa con nitrógeno).

Impingers y tubos.

En el muestreo de biogás generado en la depuradora EDAR_1 realizado con *impingers*, se puso de manifiesto la variabilidad del flujo de biogás que se hacía circular a través de los frascos, mientras que el flujo en los tubos se mantenía estable y próximo a 1L/min (*apartado 8.4.3*).

Además se observó que la concentración de siloxanos a lo largo de todo el periodo de muestreo no se mantenía estable. Por ello se mide el flujo en cada uno de los sistemas de muestreo.

En los ensayos realizados con el biogás generado en la depuradora EDAR_2 utilizando los dos sistemas de muestreo, *impingers* y tubos, se obtienen resultados equivalentes. El flujo presenta variabilidad al realizar la captación del gas mediante *impingers* y se mantiene estable y próximo a 1 L/min con tubos con adsorbentes. Por ello se calculan las concentraciones de siloxanos teniendo en cuenta los flujos a los que se ha realizado el muestreo (*tabla 9.2 y 9.3*).

EDAR_2 (2011)						TUBERÍA	
IMPINGERS							
Siloxano	IMP_1 mg/m ³	IMP_2 mg/m ³	IMP_3 mg/m ³	IMP_4 mg/m ³	IMP_5 mg/m ³	Promedio mg/m ³	CV (%)
TMS	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
L ₂	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
D ₃	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	-
L ₃	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-
D ₄	5,59	4,88	4,91	5,33	4,97	5,1	6,0
L ₄	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-
D ₅	7,51	6,20	7,67	8,81	12,09	8,5	26
L ₅	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-
D ₆	0,20	0,28	0,33	0,33	0,57	0,34	41
Σ [Siloxano]_i+TMS	13	11	13	14	18	14	17
n.d.: no detectado					Impinger B: n.d.		

Tabla 9.2. Impingers EDAR_2.

Al igual que en el muestreo en la EDAR_1, en los sectores B de los *impingers* y de los tubos no se detectan cantidades significativas de trimetilsilanol y siloxanos.

BIOGÁS GENERADO EN EDAR

EDAR_2 (2011)						TUBERÍA	
TUBOS							
Siloxano	TUBO_1 mg/m ³	TUBO_2 mg/m ³	TUBO_3 mg/m ³	TUBO_4 mg/m ³	TUBO_5 mg/m ³	Promedio mg/m ³	CV (%)
TMS	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
L ₂	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-
D ₃	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	-
L ₃	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	-
D ₄	6,66	6,78	6,72	6,72	7,14	6,8	2,8
L ₄	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	-
D ₅	11,59	12,47	12,80	12,96	14,68	13	8,8
L ₅	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	-
D ₆	0,54	0,39	0,56	0,58	0,59	0,53	15
Σ [Siloxano]_i,TMS	19	20	20	20	22	21	6,6
n.d.:no detectado						Tubo B: n.d.	

Tabla 9.3. Tubos EDAR_2.

En la *tabla 9.4*, se presentan los resultados obtenidos tomando biogás directamente de la tubería con los tres sistemas de toma de muestra.

Sistemas de Muestreo			
Directo Tubería			
Siloxano	BOLSA mg/m ³	IMPINGER mg/m ³	TUBO mg/m ³
TMS	<0,4	<0,2	<0,02
L ₂	<0,2	<0,1	0,01
D ₃	<0,2	0,1	0,05
L ₃	<0,2	<0,1	0,05
D ₄	5,2	5,1	6,8
L ₄	<0,2	<0,1	0,08
D ₅	15	8,5	13
L ₅	<0,2	<0,1	0,04
D ₆	0,70	0,34	0,53
Σ [Siloxano]_i,TMS	21	14	21

Tabla 9.4. Comparación sistemas de muestreo EDAR_2.

En el biogás de la depuradora EDAR_2, se observa la presencia de los siloxanos cíclicos D₄, D₅ y D₆ como compuestos mayoritarios.

También se ha observado que:

- Con ninguna de las tres técnicas utilizadas se detecta la presencia de trimetilsilanol (TMS). [Los límites de detección se estimaron en el apartado 8.4.3, Tedlar®:<0,4 mg/m³, *impingers*:<0,2 mg/m³ y en tubos:<0,02 mg/m³].
- En las muestras de biogás retenidas en bolsas Tedlar® tampoco se detecta la presencia de los siloxanos L₂, D₃, L₃, L₄ y L₅ (inferior a 0,2 mg/m³).
- En los tubos con adsorbentes se detectan concentraciones de los siloxanos L₂, D₃, L₃, L₄ y L₅ cercanas al límite de cuantificación. Puesto que el límite de cuantificación para los mismos componentes es doce veces superior en el muestreo con *impingers* (0,1mg/m³), es lógico obtener valores inferiores para estos compuestos en este sistema.
- La concentración de siloxanos en las bolsas no se mantiene estable a lo largo de todo el periodo de muestreo, sino que presenta una disminución de la concentración entre la segunda y tercera bolsa, y seguidamente un incremento entre la tercera y la cuarta bolsa, obteniendo como valor total promedio 21 mg/m³.
Este hecho indica que la concentración de siloxanos no es homogénea en la corriente de gas a lo largo del periodo de muestreo.
- La concentración de siloxanos en los tubos se mantiene relativamente a lo largo de todo el periodo de muestreo, obteniendo como valor total promedio 21 mg/m³, valor similar a las bolsas Tedlar®. Sin embargo, la concentración de siloxanos en los *impingers* se mantiene relativamente estable durante las cuatro primeras experiencias, presentando un leve aumento en la última, obteniendo como valor total promedio 14 mg/m³.

Las variaciones de concentración de siloxanos obtenidas al analizar el biogás de la EDAR_2 con los tres sistemas de muestreo pone de manifiesto la necesidad de disponer de una muestra homogénea para poder asegurar la bondad del sistema de muestreo.

9.2. Muestreo Bolsa Tedlar® 200L.

En la segunda sesión de trabajo, se llenó una bolsa Tedlar® de doscientos litros de capacidad con biogás procedente de la tubería, se dejó trascorrir un cierto tiempo para que el contenido de la bolsa pudiera considerarse homogéneo y, posteriormente, se realizó el muestreo con los mismos tres sistemas utilizados en la primera sesión (22 de Febrero 2011).

***Experimental:** el muestreo se realizó en el siguiente orden: Bolsa Tedlar® (por triplicado), tubos (por triplicado), impingers (por triplicado).*

Bolsas Tedlar®.

En la *tabla 9.5* se presentan los resultados obtenidos para las bolsas:

EDAR_2 (2011)		Bolsa 200L		
Bolsa TEDLAR®				
Siloxano	Tedlar 1 mg/m ³	Tedlar 2 mg/m ³	Promedio mg/m ³	CV(%)
D ₄	4,73	5,91	5,3	16
D ₅	11,1	17,4	14	32
D ₆	0,52	0,81	0,67	31
Σ [Siloxano] _i ,TMS	16	24	20	27
n.d.: no detectado				
<i>No ha sido posible analizar la muestra Tedlar 3.</i>				

Tabla 9.5. Bolsas Tedlar® EDAR_2 (Bolsa 200L).

El contenido total en siloxanos en las bolsas Tedlar® que se han llenado directamente desde la bolsa de doscientos litros, se mantiene relativamente estable.

Para calcular los resultados del siloxano D₆ en las bolsas Tedlar® se ha restado la concentración obtenida para dicho siloxano en el ensayo en blanco (bolsa con nitrógeno).

Impingers

Para calcular los resultados correspondientes a *impingers* se han tenido en cuenta los flujos a los que se ha realizado el muestreo (*tabla 9.6*). Los flujos con los *impingers* presentan una cierta variabilidad.

EDAR_2 (2011)				Bolsa 200L	
IMPINGERS					
Siloxano	IMP_1 mg/m ³	IMP_2 mg/m ³	IMP_3 mg/m ³	Promedio mg/m ³	CV (%)
TMS	n.d	n.d	n.d	n.d	-
L ₂	n.d	n.d	n.d	n.d	-
D ₃	0,1	0,1	0,1	0,1	-
L ₃	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-
D ₄	5,28	5,31	5,48	5,4	2,0
L ₄	0,1	0,1	0,1	0,1	-
D ₅	11,54	11,69	12,09	12	2,4
L ₅	< 0,1	< 0,1	<0,1	<0,1	-
D ₆	0,47	0,49	0,54	0,50	6,6
Σ [Siloxano]_i+TMS	17	17	18	18	2,4
n.d.:no detectado				Impinger B: n.d.	

Tabla 9.6. Impingers EDAR_2 (Bolsa 200L).

Tubos.

Para calcular los resultados correspondientes a tubos se han tenido en cuenta los flujos a los que se ha realizado el muestreo. Los flujos para tubos son estables y próximos a 1L /min (tabla 9.7).

EDAR_2 (2011)				Bolsa 200L	
TUBOS					
Siloxano	TUBO_1 mg/m ³	TUBO_2 mg/m ³	TUBO_3 mg/m ³	Promedio mg/m ³	CV (%)
TMS	n.d	n.d	n.d	n.d	-
L ₂	0,01	0,01	0,01	0,01	-
D ₃	0,05	0,05	0,05	0,05	-
L ₃	0,05	0,05	0,05	0,05	-
D ₄	5,63	6,18	6,13	6,0	5,1
L ₄	0,08	0,08	0,08	0,08	
D ₅	9,94	10,84	11,53	11	7,4
L ₅	0,03	0,03	0,03	0,03	
D ₆	0,35	0,42	0,46	0,41	14
Σ [Siloxano]_i+TMS	16	17	18	17	6,6
n.d.:no detectado				Tubo B: n.d.	

Tabla 9.7. Tubos EDAR_2 (Bolsa 200L).

En la tabla 9.8, se presentan los resultados obtenidos tomando biogás directamente de la bolsa de 200L con los tres sistemas de toma de muestra.

Sistemas de Muestreo			
BOLSA 200L			
Siloxano	BOLSA mg/m ³	IMPINGER mg/m ³	TUBO mg/m ³
TMS	<0,4	<0,2	<0,02
L ₂	<0,2	<0,1	0,01
D ₃	<0,2	0,1	0,05
L ₃	<0,2	<0,1	0,05
D ₄	5,3	5,4	6,0
L ₄	<0,2	0,1	0,08
D ₅	14	12	11
L ₅	<0,2	<0,1	0,03
D ₆	0,67	0,50	0,41
Σ [Siloxano]_{i+}TMS	20	18	17

Tabla 9.8. Comparación sistemas de muestreo EDAR_2 (Bolsa 200L).

Las concentraciones de los siloxanos son similares en los tres sistemas de muestreo utilizados, aunque cabe destacar que la variabilidad de los resultados disminuye al tomar las muestras desde la bolsa Tedlar® de doscientos litros.

Además al comparar los valores de los dos días (*tabla 9.9*), se observa que las concentraciones para cada componente y sistema utilizado son muy parecidas.

EDAR_2 (2011)						
Siloxano	TUBERIA			BOLSA 200L		
	BOLSA mg/m ³	IMPINGER mg/m ³	TUBO mg/m ³	BOLSA mg/m ³	IMPINGER mg/m ³	TUBO mg/m ³
TMS	<0,4	<0,2	<0,02	<0,4	<0,2	<0,02
L ₂	<0,2	<0,1	0,01	<0,2	<0,1	0,01
D ₃	<0,2	0,1	0,05	<0,2	0,1	0,05
L ₃	<0,2	<0,1	0,05	<0,2	<0,1	0,05
D ₄	5,2	5,1	6,8	5,3	5,4	6,0
L ₄	<0,2	<0,1	0,08	<0,2	0,1	0,08
D ₅	15	8,5	13	14	12	11
L ₅	<0,2	<0,1	0,04	<0,2	<0,1	0,03
D ₆	0,70	0,34	0,53	0,67	0,50	0,41
Σ [Siloxano]_{i+}TMS	21	14	20	20	18	17

Tabla 9.9. Comparación sistemas de muestreo EDAR_2 (Bolsa 200L).

Los tres sistemas de muestreo ensayados son pues adecuados para analizar los siloxanos cíclicos D₄ y D₅, compuestos mayoritarios en el biogás generado en EDAR.

Sin embargo, al tomar el biogás directamente de la tubería, se obtienen valores de concentración superiores utilizando tubos en lugar de *impingers* para los siloxanos D₄ y D₅. Este hecho se debe a que la concentración del gas muestreado con *impingers* es menos rica en siloxanos.

Por consiguiente, muestrear biogás de la bolsa de doscientos litros es la opción que presenta menos variabilidad de resultados utilizando cualquiera de los tres sistemas estudiados.

9.3. Comparación del perfil cromatográfico de EDAR y vertedero.

El perfil cromatográfico del biogás procedente de la estación depuradora de aguas residuales EDAR_2, es similar al obtenido en las muestras procedentes de la EDAR_1. Los compuestos mayoritarios en ambos casos son hidrocarburos y siloxanos cíclicos (D₄, D₅ y D₆).

El contenido total promedio en siloxanos en los dos muestreos realizados en la estación depuradora EDAR_2 es de 17mg/m³. La proporción entre siloxanos es: D₄ (29%), D₅ (67%) y D₆ (4%).

El contenido total del muestreo realizado en la estación depuradora EDAR_1 era de 14mg/m³. La proporción entre siloxanos es: D₄ (14%), D₅ (82%) y D₆ (4%).

La composición, en lo que a derivados orgánicos de silicio se refiere, del biogás generado a partir de fangos de depuradora está constituida principalmente por los siloxanos menos solubles en agua (D₄ y D₅).

En el perfil generado por biogás de vertedero las proporciones son diferentes (*tabla 9.10*), siendo los componentes mayoritarios TMS (18%), L₂ (12%), D₄ (54%) y D₅ (5%) (*apartado 8.3 tubos ORBO™32 Large*).

Composición del biogás			
Compuestos de silicio			
	EDAR		Vertedero
	EDAR_1 %	EDAR_2 %	Palautordera %
TMS	<0,02	<0,02	18
L ₂	<0,01	<0,01	12
D ₄	14	29	54
D ₅	82	67	5
D ₆	4	4	<0,1

Tabla 9.10. Composición del biogás muestreado con tubos carbón activo.

Independientemente del origen, EDAR o vertedero, los siloxanos mayoritarios en el biogás son los cíclicos (*figura 9.2.*), siendo D₅ el componente más abundante en las estaciones de tratamiento de aguas residuales, mientras que en los vertederos (*figura 9.3.*), el componente más abundante es el siloxano cíclico D₄. La contribución de trimetilsilanol y del siloxano lineal L₂ es importante en el biogás de vertedero pero no se observa su presencia en el biogás generado en EDAR.

En la *figura 9.2.* se muestra una ampliación de los cromatogramas obtenidos al aplicar la técnica HRGC-MS (scan/SIM) al extracto correspondiente a biogás generado en la EDAR₂, muestreado con tubo de carbón activo.

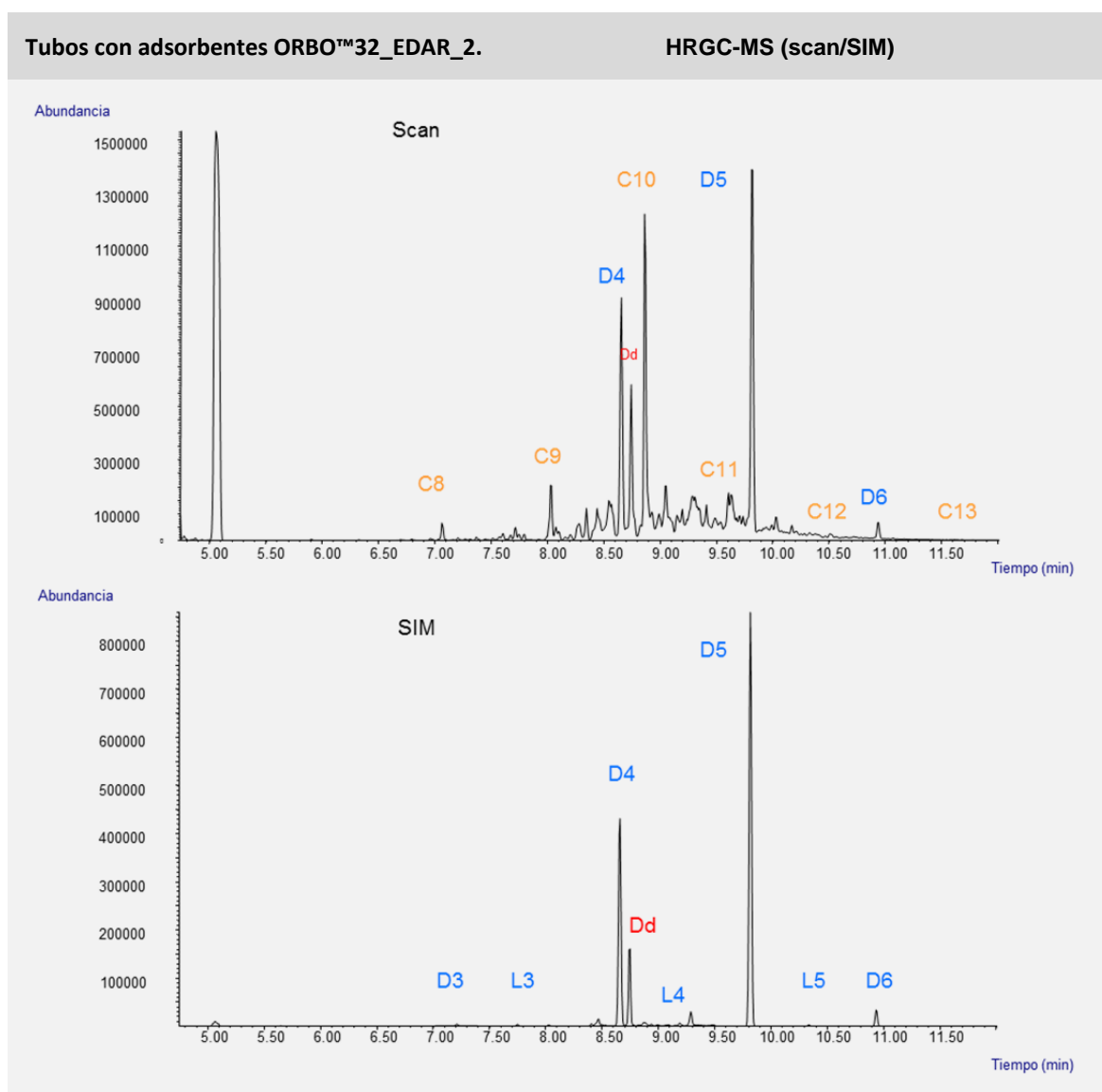


Figura 9.2. Cromatogramas correspondientes a tubos de carbón activo EDAR₂.

En modo scan (m/z 70-450), además de los siloxanos, se detecta una mezcla compleja de hidrocarburos lineales y ramificados comprendidos entre n-octano y el n-tridecano. Su señal se ha reducido de forma significativa utilizando como rango de m/z 70-450. El n-octano (112 uma) eluye con un tiempo de retención ligeramente inferior al de D₃ (222 uma) y el n-tridecano (184 uma) con un tiempo de retención ligeramente superior a D₆ (444 uma).

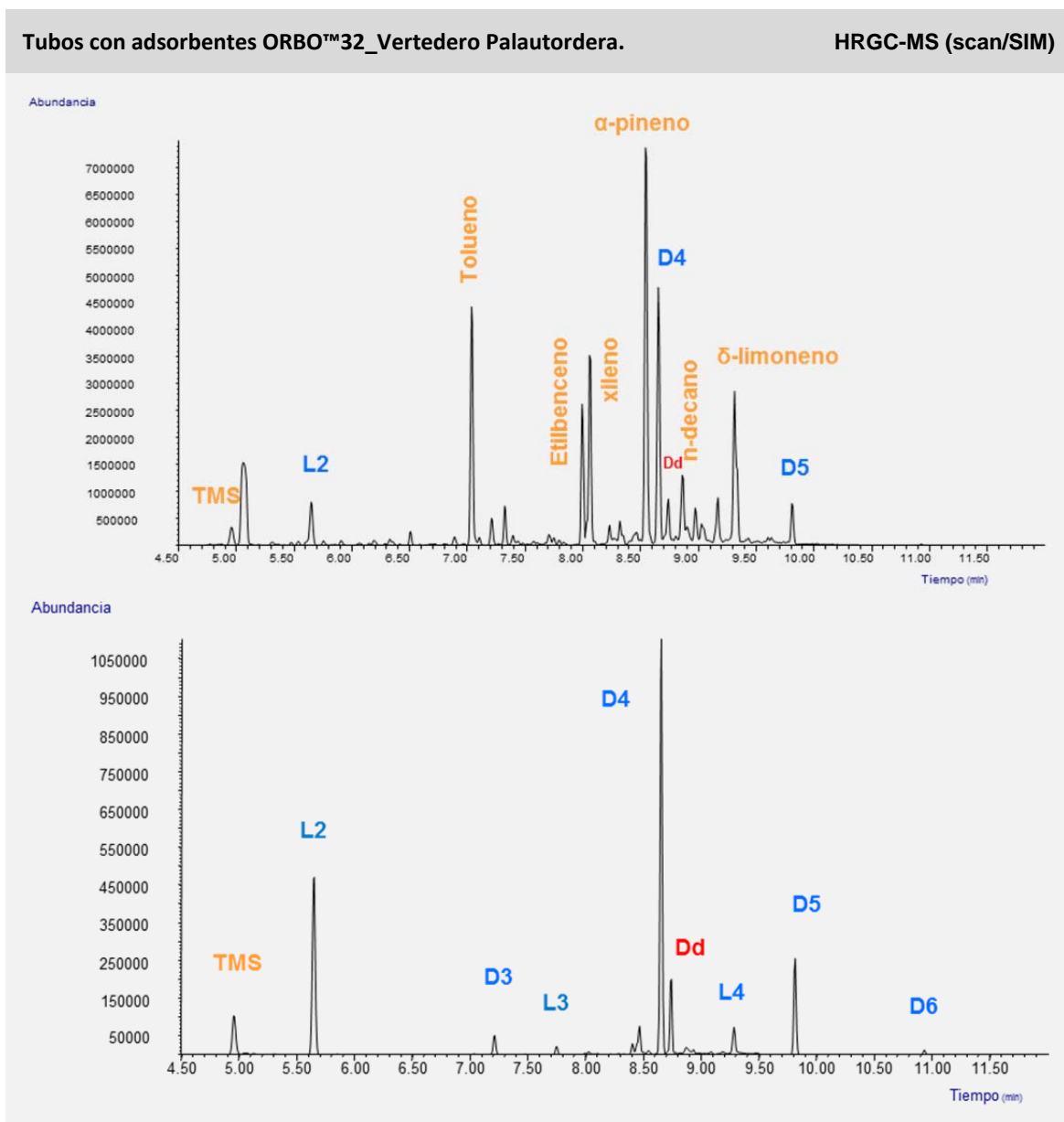


Figura 9.3. Cromatogramas correspondientes a tubos de carbón activo, vertedero de Palautordera.

En esta Tesis Doctoral se ha comprobado que el biogás presenta una composición diferente en componentes traza dependiendo del origen, EDAR o depósito controlado de residuos sólidos. Destaca el diferente perfil de composición entre fuentes, siendo en el vertedero el

componente mayoritario D₄ seguido de TMS y L₂, frente a la composición de EDAR, mayoritario en siloxanos cíclicos, D₅ seguido de D₄. Estos valores están en consonancia con los descritos en la literatura.

En la *tabla 9.11* se presentan los resultados de los estudios comparativos de la composición de siloxanos en biogás procedente de vertederos y depuradoras presentados en la literatura consultada [31, 32, 51].

Composición Biogás						
Siloxano	VERTEDERO			EDAR		
	A mg/m ³	B mg/m ³	C mg/m ³	A mg/m ³	B mg/m ³	C mg/m ³
TMS	2	6,62-7,43	11-12	0,02	0,13-0,15	<L.D.
L ₂	-	1,04-1,31	3,1-5,0	0,09	0,05	0,02
D ₃	0,6	0,01	0,5-0,84	0,06	0,14-0,17	0,04
L ₃	<0,1	0,03-0,05	<L.D.	0,2	0,03	0,02
D ₄	4,3	7,97-8,84	10,6-15	0,13	6,40-6,98	0,93
L ₄	2,3	<0,01	<0,1	0,51	0,13-0,15	<L.D.
D ₅	0,6	0,50-1,09	3,0-3,3	4,46	8,96-9,65	6.03

A: [31] GC-PID, 2010
 B: [51] Canister & HRGC-MS/AED, 1999
 C: [32] Tedlar & HRGC-MS, 2010

Tabla 9.11. Comparación de la concentración de siloxanos volátiles en vertedero y EDAR.

En la *tabla 2.5 del apartado 2.2* se observa que el trimetilsilanol, compuesto más polar que el resto debido a la presencia del grupo silanol en su estructura, es con gran diferencia el compuesto con mayor solubilidad en agua. Este hecho explica que no se haya detectado su presencia en las muestras de biogás generado en depuradora. Mientras que los compuestos con valores de solubilidad menores son los que se deberían encontrar en el biogás siempre y cuando estén presentes en el residuo.

Así, los bajos valores de solubilidad que presentan los siloxanos cíclicos D₄ y D₅ inferiores a 0,1 mg/L, explican que estén presentes en el biogás de las EDARs analizadas.

Rasi [9] en sus estudios sobre la composición en VOCs en EDARs y vertederos refleja las variaciones en composición y contenido por estación anual. La composición de siloxanos en depuradora deben ser altas debido a la variedad de productos del hogar y de la industria que contienen estos compuestos en su formulación.

Grümping (1998) [36] analiza trimetilsilanol en gas procedente de depósito controlado (3,4-17,5mg/m³), de estación depuradora de aguas residuales (no detectado-3,5) y de tratamiento de fangos. La ausencia de trimetilsilanol en el gas generado a partir de fangos indica, según Grümping [36], que el trimetilsilanol es un producto de la degradación de PMDS.

Como ya se ha comentado en apartados anteriores (8.2.8) en la composición del biogás generado en vertedero destaca la presencia de diferentes familias de compuestos:

- hidrocarburos alifáticos lineales (n-octano, n-decano)
- hidrocarburos alifáticos ramificados (C₈, C₉, C₁₀)
- hidrocarburos aromáticos (tolueno, xilenos, etilbenceno, C₃-alquilbencenos, C₄-alquilbencenos)
- hidrocarburos alifáticos clorados (tricloroetileno, tetracloroetileno)
- hidrocarburos aromáticos clorados (clorobenceno, diclorobenceno)
- terpenos (α -pineno, β -pineno, 3-careno, camfeno, δ -limoneno)
- compuestos orgánicos con azufre (sulfuro de dimetilo)
- otros compuestos orgánicos (éster etílico del ácido butanoico, 2-butanona, 2-pentanona).

Los hidrocarburos alifáticos y terpenos (α -pineno, δ -limoneno), también están presentes en el biogás generado en EDAR aunque en distinta proporción.

En la *tabla 9.12* se muestra la composición del biogás generado en el vertedero de Palautordera analizado por HRGC-MS en modo scan con una columna capilar no polar (HP-5MS, 30m, 0,25mm, 0,25 μ m). En la tabla, además de los siloxanos, se presentan compuestos representantes de las familias mencionadas.

BIOGÁS GENERADO EN EDAR

Número pico	Familia	Tiempo de retención minutos	Compuesto
1	<i>Mercaptano</i>	1,34	Sulfuro de dimetilo
2	<i>Mercaptano</i>	1,40	2-propanotiol
3	TMS	1,49	Trimetilsilanol
4	Hidrocarburo clorado	1,66	1,2-dicloroetano
5	Silano	2,13	trimetil(1-metiletiletoxi)silano
6	Hidroc. Aromático (C ₆)	2,19	Benceno
7	Hidrocarburo (C ₇)	2,25	3-metilhexano
8	Siloxano (L₂)	2,31	Hexametildisiloxano
9	Hidrocarburo (C ₇)	2,50	n-heptano
10	Furano	2,51	2-etilfurano
11	Hidrocarburo clorado	2,52	Tricloretileno
12	Hidrocarburo (C ₇)	2,80	Metilciclohexano
13	Ester (C ₅)	2,85	Ácido butanoico metil ester
14	Hidroc. aromático (C ₇)	3,65	Tolueno
15	Hidrocarburo (C ₈)	4,40	n-octano
16	Ester (C ₇)	4,54	Ácido butanoico metil etil ester
17	Hidrocarburo clorado	4,67	Tetracloroetileno
18	Siloxano (D₃)	5,18	Hexametilciclotrisiloxano
19	Hidroc. aromático (C ₈)	6,39	Etilbenceno
20	Hidroc. aromático (C ₈)	6,69	Xileno
21	Siloxano (L₃)	7,37	Octametiltrisiloxano
22	Hidroc. aromático (C ₈)	7,45	Estireno
23	Hidroc. aromático (C ₈)	7,49	1,3-dimetilbenceno
24	Hidrocarburo (C ₉)	7,83	n-nonano
25	Hidrocarburo (C ₁₀)	8,66	5,7-dimetil-(R)- 1,6-octadieno
26	Hidroc. aromático (C ₉)	8,75	(1-metiletil)benceno
27	Hidrocarburo (C ₇)	8,89	propilciclohexano
28	Terpeno	9,11	α-Pineno
29	Terpeno	9,55	Camfeno
30	Hidrocarburo (C ₁₀)	10,02	4-metilnonano
31	Hidrocarburo (C ₁₀)	10,13	2-metilnonano
32	Terpeno	10,40	β-Pineno
33	Hidroc. aromático (C ₉)	10,87	1,3,5-trimetilbenceno
34	Hidrocarburo (C ₁₀)	11,08	n-decano
35	Siloxano (D₄)	11,17	Octametilciclotetrasiloxano
36	Ester (C ₈)	11,20	Ácido hexanoico etil ester
37	Terpeno	11,26	3-Careno
38	Hidroc. Arom. clorado	11,30	1,2-diclorobenceno
39	Hidroc. aromático (C ₁₀)	11,58	1-metil-2-(1-metiletill)benceno
40	Terpeno	11,69	δ-Limoneno
41	Hidrocarburo (C ₁₁)	12,43	3-metildecano
42	Siloxano (L₄)	12,47	Decametiltetrasiloxano
43	Hidrocarburo (C ₁₁)	12,92	n-undecano
44	Siloxano (D₅)	13,73	Decametilciclopentasiloxano
45	Hidrocarburo (C ₁₂)	13,77	4-metilundecano
46	Hidrocarburo (C ₁₂)	14,30	n-dodecano
47	Siloxano (L₅)	14,44	Dodecametilpentasiloxano

Tabla 9.12. Compuestos orgánicos presentes en el biogás de Palautordera (columna HP-5MS).

En la *tabla 9.13* se muestra la composición del biogás, por lo que se refiere a compuestos orgánicos volátiles detectados, generado en el vertedero de Palautordera analizado por HRGC-MS en modo scan con una columna capilar de polaridad intermedia (DB-624, 30m, 0,25mm, 1,4µm).

Tabla 9.13. *Compuestos orgánicos presentes en el biogás de Palautordera (columna DB-624).*

Número pico	Familia	Tiempo de retención minutos	Compuesto
1	Hidrocarburo (C ₄)	1,9	Iso-butano
2	Hidrocarburo (C ₄)	2,1	n-butano
3	Mercaptano	2,4	Metanotiol
4	Hidrocarburo (C ₅)	2,7	2-metilbutano
5	Hidrocarburo (C ₅)	2,9	n-pentano
6	Alcohol (C ₂)	3,1	Etanol
7	Cetona (C ₃)	3,5	Acetona
8	Mercaptano	3,6	Sulfuro de dimetilo
9	Alcohol (C ₃)	3,6	Isopropanol
10	Ester (C ₃)	3,8	Ácido acético etil ester
11	Hidrocarburo (C ₆)	3,9	2-metilpentano
12	Mercaptano	4,1	2-propanotiol
13	Hidrocarburo (C ₆)	4,2	3-metilpentano
14	Hidrocarburo (C ₆)	4,5	n-hexano
15	Alcohol (C ₃)	4,6	1-propanol
16	Furano (C ₅)	4,7	3-metilfurano
17	TMS	4,9	Trimetilsilanol
18	Cetona (C ₄)	5,0	2-butanona
19	Ester (C ₄)	5,1	Acetato de etilo
20	Alcohol (C ₄)	5,2	2-butanol
21	Furano	5,3	Tetrahidrofurano
22	Ester (C ₄)	5,4	Propionato de metilo
23	Hidrocarburo (C ₇)	5,4	2-metilhexano
24	Hidrocarburo (C ₆)	5,5	Ciclohexano
25	Hidrocarburo (C ₇)	5,6	3-metilhexano
26	Siloxano (L₂)	5,6	Hexametildisiloxano
27	Hidroc. Aromático (C ₆)	5,7	Benceno
28	Hidroc. Clorado (C ₂)	6,2	Tricloroetileno
29	Hidrocarburo (C ₇)	5,9	n-heptano
30	Alcohol (C ₄)	6,1	1-butanol
31	Hidrocarburo (C ₈)	6,2	2,4,4-trimetil-1-pentano
32	Cetona (C ₅)	6,3	2-pentanona
33	Ester (C ₅)	6,4	Ácido propionico etil ester
34	Ester (C ₅)	6,4	n-propilacetato
35	Ester (C ₅)	6,5	Ácido butanoico metil ester
36	Cetona (C ₆)	6,9	Metilisobutilcetona
37	Hidroc. aromático (C ₇)	7,0	Tolueno
38	Hidrocarburo (C ₈)	7,1	n-Octano
39	Siloxano (D₃)	7,2	Hexametilciclotrisiloxano
40	Ester (C ₆)	7,3	Ácido butanoico etil ester
41	Ester (C ₆)	7,4	Ácido propanoico 1-metiletil ester

Número pico	Familia	Tiempo de retención minutos	Compuesto
42	Hidroc. Clorado (C ₂)	7,4	Tetracloroetileno
43	Ester (C ₆)	7,5	Ácido acético Butil ester
44	Siloxano (L₃)	7,7	Octametiltrisiloxano
45	Hidroc. aromático (C ₈)	8,0	Etilbenceno
46	Hidrocarburo (C ₉)	8,0	n-nonano
47	Hidroc. aromático (C ₈)	8,1	Xileno
48	Ester (C ₇)	8,2	Ácido butanoico propil ester
49	Hidroc. aromático (C ₈)	8,4	Xileno
50	Hidrocarburo (C ₁₀)	8,4	2,6-dimetiloctano
51	Terpeno	8,5	α-Pineno
52	Siloxano (D₄)	8,7	Octametilciclotetrasiloxano
53	Terpeno	8,8	camfeno
54	Hidrocarburo (C ₁₀)	8,9	n-decano
55	Hidroc. aromático (C ₉)	8,9	propilbenceno
56	Hidroc. aromático (C ₉)	8,9	1-etil-3-metilbenceno,
57	Terpeno	9,0	β-Pineno
58	Hidroc. aromático (C ₉)	9,2	cumeno
59	Siloxano (L₄)	9,2	Decametiltetrasiloxano
60	Ester (C ₈)	9,2	Ácido butanoico butil ester
61	Terpeno	9,2	3-Careno
62	Terpeno	9,3	δ-Limoneno
63	Hidroc. aromático (C ₁₀)	9,4	1-metil-3-(1-metiletil)-benceno
64	Hidrocarburo (C ₁₁)	9,6	n-undecano
65	Siloxano (D₅)	9,8	Decametilciclopentasiloxano
66	Siloxano (L₅)	10,3	Dodecametilpentasiloxano

Tabla 9.13. Compuestos orgánicos presentes en el biogás de Palautordera (columna DB-624).

En las dos tablas anteriores se ha presentado la composición cualitativa de los compuestos traza presentes en biogás procedente del mismo vertedero, aunque muestreado en fechas distintas y realizando el análisis cromatográfico con columnas de diferente polaridad.

Al comparar ambas tablas cabe destacar algunos aspectos relevantes:

- Con la columna de polaridad intermedia se identifica una mayor cantidad de compuestos. En la columna no polar estos compuestos sumamente volátiles se eluían conjuntamente con los componentes mayoritarios del biogás (metano y dióxido de carbono) dificultando la identificación.
- Entre los componentes no identificados en la columna no polar, se halla el trimetilsilanol, compuesto con átomos de silicio que puede contribuir al deterioro de los equipos de recuperación energética.

- Además se identifican compuestos pertenecientes a la familia de los mercaptanos (*metanotiol, sulfuro de dimetilo y 2-propanotiol*) que se caracterizan por desprender un fuerte olor. Estos compuestos se eluyen antes del trimetilsilanol.
- El resto de componentes traza identificados en ambas columnas es en general el mismo, aunque en algunos casos el solapamiento de los componentes entre sí dificulta la identificación mediante el estudio de los espectros de masas.

10. EJERCICIOS DE INTERCOMPARACIÓN ENTRE LABORATORIOS.

Durante la realización de esta Tesis se ha participado en dos estudios internacionales entre laboratorios determinando siloxanos en matrices de tipo gaseoso, utilizando diferentes sistemas de muestreo. Estos análisis permiten comprobar la bondad de las metodologías desarrolladas en los apartados anteriores.

En el primer ejercicio se evalúa el contenido en siloxanos en mezclas sintéticas gaseosas almacenadas en bolsa Tedlar®, mientras que en el segundo ejercicio se comparan los resultados obtenidos por varios laboratorios al analizar biogás generado en una depuradora de aguas residuales utilizando tubos con adsorbente sólido.

10.1. Análisis de muestras sintéticas.

El primer ejercicio, organizado por la *RWTH Aachen University* (Universidad Técnica de Aquisgran-Alemania), consiste en analizar la concentración de siloxanos presentes en mezclas gaseosas preparadas en sus laboratorios. Las dos muestras sintéticas de diferente nivel de concentración contienen dos siloxanos cíclicos (D₄ y D₅).

Las muestras fueron preparadas por el organizador alemán, simulando biogás generado en una estación de aguas residuales donde los siloxanos mayoritarios son D₄ y D₅. Se introdujo la mezcla de metano/dióxido de carbono en la bolsa y seguidamente se inyectaron unos microlitros de una disolución de siloxanos en n-hexano, dejando el tiempo suficiente para evaporar el disolvente y homogenizar la muestra [58]. Se prepararon las muestras a dos niveles de concentración, siendo una (*muestra_4*) diez veces más concentrada que la otra (*muestra_3*).

En la *tabla 10.1* se presentan los resultados obtenidos y se comparan con las cantidades introducidas por la organización alemana. Las muestras se han analizado por HRGC-MS(SIM) utilizando la configuración HP-5MS (*apartado 7.2.4*). La concentración de las dos muestras analizadas presenta una relación del orden de 1 a 10.

Siloxano	MUESTRA_3		MUESTRA_4	
	Experimental mg/m ³	Teórico mg/m ³	Experimental mg/m ³	Teórico mg/m ³
D ₄	1	1,02	8,6	10,2
D ₅	1	1,49	15	14,99

Tabla 10.1. Concentración de siloxanos en las bolsas analizadas por HRGC-MS (SIM).

Los valores obtenidos para cada una de las muestras analizadas son del mismo orden que los valores teóricos. Esto pone de manifiesto que el método analítico empleado es adecuado para efectuar la determinación de los siloxanos cíclicos D₄ y D₅ en bolsas.

Comentarios y discusión de los resultados:

- El gas contenido en el interior de la bolsa se ha introducido directamente en el inyector del cromatógrafo (500µL) sin realizar ninguna manipulación adicional.
- No se ha adicionado ninguna sustancia que realice la función de patrón interno, contrariamente al análisis de *impingers* y tubos con adsorbente sólido.
- Para realizar la cuantificación se han analizado patrones de siloxanos en disolución en n-hexano. Este hecho parece no afectar al análisis, puesto que el volumen que ocupan en el inyector los 500µL de fase gaseosa es equivalente a la evaporación de los 2µL de la solución hexánica (*apartado 7.1.2*).
- Las muestras son estables hasta el momento del análisis, puesto que el nivel de concentración hallado es del orden del teórico.

Al estar situados los dos laboratorios en países distintos no ha sido posible analizar las muestras el mismo día de la preparación (Aachen 07/06/2010 y Barcelona 10/6/2010). Los resultados obtenidos parecen indicar que las muestras no han sufrido alteraciones desde su preparación, manteniéndose estables durante el transporte.

- En el ensayo en blanco se detectan únicamente siloxanos cíclicos, mayoritariamente D₄ y D₅ (procedentes del sangrado de la columna del equipo cromatográfico y de la jeringa). La presencia de estos compuestos en el blanco, dificulta su determinación en las muestras, siendo ésta interferencia más acusada en la muestra más diluida (muestra_3), del orden de un 30% para D₄ y de un 15% para D₅ (*figura 10.1*).

La inyección de las disoluciones patrón líquidas y las disoluciones gaseosas parecen ser equivalentes. Se evita tener que preparar disoluciones patrón en fase gas para realizar la determinación de siloxanos captados con el sistema de bolsas, eliminando los inconvenientes que ello conlleva (preparación de patrones de concentración fiable y de alto coste, así como asegurar la estabilidad de las disoluciones en fase gas a lo largo del tiempo).

Tampoco parece necesario el uso de un patrón interno que minimice los errores producidos por una mala reproducibilidad en la inyección, evitando tener que adicionar un nuevo componente en el interior de la bolsa con las dificultades que ello conlleva (volatilidad, homogenización).

Los puntos anteriores avalan la bondad del método cromatográfico para niveles de concentración superiores a $1\text{mg}/\text{m}^3$.

La superposición de los cromatogramas (formato original y ampliación) de las muestras analizadas, así como del blanco de proceso (500 μL aire de laboratorio o nitrógeno gas), presentadas en las *figuras 10.1*, muestran el nivel de blanco. De ahí la necesidad de disponer de blancos de proceso adecuados que permitan analizar concentraciones de siloxanos cíclicos inferiores.

Bolsas Tedlar® con gas sintético

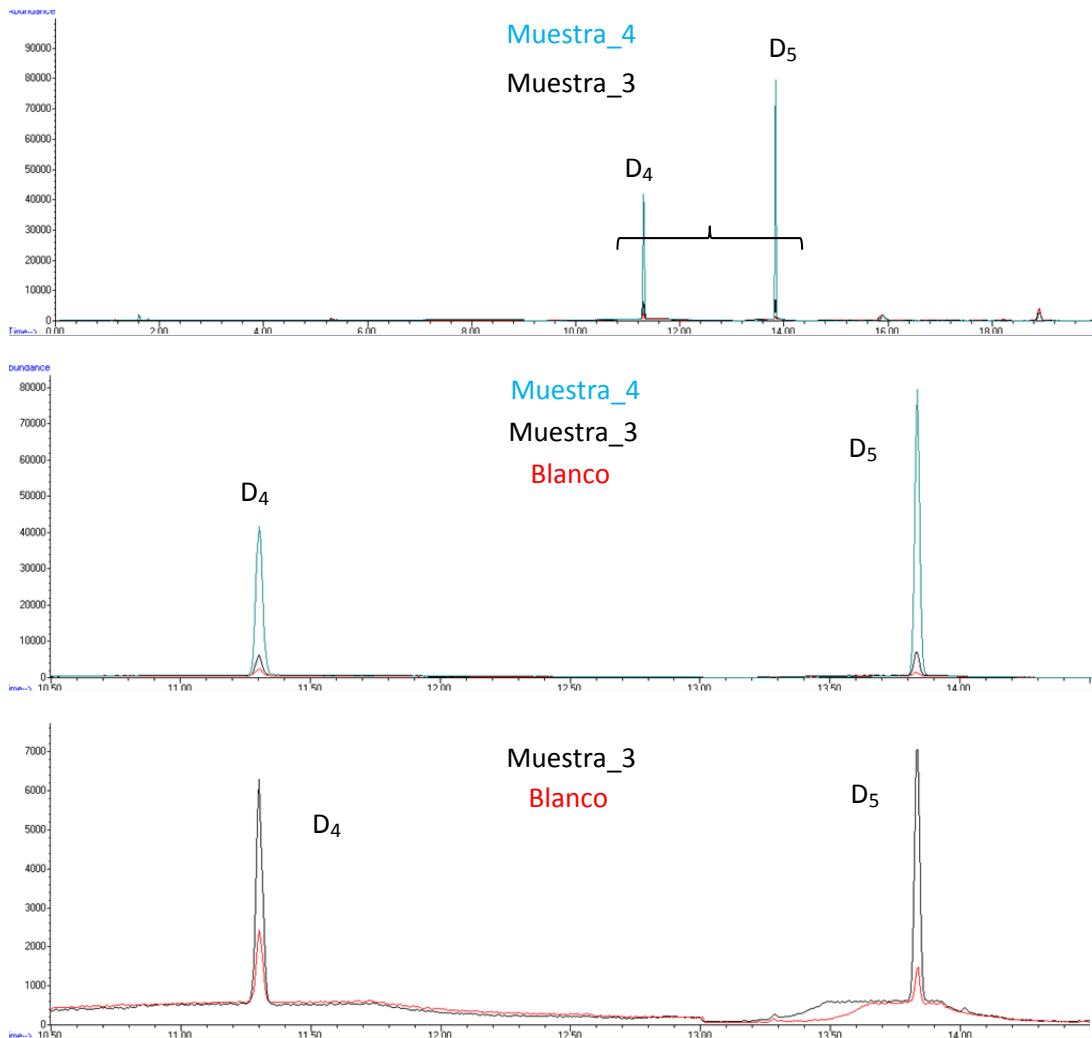


Figura 10.1. Cromatogramas de las muestras de bolsas Tedlar® del estudio interlaboratorio (HRGC-MS/SIM).

10.2. Análisis de tubos con adsorbente sólido.

El segundo ejercicio interlaboratorios, organizado por la empresa *CETaqua (Barcelona)*, consiste en analizar la concentración de siloxanos presente en el biogás de la estación depuradora de aguas residuales EDAR_2. La toma de muestra se realiza por medio de tubos con adsorbente sólido.

Cada laboratorio participante utiliza su propia metodología de trabajo. Por ello se comparan las concentraciones de siloxanos obtenidas tomando la muestra con diferentes adsorbentes sólidos (resina polimérica de estireno/divinilbenceno, Tenax y carbón activo). En la *tabla 10.2* se presentan los adsorbentes utilizados por cada laboratorio participante:

LABORATORIOS PARTICIPANTES			
	Empresa	Tubo	Adsorbente
LAB_1	-	Resina EDVB	Estireno/divinilbenceno
LAB_2	-	Tenax (200mg) dos tubos en serie	Tenax
LAB_3	-	ORBO 32 Large	Carbón activo
LAB_4	IQS (<i>Barcelona, España</i>)	ORBO 32 Large	Carbón activo
LAB_5	-	ORBO 32 Large	Carbón activo
Empresas participantes:			
Ingeniería Analítica (<i>San Cugat del Vallés, España</i>)			CIRSEE (<i>Le Pecq, Francia</i>)
IRCELYON (<i>Lyon, Francia</i>)			DENARD (<i>EEUU</i>)

Tabla 10.2. Laboratorios participantes.

Al tratarse de un ejercicio comparativo es preciso disponer de una muestra homogénea. Por este motivo, previamente a la toma de muestra por parte de *CETaqua*, se llena una bolsa *Tedlar®* de 200L con biogás directamente de la tubería y se deja homogenizar. Seguidamente se hace circular diez litros de biogás por cada uno de los tubos adsorbentes. Las muestras se toman por triplicado y se envían a cada uno de los laboratorios participantes.

En nuestro laboratorio las muestras se han analizado por HRGC-MS(SIM) utilizando la configuración DB-624 (*apartado 7.4.4*).

En el biogás de la depuradora EDAR_2, se detecta la presencia de los siloxanos cíclicos D₄, D₅ y D₆ como siloxanos mayoritarios. Los resultados promedio para estos tres compuestos son muy parecidos a los obtenidos en el anterior muestreo realizado en la misma EDAR tres meses antes (21 y 22 de febrero de 2011): D₄ (4,7 en lugar de 5,6mg/m³), D₅ (11,2 en lugar de 12,2mg/m³), D₆ (0,7 en lugar de 0,5mg/m³) y total (17 en lugar de 18mg/m³). Los coeficientes de variación para estos resultados son del orden del 3% (*tabla 10.3*).

EDAR_2 (17 de mayo de 2011)					
TUBOS	TUBO_1	TUBO_2	TUBO_3	Promedio	LAB_4
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	CV (%)
TMS	0,01	0,01	0,01	0,01	4,3
L ₂	0,01	0,01	0,01	0,01	4,7
D ₃	0,03	0,04	0,04	0,04	16
L ₃	0,04	0,03	0,04	0,04	1,0
D ₄	4,51	4,69	4,84	4,7	3,5
L ₄	0,05	0,05	0,04	0,05	0,9
D ₅	11,5	10,9	11,4	11,2	3,1
L ₅	0,04	0,03	0,04	0,04	6,5
D ₆	0,73	0,71	0,69	0,71	2,7
Σ [Siloxano]_i,TMS	17	16	17	17	2,2

Tabla 10.3. Tubos de carbón activo EDAR_2 (Bolsa 200L).

Para calcular la concentración de los componentes de silicio se ha tenido en cuenta los flujos a los que se ha realizado el muestreo. Los flujos son estables y próximos a 1L/min (10,364, 10,589 y 10,523 L circulados respectivamente).

No se detectan cantidades significativas de trimetilsilanol ni de siloxanos en los sectores B como ya ocurrió con el muestreo anterior.

En la *tabla 10.4* se muestran los resultados obtenidos por los laboratorios participantes. Cada laboratorio presenta los resultados promedio del análisis de tres replicados.

EDAR_2 (2011)	Bolsa 200L				
TUBOS (n:3)	LAB_1	LAB_2	LAB_3	LAB_4	LAB_5
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	(*)
TMS	255	0,06	<1	<0,02	-
L ₂	<LOQ	<LOQ	<1	0,01	-
D ₃	0,17	0,3	<1	0,04	-
L ₃	<LOQ	0,03	<1	0,04	-
D ₄	5,3	3,3	3,7	4,7	-
L ₄	0,08	0,03	<1	0,05	-
D ₅	15(14,6)	11(10,8)	8,0	11(11,3)	-
L ₅	<LOQ	0,03	<1	0,04	-
D ₆	n.a.	0,51	n.a.	0,71	-

n.a.: no analizado
 (*): no se dispone de los resultados debido a problemas técnicos

Tabla 10.4. Muestras de tubos de carbón activo del estudio interlaboratorio.

Los principales comentarios que se derivan de estos resultados son:

- No se dispone de los resultados del laboratorio LAB_5 debido a problemas técnicos internos.
- Dos de los cuatro laboratorios restantes utilizan tubos de carbón activo (LAB_3 y LAB_4), un laboratorio utiliza polímero de estireno/divinilbenceno (LAB_1), mientras que otro utiliza dos tubos de Tenax® conectados en serie (LAB_2).
- En los tres tipos de adsorbente analizados los componentes mayoritarios son los siloxanos cíclicos D₄ y D₅. Además, la concentración de estos compuestos es en los tres adsorbentes del mismo orden de magnitud.
- Únicamente dos laboratorios presentan resultados del siloxano cíclico D₆. Las concentraciones obtenidas al analizar los adsorbentes diferentes, Tenax® (LAB_2: 0,51mg/m³) y carbón activo (LAB_4: 0,71mg/m³) son similares.
- En ninguno de los extractos analizados aparecen concentraciones significativas de siloxanos lineales (L₂, L₃, L₄ y L₅).
- Los dos laboratorios que utilizan los mismos tubos de carbón activo presentan resultados equivalentes (LAB_3 y LAB_4).
- En cuanto a trimetilsilanol (TMS), no se detectan cantidades significativas cuando se utilizan tubos de Tenax® o de carbón activo, sin embargo destaca el alto contenido presentado por el laboratorio LAB_1.

El comportamiento de los tubos analizados se corresponde con las experiencias realizadas a lo largo de todo el estudio.

Además, según los datos presentados en el *apartado 8.3* al comparar el biogás generado en un vertedero de alto contenido en siloxanos con diferentes tubos, adsorbente polimérico (estireno/divinilbenceno) y de origen vegetal (carbón activo de coco), los resultados eran coincidentes para los siloxanos cíclicos y para los lineales de volatilidad media y baja. Sin embargo los tubos de carbón activo retenían mejor a los siloxanos de volatilidad alta y al trimetilsilanol.

Se cuestiona el alto contenido en trimetilsilanol reportado por el LAB_1, puesto que:

- Los valores de TMS en EDARs reportados en bibliografía son inferiores o del orden del límite de detección propuesto.
- La solubilidad de trimetilsilanol en agua es muy superior al resto de compuestos de silicio estudiados (4,26 E+4 mg/L), este hecho favorece que este compuesto tenga una

mayor afinidad por la fase acuosa y sea más difícil hallarlo en la fase gas en comparación con los siloxanos cíclicos D₄ y D₅ cuyas solubilidades son menores (0,056 y 0.017 mg/L respectivamente).

- La experiencia desarrollada en apartados anteriores con muestras de vertedero con una importante concentración en TMS, usando diferentes sistemas de muestreo, indican que el método utilizado en este ejercicio es válido para el análisis de TMS.

En los ensayos efectuados en el vertedero de Palautordera se comprobó que el adsorbente estireno/divinilbenceno era muy poco eficaz en la retención del TMS desestimando su utilización para este componente.

- La cantidad de TMS retenida en los tubos de carbón activo es 10 veces superior a la retenida en los tubos de estireno/divinilbenceno (*tabla 10.5*).
- En los tubos poliméricos la relación entre las cantidades retenidas en los sectores B y A de los tubos poliméricos es del 50%, mientras que para los tubos de carbón activo vegetal el porcentaje de TMS que se retiene en el sector B no es significativa respecto al del sector A.

Palautordera (7 de Febrero 2011)		
Tubos con Adsorbente sólido		
Siloxano	ORBO 32 mg/m ³	SDVB mg/m ³
TMS	14	1,3
L ₂	9,1	2,3
D ₃	4,7	3,0
L ₃	0,91	0,77
D ₄	41	40
L ₄	0,12	0,11
D ₅	6,6	8,5
L ₅	0,01	0,02
D ₆	0,11	0,18
Σ [Siloxano]_i,TMS	76	56

Tabla 10.5. Vertedero de Palautordera. Comparación adsorbente.

Los resultados obtenidos avalan la bondad del método analítico.

11. APLICACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO A MUESTRAS DE BIOGÁS GENERADO EN VERTEDERO.

En apartados anteriores se ha optimizado un método analítico que permite realizar la determinación de siloxanos presentes en biogás generado en vertedero mediante HRGC-MS(scan/SIM) utilizando una columna capilar no polar (HP-5MS, 30m, 0,25mm, 0,25 μ m). Los estudios se han centrado principalmente en el biogás generado en el vertedero de Orís.

En la optimización del procedimiento se ha analizado el biogás de Orís en tres ocasiones durante el periodo comprendido entre marzo del 2006 y marzo del 2007 (en dos estaciones diferentes: primavera y verano). Estos muestreos permiten estudiar la evolución de las concentraciones de los siloxanos en el biogás de Orís de forma puntual.

Punto de muestreo 1



En el vertedero de Orís las muestras se toman en la tubería que conduce el biogás desde el vertedero hasta la microturbina, (Figura 11.1) en un punto situado después del sistema de deshumidificación y en la bifurcación que conduce el exceso de biogás a la antorcha.

Figura 11.1. Punto de muestreo en el vertedero de Orís.

Los muestreos se realizaron los días 18 de marzo de 2006, 24 de julio de 2006 y 22 de marzo de 2007. En la *tabla 11.1* y en la *figura 11.2* se presentan las concentraciones de siloxanos adsorbidos con tubos de carbón activo (ORBO™ 32).

El contenido total en los siloxanos analizados es del mismo orden en los tres análisis, oscilando entre 7,6 y 12 mg/m³. La proporción entre los siloxanos es bastante parecida, siendo L₂, D₄, y en menor medida, D₃ y D₅, los componentes más abundantes.

Comparación de los muestreos realizados en el vertedero de Orís. ORBO™ 32			
Siloxano	Marzo 2006 (*) mg/m ³	Julio 2006 mg/m ³	Marzo 2007 mg/m ³
L ₂	1,7	2,5	2,4
D ₃	0,70	1,0	1,1
L ₃	0,10	0,05	0,14
D ₄	4,5	6,4	3,6
L ₄	<0,05	<0,02	<0,02
D ₅	0,70	1,8	0,28
L ₅	<0,05	<0,02	<0,02
Σ [Siloxano]_i	7,7	12	7,6

(*)En los tres casos se han utilizado tubos ORBO 32™, aunque de dimensiones distintas. En julio 2006 y marzo 2007 se adsorbe el biogás con ORBO™ 32 Large.

Tabla 11.1. Tabla resumen de los diferentes muestreos realizados en Orís.

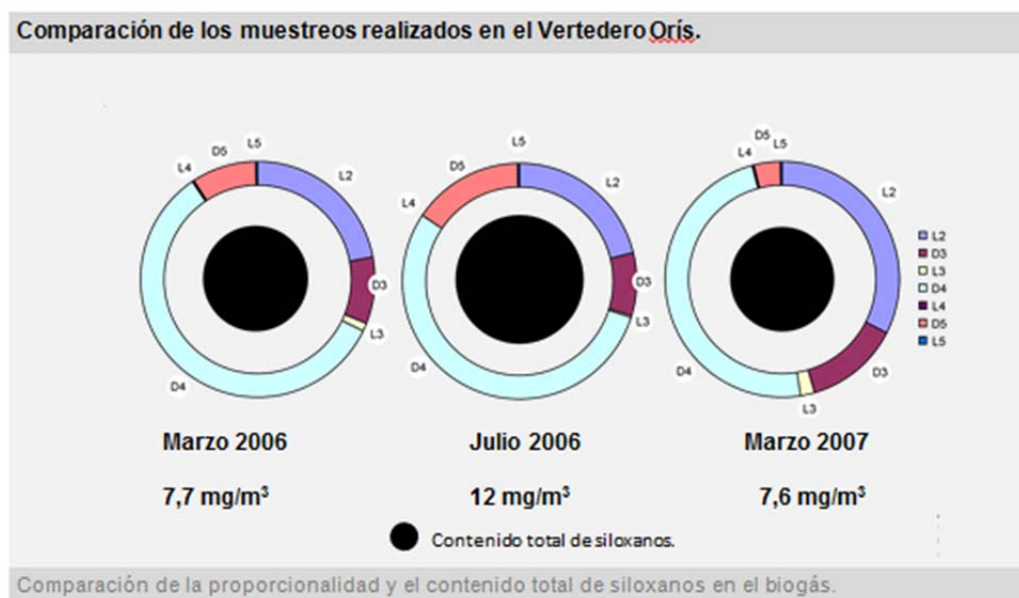


Figura 11.2. Gráfico comparativo de los tres muestreos del vertedero de Orís.

Los resultados presentados en la tabla reflejan la homogeneidad del biogás del vertedero de Orís en el transcurso de un año con los datos de tres medidas puntuales.

Se plantea realizar muestreos periódicos estableciendo una mayor frecuencia de muestreo que permita verificar la homogeneidad de la concentración de biogás de Orís.

BIOGÁS GENERADO EN VERTEDERO

En este apartado se muestran los resultados obtenidos al analizar el biogás generado en el vertedero de Orís (Osona) durante diez meses, entre marzo y diciembre del 2008. El muestreo se lleva a cabo durante 91 días. Los días de muestreo se indican en color naranja en el calendario mostrado en la *figura 11.3*. El muestreo fue realizado en tres puntos distintos de las instalaciones de tratamiento de biogás por miembros del equipo de PROFACTOR™, dos o tres veces al día, tres días por semana, utilizando la bomba de muestreo *ESCORT ELF™*.

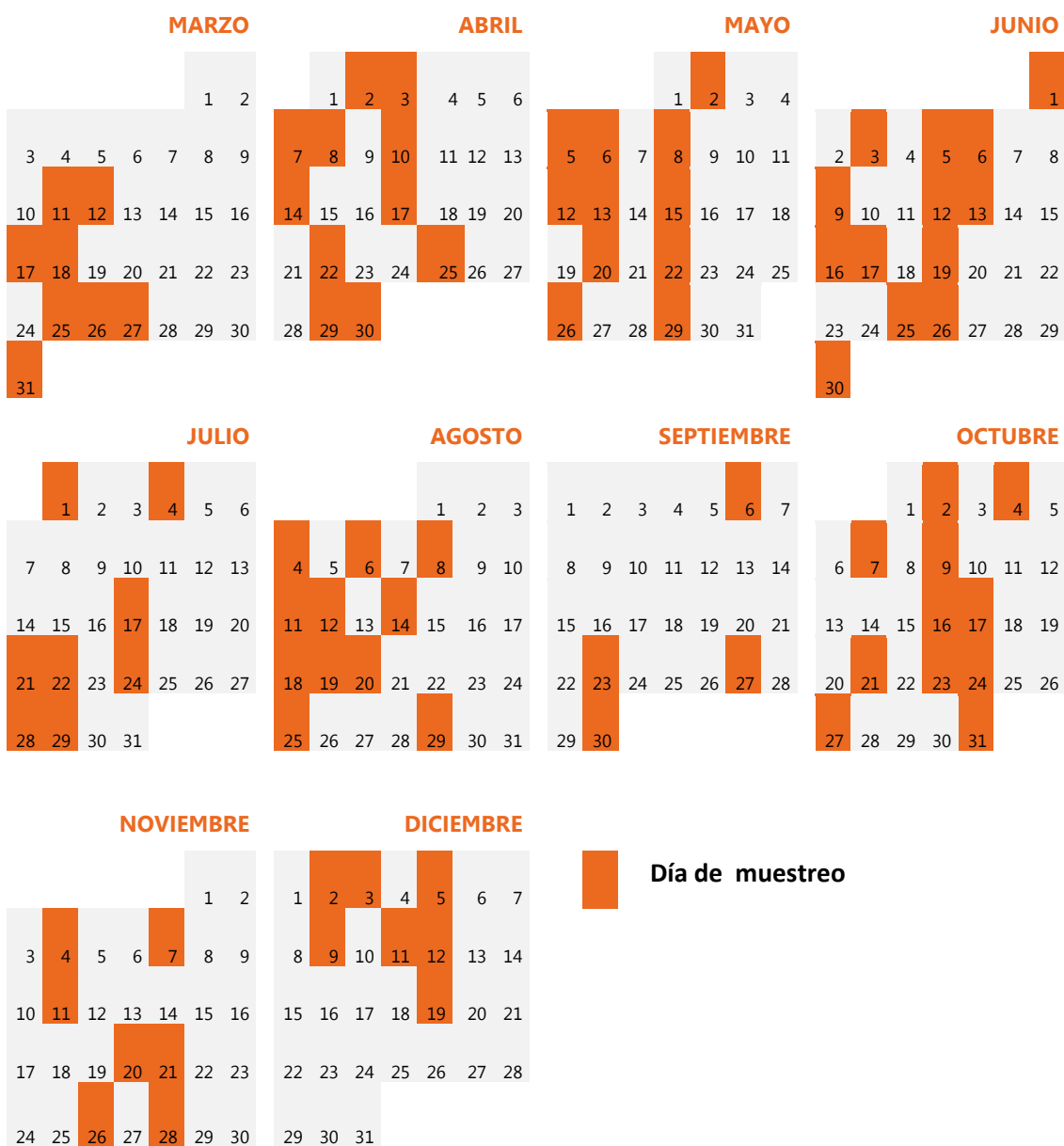


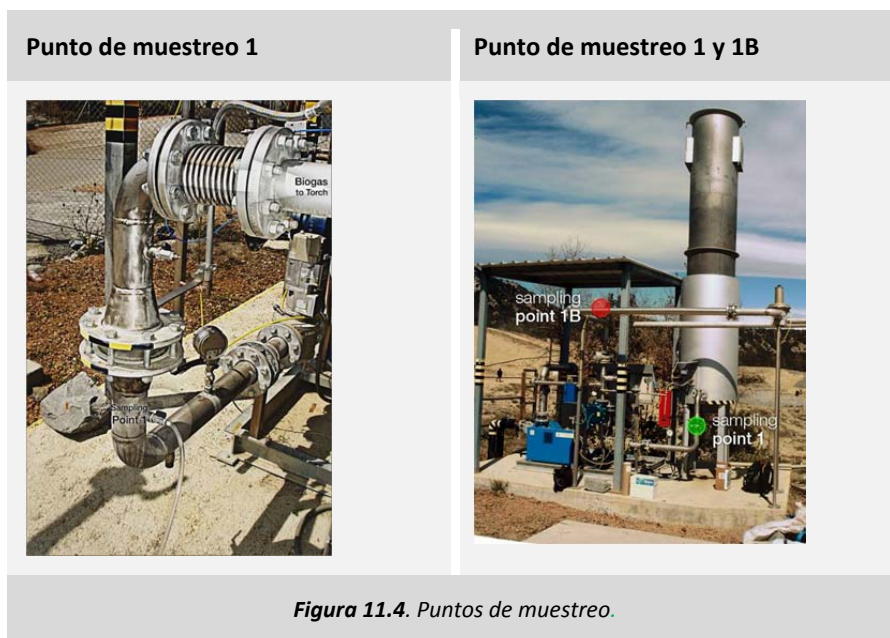
Figura 11.3. Calendario con los días de muestreo señalados en el vertedero de Orís durante el año 2008.

Se desea evaluar la evolución de la concentración de siloxanos del biogás generado en el vertedero de Orís en función del tiempo, su variación a lo largo de un día o de una semana (periodos de tiempo cortos) y a lo largo de toda la vida útil del vaso de extracción de biogás (periodo largo). Además del posible efecto de la temperatura ambiental. Durante el periodo en que se llevó a cabo el estudio la temperatura ambiente en el vertedero de Orís se osciló entre los -2°C y 32°C .

A medida que se instalan y ponen en funcionamiento los biofiltros para eliminar el sulfuro de hidrógeno (mayo de 2008) y los siloxanos (julio de 2008), se toman muestras en dos nuevos puntos. Esto permite extender el control de la concentración de siloxanos en el biogás a lo largo de toda la instalación de tratamiento del biogás. Los dos biofiltros han sido diseñados e instalados por PROFACTOR™.

11.1. Puntos de muestreo.

El primer punto de muestreo está situado en la tubería que conduce el biogás desde el vertedero hasta la microturbina, después del sistema de deshumidificación y en la bifurcación que conduce el exceso de biogás a la antorcha (*figura 11.4*). Este punto (*Punto 1*) coincide con el punto de muestreo original inicial desde el primer análisis (marzo 2006).



El segundo punto de muestreo está situado justo entre el biofiltro de sulfuro de hidrógeno y el biofiltro de siloxanos. El tercer punto está situado después del biofiltro de siloxanos (*Figura 11.5*).

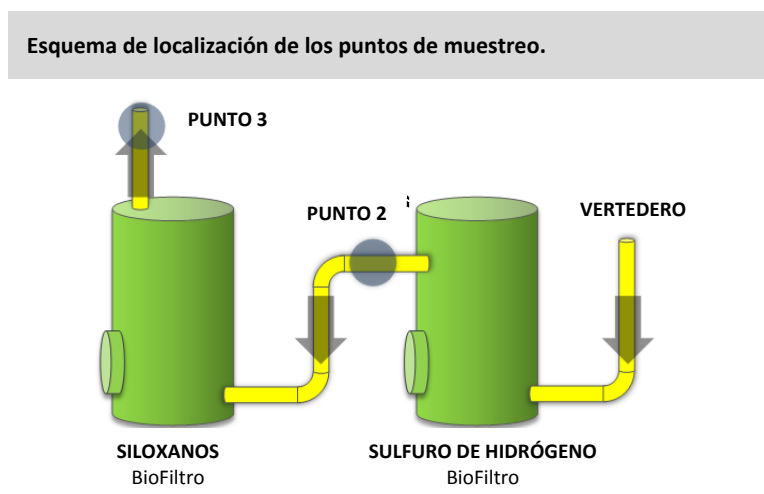


Figura 11.5. Puntos de muestreo situados entre biofiltros.

En el *punto 1* se toman muestras a partir del 11 de marzo de 2008 hasta el 25 de mayo de 2008. Al conectar una segunda microturbina (26 de mayo de 2008) se consigue aprovechar gran parte del biogás que genera el vertedero y deja de circular el exceso de biogás por el *punto 1*. Por ello, se modifica la ubicación del *punto 1* y se sitúa en otro punto de la línea que alimenta el sistema de biofiltros y las dos microturbinas. A este punto se le denomina *punto 1B* (*Figura 11.4*).

Los puntos de muestreo 2 y 3 se mantienen fijos durante todo el periodo de muestreo. Las muestras del *punto 2* se toman a partir del 15 de mayo de 2008 y las muestras del *punto 3* a partir del 17 de julio de 2008.

11.2. Análisis cualitativo.

Las muestras tomadas con tubos de carbón activo (ORBO™32 *Large*) en los puntos indicados en el apartado anterior, se han analizado en el laboratorio de Cromatografía de IQS.

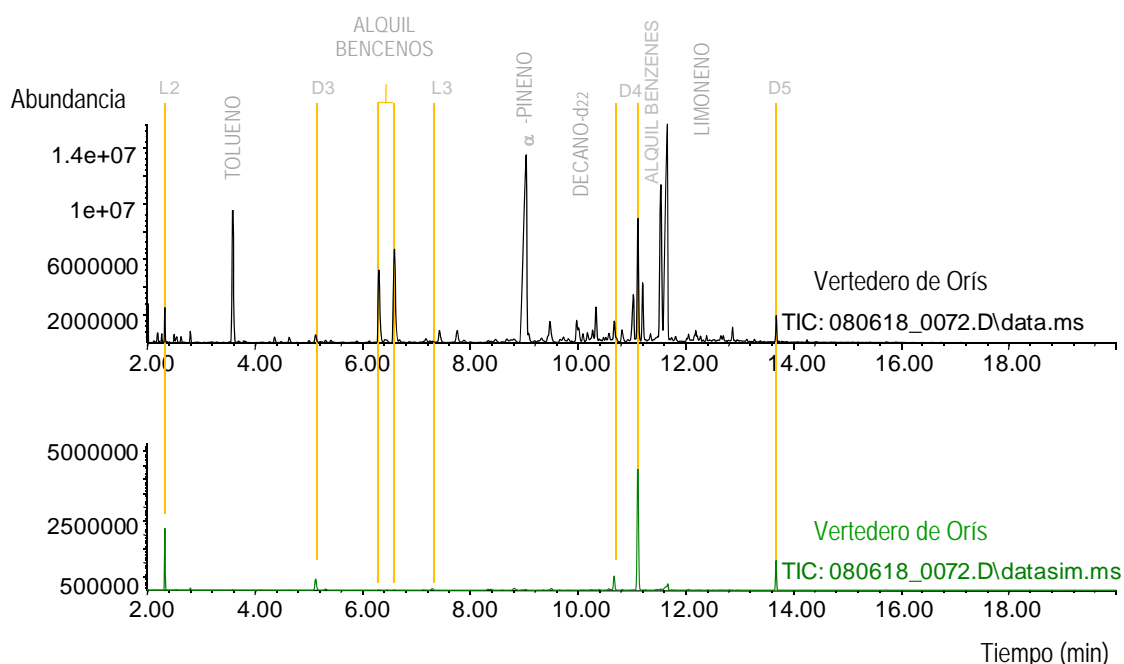
Experimental: El análisis se realiza con el método desarrollado, primero se desorben los compuestos de interés con *n*-hexano, disolvente que contiene una cierta concentración de patrón interno (*n*-decano deuterado). A continuación se analiza el extracto obtenido por cromatografía de gases con columna capilar no polar y detector espectrómetro de masas (HRGC-MS). El espectrómetro de masas trabaja simultáneamente en modos scan y SIM.

Cabe señalar que tanto el primer sector del tubo (sector A), con una mayor cantidad de carbón activo (400 mg), como el segundo sector (sector B con 200 mg de material

adsorbente) se tratan con 2 mL de disolvente. La cuantificación se realiza respecto a disoluciones patrón de siloxanos en n-hexano que contienen patrón interno.

En los tubos de carbón activo colocados entre el punto de muestreo y la bomba de aspiración, se retienen una gran cantidad de compuestos orgánicos. En los cromatogramas obtenidos por HRGC-MS (scan) se detectan unos 80 compuestos. Cabe destacar que el perfil cromatográfico de las muestras tomadas en el *punto 1* se mantiene en todos los muestreos realizados en Orís (*figura 11.6*).

Punto 1



Cromatogramas de una muestra de biogás del vertedero de Orís adquirido en modo scan (superior) y SIM (inferior).

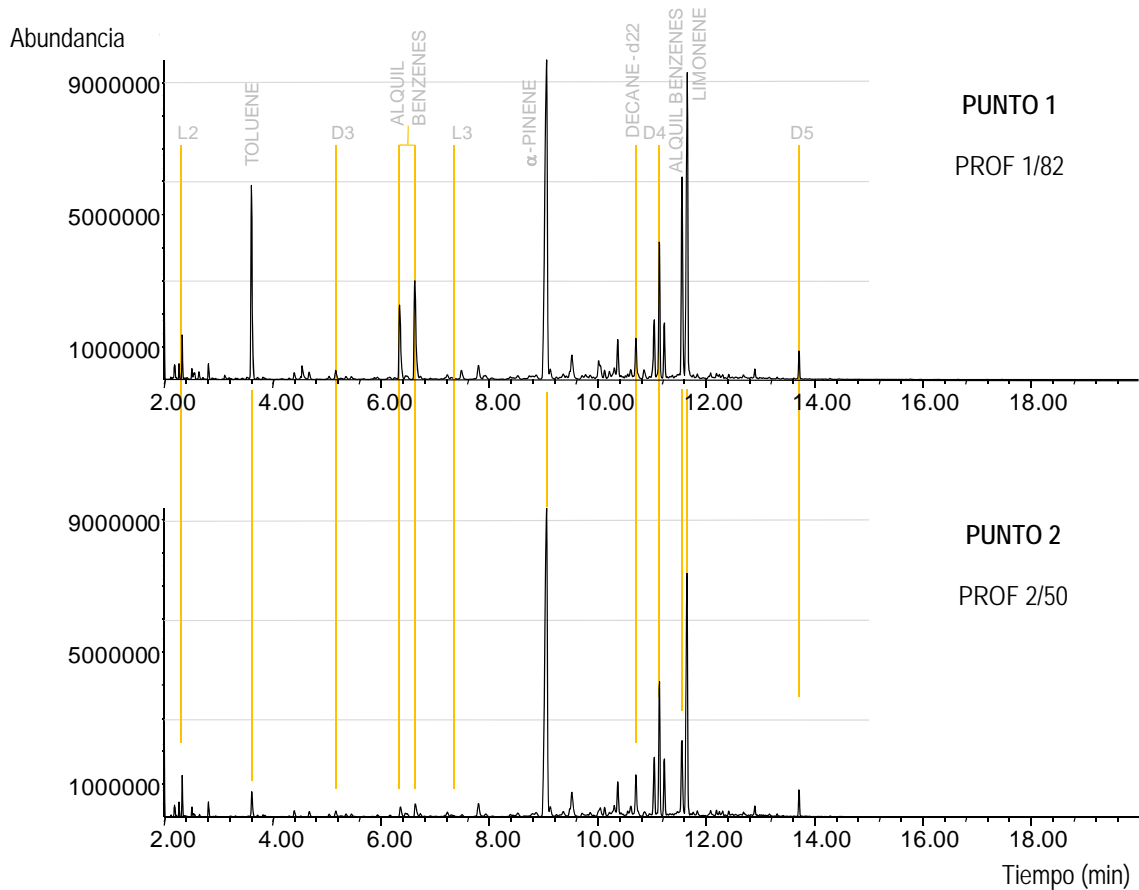
Figura 11.6. Cromatograma en modo de adquisición scan y SIM correspondiente al Punto 1.

El perfil se simplifica enormemente al utilizar la técnica de HRGC-MS (SIM) almacenando sólo los iones característicos de cada uno de los siloxanos. En el cromatograma en modo SIM, más sencillo, destacan los picos correspondientes a los cinco siloxanos (L₂, D₃, L₃, D₄ y D₅) presentes en el biogás.

La identificación de los siloxanos presentes en las muestras se realiza por coincidencia de tiempos de retención entre los cromatogramas de muestras y patrones (preferentemente en modo SIM). El registro en modo scan permite confirmar la identificación comparando los espectros de masas obtenidos en el análisis de las muestras con los espectros de masas de los patrones.

Los perfiles cromatográficos de las muestras tomadas en los puntos de muestreo 2 y 3 son muy similares entre sí. Al comparar los cromatogramas obtenidos en estos dos puntos con los correspondientes al punto de muestreo 1 se aprecia una disminución en cuanto al valor de área de algunos compuestos (*figura 11.7*).

Comparación de los Puntos 1 y 2



Cromatogramas de dos muestras de biogás de Orís tomadas el mismo día en dos puntos diferentes del sistema. El cromatograma superior corresponde al punto de muestreo 1 y el inferior al punto de muestreo 2.

Figura 11.7. Cromatogramas en modo de adquisición scan correspondientes a los puntos 1 y 2.

En la *tabla 11.2* se presenta la disminución del valor del área (expresada en porcentaje) de los compuestos detectados en el punto de muestreo 2 respecto a los detectados en el punto de muestreo 1.

BIOGÁS GENERADO EN VERTEDERO

Número Pico	t _R	Compuesto *	Área Relativa ** PROF 01/82	Área Relativa ** PROF 02/50	Disminución de Área (%)
#	min				%
1	2,19	Benceno	0,291	0,204	30%
2	2,25	3-metilhexano	0,151	0,135	11%
3	2,31	Hexametildisiloxano (L₂)	0,505	0,438	13%
4	2,50	n-heptano	0,147	0,101	31%
5	2,51	2-etilfurano	0,134	0,000	100%
6	2,85	Ácido butanoico metil ester	0,239	0,016	93%
7	3,65	Tolueno	3,924	0,485	88%
8	4,40	n-octano	0,147	0,129	12%
9	4,54	Ácido butanoico metiletil ester	0,372	0,000	100%
10	4,67	Tetracloroetileno	0,170	0,000	100%
11	5,18	Hexametilciclotrisiloxano (D₃)	0,222	0,199	10%
12	6,39	Etilbenceno	1,957	0,245	87%
13	6,69	Xileno	2,789	0,338	88%
14	7,83	n-nonano	0,400	0,378	6%
15	9,11	α-Pineno	12,257	11,039	10%
16	9,55	Camfeno	0,933	0,892	4%
17	10,02	4-metilnonano	0,741	0,330	55%
18	10,40	β-Pineno	0,778	0,343	56%
19	11,08	n-decano	1,308	1,158	11%
20	11,17	Octametilciclotetrasiloxano (D₄)	2,704	2,488	8%
21	11,26	3-Careno	1,019	1,026	0%
22	11,58	1-metil-2-(1-metiletil)benceno	4,225	1,689	60%
23	11,69	δ-limoneno	7,409	5,587	25%
24	12,92	n-undecano	0,203	0,149	26%
25	13,73	Decametilciclopentasiloxano (D₅)	0,417	0,369	11%

Muestras analizadas procedentes del vertedero de Orís: PROF01/82 (Punto 1) y PROF 02/50 (Punto 2).

* Compuesto identificado por coincidencia con espectros bibliográficos (NIST02).

** Área relativa de cada componente respecto al patrón interno.

Tabla 11.2. Disminución de los componentes traza del biogás de Orís entre dos puntos del vertedero normalizada respecto al patrón interno.

En la tabla se presentan los veinticinco componentes más significativos según orden de elución. En la columna de la derecha se muestra la variabilidad de cada compuesto (área relativa respecto al patrón interno, n-decano deuterado), entre los dos puntos de muestreo para las muestras de biogás tomadas el 21 de noviembre de 2008.

Al comparar los valores de área relativa para cada uno de los compuestos según el punto de muestreo, antes (PROF 01/82) y después del filtro biológico de sulfuro de hidrógeno (PROF 02/50), se observa una disminución aunque en distinta proporción.

Algunos hidrocarburos aromáticos disminuyen alrededor de un 90% (tolueno y etilbenceno), mientras que los esteres presentan aún una mayor disminución. Los terpenos son los compuestos que presentan una menor disminución: α-pineno (10%), β-pineno (4%), δ-limoneno (25%).

11.3. Carta de control.

Con los resultados obtenidos en cada sesión de trabajo se construye, para cada uno de los parámetros cromatográficos estudiados, un gráfico que permite relacionar la sesión de trabajo con el valor obtenido, de esta forma se comprueba gráficamente la tendencia de cada uno de los parámetros a lo largo de todo el periodo de estudio. Este gráfico se denomina carta de control.

El principal objetivo para realizar una carta de control es poder establecer el correcto funcionamiento del método analítico. Se trata de estudiar mediante uno o varios parámetros diferentes la bondad del método cromatográfico y su reproducibilidad.

Para controlar el estado del equipo cromatográfico en el tiempo, se diseña un test de idoneidad. Este consiste en inyectar cinco veces consecutivas una solución, preparada en el laboratorio con siete siloxanos, al principio de cada sesión de trabajo. Los cromatogramas obtenidos han de cumplir una serie de requisitos.

El test de idoneidad diseñado, de acuerdo con los requisitos establecidos en la *Farmacopea Europea*, incluye los parámetros y criterios de aceptación que se indican a continuación:

- *Repetibilidad de áreas*: en las cinco inyecciones, las áreas del compuesto L₂ deben ser muy parecidas. Su coeficiente de variación no debe superar el 5%. El valor de este parámetro permitirá comprobar el correcto funcionamiento del sistema de inyección y la estabilidad del sistema de detección.
También se calculará el coeficiente de variación de la relación de áreas entre el compuesto D₄ y el patrón interno (áreas relativas). En este caso, se exige que el valor no supere el 3%.
- *Relación señal/ruido*: el estudio de la relación señal/ruido para el siloxano D₃ permitirá verificar el correcto funcionamiento del sistema de detección. Su valor no debe ser inferior a 3000.
- *Repetibilidad de tiempo de retención*: en las cinco inyecciones el tiempo de retención para un mismo compuesto (D₅) debe ser muy parecido y debe cumplirse, además, que su coeficiente de variación no supere el 2%. La comprobación de este parámetro permitirá asegurar el correcto funcionamiento del sistema de programado de temperaturas (horno) y de la columna cromatográfica.

- *Resolución*: el estudio de la resolución obtenida entre los compuestos n-decano deuterado (patrón interno) y D₄, asegurará el correcto estado de la columna cromatográfica. Se han escogido estos dos compuestos debido a su proximidad en el cromatograma y a que una variación en el estado de la columna puede afectar a su separación. Se ha decidido que el valor de la resolución no debe ser menor que 3.

Con los datos obtenidos para cada uno de los parámetros en cada sesión de trabajo se puede elaborar una serie de gráficos en donde se refleja la repetibilidad del sistema cromatográfico y se verifica que el equipo funciona de forma equivalente en todas las sesiones de trabajo. Con este ensayo se asegura el buen funcionamiento del instrumento para los parámetros analizados.

A continuación se estudian los parámetros definidos en el test de idoneidad.

Se elaboran los respectivos gráficos (*figuras 11.8a y 11.8b*) de cada uno de los parámetros cromatográficos con los datos obtenidos en las doce sesiones de trabajo posteriores a la validación del procedimiento (22 de marzo de 2007 al 07 de marzo de 2008). Con estos valores iniciales se estudia el comportamiento del sistema cromatográfico estableciendo unos márgenes de confianza ($\pm 2s$) correspondientes a la variabilidad del valor teórico. Por encima o por debajo de una variabilidad equivalente a $\pm 3s$ del valor teórico se desestima el test de idoneidad del sistema debiendo actuar para solucionar inmediatamente el origen o la causa de la desviación efectuando las acciones correctoras que permitan volver a establecer las condiciones óptimas de trabajo.

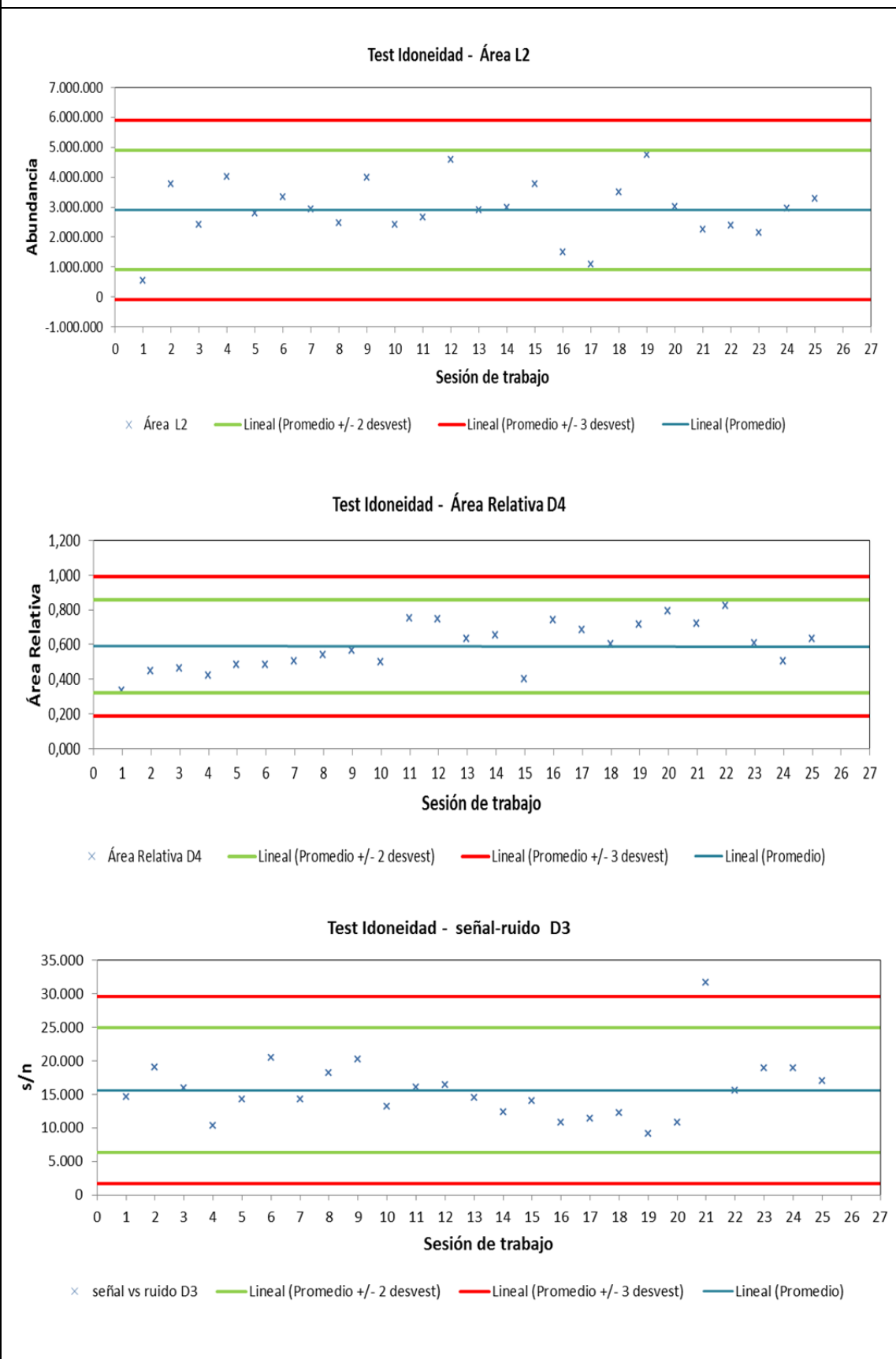
Una vez comprobado que durante este periodo el sistema cromatográfico funciona correctamente, se decide incorporar esta herramienta al estudio del vertedero de Orís elaborando el gráfico en continuo con los resultados obtenidos para cada uno de los cinco parámetros en cada nueva sesión de trabajo.

En la *tabla 11.3* se presentan los valores obtenidos de los cinco parámetros estudiados durante todo el proyecto MICROPHILOX, los primeros puntos corresponden a los primeros ensayos después de la validación del procedimiento (doce sesiones) y a continuación todos los análisis de la campaña de muestreo realizada en el vertedero de Orís (25 de marzo de 2008 al 09 de enero de 2009).

Sesión	Día dd/mm/aa	Área Absoluta L ₂	Área Relativa D ₄	s/n D ₃	Tiempo de Retención D ₅	Resolución Dd-D ₄	CV Inyecciones de todos los compuestos		
		Abundancia	Ai/Api	RMS s/n	min		max %	min %	promedio%
1	22/03/07	540.436	0,334	14.676	14,817	11,236	2,96%	2,04%	2,62%
2	19/04/07	3.785.237	0,448	19.073	14,824	11,992	2,51%	1,58%	2,20%
3	25/04/07	2.415.612	0,461	15.908	14,818	10,134	2,02%	0,93%	1,22%
4	03/07/07	4.012.096	0,420	10.378	14,805	10,548	3,33%	0,76%	1,83%
5	12/07/07	2.803.942	0,484	14.270	14,804	10,337	3,32%	2,14%	2,97%
6	30/11/07	3.340.147	0,485	20.459	14,798	8,891	1,85%	0,85%	1,35%
7	03/12/07	2.943.345	0,503	14.291	14,798	8,891	2,33%	0,50%	1,20%
8	04/12/07	2.482.051	0,542	18.205	14,798	8,740	1,08%	0,48%	0,78%
9	17/12/07	3.987.167	0,567	20.167	14,801	10,134	2,95%	1,48%	2,15%
10	07/01/08	2.410.745	0,497	13.187	14,799	10,111	1,30%	0,38%	0,69%
11	20/02/08	2.659.358	0,753	16.109	14,673	11,852	3,39%	0,17%	1,72%
12	07/03/08	4.597.808	0,744	16.443	14,773	8,620	3,21%	0,70%	1,45%
13	25/03/08	2.904.768	0,634	14.496	14,773	8,476	3,11%	0,65%	1,55%
14	31/03/08	2.981.244	0,653	12.419	14,765	9,200	0,74%	0,42%	0,60%
15	14/04/08	3.786.011	0,401	14.000	14,773	8,614	1,80%	0,33%	0,85%
16	05/05/08	1.486.481	0,739	10.824	14,773	9,788	6,09%	1,30%	2,77%
17	13/05/08	1.086.875	0,687	11.450	14,773	9,839	1,18%	0,38%	0,57%
18	27/05/08	3.493.996	0,602	12.241	14,766	9,665	1,93%	0,82%	1,26%
19	18/06/08	4.749.597	0,716	9.120	14,760	9,315	1,24%	0,95%	1,12%
20	21/08/08	3.016.402	0,793	10.826	14,793	9,396	14,20%	12,48%	13,21%
21	18/09/08	2.268.757	0,720	31.668	14,806	9,640	2,21%	0,95%	1,42%
22	17/10/08	2.383.888	0,822	15.556	14,820	9,391	2,55%	1,20%	1,80%
23	03/11/08	2.142.150	0,605	18.923	14,818	10,385	0,76%	0,41%	0,56%
24	14/11/08	2.966.928	0,502	18.937	14,815	10,048	3,52%	2,96%	3,21%
25	09/01/09	3.280.854	0,635	17.017	14,806	10,038	1,10%	0,74%	0,95%

Tabla 11.3. Valores de los parámetros del test de idoneidad.

Figura 11.8a. Carta de control de los parámetros del Test de Idoneidad.



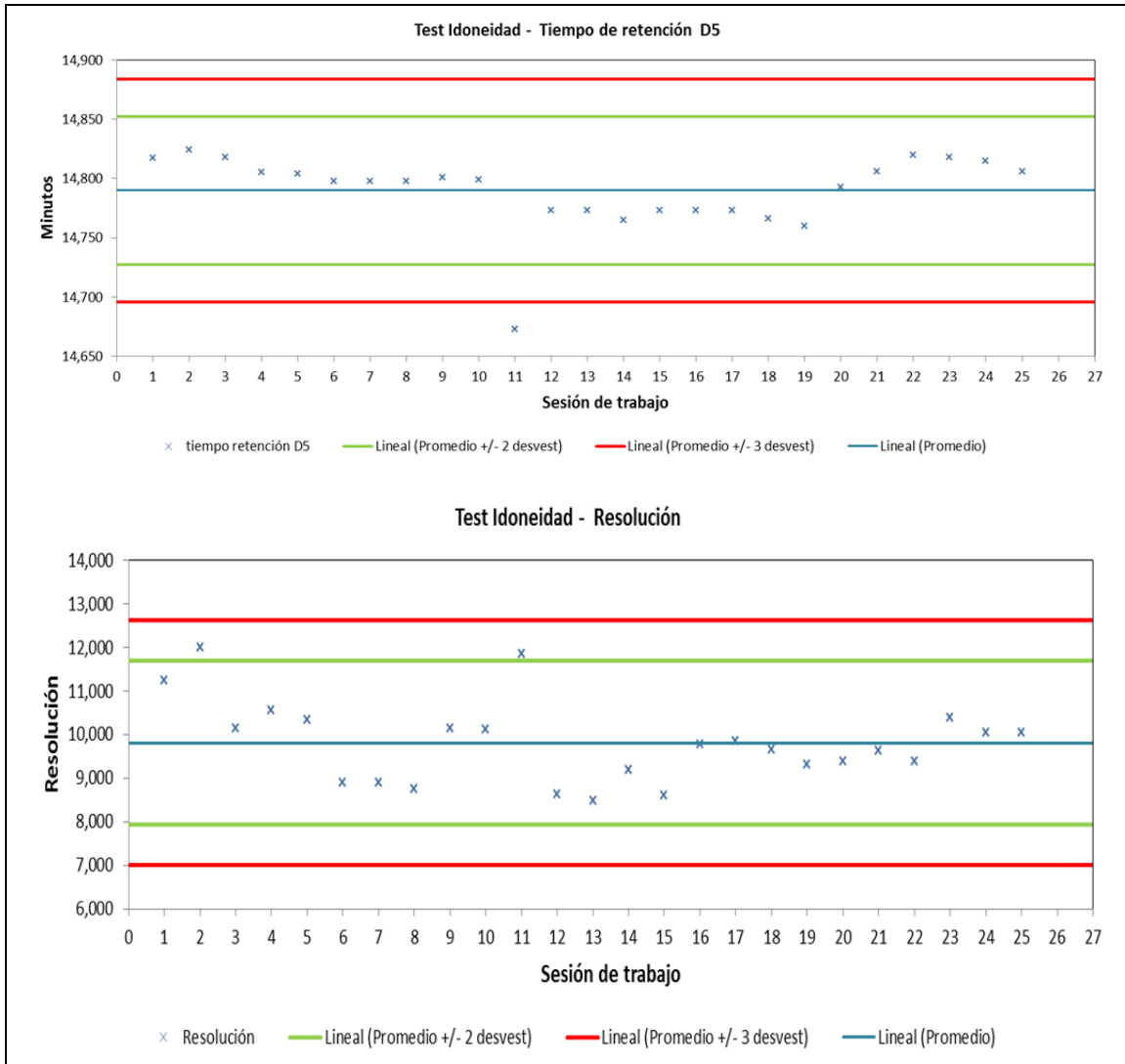


Figura 11.8b. Carta de control de los parámetros del Test de Idoneidad.

Al observar los gráficos se confirma que el sistema funciona correctamente para cada uno de los parámetros propuestos a lo largo de todo el estudio realizado en el vertedero de Orís (sesiones 13 a 25):

- Todos los puntos se mantienen dentro de los márgenes de confianza para los parámetros: repetibilidad del área de L₂, relación área relativa a D₄, tiempo de retención de D₅ y resolución (patrón interno) y D₄.
- Relación señal vs ruido D₃ (s/n). Todos los puntos se mantienen dentro de los márgenes de confianza a excepción de la jornada 21. Este hecho coincide con el mantenimiento preventivo del equipo cromatográfico, que habitualmente se realiza en el mes de setiembre, con lo que las tareas propias de mantenimiento han mejorado la señal de ruido proporcionada por el equipo obteniendo un valor s/n superior al habitual.

11.4. Análisis cuantitativo.

En este apartado se presentan los resultados de los análisis de siloxanos realizados en las muestras de biogás captadas en tubos de adsorbente a lo largo de todo el periodo de muestreo (marzo a diciembre del 2008). Se ha utilizado el procedimiento normalizado de trabajo IQS-CROMA-PNT-A-0078, descrito en el *anexo III* utilizando la configuración HP-5MS.

En la *tabla 11.4* se presentan el contenido en siloxanos (expresado en mg/m^3) en las muestras analizadas, para cada día de muestreo y en cada punto (suma de las concentraciones de L₂, D₃, L₃, D₄, L₄, D₅ y L₅). En el *anexo IV* se presentan las tablas con los valores individuales para cada uno de los siloxanos.

Tabla 11.4. Resultados del análisis de siloxanos de muestras del vertedero de Orís.

Contenido total en siloxanos						
Día muestreo (Año 2008)	Punto de muestreo 1		Punto de muestreo 2		Punto de muestreo 3	
	Código Muestra	mg/m^3	Código Muestra	mg/m^3	Código Muestra	mg/m^3
11/3	PROF 01/01	6,6				
12/3	PROF 01/02	5,6				
17/3	PROF 01/03	9,0				
18/3	PROF 01/04	11,1				
25/3	PROF 01/05	14,0				
26/3	PROF 01/06	7,7				
27/3	PROF 01/07	11,7				
31/3	PROF 01/08	11,0				
2/4	PROF 01/09	23,9				
3/4	PROF 01/10	22,3				
7/4	PROF 01/11	16,7				
8/4	PROF 01/12	18,1				
10/4	PROF 01/13	17,1				
14/4	PROF 01/14	16,7				
17/4	PROF 01/15	21,2				
22/4	PROF 01/16	19,0				
25/4	PROF 01/17	18,0				
29/4	PROF 01/18	18,9				
30/4	PROF 01/19	18,6				
2/5	PROF 01/20	16,2				
5/5	PROF 01/21	19,8				
6/5	PROF 01/22	18,6				
8/5	PROF 01/23	20,3				

Tabla 11.4. Resultados del análisis de siloxanos de muestras del vertedero de Orís.

Contenido total en siloxanos						
Día muestreo (Año 2008)	Punto de muestreo 1		Punto de muestreo 2		Punto de muestreo 3	
	Código Muestra	mg/m ³	Código Muestra	mg/m ³	Código Muestra	mg/m ³
12/5	PROF 01/24	19,6				
13/5	PROF 01/25	20,5				
15/5	PROF 01/26	22,0	PROF 02/01	21,2		
20/5	PROF 01/27	18,6	PROF 02/02	17,7		
22/5	PROF 01/28	20,6	PROF 02/03	20,6		
26/5	PROF 01/29	3,2				
29/5	PROF 01/30	2,1				
1/6	PROF 01/31	1,6	PROF 02/04	10,6		
3/6	PROF 01/32	2,3	PROF 02/05	14,9		
5/6	PROF 01/33	3,4	PROF 02/06	23,4		
6/6	PROF 01/34	4,4	PROF 02/07	20,6		
9/6	PROF 01/35	3,7	PROF 02/08	19,1		
12/6	PROF 01/36	4,2				
13/6	PROF 01/37	4,4	PROF 02/09	22,7		
16/6	PROF 01/38	3,4	PROF 02/10	20,1		
17/6	PROF 01/39	2,9				
19/6	PROF 01/40	2,6	PROF 02/11	12,3		
25/6	PROF 01/41	4,2				
26/6	PROF 01/42	5,3				
30/6	PROF 01/43	6,0				
1/7	PROF 01/44	5,4	PROF 02/12	16,7		
4/7	PROF 01/45	3,3	PROF 02/13	18,5		
17/7	PROF 01/46	4,3	PROF 02/14	16,7	PROF 03/01	16,0
21/7	PROF 01/47	2,7	PROF 02/15	15,2	PROF 03/02	14,6
22/7	PROF 01/48	5,0	PROF 02/16	14,5	PROF 03/03	13,8
24/7	PROF 01/49	4,9	PROF 02/17	17,0	PROF 03/04	17,2
28/7	PROF 01/50	3,3	PROF 02/18	17,4	PROF 03/05	17,2
29/7	PROF 01/51	3,9	PROF 02/19	15,9	PROF 03/06	15,4
4/8	PROF 01/52	4,8	PROF 02/20	14,8	PROF 03/07	18,4
6/8	PROF 01/53	5,5	PROF 02/21	17,7	PROF 03/08	17,4
8/8	PROF 01/54	3,5	PROF 02/22	14,4	PROF 03/09	14,5
11/8	PROF 01/55	3,5	PROF 02/23	15,9	PROF 03/10	16,4
12/8	PROF 01/56	4,9	PROF 02/24	12,9	PROF 03/11	13,5
14/8	PROF 01/57	2,9	PROF 02/25	17,0	PROF 03/12	17,0
18/8	PROF 01/58	3,4	PROF 02/26	16,0	PROF 03/13	16,8
19/8	PROF 01/59	4,3	PROF 02/27	16,0	PROF 03/14	16,2

Tabla 11.4. Resultados del análisis de siloxanos de muestras del vertedero de Orís.

Contenido total en siloxanos						
Día muestreo (Año 2008)	Punto de muestreo 1		Punto de muestreo 2		Punto de muestreo 3	
	Código Muestra	mg/m ³	Código Muestra	mg/m ³	Código Muestra	mg/m ³
20/8	PROF 01/60	2,8	PROF 02/28	14,8	PROF 03/15	15,5
25/8	PROF 01/61	3,1	PROF 02/29	15,0	PROF 03/16	15,6
29/8	PROF 01/62	3,4	PROF 02/30	14,2	PROF 03/17	15,4
6/9	PROF 01/63	3,3	PROF 02/31	17,3	PROF 03/18	18,2
23/9	PROF 01/64	1,9	PROF 02/32	15,3	PROF 03/19	15,6
27/9	PROF 01/65	2,3	PROF 02/33	13,1	PROF 03/20	13,5
30/9	PROF 01/66	2,2	PROF 02/34	13,5	PROF 03/21	14,3
2/10	PROF 01/67	2,4	PROF 02/35	13,3	PROF 03/22	8,2
4/10	PROF 01/68	1,6	PROF 02/36	15,1	PROF 03/23	15,1
7/10	PROF 01/69	1,8	PROF 02/37	13,9	PROF 03/24	14,5
9/10	PROF 01/70	1,8	PROF 02/38	16,6	PROF 03/25	17,5
16/10	PROF 01/71	2,0	PROF 02/39	18,1	PROF 03/26	19,5
17/10	PROF 01/72	2,7	PROF 02/40	15,2	PROF 03/27	16,1
21/10	PROF 01/73	2,1	PROF 02/41	15,2	PROF 03/28	18,3
23/10	PROF 01/74	1,4	PROF 02/42	15,3	PROF 03/29	16,2
24/10	PROF 01/75	1,9	PROF 02/43	14,7	PROF 03/30	15,6
27/10	PROF 01/76	1,3	PROF 02/44	13,2	PROF 03/31	14,6
31/10	PROF 01/77	1,8	PROF 02/45	13,0	PROF 03/32	10,3
4/11	PROF 01/78	2,6	PROF 02/46	14,9	PROF 03/33	13,0
7/11	PROF 01/79	1,7	PROF 02/47	15,2	PROF 03/34	15,6
11/11	PROF 01/80	1,5	PROF 02/48	15,3	PROF 03/35	16,1
20/11	PROF 01/81	15,3	PROF 02/49	15,0	PROF 03/36	15,2
21/11	PROF 01/82	13,2	PROF 02/50	12,6	PROF 03/37	9,5
26/11	PROF 01/83	14,5	PROF 02/51	17,1	PROF 03/38	13,8
28/11	PROF 01/84	14,4	PROF 02/52	15,7	PROF 03/39	16,0
2/12	PROF 01/85	11,6	PROF 02/53	16,5	PROF 03/40	17,5
3/12	PROF 01/86	12,2	PROF 02/54	12,5	PROF 03/41	13,0
5/12	PROF 01/87	12,7	PROF 02/55	12,7	PROF 03/42	13,6
9/12	PROF 01/88	15,4	PROF 02/56	14,9	PROF 03/43	16,2
11/12	PROF 01/89	14,8	PROF 02/57	15,0	PROF 03/44	15,4
12/12	PROF 01/90	11,0	PROF 02/58	12,4	PROF 03/45	12,7
19/12	PROF 01/91	11,2	PROF 02/59	14,9	PROF 03/46	12,9

11.5. Comparación de los resultados según el punto de muestreo.

En este apartado se representan gráficamente los resultados obtenidos diferenciando cada uno de los puntos de muestreo estudiados.

Resultados obtenidos al analizar el biogás generado en el vertedero de Orís en el *punto 1*.

El *punto 1* de muestreo, situado en la tubería que conduce el biogás desde el vertedero hasta la microturbina, después del sistema de deshumidificación y en la bifurcación que conduce el exceso de biogás a la antorcha (*figura 11.4*), actúa como referencia a lo largo de todo el estudio.

En los gráficos de la *figura 11.9*, se presentan los resultados obtenidos al analizar la concentración de siloxanos en el *punto 1*. Se aprecian dos niveles de concentración muy diferentes: en los primeros análisis la concentración de siloxanos está comprendida entre 6 y 24 mg/m³, mientras que en los últimos análisis oscila entre 1,3 y 3,4 mg/m³. La disminución de la concentración de siloxanos coincide con el hecho de que a partir del 25 de mayo de 2008 no ha sido posible seguir realizando el muestreo en el punto original, a causa de una disminución de la presión del biogás en dicho punto (*Punto 1*). A partir de este día, y de acuerdo con el equipo de PROFACTOR™, se decide cambiar la ubicación de este punto, pasando a tomar las muestras de biogás en el *punto 1B*.

La proporción de los siete siloxanos detectados en las muestras tomadas en los puntos de muestreo 1 y 1B es muy diferente. La proporción y el contenido total en siloxanos en el *punto 1* se mantienen a lo largo de todo el estudio y es muy parecida a la que se había encontrado hasta el momento. Sin embargo, en el *punto 1B* la proporción de L₂ ha aumentado y la de D₄ ha disminuido espectacularmente con respecto al *punto 1*. Además, la concentración en el *punto 1B* es muy inferior a la concentración en el *punto 1*. Se considera que los resultados en el *punto 1B* no reflejan la composición del biogás generado en el vertedero.

A partir del 20 de noviembre de 2008 se vuelve a conectar un nuevo vaso de extracción siendo posible realizar de nuevo el muestreo desde el punto 1. La concentración total de siloxanos, así como la distribución relativa entre ellos es equivalente a los resultados obtenidos con el biogás inicial (marzo a mayo 2008).

Puntos de muestreo 1 y 1B

CONTENIDO TOTAL EN SILOXANOS - VERTEDERO DE ORÍS

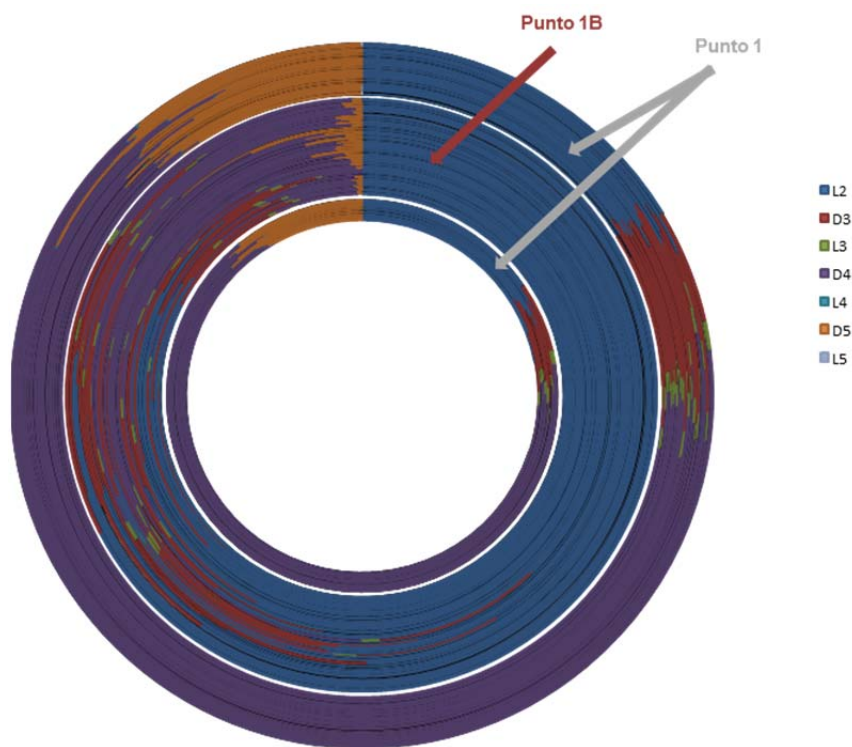
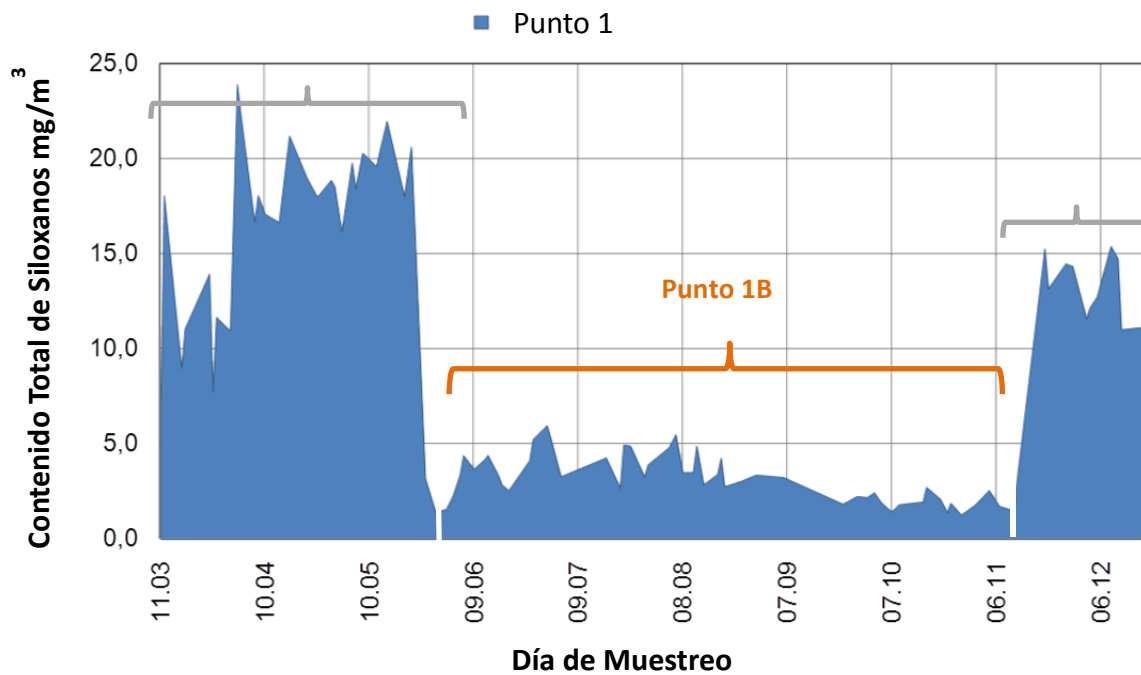


Figura 11.9. Contenido total en siloxanos en las muestras de biogás en cada día de muestreo en Puntos 1 y 1B. Gráfico superior contenido total en siloxanos. Gráfico inferior proporción de siloxanos por muestreo.

Comparación de los resultados obtenidos al analizar el biogás generado en el vertedero de Orís en el Punto 2.

El *punto 2* de muestreo está situado en la tubería que conduce el biogás desde el biofiltro de sulfuro de hidrógeno hasta el biofiltro de siloxanos.

En la *figura 11.10* se presentan los gráficos con los resultados obtenidos al analizar el contenido en siloxanos en un punto situado después del biofiltro de sulfuro de hidrógeno. Este punto (*punto 2*) debería ser equivalente al *punto 1* descrito anteriormente como referencia. El biofiltro no debería afectar de ninguna forma a los compuestos de interés, puesto que su función específica es reducir el contenido en sulfuro de hidrógeno del biogás que circula a través del biofiltro.

El resultado obtenido muestra que el contenido total en los siloxanos analizados oscila entre 10,6 y 23,4 mg/m³. La proporción entre los distintos siloxanos a lo largo de todo el periodo estudiado se mantiene. Además, tanto la proporción entre siloxanos como su concentración son del mismo orden que en el *punto 1*. Se considera que la composición en el *punto 2* refleja mejor la composición del biogás que el *punto 1B*.

Comparación de los resultados obtenidos al analizar el biogás generado en el vertedero de Orís en el Punto 3.

El *punto 3* de muestreo está situado en la tubería que conduce el biogás desde el biofiltro de siloxanos hasta la microturbina.

En la *figura 11.11* se presentan los gráficos con los resultados obtenidos al analizar los siloxanos retenidos en los tubos con adsorbente en un punto situado después del biofiltro de siloxanos.

El resultado obtenido muestra que el contenido total en los siloxanos analizados oscila entre 8,2 y 19,5 mg/m³. La proporción entre los distintos siloxanos a lo largo de todo el periodo se mantiene. Además, tanto la proporción entre siloxanos como la concentración es del mismo orden que en los *puntos 1* y *2*. Durante el periodo de estudio el biofiltro de siloxanos no reduce el contenido en siloxanos en el biogás.

Punto de muestreo 2

CONTENIDO TOTAL EN SILOXANOS - VERTEDERO DE ORÍS

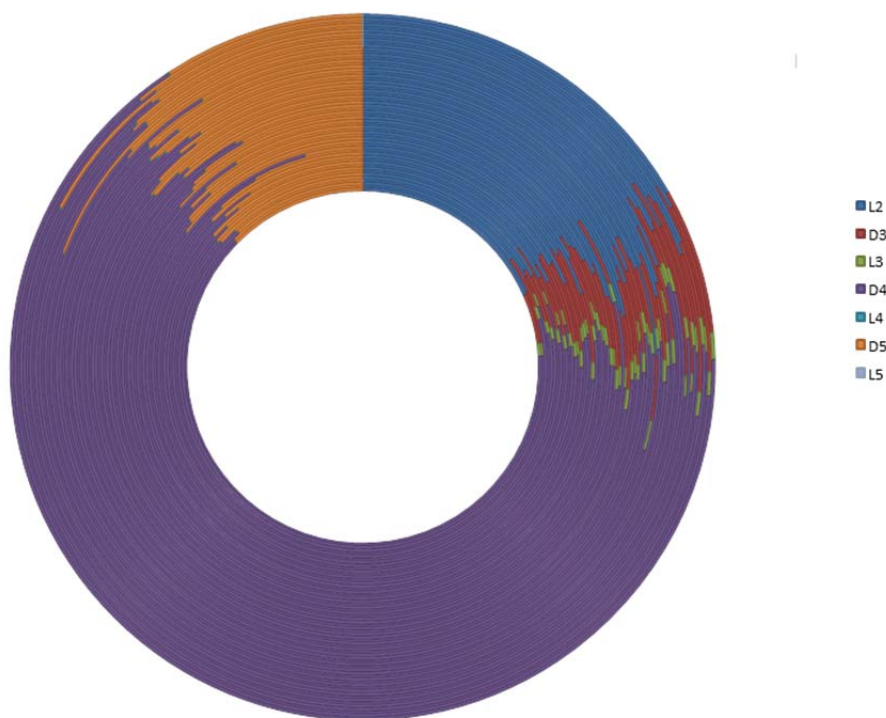
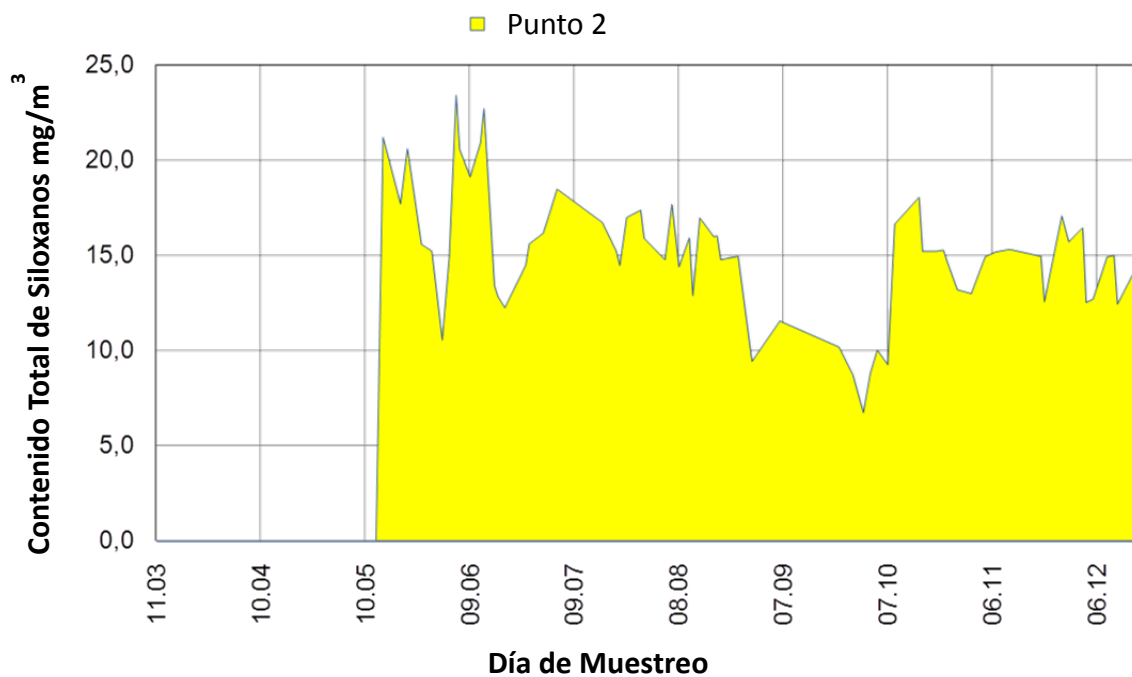


Figura 11.10. Contenido total en siloxanos en las muestras de biogás en cada día de muestreo en Punto 2. Gráfico superior contenido total en siloxanos. Gráfico inferior proporción de siloxanos por muestreo.

Punto de muestreo 3

CONTENIDO TOTAL EN SILOXANOS - VERTEDERO DE ORÍS

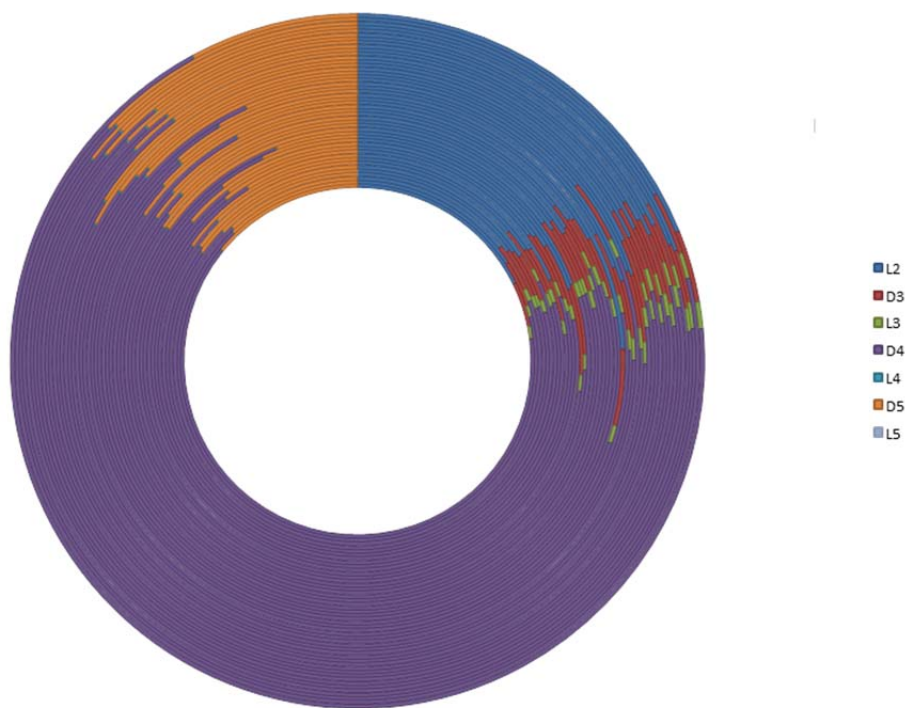
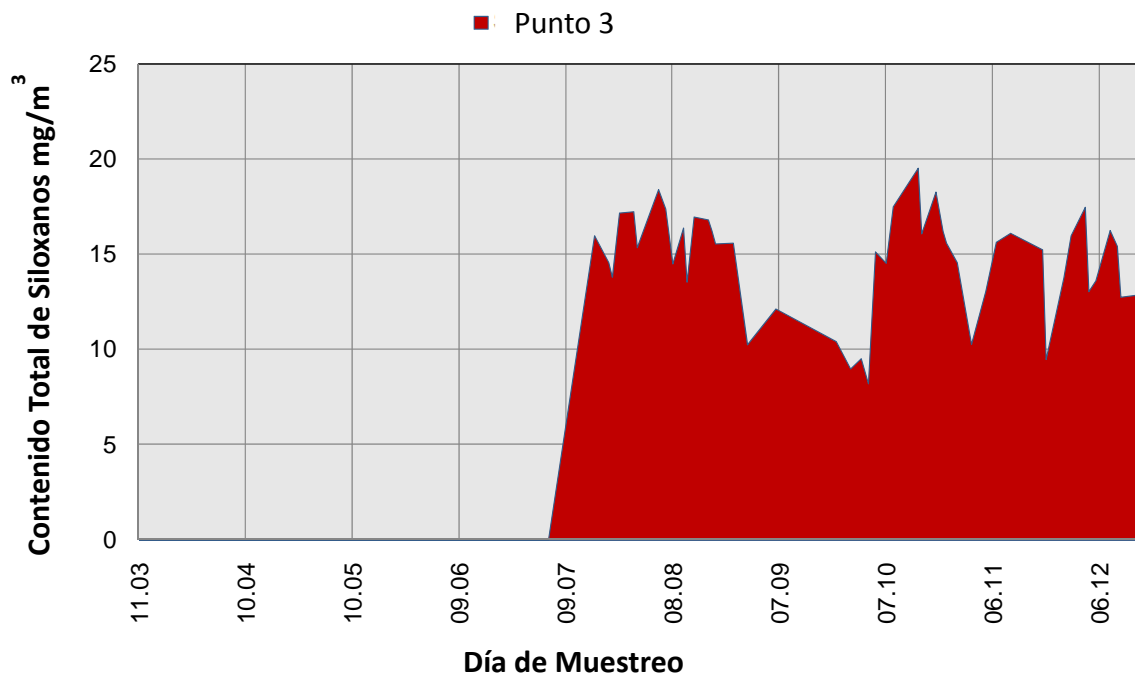


Figura 11.11. Contenido total en siloxanos en las muestras de biogás en cada día de muestreo en Punto 3. Gráfico superior contenido total en siloxanos. Gráfico inferior proporción de siloxanos por muestreo.

En la *tabla 11.5* se muestra el contenido promedio de la concentración de los siloxanos para cada punto de muestreo (*puntos 1, 2 y 3*) y para cada compuesto individual, así como su coeficiente de variación a lo largo de los diez meses de estudio.

Se observa que el contenido en siloxanos se mantiene relativamente estable a lo largo de todo el periodo de estudio. Los valores promedio obtenidos en los tres puntos de muestreo son del mismo orden de magnitud, este hecho indica que los biofiltros de sulfuro de hidrógeno y de siloxanos no reducen de forma significativa la concentración de estos compuestos.

Por otro lado, los valores varían dentro de unos porcentajes aceptables para tratarse de muestras medioambientales, así mismo los porcentajes más elevados se obtienen en los compuestos de menor concentración (D_3 y L_4).

Vertedero de Orís						
	Muestreo PUNTO 1 ¹		Muestreo PUNTO 2		Muestreo PUNTO 3	
	Promedio	RSD	Promedio	RSD	Promedio	RSD
	mg / m³	%	mg / m³	%	mg / m³	%
L₂	2,6	24%	2,7	21%	2,5	17%
D₃	1,2	43%	0,73	43%	0,56	22%
L₃	0,19	27%	0,17	24%	0,17	20%
D₄	10	27%	9,6	23%	9,6	19%
L₄	0,01	32%	0,01	31%	0,01	34%
D₅	1,7	26%	1,8	26%	1,8	30%
L₅	< 0,01	-	< 0,01	-	< 0,01	-
Σ [Siloxano]_i	15,7		14,0		15,7	

Tabla 11.5. Resultados promedio del análisis de siloxanos en muestras del vertedero de Orís.

¹ Se han omitido los valores del punto de muestreo 1B (por tratarse de puntos valores erróneos).

11.6. Variación del contenido en siloxanos frente a la temperatura ambiente.

En este apartado se presentan los resultados del estudio de la influencia de la temperatura frente al contenido total de siloxanos obtenido.

En la *figura 11.12* se presentan los valores de los coeficientes de correlación que relacionan los valores de temperatura (máxima y mínima) y el contenido de siloxanos en el biogás. En la *figura 11.13* se representan gráficamente los valores de estas variables a lo largo del periodo de muestreo.

Al analizar los datos obtenidos, se observa como los valores de temperaturas máximas y mínimas correlacionan entre sí, pero no con los valores del contenido de siloxanos observados. Este resultado parece indicar que la emisión de siloxanos desde el interior del vertedero es independiente de la temperatura exterior observada.

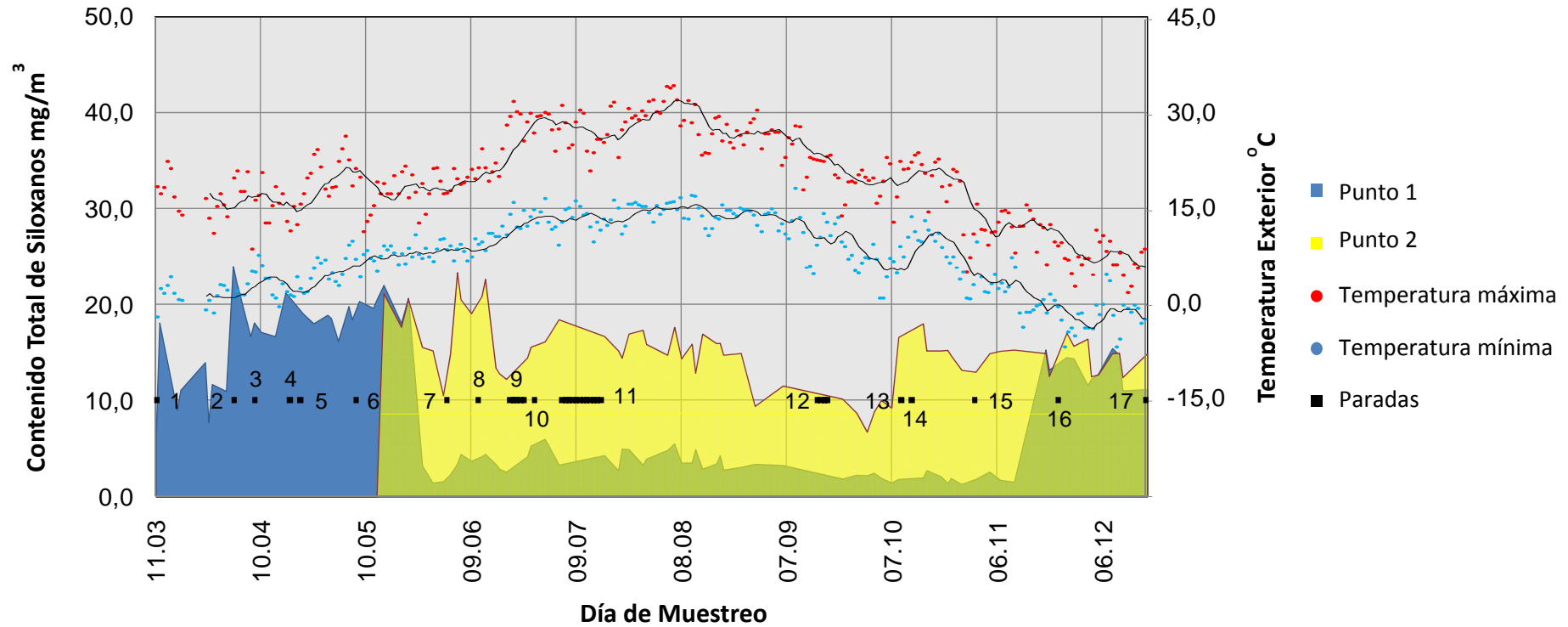
Así mismo a partir de los datos de la misma tabla se observa como los valores de concentración de los diferentes siloxanos se relacionan entre sí. Este comportamiento coincide con los estudios previos donde el contenido total de siloxanos varía ligeramente, sin embargo la proporción entre los diferentes compuestos se mantiene estable a lo largo del periodo de muestreo.

Coeficientes de correlación Estudio estadístico de los resultados.

	Temperaturas		Contenido en siloxanos						
	T max	T min	Total	L2	D3	L3	D4	L4	D5
T max	1,0000	0,8546	0,1868	0,3738	-0,1611	0,2137	0,1508	0,2768	0,3734
T min	0,8546	1,0000	0,1755	0,3737	-0,1997	0,1902	0,1484	0,1756	0,3362
Total	0,1868	0,1755	1,0000	0,9074	0,8044	0,9392	0,9922	0,7487	0,7479
L2	0,3738	0,3737	0,9074	1,0000	0,6092	0,8910	0,8805	0,7006	0,6749
D3	-0,1611	-0,1997	0,8044	0,6092	1,0000	0,7306	0,7897	0,4941	0,4481
L3	0,2137	0,1902	0,9392	0,8910	0,7306	1,0000	0,9354	0,8283	0,6450
D4	0,1508	0,1484	0,9922	0,8805	0,7897	0,9354	1,0000	0,7441	0,6916
L4	0,2768	0,1756	0,7487	0,7006	0,4941	0,8283	0,7441	1,0000	0,6194
D5	0,3734	0,3362	0,7479	0,6749	0,4481	0,6450	0,6916	0,6194	1,0000

Figura 11.12. Coeficientes de correlación entre la temperatura y la concentración de siloxanos.

En la *figura 11.13* se representan los días en los que se ha producido una parada en la extracción del biogás del vertedero (puntos negros). Se observa un aumento en el contenido de siloxanos justo en el primer muestreo después de la parada, a excepción de las paradas 11 y 12 (correspondientes a paradas producidas durante el verano).



Contenido total en siloxanos (punto de muestreo 1 y 2).
 En puntos negros se marcan las paradas de la extracción de biogás.
 En puntos rojos la temperatura máxima registrada y en azul la temperatura mínima. Las líneas negras representan medias móviles (de 9 puntos) de las temperaturas registradas.

Figura 11.13. Contenido en siloxanos durante todo el estudio. Temperatura exterior a lo largo del estudio.

11.7. Contaminantes presentes en biogás.

En el apartado anterior se ha observado como la proporción en tanto por ciento del contenido de siloxanos en el biogás de Orís a lo largo de los diez meses de monitorización se mantiene estable, siendo el compuesto mayoritario el siloxano D₄ con un contenido del orden del 65%.

El análisis del monitograma de la muestra de gas adquirido en modo scan, refleja que el contenido principal de especies químicas presentes en el biogás, excluyendo el metano, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno y disulfuro de carbono (compuestos que no se detectan con el sistema de muestreo y análisis optimizado), está constituido por hidrocarburos aromáticos (tolueno, alquilbencenos y xilenos), terpenos (α -pineno, 3-careno y δ -limoneno) y alcanos (n-decano).

En la *figura 11.14* se presenta un gráfico con las sustancias orgánicas más abundantes presentes en biogás de vertedero expresadas en tanto por ciento en área. Estos porcentajes no se deben tomar como valores de concentración de los contaminantes puesto que los componentes mayoritarios inorgánicos no se tienen en cuenta y además el factor de respuesta en un espectrómetro de masas es diferente para cada sustancia.

Contenido de los principales contaminantes en las muestras de biogás

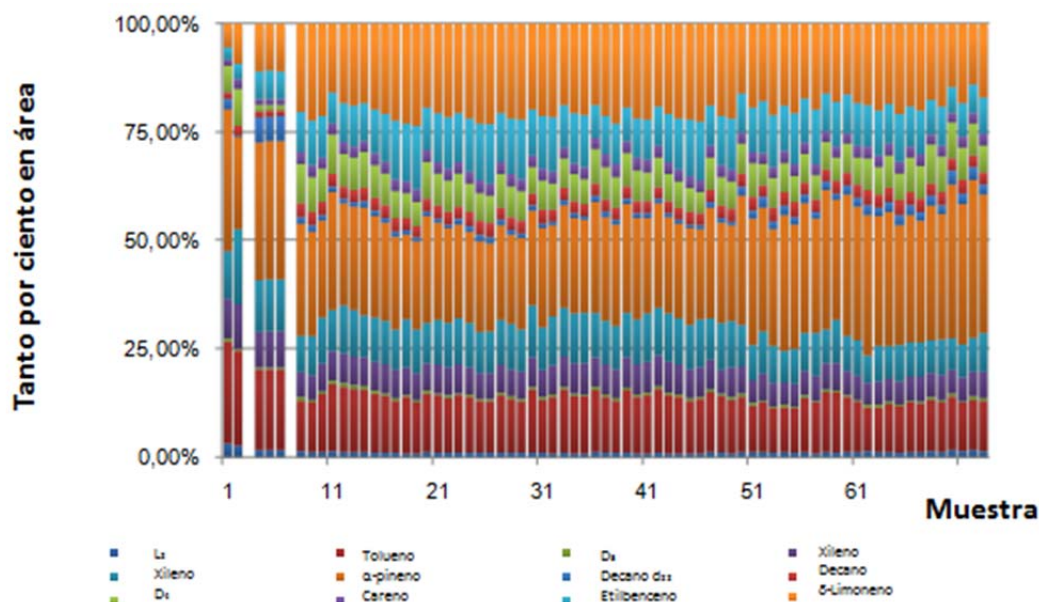


Figura 11.14. Contenido en compuestos orgánicos presentes en el biogás de vertedero.

La representación de los datos se realiza mediante gráficos de barras. Las barras indican cada una de las muestras analizadas. Cada uno de los fragmentos de las barras corresponde a un compuesto. Las dos primeras barras corresponden a muestras de los vertederos de Hostalets de Pierola y Palautordera respectivamente, las tres siguientes corresponden a muestras de biogás del vertedero de Orís tomadas en julio del año 2006, el resto de barras corresponden a muestras del último periodo estudiado (marzo a diciembre del 2008).

La composición de las dos primeras muestras, correspondientes a vertederos de uso municipal (Hostalets de Pierola y Palautordera), es diferente a la de las muestras de Orís.

En la *figura 11.14* se observa como el tanto por ciento de cada uno de los compuestos se mantiene en una proporción más o menos estable en los diferentes grupos de muestras.

En las muestras de Orís correspondientes al periodo comprendido desde marzo hasta diciembre de 2008, la composición de las especies estudiadas se mantiene. Sin embargo al comparar el perfil de la composición a lo largo de los diez meses con el que presentan las tres muestras de julio del año 2006 se observan ligeras variaciones en la composición. Este hecho es debido a que la procedencia de los dos grupos de muestras es distinta, corresponden a vasos de extracción de gas diferentes.

CONCLUSIONES

1.- El método cromatográfico desarrollado y optimizado por HRGC-FID permite la separación y cuantificación de siete siloxanos, cuatro lineales (L₂, L₃, L₄ y L₅) y tres cíclicos (D₃, D₄ y D₅), utilizando una columna capilar de fase estacionaria difenildimetilpolisiloxano (5:95) (30 m, 0,25mm, 0,25 µm) y un detector de ionización de llama, en un tiempo inferior a los veinte minutos.

Los límites de detección del método para todos los siloxanos son del mismo orden, entre 0,3 y 1 ng inyectados. El método es adecuado para el análisis de siloxanos siempre que no existan problemas de interferencias con otras sustancias presentes en las muestras.

2.- El método cromatográfico desarrollado y optimizado HRGC-MS, permite la separación y cuantificación de ocho siloxanos, cuatro lineales (L₂, L₃, L₄ y L₅) y cuatro cíclicos (D₃, D₄, D₅ y D₆) utilizando una columna capilar de fase estacionaria difenildimetilpolisiloxano (5:95) y un espectrómetro de masas, adquiriendo los datos simultáneamente en modo scan y SIM, en un tiempo inferior a los veinte minutos.

- Con este detector se ha logrado mejorar los límites de detección del método del orden de veinte veces (0,01 a 0,05ng). La adquisición en modo scan permite identificar el compuesto, mientras que la adquisición en modo SIM permite realizar la cuantificación.
- Debido a la falta de linealidad del detector, los siloxanos se cuantifican teniendo en cuenta el factor de respuesta promedio de las dos disoluciones patrón de concentración más parecida.

3.- Del estudio realizado con cuatro columnas cromatográficas de distinta polaridad (una no polar, dos de polaridad intermedia y otra polar), se concluye que las condiciones óptimas de separación de una mezcla de siloxanos y trimetilsilanol, se logran con una columna de polaridad intermedia (cianopropilfenildimetilpolisiloxano (6:94)).

El método optimizado permite la determinación simultánea de los nueve componentes en un tiempo inferior a los doce minutos.

4.- De los ensayos realizados con diferentes sistemas de muestreo en el depósito controlado de residuos urbanos de Orís (bolsa Tedlar®, impinger con distintos disolventes, y tubos con adsorbente sólido), se concluye que:

- Impinger: de los dos líquidos absorbentes ensayados, n-hexano y acetona, utilizando n-hexano se consigue retener una mayor concentración de siloxanos.

- Adsorbente sólido: los tres tipos de adsorbentes ensayados (carbón activo, Tenax y resinas poliméricas de estireno/divinilbenceno) son adecuados para la retención de los compuestos menos volátiles (D₄ y D₅). Sin embargo, el carbón activo, independientemente de su naturaleza (sintético o de origen vegetal), es el adsorbente que retiene siloxanos de un amplio margen de volatilidad.
- Los resultados obtenidos con los tres sistemas de captación (bolsa Tedlar®, *impinger* con n-hexano y tubos de carbón activo) son del mismo orden de magnitud.

Para cinco siloxanos (L₂, L₃, L₄, D₅, L₅), con los tubos de carbón activo se obtienen concentraciones iguales o superiores a las obtenidas con los otros dos procedimientos. La concentración de D₃ es más alta en las bolsas Tedlar® (del orden de dos veces y media) y la concentración de D₄ es un poco más alta en el *impinger* con hexano (del orden de 1,5 veces).

5.- De los tres sistemas de muestreo estudiados se eligen los tubos de carbón activo como el procedimiento más adecuado, puesto que presenta una serie de ventajas frente al resto de sistemas de muestreo:

- Retiene siloxanos en un amplio margen de volatilidad. Además la adición del patrón interno no supone ninguna dificultad.
- Facilidad de muestreo y de transporte, ya que únicamente requiere un sistema de aspiración y no precisa de un sistema de refrigeración especial.
- No requiere un análisis inmediato, puesto que se puede almacenar a 4°C hasta el momento del análisis.
- Permite detectar niveles inferiores al resto de sistemas de captura estudiados, puesto que actúa, además, como sistema de concentración y no presenta problemas de interferencias con los blancos.

6.- El procedimiento de análisis puesto a punto en el depósito controlado de residuos sólidos urbanos de Orís es adecuado para analizar biogás con mayor concentración de compuestos orgánicos (Palautordera y Hostalets de Pierola). El procedimiento de adsorción con tubos de carbón activo, desorción con n-hexano y análisis del extracto por HRGC-MS (SIM) es suficientemente selectivo, preciso y exacto para estimar la concentración de los siloxanos en dichas muestras. Los resultados obtenidos confirman que los límites de detección y de cuantificación son adecuados.

7.- El biogás generado en los vertederos de Hostalets de Pierola y Palautordera presentan el mismo perfil cromatográfico que el obtenido en Orís (7,6mg siloxanos/m³), sin embargo la concentración es superior (19mg siloxanos/m³ Hostalets de Pierola y 85mg siloxanos/m³ Palautordera).

8.- Durante la realización de esta Tesis Doctoral se ha participado en dos estudios entre laboratorios de ámbito internacional, determinando siloxanos en matrices de tipo gaseoso y utilizando diferentes sistemas de muestreo.

- Bolsas Tedlar®. Se obtienen resultados similares a los nominales al evaluar el contenido de siloxanos en mezclas gaseosas sintéticas almacenadas en bolsas Tedlar®. La inyección de disoluciones patrón líquidas en n-hexano y de disoluciones gaseosas de muestra son equivalentes. Por tanto, no se requiere preparar las disoluciones patrón en fase gas evitando los inconvenientes que ello conlleva.
- Material adsorbente. Los tres materiales adsorbentes utilizados en el análisis de biogás generado en EDAR (Tenax, estireno/divinilbenceno y carbón activo vegetal) se comportan de forma equivalente para los siloxanos de volatilidad baja, obteniendo resultados similares (alrededor de 4 mg/m³ para D₄ y 11 mg/m³ para D₅).

Se asegura la homogeneidad del biogás tomando la muestra de una bolsa Tedlar® de 200L en la que previamente se ha introducido el gas.

9.- El perfil cromatográfico del biogás generado en un depósito controlado de residuos urbanos es totalmente distinto al generado en una estación depuradora de aguas residuales.

- En el vertedero predominan los compuestos TMS, L₂, D₄ y D₅, siendo D₄ el componente mayoritario, mientras que en la EDAR se detectan los siloxanos cíclicos D₄, D₅ y D₆, compuestos de menor solubilidad en agua, siendo el siloxano D₅ el componente mayoritario.
- En el biogás generado en depuradora predominan los hidrocarburos alifáticos lineales de C₈ a C₁₂ (n-octano, n-nonano, n-undecano y n-dodecano), en cambio en el generado en vertederos se amplía la gama de compuestos orgánicos, observándose la presencia de diferentes familias (hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, cetonas, alcoholes, terpenos, ésteres metílicos de ácidos grasos de cadena corta y compuestos clorados).

10.- Se estudia la concentración de los siloxanos presentes en el biogás generado en el vertedero de Orís durante diez meses. De este estudio se desprende:

La composición cualitativa de siloxanos permanece constante a lo largo del estudio, mientras que, la composición cuantitativa varía dependiendo del agotamiento de los vasos de extracción de gas estudiados.

Además, el procedimiento de análisis desarrollado ha permitido comprobar que la implantación en el circuito de biogás de dos biofiltros en serie diseñados para la eliminación de sulfuro de hidrógeno y siloxanos respectivamente no reduce la concentración de siloxanos en la corriente de biogás.

BIBLIOGRAFÍA

Listado de la bibliografía consultada hasta diciembre de 2014:

- [1] Directiva 1999/31/CE relativa al vertido de residuos, 1999.
- [2] Directiva 2009/28/CE relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables (modifica y deroga las directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE) 2009.
- [3] F. Accettola, G.M. Guebitz, R. Schoeftner, Siloxane removal from biogas by biofiltration: biodegradation studies, *Clean Technol. Envir.*, 10 (2008) 211-218.
- [4] M. Haggmann, E. Heimbrand, P. Hentschel, Determination of siloxanes in biogas from landfills and sewage treatment plants, *SOFW J.*, 128 (2002) 3-7.
- [5] S. Trogisch, W.E. Baaske, *Biogas Powered Fuel Cells*, Trauner Verlag, Linz, 2004.
- [6] A. Wellinger, A. Petersson, *Biogas upgrading technologies-developments and innovations*, IEA Bioenergy. http://www.en.esbjerg.aau.dk/digitalAssets/80/80449_iea-biogas-upgrading-report-2009.pdf consulta 161113
- [7] M. Niemann, Characterization of Si compounds in Landfill gas, Annual landfill gas symposium 20th, Monterey, Calif. Mar. 25-27 (1997).
- [8] J.B. Holm-Nielsen, T. Al Seadi, P. Oleskowicz-Popiel, The future of anaerobic digestion and biogas utilization, *Bioresource Technol.*, 100 (2009) 5478-5484.
- [9] S. Rasi, J. Läntelä, J. Rintala, Trace compounds affecting biogas energy utilization - A review, *Energ. Convers. Manage.*, 52 (2011) 3369-3375
- [10] R. Borja, Biogas production, *Comprehensive Biotechnology* 2 (2011) 785-798
- [11] C. Orozco, *Contaminación ambiental una visión desde la química*, Thomson, 2003.
- [12] G. Fasciani, M. Roveretto, *Analisi dei composti in traccia nel biogas: 1 silossani*, Ing. Ambientale, 27 (1998) 83-86.
- [13] O. Sevimoglu, B. Tansel, Effect of persistent trace compounds in landfill gas on engine performance during energy recovery: A case study, *Waste Manage.*, 33 (2013) 74-80.
- [14] S. P. Hernández, M. Chiappero, N. Russo, D. Fino, A novel ZnO-based adsorbent for biogas purification in H₂ production systems, *Chem. Eng. J.*, 176-177 (2011) 272-279.
- [15] A. Wellinger, *Biogas upgrading and utilization*, IEA Bioenergy. http://www.biogasmax.eu/media/biogas_upgrading_and_utilisation_018031200_1011_2_4042007.pdf consulta 161113
- [16] B. Boulinguez, P. Le Cloirec, Adsorption on activated carbons of five selected volatile organic compounds present in biogas: comparison of granular and fiber cloth materials, *Energ. Fuel.*, 24 (2010) 4756-4765.
- [17] E. Finocchio, T. Montanari, G. Garuti, C. Pistarino, F. Federici, M. Cugino, G. Busca, Purification of biogases from siloxanes by adsorption: on the regenerability of activated carbon sorbents, *Energ. Fuel.*, 23 (2009) 4156-4159.

- [18] T. Montanari, E. Finocchio, I. Bozzano, G. Garuti, A. Giordano, C. Pistarino, G. Busca, Purification of biogases from siloxanes by adsorption: a study of silica and 13X zeolite adsorbents on hexamethylcyclotrisiloxane separation, *Chem. Eng. J.*, 165 (2010) 859-863.
- [19] T. Meyer-Jens, G. Matz, H. Märkl, On line measurement of dissolved and gaseous hydrogen sulphide in anaerobic biogas reactors, *Appl. Microbiol. Biot.*, 43 (1995) 341-345.
- [20] Conquering siloxane in digester gas fueled, engine driven cogeneration systems, Water Environment Federation, Annual technical Exhibition & Conference, 75th, Chicago, IL, United States, Sept.28- Oct. 2 (2002) 3177-3189.
- [21] A. Cabrera Codony, M.A. Montes-Marín, M. Sánchez-Polo, M.J. Martín, R. Gonzalez-Olmos, Biogas upgrading: optimal activated carbon properties for siloxane removal, *Environ. Sci. Technol.*, 48 (2014) 7187-7195.
- [22] H. Muche, Cold against siloxanos: new method provides for clean sewage treatment plants, *WLB Wasser, Luft Boden*, 44 (2000) 38-39.
- [23] W. Urban, H. Lohmann, J.I. Salazar Gómez, Catalytically upgraded landfill gas as a cost-effective alternative for fuel cells, *J. Power Sources*, 193 (2009) 359-356.
- [24] C.B. Hurd, Studies on siloxanes. I. The specific volume and viscosity in relation to temperature and constitution, *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (1946) 364-370.
- [25] S. Pawlenko, *Organosilicon Chemistry*, Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1986.
- [26] F. Chainet, C.P. Lienemann, M. Courtiade, J. Ponthus, O.F.X. Donard, Silicon speciation by hyphenated techniques for environmental, biological and industrial issues: A review, *J. Anal. At. Spectrom.*, 26 (2011) 30-51.
- [27] Mehran Alaei, De-Gao Wang, Todd Gouin, Cyclic volatile methyl siloxanes in the environment, *Chemosphere*, 93 (2013) 709-710.
- [28] S. Varaprath, D. H. Stutts, G.E. Kozerski, A primer on the analytical aspects of silicones at trace levels-challenges and artifacts- A review, *Silicon Chem.*, 3 (2006) 79-102.
- [29] R. Dewil, L. Appels, J. Baeyens, Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes, *Energ. Convers. Manage.*, 47 (2006) 1711-1722.
- [30] H. Gilman, G.E. Dunn, Relationships between analogous organic compounds of silicon and carbon, *J. Polym. Sci.*, 9 (1952) 253-264.
- [31] M. Arnold, T. Kajolinna, Development of on-line measurement techniques for siloxanes and other trace compounds in biogas, *Waste Manage.*, 30 (2010) 1011-1017.
- [32] S. Rasi, J. Lehtinen, J. Rintala, Determination of organic silicon compounds in biogas from wastewater treatments plants, landfills, and co-digestion plants, *J. Renew. Energ.*, 35 (2010) 2666-2673.
- [33] Y. Lu, T. Yuang, S.H. Yun, W. Wang, Q. Wu, K. Kannan, Occurrence of cyclic and linear siloxanes in indoor dust from China, and implications for human exposures, *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010) 6081-6087.

- [34] A. Kierkegaard, M.S. McLachlan, Determination of decamethylcyclopentasiloxane in air using commercial solid phase extraction cartridges, *J. Chromatogr. A*, 1217 (2010) 3557-3560.
- [35] K. Badjagbo, A. Furtos, M. Alae, S. Moore, S. Sauvè, Direct analysis of volatile methylsiloxanes in gaseous matrixes using atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 81 (2009) 7288-7293.
- [36] R. Grümping, D. Mikolajczak, A.V. Hirner, Determination of trimethylsilanol in the environment by LT-GC/ICP-OES and GC-MS, *Frezen. J. Anal. Chem.*, 361 (1998) 133-139.
- [37] M. MacLeod, A. Kierkegaard, S. Genualdi, T. Harner, M. Scheringer, Junge relationships in measurement data for cyclic siloxanes in air, *Chemosphere*, 93 (2013) 830-834.
- [38] J.H. Lee, C. Jia, Y.D. Kim, H.H. Kim, T.T. Pham, Y.S. Choi, Y.U. Seo, I.W. Lee, An optimized adsorbent sampling combined to thermal desorption GC-MS method for trimethylsilanol in industrial environments, *Inter. J. Anal. Chem.* 2012, Article ID 690356, 10 pages.
- [39] S. Saeed, S.F. Kao, Comparison of impinger and canister methods for the determination of siloxanes in air, *Symposium on air quality measurement methods and technology*, San Francisco, CA, November 13-15 (2002).
- [40] R.A. Yucuis, C.O. Stanier, K.C. Hornbuckle, Cyclic siloxanes in air, including identification of high levels in Chicago and distinct diurnal variation, *Chemosphere*, 93 (2013) 905-910.
- [41] S.C. Surita, B. Tansel, Emergence and fate of cyclic volatile polydimethylsiloxanes (D4, D5) in municipal waste streams: Release mechanisms, partitioning and persistence in air, water, soil and sediments, *Sci. Total Environ.*, 468-469 (2014) 46-52.
- [42] F. Pieri, A. Katsoyiannis, T. Martellini, D. Hughes, K.C. Jones, A. Cincinelli, Occurrence of linear and cyclic volatile methyl siloxanes in indoor air samples (UK and Italy) and their isotopic characterization, *Environ. Int.*, 59 (2013) 363-371.
- [43] Y. Cheng, M. Shoeib, L. Ahrens, T. Harner, J. Ma, Wastewater treatment plants and landfills emit volatile methyl siloxanes (VMSs) to the atmosphere: Investigations using a new passive air sampler, *Environ. Pollut.*, 159 (2011) 2380-2386.
- [44] D.G. Wang, W. Norwood, M. Alae, J.D. Byer, S. Brimble, Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment, *Chemosphere*, 93 (2013) 711-725.
- [45] C. Sánchez-Brunete, E. Miguel, B. Albero, J.L. Tadeo, Determination of cyclic and linear siloxanos in soil samples by ultrasonic-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1217 (2010) 7024-7030.
- [46] D.G. Wang, M. Alae, H. Steer, T. Tait, Z. Williams, S. Brimble, L. Svoboda, E. Barresi, M. DeJong, J.A. Schachtschneider, E. Kaminski, W. Norwood, E. Sverko, Determination of cyclic volatile methylsiloxanes in water, sediment, soil, biota and biosolid using large-volume injection-gas chromatography-mass spectrometry, *Chemosphere*, 93 (2013) 741-748.

- [47] D.G. Wang, H. Steer, T. Tait, Z. Williams, G. Pacepavicius, T. Young, T. Ng, S.A. Smyth, L. Kinsman, M. Alaei, Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in biosolid amended soil, influent, effluent, receiving water, and sediment of wastewater treatment plants in Canada, *Chemosphere*, 93 (2013) 766-773.
- [48] E.Y. Companioni-Damas, F.J. Santos, M.T. Galceran, Analysis of linear and cyclic methylsiloxanes in sewage sludges and urban soils by concurrent solvent recondensation – large volume injection – gas chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1268 (2012) 150-156.
- [49] E.Y. Companioni-Damas, F.J. Santos, M.T. Galceran, Analysis of linear and cyclic methylsiloxanes in water by headspace-solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta*, 89 (2012) 63-69.
- [50] E.C. Tuazon, S.M. Aschmann, R. Atkinson, Atmospheric degradation of volatile methylsiloxane compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (2000) 1970-1976.
- [51] M. Schweigkofler, R. Niessner, Determination of siloxanes and VOC in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1999) 3680-3685.
- [52] A. Ohannessian, V. Desjardin, V. Chatain, P. Germain, Volatile organic silicon compounds: the most undesirable contaminants in biogases, *Water Sci. Technol.*, 58 (2008) 1775-1781.
- [53] W.T. Grubb, R.C. Osthoff, Physical properties of organosilicon compounds. II. Trimethylsilanol and triethylsilanol, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2230-2232.
- [54] C. Rücker, K. Kümmerer, Environmental Chemistry of organosiloxanes, *Chem. Rev.*, 115 (2015) 466-524. DOI:10.1021/cr500319v consulta 291214
- [55] Siloxanes in the Nordic Environment, Nordic Council of Ministers (2005) Copenhagen, TemaNord 2005:593.
<http://norden.diva-portal.org/smash/get/diva2:702777/FULLTEXT01.pdf> consulta 160712.
- [56] R. Dewil, L. Appels, J. Baeyens, A. Buczynska, L. Van Vaeck, The analysis of volatile siloxanes in waste activated sludge, *Talanta*, 74 (2007) 14-19.
- [57] E.D. Lykissa, S.V. Kala, J.B. Hurley, R.M. Lebovitz, Release of low molecular weight siloxanes and platinum from silicone breast implants, *Anal. Chem.* 69 (1997) 4912-4916.
- [58] M. Ajhar, B. Wens, K.H. Stollenwerk, G. Spalding, S. Yüce, T. Melin, Suitability of Tedlar® gas sampling bags for siloxane quantification in landfill gas, *Talanta*, 82 (2010) 92-98.
- [59] Z. Long, J. Storey, S. Lewis, M.J. Sepaniak, Landfill siloxane gas sensing using differentiating, responsive phase coated microcantilever arrays, *Anal. Chem.*, 81 (2009) 2575-2580.
- [60] S.C. Popat, M.A. Deshusses, Biological removal of siloxanes from landfill and digester gases: opportunities and challenges, *Environ. Sci. Technol.*, 42 (2008) 8510-8515.

- [61] S. Mathison, K. McCaw, R. Lewis, K. Magers, J. Lee, Measurement of volatile methylsiloxanes using canisters sampling and GC-MS analysis, Water Environment Federation, Annual technical Exhibition & Conference, 77th, New Orleans, LA, United States, Oct. 2-6 (2004) 2264-2280.
- [62] P. Martin, E. Ellersdofer, A. Zeman, Volatile siloxanes in wastewater and biogas and their effects on combustion engines, *Korresp. Abwasser*, 43 (1996) 1574-1578.
- [63] K. Böcker, W. Cichon, R. Hiller, W. Urban, New technologies for the use of biogas in sewage purification plants: Micro gas turbine and the fuel cell, *Gewaesserschutz, Wasser, Abwasser*, 61 (2005) 1-19.
- [64] K.B. Hur, S.K. Rhim, J.K. Park, Mechanical characteristics evaluation of biogas micro turbine power systems, *J. Loss Prevent. Proc.*, 22 (2009) 1003-1009.
- [65] F. Chainet, C.P. Lienemann, J. Ponthus, C. Pécheyran, J. Castro, E. Tessier, O.F.X. Donard, Towards silicon speciation in light petroleum products using gas chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with a dynamic reaction cell, *Spectrochim. Acta B*, 97 (2014) 49-56.
- [66] A. Ghosh, S.K. Seeley, S.R. Nartker, J.V. Seely, Analysis of siloxanes in hydrocarbon mixtures using comprehensive two-dimensional gas chromatography, *J. Chromatogr. A*, 1360 (2014) 258-263.
- [67] F. Chainet, M. Courtiade, C.P. Lienemann, J. Ponthus, O.F.X. Donard, Silicon speciation by gas chromatography coupled to mass spectrometry in gasolines, *J. Chromatogr. A*, 1218 (2011) 9269-9278.
- [68] A. Kierkegaard, A. Bignert, M.S. McLachlan, Cyclic volatile methylsiloxanes in fish from the Baltic sea, *Chemosphere*, 93 (2013) 774-778.
- [69] A. Kierkegaard, A. Bignert, M.S. McLachlan, Bioaccumulation of decamethylcyclopentasiloxane in perch in Swedish lakes, *Chemosphere*, 93 (2013) 789-793.
- [70] (<http://www.gencat.cat/mediamb/ea/virtual/e-balagu.htm>) consulta 160114.
- [71] P. Mochalsky, B. Wzorek, I. Sliwka, A. Amann, Suitability of different polymer bags for storage of volatile sulphur compounds relevant to breath analysis, *J. Chromatogr. B*, 877 (2009) 189-196.
- [72] A.L. Smith, J.A. McHard, Spectroscopic techniques for identification of organosilicon compounds, *Anal. Chem.*, 31 (1959) 1174-1179.
- [73] K.R. Burson, C.T. Kenner, Gas chromatographic separation of chlorosilanes, methylchlorosilanes and associated siloxanes, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 870-872.
- [74] R. Haupmann, H.W. Lohoff, H.F. Schröder, Cyclic siloxanes in the biological waste water treatment process. Determination, quantification and possibilities of elimination, *Frezen. J. Anal. Chem.*, 354 (1996) 66-71.

- [75] G. Piechota, M. Hagmann, R. Buczkowski, Removal and determination of trimethylsilanol from the landfill gas, *Bioresource Technol.*, 103 (2012) 16-20
- [76] F. Chainet, L. Le Meur, C.P. Lienemann, M. Courtiade, J. Ponthus, L. Brunet-Errard, O.F.X. Donard, Degradation processes of polydimethylsiloxane under thermal cracking conditions of hydrocarbons in an experimental pilot plant followed by size exclusion chromatography coupled to inductively coupled plasma high resolution mass spectrometry, *Fuel. Proces. Technol.*, 104 (2012) 300-309.

ANEXOS

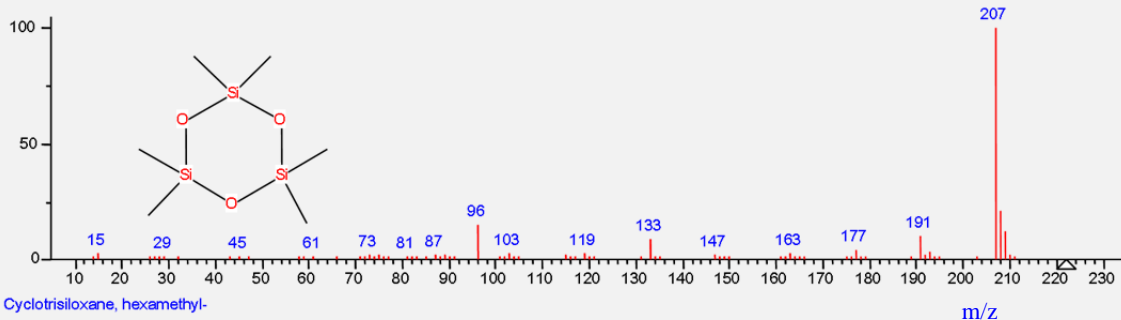
- I. Espectros de Masas Bibliográficos y Experimentales.**
- II. Patrones, Reactivos y Material.**
- III. Procedimiento Normalizado de Trabajo.**
- IV. Resultados Depósito Controlado de RSU de Orís.**
- V. Premios Otorgados.**
- VI. Contribución Científica.**

ANEXO I.
Espectros de Masas Bibliográficos y Experimentales.

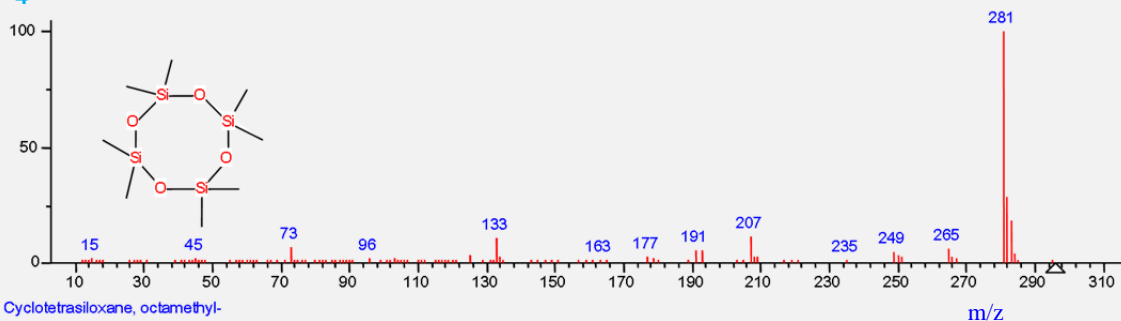
Espectros de Masas Bibliográficos de los Siloxanos Cíclicos (NIST02).

D3

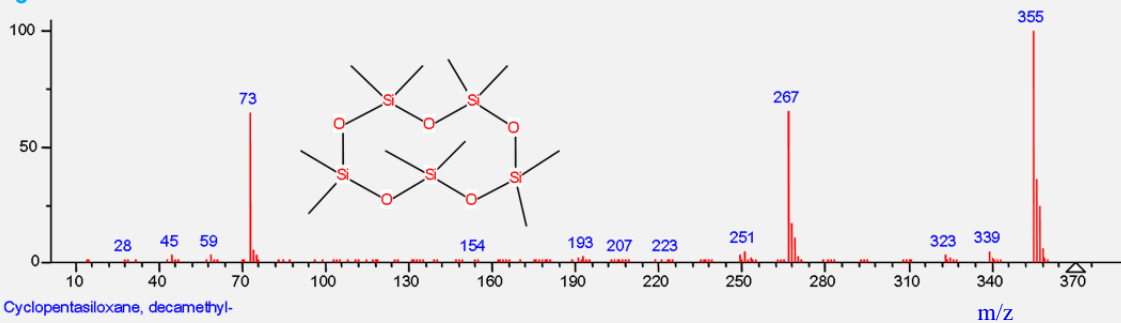
Abundancia



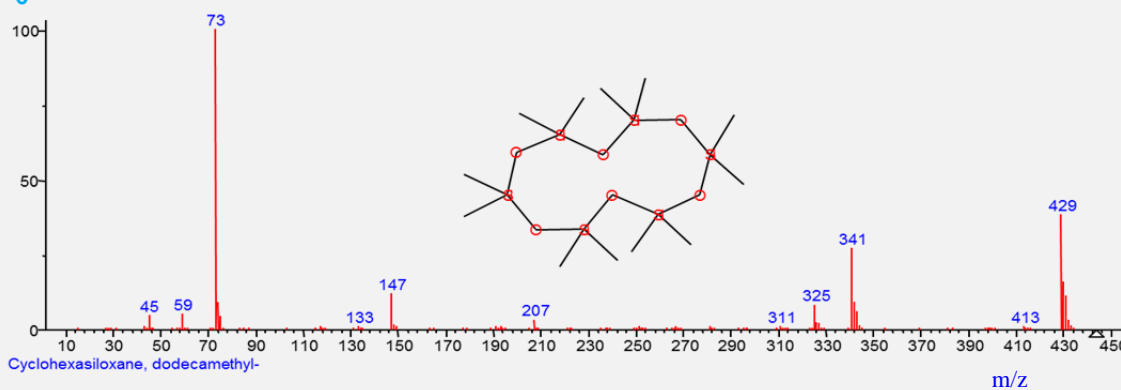
D4



D5



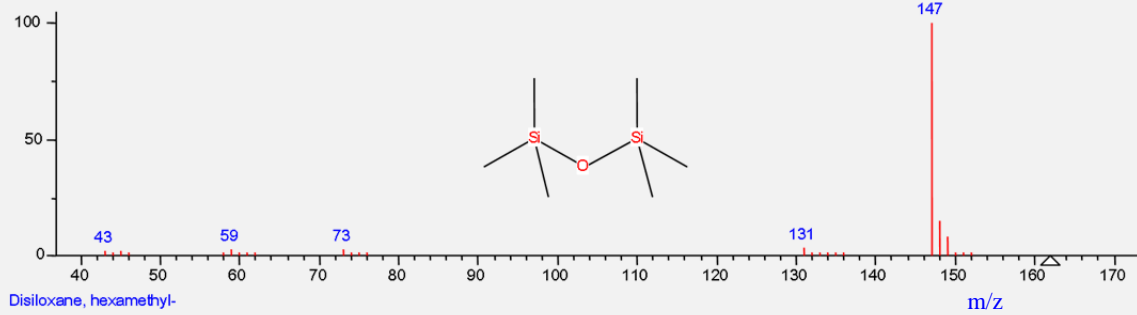
D6



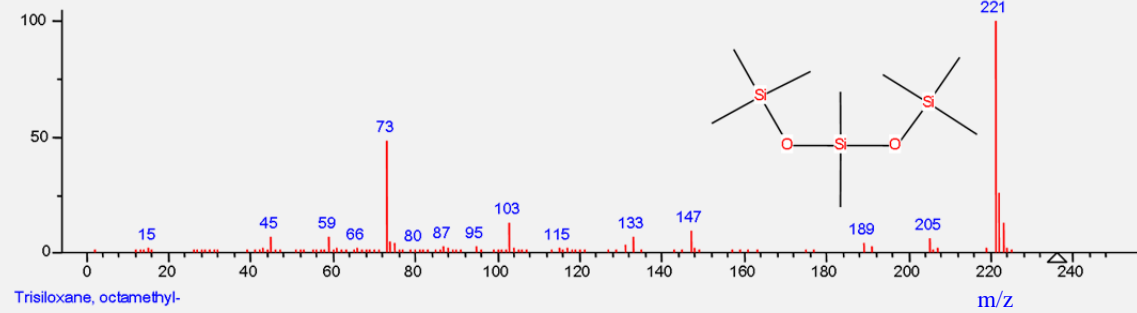
Espectros de Masas Bibliográficos de los Siloxanos lineales (NIST02)..

L₂

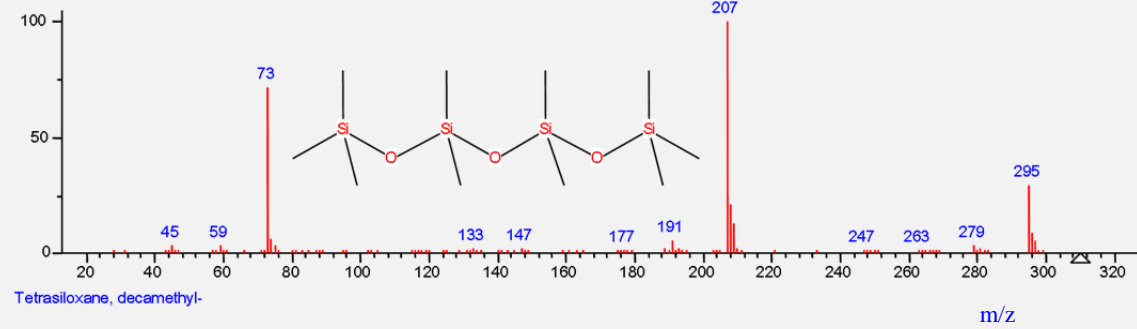
Abundancia



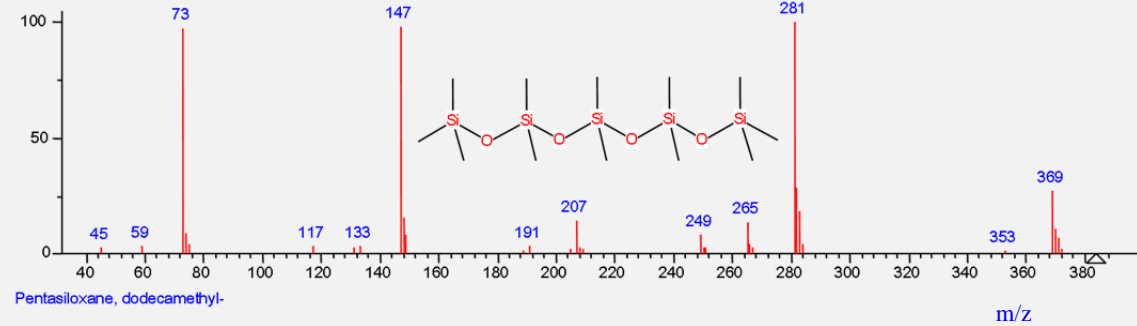
L₃



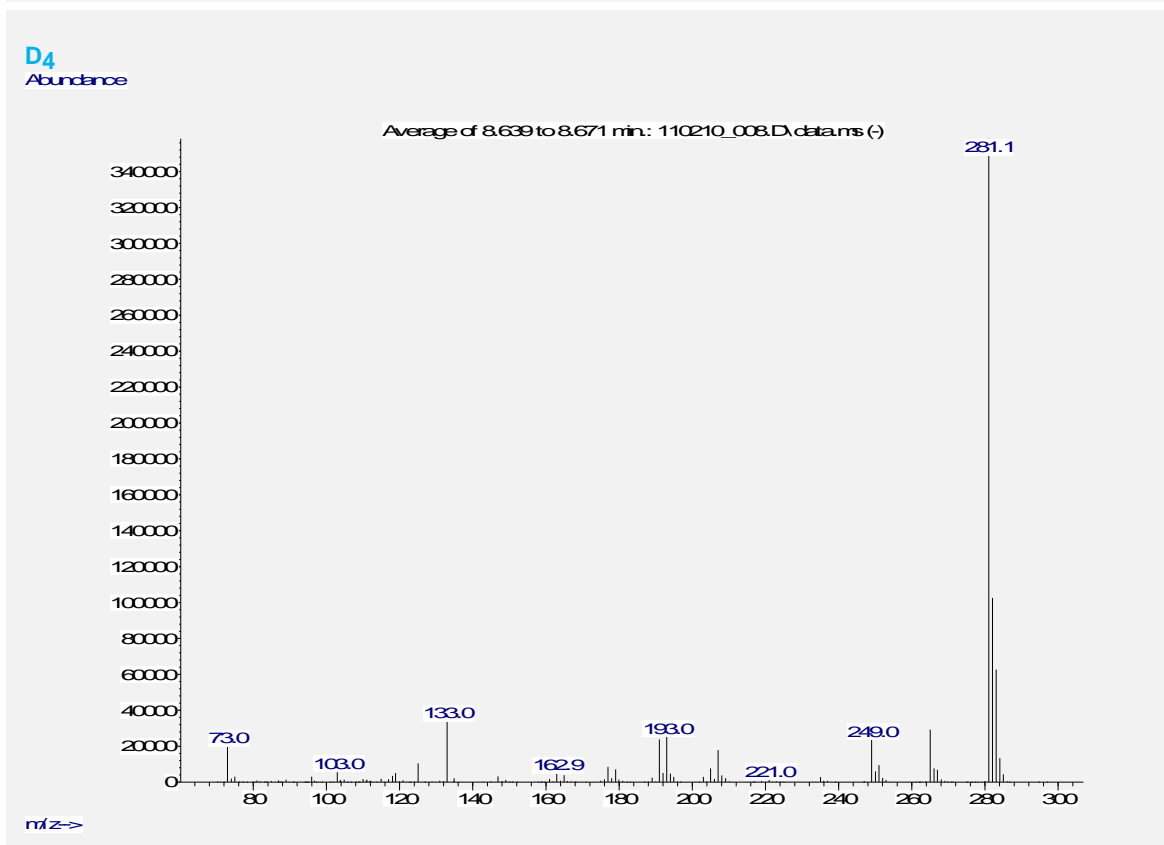
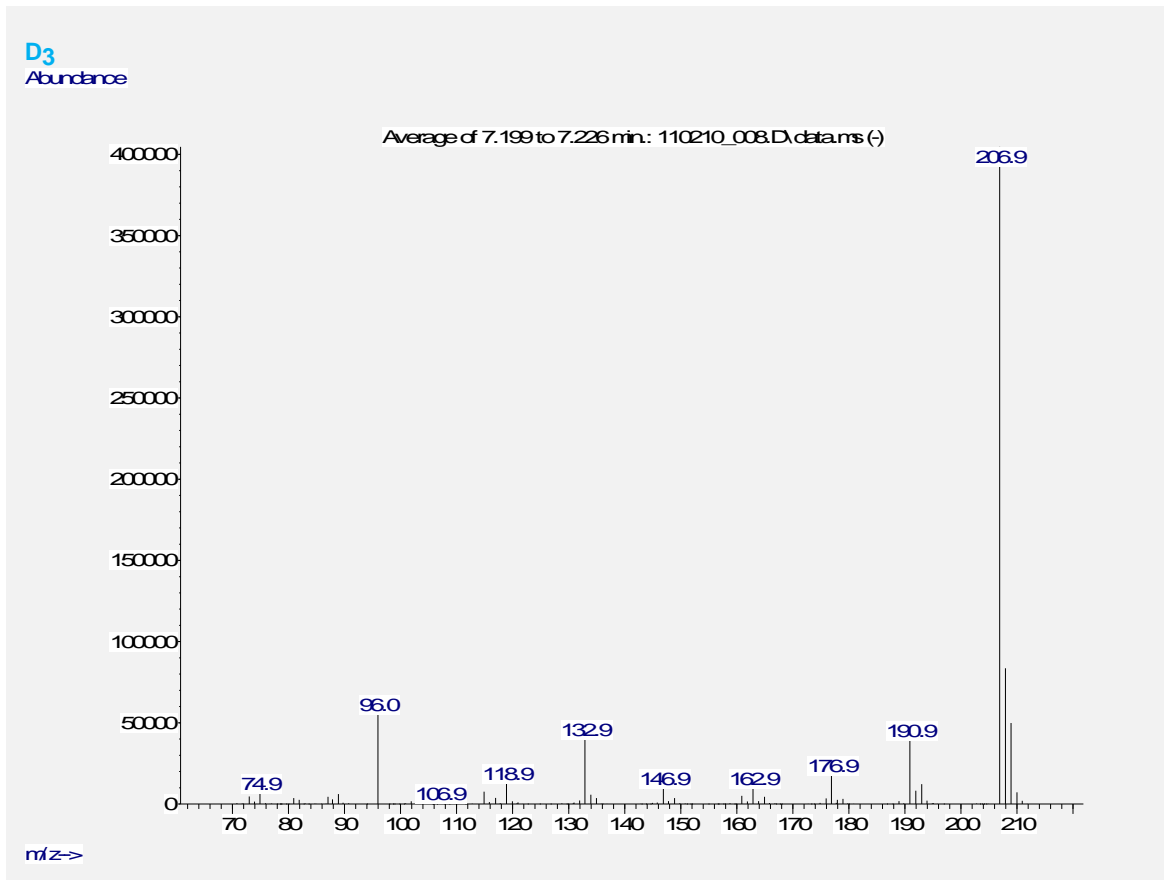
L₄



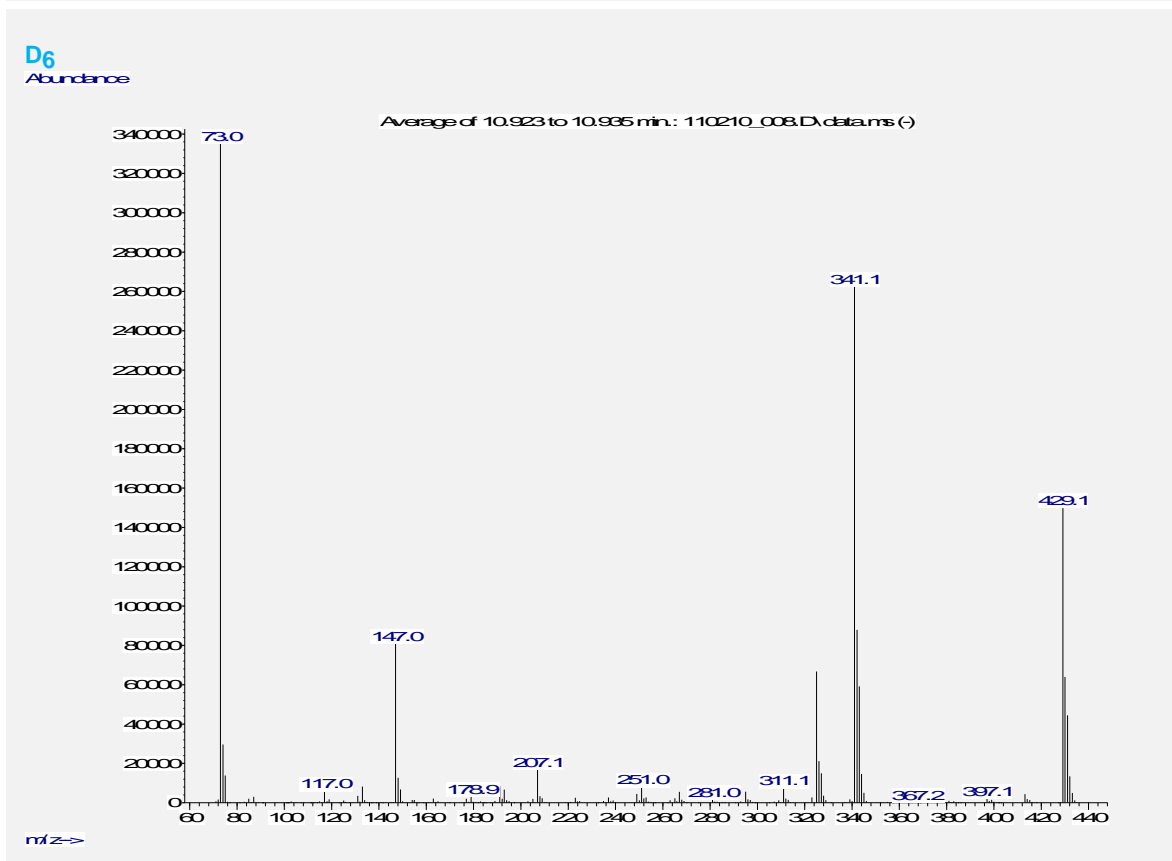
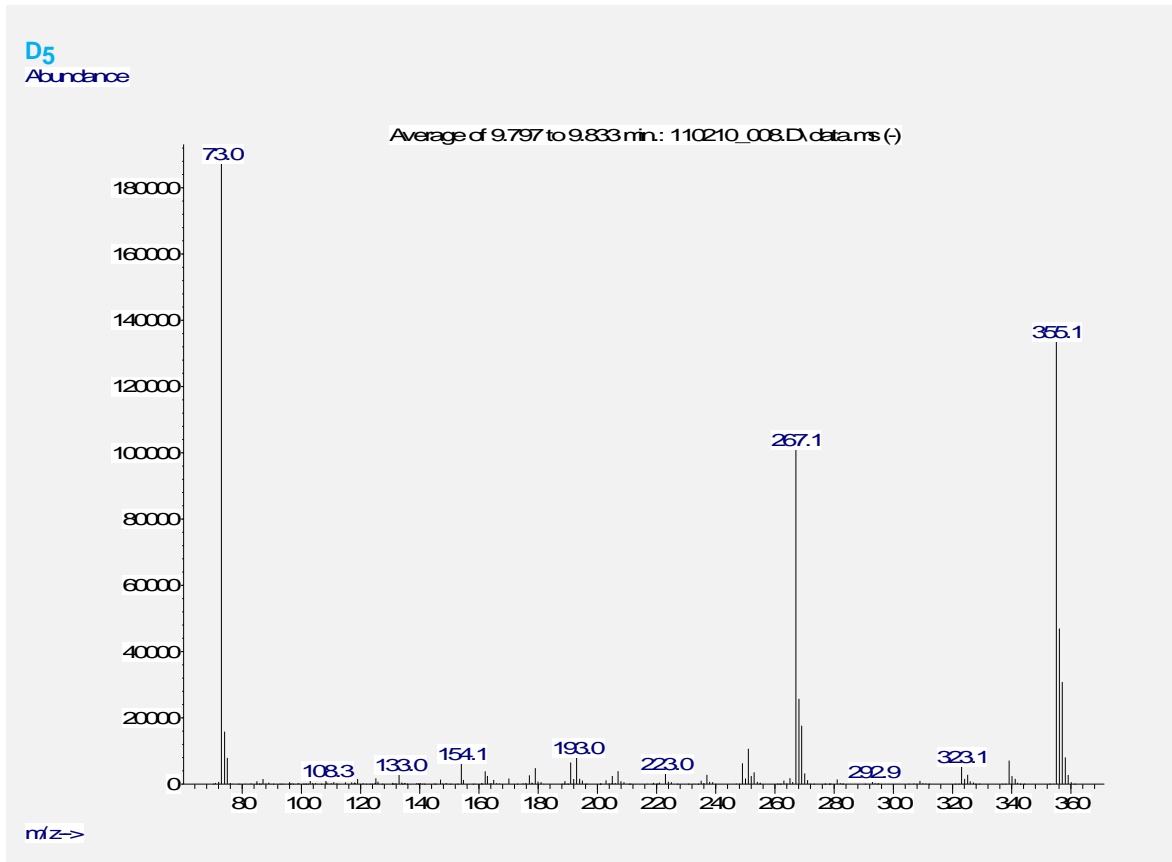
L₅



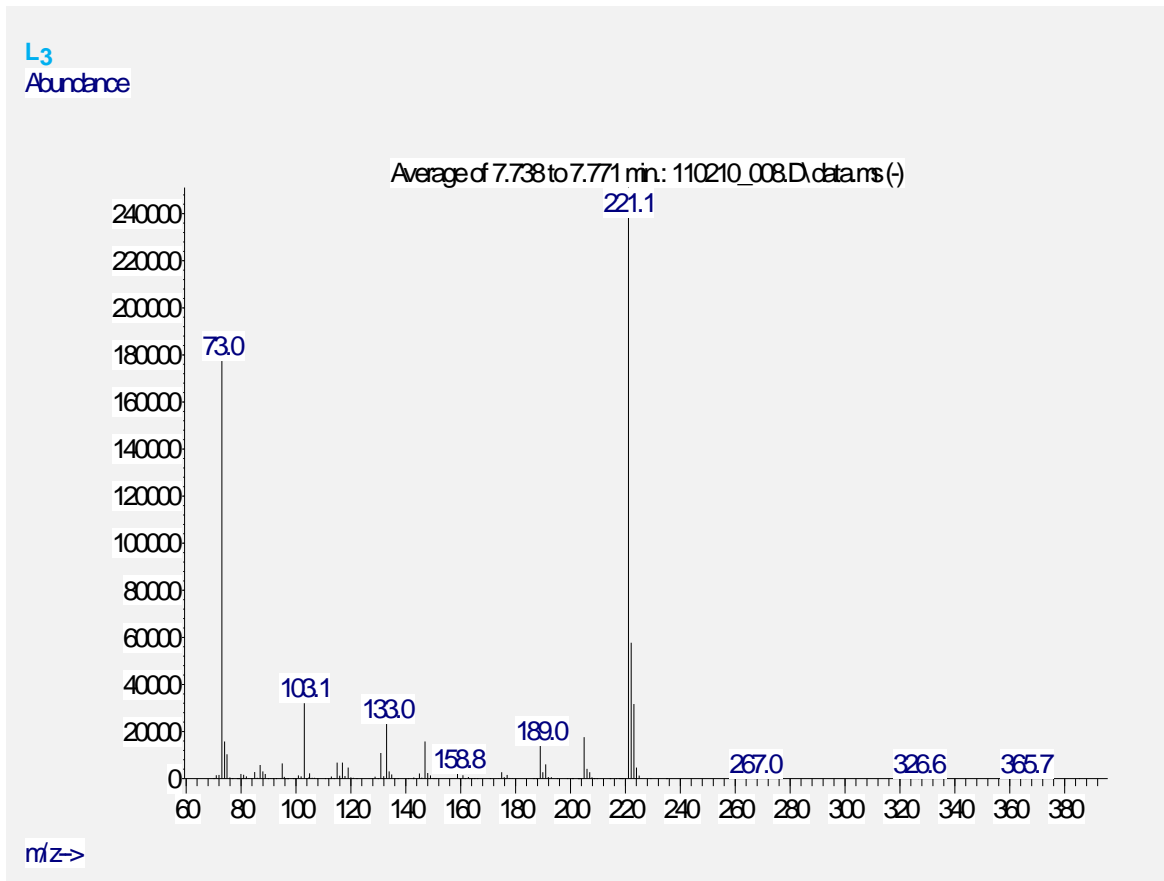
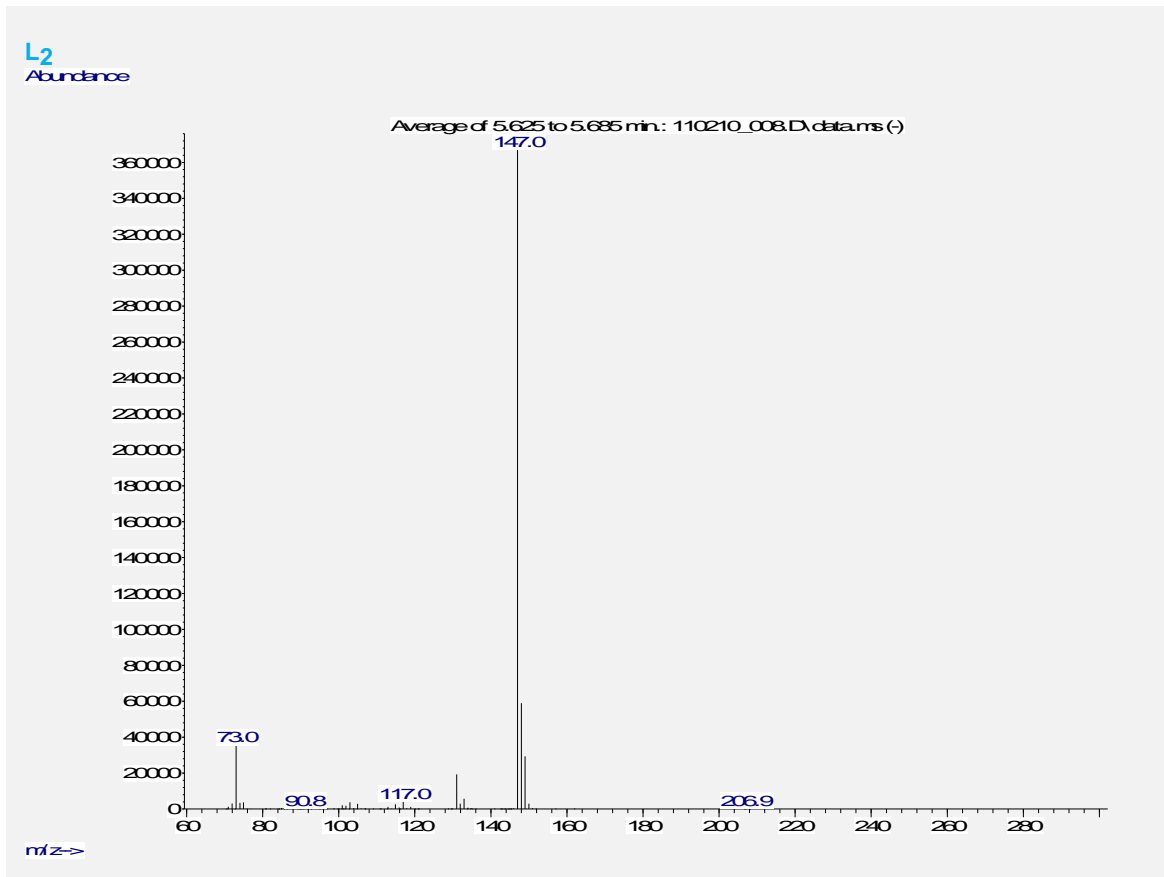
Espectros de Masas Experimentales de los Siloxanos Cíclicos D₃ y D₄.



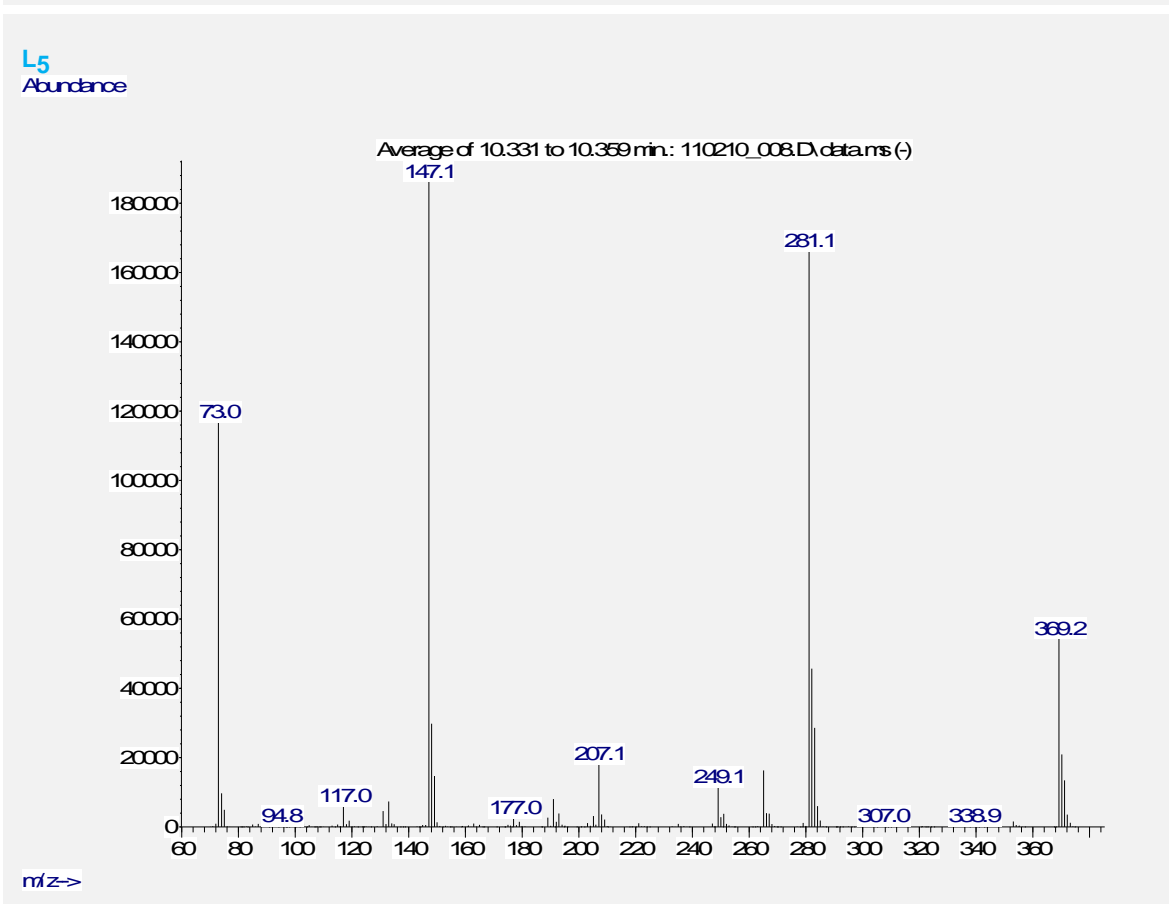
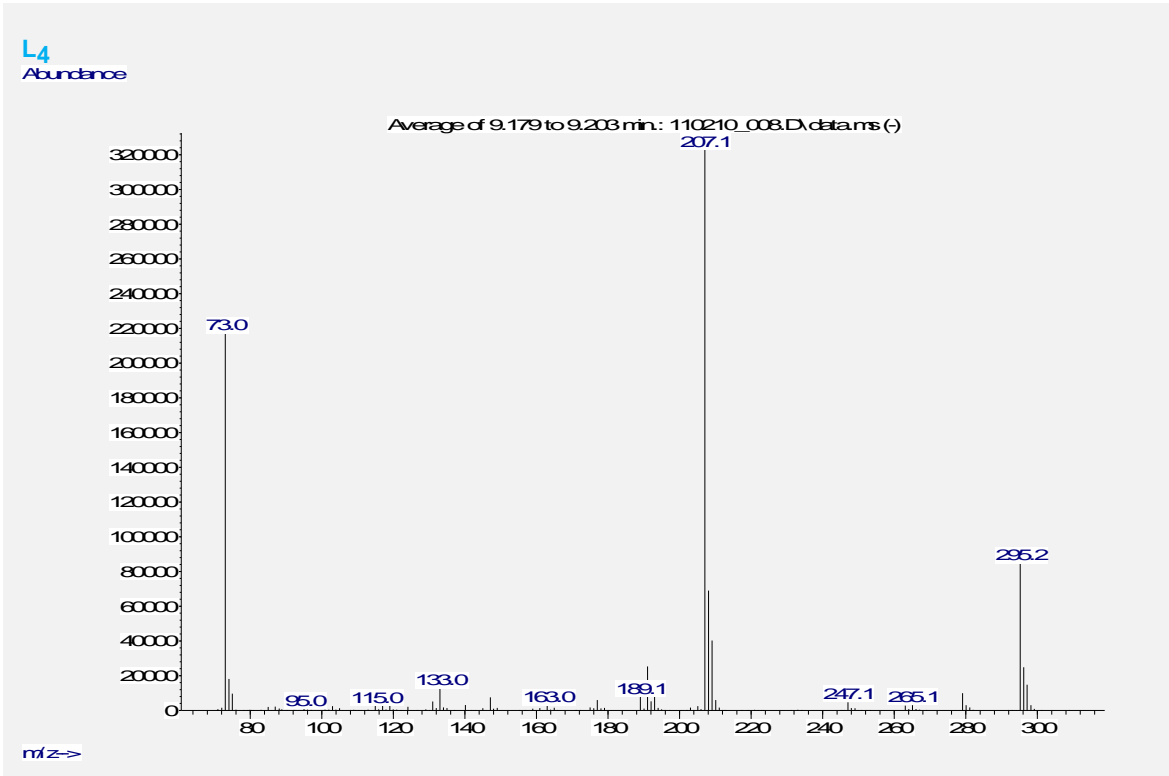
Espectros de Masas Experimentales de los Siloxanos Cíclicos D₅ y D₆.



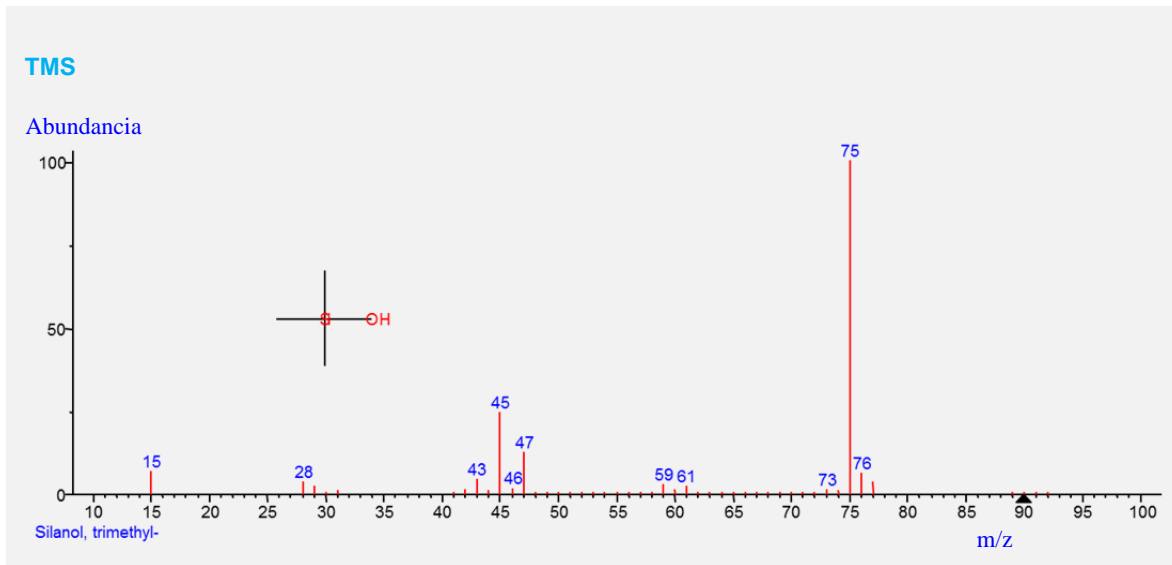
Espectros de Masas Experimentales de los Siloxanos Lineales L₂ y L₃.



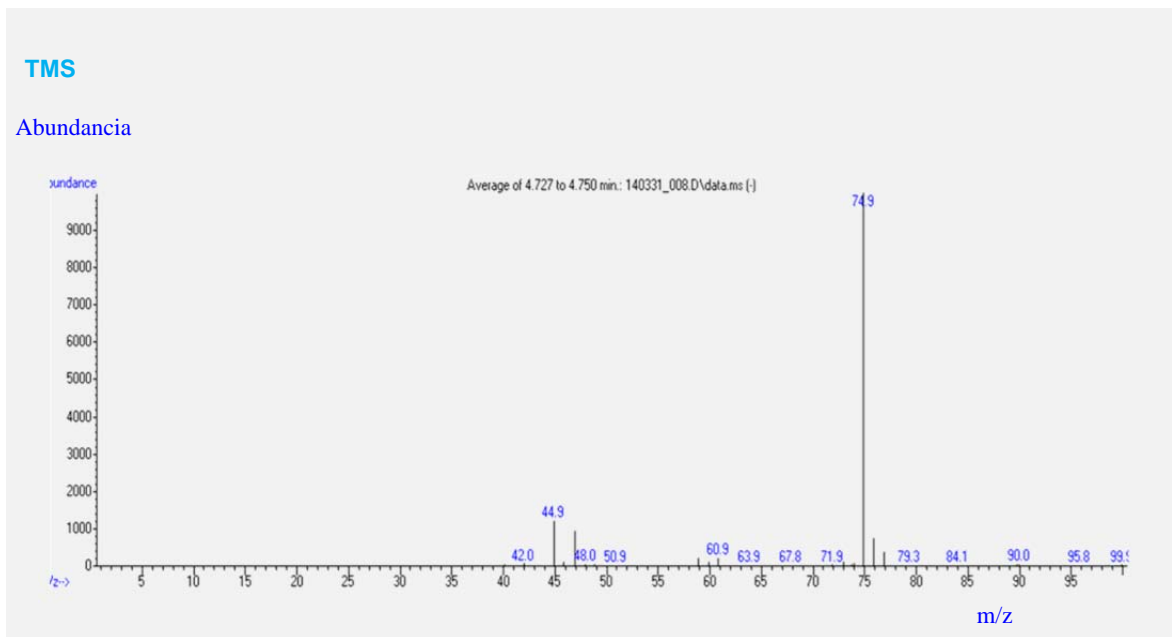
Espectros de Masas Experimentales de los Siloxanos Lineales L₄ y L₅.



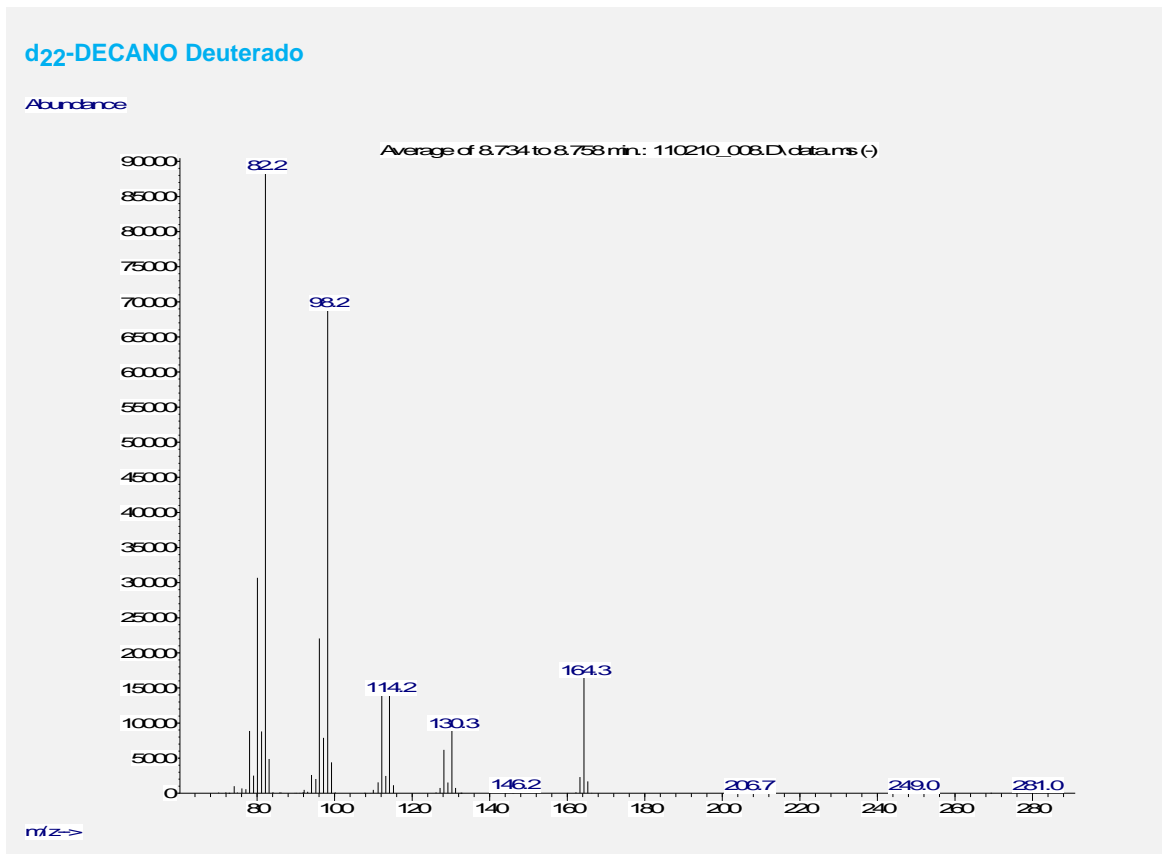
Espectro de Masas bibliográfico del TRIMETILSILANOL (NIST02).



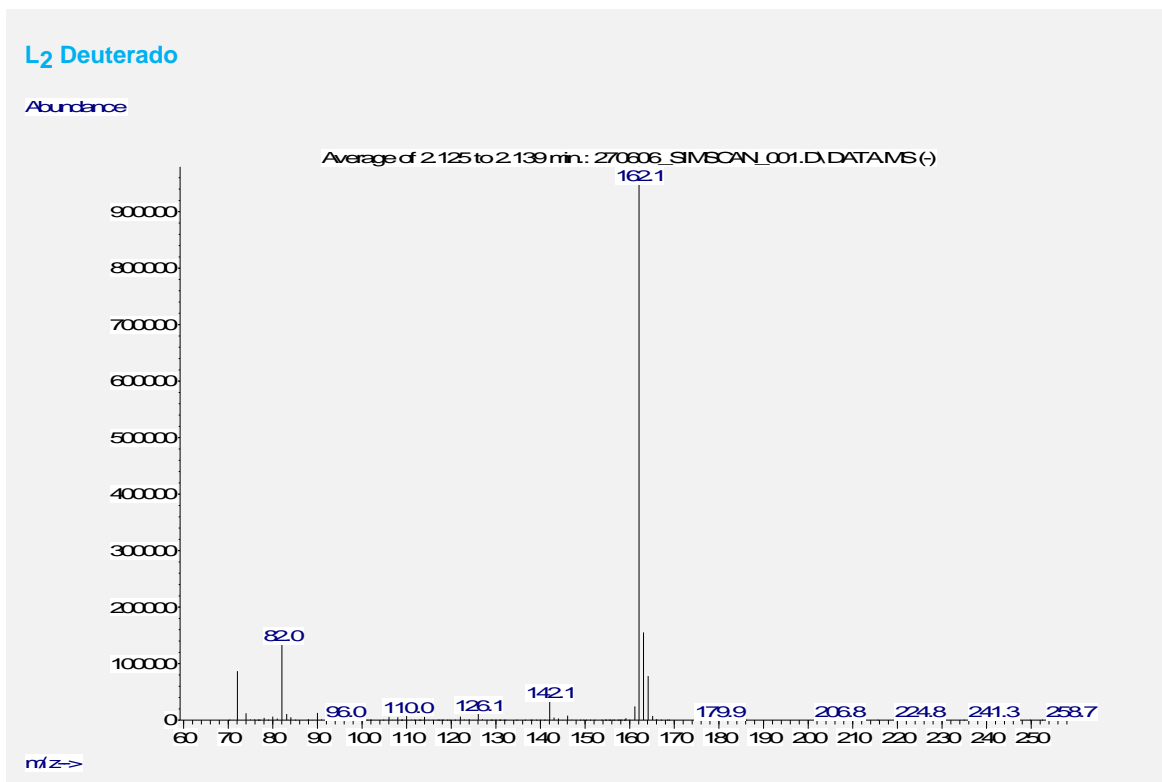
Espectro de Masas Experimental del TRIMETILSILANOL.



Espectro de Masas Experimental de n-decano deuterado.



Espectro de masas experimental de Hexametildisiloxano Deuterado.



ANEXO II.
Patrones, Reactivos y Material.

Patrones:

- *Trimetilsilanol*, [CAS: 1066-40-6] suministrado por Sigma-Aldrich (*referencia: 725986, lote: BCBB1769, riqueza: 98,8%*)
- *Hexametildisiloxano*, [CAS: 107-46-0] suministrado por Sigma-Aldrich (*referencia: 205389, lote: S22709, riqueza: 99,2%; lote: S43688 riqueza: 99,5%*)
- *Hexametilciclotrisiloxano*, [CAS: 541-05-9] suministrado por Sigma-Aldrich (*referencia: 235687, lote: 123030KC, riqueza: 99,9%; lote: S42782 riqueza: 99,4%*)
- *Octametiltrisiloxano*, [CAS: 107-51-7] suministrado por Sigma-Aldrich (*referencia: 235709, lote: 15830HB, riqueza: 99,9%; lote: 14110CD riqueza: 99,9%*)
- *Octametilciclotetrasiloxano*, [CAS: 556-67-2] suministrado por Sigma-Aldrich (*referencia: 235695, lote: 10502PC, riqueza: 99,8%*)
- *Decametiltetrasiloxano*, [CAS: 141-62-8] suministrado por Sigma-Aldrich (*referencia: 235679, lote: 03328DB, riqueza: 97,0%; lote: 15018TH, riqueza: 97,0%*)
- *Decametilciclopentasiloxano*, [CAS: 541-02-6] suministrado por Sigma-Aldrich (*referencia: 444278, lote: 04806HA, riqueza: 98,4%; lote: 03011DJ, riqueza: 98,1%*)
- *Dodecametilpentasiloxano*, [CAS: 141-63-9] suministrado por Sigma-Aldrich (*referencia: 447269, lote: 07517LC, riqueza: 99,1%; lote: 04302EJ, riqueza: 99,4%*)
- *Dodecametilciclohexasiloxano*, [CAS: 540-97-6] suministrado por TCI EUROPE (*referencia: D2040, lote: RI37E-KI, riqueza: 99,5%*)
- *Hexametil-d₁₈-disiloxano*, [CAS: 19108-55-5] suministrado C/D/N ISOTOPES INC. (*referencia: D-4376, lote: G243P7, riqueza: 99,8%*)
- *n-decano-d₂₂*, [CAS: 16416-29-8]
 - suministrado por C/D/N ISOTOPES INC. (*referencia: D-960, lote: U265P23, riqueza: 98,6%*)
 - suministrado por Sigma-Aldrich (*referencia: 452416, lote: 10915AE, riqueza: 99,67%; lote: CRO091, riqueza: 99,0%*)
- *2-fluorotolueno*, [CAS: 95-52-3] suministrado por Sigma-Aldrich (*referencia: F15323, riqueza ≥ 99%*)
- *Dodecametilciclohexasilano*, [CAS: 4098-30-0] suministrado por Sigma-Aldrich (*referencia: 437492, lote: 00117AJ, riqueza: 97,7%*)
- *Trimetilsilanolato sódico*, [CAS: 18027-10-6] suministrado por Sigma-Aldrich (*referencia: 329576, lote: 07026HE, riqueza: 100,9%*)

Reactivos:

- *n-pentano*, [CAS: 109-66-0] suministrado por FLUKA (*referencia: 76866, riqueza: 99,0%*)
- *n-hexano*, [CAS: 110-54-3] suministrado por VWR (*referencia: 1.04371, riqueza: ...99%*)
- *n-heptano*, [CAS: 1066-40-6] suministrado por Panreac (*referencia: 122062, riqueza: 99,0%*)
- *Isooctano*, [CAS: 1066-40-6] suministrado por VWR (*referencia: 1.15440, riqueza: 99,8%*)

- *Sulfuro de carbono*, [CAS: 75-15-0] suministrado por Sigma-Aldrich (referencia: 342270, riqueza: $\geq 99,9\%$)
- *Acetona*, [CAS: 67-64-1] suministrado por Panreac (referencia: 361007, riqueza: 99,9%)
- *Diclorometano*, [CAS: 75-09-2] suministrado por Panreac (referencia: 141254.16, riqueza: 99%)
- *n-octano* [CAS: 111-65-9] suministrado por Sigma-Aldrich (referencia: 74821, riqueza: $\geq 99,0\%$)
- *n-decano*, [CAS: 124-18-5] suministrado por FLUKA (referencia: 30550, riqueza: $\geq 98,0\%$)
- *n-dodecano*, [CAS: 112-40-3] suministrado por FLUKA (referencia: 44020, riqueza: $\geq 98,0\%$)
- *Metilisobutilcetona*, [CAS: 108-10-1] suministrado por FLUKA (referencia: 58600, riqueza: 99%)
- *Tolueno*, [CAS: 108-88-3] suministrado por Sigma-Aldrich (referencia: 89677, riqueza: 99,7%)
- *Tricloroetileno*, [CAS: 79-01-6] suministrado por Merck (referencia: 91129, riqueza: 99,5%)
- *Tetracloroetileno* [CAS: 127-18-4] suministrado por Merck (referencia: 100965, riqueza: 99%)
- *Clorobenceno*, [CAS: 108-90-7] suministrado por Panreac (referencia: 141953, riqueza: 99%)
- *1,2-diclorobenceno*, [CAS: 95-50-1] suministrado por Merck (referencia: 803238, riqueza: 99%)
- *Xileno mezcla de isómeros*, [CAS: 1330-20-7] suministrado por FLUKA (referencia: 95692, riqueza: 97%)
- *Etilbenceno*, [CAS: 100-41-4] suministrado por FLUKA (referencia: 03080, riqueza: 99%)
- *Cumeno*, [CAS: 98-82-8] suministrado por Merck (referencia: 2681, riqueza: 99%)
- *α -pineno*, [CAS: 7785-25-4] suministrado por Sigma-Aldrich (referencia: 80600, riqueza: $\geq 98,0\%$)
- *δ -limoneno*, [CAS: 5989-27-5] suministrado por Sigma-Aldrich (referencia: 183164, riqueza: 97%)

- *Nitrógeno seco* suministrado por Abelló -Linde
- *Helio de pureza 5.0 He (5.0)* suministrado por Abelló -Linde
- *Hidrógeno de pureza 5.0 He (5.0)* suministrado por Abelló -Linde

Materiales:

Columnas cromatográficas:

- *Columna HP5*, (30m, 0,25mm, 0,25 μ m) suministrado por JW Scientifics (referencia: 19091J-433E)
- *Columna HP5MS*, (30m, 0,25mm, 0,25 μ m) suministrado por JW Scientifics (referencia: 19091S-433I)

- Columna DB-624, (30m, 0,25mm, 1,4µm) suministrado por JW Scientifics (*referencia: 122-1334*)
- Columna DB-1701, (60m, 0,25mm, 0,25µm) suministrado por JW Scientifics (*referencia: 122-0762*)
- Columna SUPELCOWAX-10, (30m, 0,25mm, 0,25µm) suministrado por SUPELCO (*referencia: 24079, Sigma-Aldrich*)
- Columna TRB-G43, (30m, 0,53mm, 3µm) suministrado por Teknokroma (*referencia: TR-163035*)

Sistemas de muestreo:

- Bomba de aspiración, modelo A 224-PCMTX8 (SKC) suministrado por VERTEX.
- Calibrador de flujo, modelo Defender 510-M (Mesa Laboratories) suministrado por VERTEX.
- Bolsas:
 - Bolsas TEDLAR®: capacidad 3 litros suministradas por Vertex (*referencia: 232-03, SKC*)
 - Bolsas TEDLAR®: capacidad 1 litros suministradas por Vertex (*referencia: 232-01, SKC*)
 - Bolsas FLEXOFILM: capacidad 1 litros suministradas por Vertex (*referencia: 236-01, SKC*)
- Impinger de vidrio de 30 ml de capacidad suministrados por ANORSA (*referencia 6131*)
- Tubos adsorbentes:
 - ORBO™ 32, suministrado por Supelco™ (*referencia: 20267-U, material: Activated Coconut Charcoal; 100mg/50mg*)
 - ORBO™ 32 LARGE, suministrado por Supelco™ (*referencia: 20228, material: Activated Coconut Charcoal; 400mg/200mg*)
 - ORBO™ 101, suministrado por Supelco™ (*referencia: 20254-U, material: Graphitized Carbon; 100mg/50mg*)
 - Anasorb® 747, suministrado por SKC™ (*referencia: 226-83, material: Activated Charcoal; 400mg/200mg*)
 - ORBO™ 402, suministrado por Supelco™ (*referencia: 20832-U, material: Tenax; 100mg/50mg*)
 - ORBO™ 706, suministrado por Supelco™ (*referencia: 20057, material: Chromosorb 102 (20/40); 100mg/50mg*)
 - ORBO™ 43, suministrado por Supelco™ (*referencia: 20258, material: Supelpak-20u, 100mg/50mg*)
- Glass liner, suministrado por Ingeniería Analítica (*referencia: SKC S-092002*) /Agilent (*referencia: 210-4004-5*)
- Septums suministrado por Agilent (*referencia: 5080-8896-50; referencia: 5183-4757 de bajo sangrado*)
- Viales head space de 20 mL de capacidad suministrados por Ingeniería Analítica (*referencia: 20 09 0297*)
- Septums teflonados con cápsula de aluminio suministrados por Ingeniería Analítica (*referencia: 20 03 0030*)
- Viales 5 mL topacio con obturador.

Equipos:

- Balanza analítica Metler (IQS-CROMA-FI0524).
- Cromatógrafo de gases HP-6890 Agilent dotado de un detector de ionización de llama (IQS-CROMA-FI0046).
- Cromatógrafo de gases HP-6890N Agilent acoplado a un espectrómetro de masas 5973 (IQS-CROMA-FI0115).
- Cromatógrafo de gases HP-6890N Agilent acoplado a un espectrómetro de masas 5975 (IQS-CROMA-FI0123).

ANEXO III.
Procedimiento Normalizado de Trabajo.

IQS-CROMA

PNT-A-0078

2R

1/13

TÍTULO:

Procedimiento de análisis de trimetilsilanol y siloxanos en muestras medioambientales de captadores activos y por desorción con disolvente.

REDACTADO POR: Cristina Ribas
Laboratorio de Cromatografía

FECHA: 08/01/11

REVISADO POR: M^a J. Blanco
Gestión de Calidad

FECHA: / /

APROBADO POR: F. Broto
Responsable Técnico Cromatografía

FECHA: / /

APROBADO POR: N. Vallmitjana
Secretaria Servicio Asistencia y Asesoramiento

FECHA: / /

FECHA DE ENTRADA EN VIGOR: 10/01/2011

DISTRIBUIDO POR: Francesc Broto

COPIAS CONTROLADAS:

Papel: CROMA.

Soporte informático: /SDOC/EQUIPS/GCALIDAD/CROMA.

APLICABLE: CROMA

Documentación adjunta

ANEXOS	TÍTULO	TIPO ARCHIVO
Anexo 1	Cromatograma Patrón MÉTODO _A	-
Anexo 2	Cromatograma Patrón MÉTODO _B	-

OBJETO:

Determinación del siloxanos (L₂ hexametildisiloxano, D₃ hexametilciclotrisiloxano, L₃ octametiltrisiloxano, D₄ octametilciclotetrasiloxano, L₄ decametiltetrasiloxano, D₅ decametilciclopentasiloxano, L₅ dodecametilpentasiloxano, y D₆ dodecametilciclohexasiloxano) y trimetilsilanol por cromatografía de gases espectrometría de masas (HRGC–MS) en muestras de captación activa (tubos de adsorbente). El procedimiento permite analizar la concentración de siloxanos en un margen de concentraciones de 0,01 mg/m³-12 mg/m³ (considerando un volumen de muestreo de 0,01m³).

FUNDAMENTO:

Se describe el procedimiento de análisis para la determinación de siloxanos y trimetilsilanol mediante la técnica de HRGC–MS, previa adición a la muestra de n-decano deuterado como patrón interno.

INSTRUMENTOS Y EQUIPOS:

- Preparación de patrones:
 - Balanza analítica METTLER (IQS-CROMA-FI0524) o eq.
 - Cerrador de viales.
- Preparación de muestras:
 - Cerrador de viales.
 - Alicates.
 - Alambre (con el que se extrae la lana de vidrio de los tubos).
 - Cronómetro.
- Análisis cromatográfico:
 - Inyector Automático 7683 B series
 - Cromatógrafo de gases HP 6890 (IQS-CROMA-FI0123) o eq.
 - Espectrómetro de masas HP 5975 B (IQS-CROMA-FI0123) o eq.

MATERIAL FUNGIBLE:

- Preparación de patrones:
 - Matraces aforados de 100, 50 y 5 mL.
 - Pipetas 10, 5, 3 y 2 mL.
 - Jeringas de 100 y 500 µL.
 - Viales de vidrio de 10 y 20 mL encapsulables.
 - Viales de vidrio de 2 mL encapsulables.
 - Microinserts de 200 µL.
 - Septums teflonados.
 - Cápsulas de aluminio.

IQS-CROMA

PNT-A-0078

2R

3/13

- Preparación de muestras:
 - Pipeta de 2 mL.
 - Viales de vidrio opacos de 4 mL con obturador.
 - Viales de vidrio de 2 mL encapsulables.
- Análisis cromatográfico:
 - Glass-liner (Focus Liner) SKC S-092002 o eq.
 - Condiciones A:
Columna HP 5 MS [5% Fenilmetilpolisiloxano] (30m x 0,25mm. 0,25µm) (referencia: 19091S-433I) o equivalente.
 - Condiciones B:
Columna DB-624 [6% Cianopropil-fenil/94% Dimetil-polisiloxano] (30m x 0,25mm. 1,4 µm) (referencia: 122-1334) o equivalente.

REACTIVOS:

- | | | |
|--------------------------------|--|--------------|
| - Disolvente: <i>n</i> -hexano | Merck™ ref.: 1.04371.2500.
IQS-CROMA-FR0207 o eq. | CAS 110-54-3 |
| - Helio de pureza 5.0 | IQS-CROMA-FR0076 o eq. | |

PATRONES:

- | | | |
|--|---|----------------|
| - <i>n</i> -decano deuterado [C₁₀D₂₂]
<i>n</i> -Dd ₂₂ | Isotec™ ref.
IQS-CROMA-FS1331 o eq. | CAS 16416-29-8 |
| - Hexametildisiloxano
<i>L2</i> | Aldrich™ ref.: 205389.
IQS-CROMA-FS1304 o eq. | CAS 107-46-0 |
| - Hexametilcicotrisiloxano
<i>D3</i> | Aldrich™ ref.: 235687.
IQS-CROMA-FS1312 o eq. | CAS 541-05-9 |
| - Octametiltrisiloxano
<i>L3</i> | Aldrich™ ref.: 235709.
IQS-CROMA-FS1310 o eq. | CAS 107-51-7 |
| - Octametilciclotetrasiloxano
<i>D4</i> | Aldrich™ ref.: 235695.
IQS-CROMA-FS1311 o eq. | CAS 556-67-2 |
| - Decametiltetrasiloxano
<i>L4</i> | Aldrich™ ref.: 235679.
IQS-CROMA-FS1307 o eq. | CAS 141-62-8 |
| - Decametilciclopentasiloxano
<i>D5</i> | Aldrich™ ref.: 444278.
IQS-CROMA-FS1306 o eq. | CAS 541-02-6 |
| - Dodecametilpentasiloxano
<i>L5</i> | Aldrich™ ref.: 447269.
IQS-CROMA-FS1308 o eq. | CAS 141-63-9 |
| - Dedecametilciclohexasiloxano
<i>D6</i> | TCI EUROPE ref.: D2040.
IQS-CROMA-FS1606 o eq. | CAS 540-97-6 |
| - Trimetilsilanol
<i>TMS</i> | Aldrich™ ref.: 725986.
IQS-CROMA-FS1586 o eq. | CAS 1066-40-6 |

PROCEDIMIENTO:1- Preparación de los patrones (cuantificación por adiciones estándar)

Todas las medidas de volumen se realizan con pipetas de doble aforo.

1.1. *Disolución Hexano [Blanc H]:*

Muestra del disolvente utilizado para realizar la preparativa de los patrones y de las muestras.

1.2. *Disolución Patrón Interno n-decano deuterado [PI]:*

Se transfiere el contenido del vial, recipiente original del patrón [C₁₀D₂₂], a un matraz aforado de 50mL y se enrasa con n-hexano, obteniendo una concentración aproximada de 20g/L en n-decano deuterado.

1.3. *Disolución Patrón Interno de las disoluciones patrón [PI_p]:*

Se procede de la siguiente forma:

- Se llena un matraz aforado de 5 mL con aproximadamente 1 mL de n-hexano.
- Se añade 1 mL de la disolución *Patrón Interno Decano deuterado [PI]*.
- Se enrasa con n-hexano.

1.4. *Disolución de desorción de las muestras [DH_d], (Disolución de n-decano deuterado en n-hexano para desorber el contenido de los tubos de captación pasiva)*

Se procede de la siguiente forma:

- Se llena un matraz aforado de 125 mL con aproximadamente 50 mL de n-hexano.
- Se añade 500 µL de la disolución *Patrón Interno Decano deuterado [PI]*.
- Se enrasa con n-hexano

1.5. *Disolución Siloxanos [Patrón «silox»]:*

Se pesan aproximadamente 50 mg* de cada uno de los siloxanos a un matraz de 50 mL (ver tabla inferior). El contenido se enrasa a 50 mL con n-hexano.

Siloxano	Compuesto	Cantidad
		g
L ₂	Hexametildisiloxano	0,050
D ₃	Hexametiltetrasiloxano	0,050
L ₃	Octametiltrisiloxano	0,050
D ₄	Octametiltetrasiloxano	0,050
L ₄	Decametiltetrasiloxano	0,050
D ₅	Decametiltetrasiloxano	0,050
L ₅	Dodecametilpentasiloxano	0,050
D ₆	Dodecametilciclohexasiloxano	0,050
TMS	Trimetilsilanol	0,050

* En el cálculo de la concentración de cada componente se ha de tener en cuenta la pureza.

1.6. Preparación de las Disoluciones Patrón individuales (A, B, C, D, E, F, G, G_{1/2}):

- 1.6.1. Disolución Patrón A intermedio [**A «i»**]
 - Se transfiere una alícuota de 3 mL de la disolución de Siloxanos [Patrón «silox»] a un matraz aforado de 50 mL. Se enrasa con n-hexano.
- 1.6.2. Disolución Patrón A [**PA**]
 - Se transfiere una alícuota de 5 mL de la Disolución Patrón A intermedio [**A «i»**] a un vial de 10 mL. Se adicionan 100 µL de la *Disolución Patrón Interno de las disoluciones patrón [PI_p]*.
- 1.6.3. Disolución Patrón B intermedio [**B «i»**]
 - Se transfiere una alícuota de 5 mL de la Disolución Patrón A intermedio [**A «i»**] a un vial de 20 mL y se añaden 10 mL de n-hexano.
- 1.6.4. Disolución Patrón B [**PB**]
 - Se transfiere una alícuota de 5 mL de la Disolución Patrón B intermedio [**B «i»**] a un vial de 10 mL. Se adicionan 100 µL de la *Disolución Patrón Interno de las disoluciones patrón (PI_p)*.
- 1.6.5. Disolución Patrón C intermedio [**C «i»**]
 - Se transfiere una alícuota de 5 mL de la Disolución Patrón B intermedio [**B «i»**] a un vial de 20 mL y se añaden 10 mL de n-hexano.
- 1.6.6. Disolución Patrón C [**PC**]
 - Se transfiere una alícuota de 5 mL de la Disolución Patrón C intermedio [**C «i»**] a un vial de 10 mL. Se adicionan 100 µL de la *Disolución Patrón Interno de las disoluciones patrón (PI_p)*.
- 1.6.7. Disolución Patrón D intermedio [**D «i»**]
 - Se transfiere una alícuota de 5 mL de la Disolución Patrón C intermedio [**C «i»**] a un vial de 20 mL y se añaden 10 mL de n-hexano.
- 1.6.8. Disolución Patrón D [**PD**]
 - Se transfiere una alícuota de 5 mL de la Disolución Patrón D intermedio [**D «i»**] a un vial de 10 mL. Se adicionan 100 µL de la *Disolución Patrón Interno de las disoluciones patrón (PI_p)*.
- 1.6.9. Disolución Patrón E intermedio [**E «i»**]
 - Se transfiere una alícuota de 5 mL de la Disolución Patrón D intermedio [**D «i»**] a un vial de 20 mL y se añaden 10 mL de n-hexano.

1.6.10. Disolución Patrón E [PE]

- Se transfiere una alícuota de 5 mL de la Disolución Patrón E intermedio [E «i»] a un vial de 10 mL. Se adicionan 100 µL de la *Disolución Patrón Interno de las disoluciones patrón (PI_p)*.

1.6.11. Disolución Patrón F intermedio [F «i»]

- Se transfiere una alícuota de 5 mL de la Disolución Patrón E intermedio [E «i»] a un vial de 20 mL y se añaden 10 mL de n-hexano.

1.6.12. Disolución Patrón F [PF]

- Se transfiere una alícuota de 5 mL de la Disolución Patrón F intermedio [F «i»] a un vial de 10 mL. Se adicionan 100 µL de la *Disolución Patrón Interno de las disoluciones patrón (PI_p)*.

1.6.13. Disolución Patrón G intermedio [G «i»]

- Se transfiere una alícuota de 5 mL de la Disolución Patrón F intermedio [F «i»] a un vial de 20 mL y se añaden 10 mL de n-hexano.

1.6.14. Disolución Patrón G [PG]

Se transfiere una alícuota de 5 mL de la Disolución Patrón G intermedio [G «i»] a un vial de 10 mL. Se adicionan 100 µL de la *Disolución Patrón Interno de las disoluciones patrón (PI_p)*.

1.6.15. Disolución Patrón G_{1/2} intermedio [G_{1/2} «i»]

- Se transfiere una alícuota de 5 mL de la Disolución Patrón G intermedio [G «i»] a un vial de 20 mL y se añaden 5 mL de n-hexano.

1.6.16. Disolución Patrón G_{1/2} [PG_{1/2}]

Se transfiere una alícuota de 5 mL de la Disolución Patrón G_{1/2} intermedio [G_{1/2} «i»] a un vial de 10 mL. Se adicionan 100 µL de la *Disolución Patrón Interno de las disoluciones patrón (PI_p)*.

Las disoluciones de los patrones se encapsulan por triplicado en viales de inyector automático utilizando microinserts.

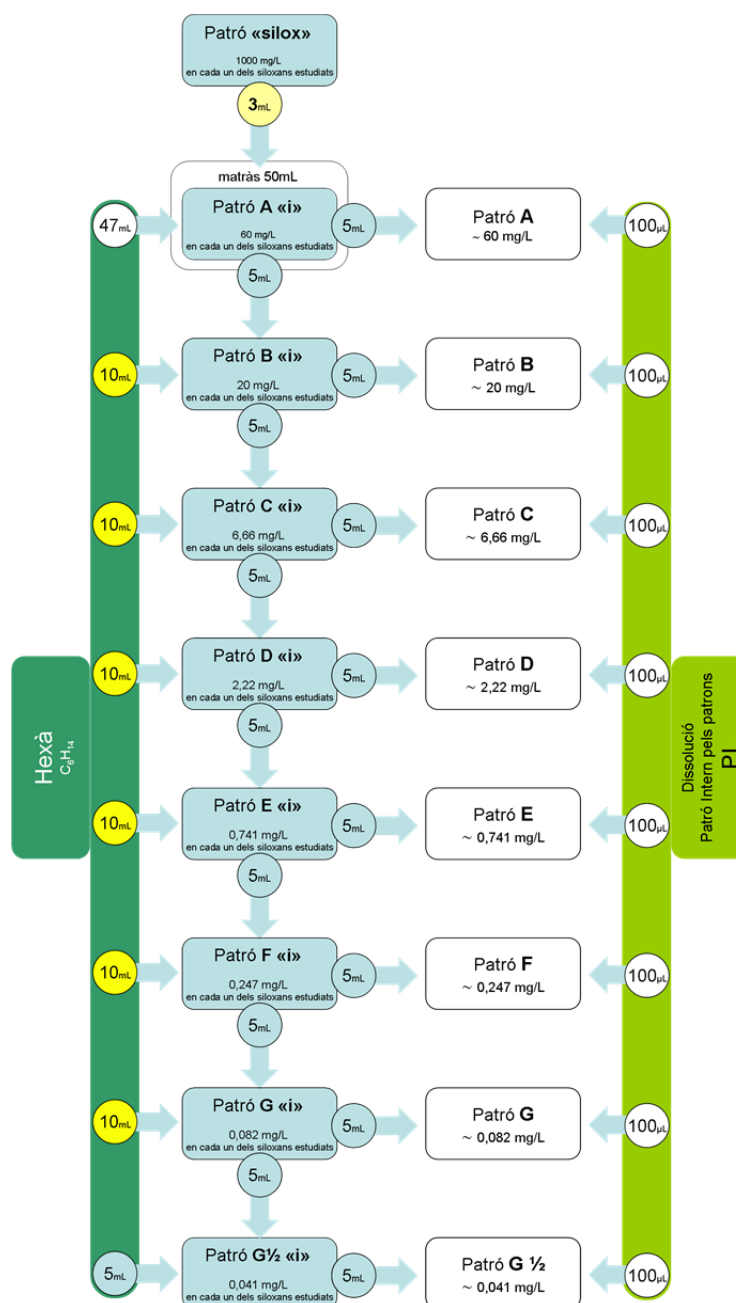
- Patrón A [PA], Patrón B [PB], Patrón C [PC], Patrón D [PD], Patrón E [PE], Patrón F [PF], Patrón G [PG] y Patrón G_{1/2} [PG_{1/2}].

2- Preparación de la disolución de idoneidad [P_{ido}]:

Se llena un matraz aforado de 100 mL con aproximadamente 50 mL de n-hexano. Se añaden 5 mL de la disolución Patrón A intermedio [A «i»] y con la ayuda de una jeringa, se adicionan 400 µL de la disolución *Patrón Interno Decano deuterado [PI]*. Finalmente se enrasa con n-hexano.

La disolución se puede utilizar en análisis posteriores siempre y cuando se realice un seguimiento de control de peso.

A modo de resumen se presenta en el siguiente esquema la preparación de los patrones:



3- Preparación de las muestras.

En primer lugar se debe identificar el tubo (captador activo) y luego cada una de las partes que lo componen, Sector A (contiene mayor cantidad de adsorbente) y sector B. En la siguiente figura se detallan las partes que componen un tubo de adsorbente.

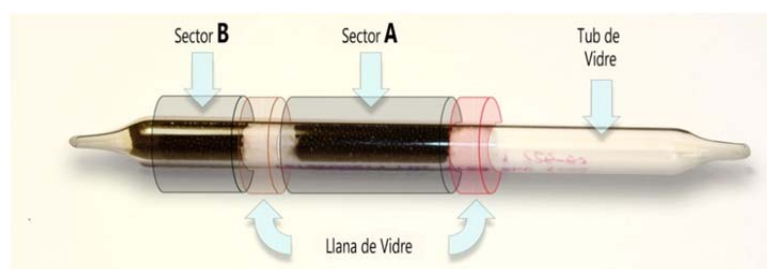


Figura 1

Las muestras se preparan en viales opacos de 5mL.

El volumen de disolvente se transfiere con pipetas de doble aforo.

Se debe romper el tubo por la parte del sector B y separar la lana de vidrio.

- Muestra *xxxx¹-B*: vaciar el adsorbente contenido del sector B en el interior de un vial opaco de 4 ml, previamente rotulado con la identificación del tubo y sector a analizar. Añadir 2 mL de la disolución [DH_d], tapar y agitar. Dejar en contacto durante 30 minutos agitando ocasionalmente. Transferir el líquido sobrenadante a un vial de inyector automático.

Eliminar la lana de vidrio que separa los dos sectores.

- Muestra *xxxx¹-A*: vaciar el adsorbente contenido del sector A en el interior de un vial opaco de 4 ml, previamente rotulado con la identificación del tubo y sector a analizar. Añadir 2 mL de la disolución [DH_d], tapar y agitar. Dejar en contacto durante 30 minutos agitando ocasionalmente. Transferir el líquido sobrenadante a un vial de inyector automático.

¹ Se anotará el código de la muestra

4- Preparación del blanco del tubo de adsorbente (sólo en el caso de que se disponga).

Se debe romper el tubo por la parte del sector B y separar la lana de vidrio.

- **Blanco del sector_B:** vaciar el adsorbente contenido del sector B en el interior de un vial opaco de 4 ml, previamente rotulado con la identificación del tubo y sector a analizar. Añadir 2 mL de la disolución [DH_d], tapar y agitar. Dejar en contacto durante 30 minutos agitando ocasionalmente. Transferir el líquido sobrenadante a un vial de inyector automático.

Eliminar la lana de vidrio que separa los dos sectores.

- **Blanco del sector_A:** vaciar el adsorbente contenido del sector A en el interior de un vial opaco de 4 ml, previamente rotulado con la identificación del tubo y sector a analizar. Añadir 2 mL de la disolución [DH_d], tapar y agitar. Dejar en contacto durante 30 minutos agitando ocasionalmente. Transferir el líquido sobrenadante a un vial de inyector automático.

5- Análisis cromatográfico

Se debe elegir una de las dos condiciones cromatográficas descritas según los componentes a determinar.

Condiciones A: **Método HP5-MS.**

Se utiliza este método para la determinación de siloxanos.

- Columna:
 - HP 5 MS (30m 0,25mm 0,25µm)
 - Flujo (constante): 1,2 mL/min
 - Velocidad lineal: 40 cm/s
- Inyector:
 - Volumen de inyección: 2 µL
 - Jeringa: 10 µL
 - Glassliner: Focus Liner SKC (o similar)
 - Modo: Split
 - Temperatura Inicial: 250 °C
 - Relación Split: 12,4:1
 - Gas portador: Helio

IQS-CROMA

PNT-A-0078

2R

10/13

- Horno

Temperatura inicial 40°C
 Tiempo inicial 4,00 min
 Rampa de temperaturas.

Pendiente	T Final	tiempo
°C/min	°C	min
4,00	60	0,00
15,00	150	5,00

- Espectrómetro de masas:

Archivo de *Tune*: atune.u
 Modo adquisición: scan/SIM
 Solvent Delay: 2,00 min
 Temperatura detector:
 Cuadrupolo 150°C
 Fuente: 230°C
 Mode Scan: (70 – 450 m/z) threshold: 30
 Parámetros del detector:

Time	SCAN	Compuesto	SIM dwell 25
min			iones m/z
2 - 9	Sampling 1	L ₂ -D ₃ -L ₃	73, 147, 191, 205, 207, 221
9 - 13	Sampling 2	D _d -D ₄ -L ₄	73, 82, 133, 164, 207, 265, 281, 295
13 – 15,5	Sampling 2	D ₅ -L ₅	73, 147, 267, 281, 355, 369
15,5 - 20	Sampling 2	D ₆	73, 341, 429

Condiciones B: **Método DB-624.**

Se utiliza este método para la determinación conjunta de trimetilsilanol y siloxanos.

- Columna:

DB-624 (30m 0,25mm 1,4µm)
 Flujo (constante): 1,0 mL/min
 Velocidad lineal: 36 cm/s

- Inyector:

Volumen de Inyección: 2 µL
 Jeringa: 10 µL
 Glassliner Focus Liner SKC (o similar)
 Modo: Split
 Temperatura Inyector: 250°C
 Flujo: 1 mL/min (constante)
 Relación Split: 12,4:1
 Gas portador: Helio

- Horno

Temperatura inicial 40°C
 Tiempo inicial 2,00 min
 Rampa de temperaturas.

Pendiente	T Final	tiempo
°C/min	°C	min
12,00	60	0,00
25,00	240	4,50

- Espectrómetro de masas:

Archivo de *Tune*: atune.u
 Modo d'adquisició:: scan/SIM
 Solvent Delay: 2,00 min
 Temperatura detector:
 Cuadrupolo 150°C
 Fuente: 230°C
 Modo Scan: (70,0 – 450,0 m/z) threshold: 30
 Parámetros del detector:

Time	SCAN	SIM dwell 25
min	Compuesto	Iones m/z
4,7 - 8	Sampling 1	L ₂ -D ₃ -L ₃ -TMS 73, 75 147, 191, 205, 207, 221
8 – 9,5	Sampling 2	D _d -D ₄ -L ₄ 73, 82, 133, 164. 207, 265, 281, 295
9,5 – 10,6	Sampling 2	D ₅ -L ₅ 73, 147, 267, 281, 355, 369
10,6 – 15,4	Sampling 2	D ₆ 73, 341, 429

6- Anàlisis por HRGC-MS: secuencia de inyección de blancos, patrones y muestras.

6.1. Secuencia

Repetición	Muestra	Comentarios
1	Blanc H ⁽¹⁾	Inyección del disolvente utilizado
5	<i>P ido</i>	Idoneidad
1	DH _d	Disolución de patrón interno
3	PG½	Límites de detección i cuantificación
2	<i>Serie de Patrones</i>	Inyección de PG a PA
2	Blanc Tub A	Inyección del sector A del Tubo Blanco
2	Blanc Tub B	Inyección del sector B del Tubo Blanco
2	Muestra xxxx-A ⁽¹⁾	Inyección de los sectores A de las muestras
2
2	Muestra xxxx-A ⁽³⁰⁾	Inyección de los sectores A de las muestras
1	Blanc H ⁽²⁾	Inyección del disolvente utilizado
2	<i>Serie de Patrones</i>	Inyección de PG a PA
2	Muestra xxxx- B ⁽¹⁾	Inyección de los sectores B de las muestras
2
2	Muestra xxxx- B ⁽³⁰⁾	Inyección de los sectores B de las muestras
1	Blanc H ⁽³⁾	Inyección del disolvente utilizado
2	<i>Serie de Patrones</i>	Inyección de PG a PA

(1), (2), (3) viales distintos

6.2. *Idoneidad.*

Blanco: no deben detectarse picos que interfieran en el análisis.

Se debe cumplir que:

- 1) El ensayo en blanco (H i DH_d) no presente picos interferentes.
- 2) Introducir los parámetros del análisis de Pido en la hoja de excel de la carta de control.
 - a) Introducir-los resultados de la idoneidad.
 - b) Examinar los parámetros que se describen, i comprobar que entran dentro del rango establecido.
 - c) Si es correcto, continuar con el análisis.

Parámetro	Criterio
Repetibilidad de áreas L ₂	≤ 5%
Relación de áreas D ₄ / d ₂₂ n-decano	≤ 3%
Relación señal/ruido D ₃	≤ 3000
Resolución (d ₂₂ n-decano vs D ₄)	≥ 3
Repetibilidad de tiempo de retención D ₅	≤ 2%

6.3. *Comentarios.*

- 1) Análisis de las muestras: Muestra (por duplicado).
- 2) Se ha de encapsular más de un vial de Disolución Hexano [Blanc H] para poder ir cambiando de vial a lo largo de la secuencia (evitando problemas de contaminación).
- 3) Se aconseja inyectar patrones cada 30 muestras (número aproximado) con el fin de asegurar que no cambia la respuesta del detector a lo largo del tiempo.

7- Cálculos

Se integran los cromatogramas correspondientes a la adquisición en modo SIM (*single ion monitoring*).

Los picos que aparecen en la muestra se identifican por coincidencia de tiempos de retención entre los cromatogramas de muestra y patrón (siloxans + Pi). Se confirma la identificación por comparación de los espectros de masas obtenidos en la muestra y el patrón.

Los cálculos se realizan en una hoja en Excel™.

La masa de los siloxanos en los tubos de captación activa se calcula según la técnica del patrón interno, teniendo en cuenta la preparación de las disoluciones patrón y muestra, además de las áreas del siloxano en los cromatogramas obtenidos (patrones, muestras y blancos).

Los componentes se cuantifican teniendo en cuenta el factor de respuesta promedio. Cada siloxano se cuantifica con la media de los factores de respuesta de las dos disoluciones patrón de concentración más parecida.

Para el cálculo de la concentración de siloxanos en la muestra gaseosa (biogás) se deben tener en cuenta los datos obtenidos en el muestreo.

OBSERVACIONES:

Es aconsejable preparar en primer lugar una muestra según el procedimiento indicado para tener una idea del contenido en siloxanos. Si el contenido en siloxanos está dentro del margen de linealidad de los patrones se procede a analizar los duplicados o muestras del mismo origen. En el caso de muestras más concentradas, en las que algún valor en algún componente está fuera de margen de linealidad con respecto a los patrones, se prepara el duplicado añadiendo una cantidad mayor de la disolución de desorción de las muestras [DH_d].

ANEXO_1 Cromatograma con columna HP-5MS.

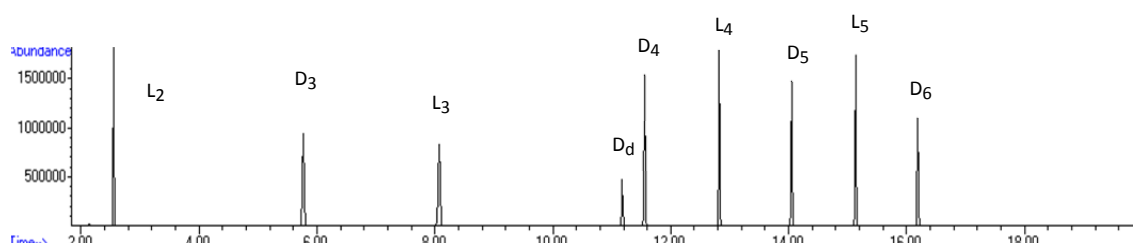


Figura 1. Cromatograma mezcla de siloxanos y patrón interno (PA) en modo SIM.

ANEXO_2 Cromatograma con columna DB-624.

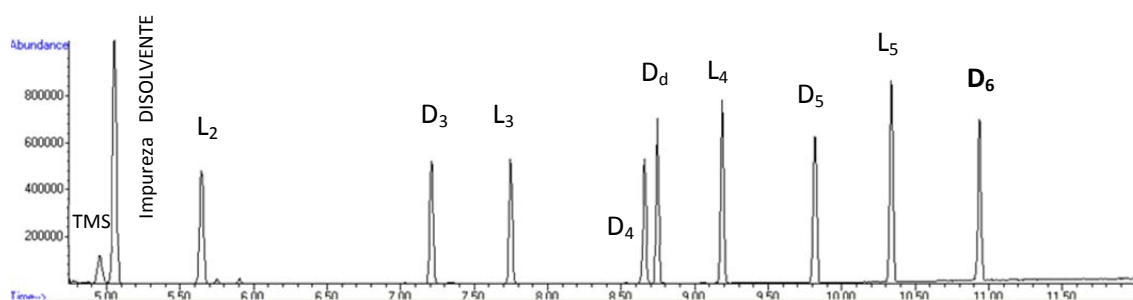


Figura 2. Cromatograma mezcla de siloxanos y patrón interno (PA) en modo SIM.

ANEXO IV.

Resultados Depósito Controlado de RSU de Orís.

- I. Muestras Orís. Resultados globales.**
- II. Muestras Orís. Resultados individuales.**

En este apartado se presentan los resultados de los análisis de siloxanos en las muestras de biogás captadas en tubos de adsorbente a lo largo de todo el periodo de muestreo (marzo a diciembre del 2008).

**Muestras Orís I.
Resultados globales.**

ANEXO IV (I). RESULTADOS GLOBALES

Se reproduce la *tabla 11.4* del texto, en donde se presentan el contenido en siloxanos (expresado en mg/m^3) en las muestras analizadas, para cada día de muestreo y en cada punto (suma de las concentraciones de L₂, D₃, L₃, D₄, L₄, D₅ y L₅). En el *anexo IV (II)* se presentan las tablas con los valores individuales para cada uno de los siloxanos.

Tabla 11.4. Resultados del análisis de siloxanos de muestras del vertedero de Orís.

Contenido total en siloxanos						
Día de muestreo (Año 2008)	Punto de muestreo 1		Punto de muestreo 2		Punto de muestreo 3	
	Código Muestra	mg/m^3	Código Muestra	mg/m^3	Código Muestra	mg/m^3
11/3	PROF 01/01	6,6				
12/3	PROF 01/02	5,6				
17/3	PROF 01/03	9,0				
18/3	PROF 01/04	11,1				
25/3	PROF 01/05	14,0				
26/3	PROF 01/06	7,7				
27/3	PROF 01/07	11,7				
31/3	PROF 01/08	11,0				
2/4	PROF 01/09	23,9				
3/4	PROF 01/10	22,3				
7/4	PROF 01/11	16,7				
8/4	PROF 01/12	18,1				
10/4	PROF 01/13	17,1				
14/4	PROF 01/14	16,7				
17/4	PROF 01/15	21,2				
22/4	PROF 01/16	19,0				
25/4	PROF 01/17	18,0				
29/4	PROF 01/18	18,9				
30/4	PROF 01/19	18,6				
2/5	PROF 01/20	16,2				
5/5	PROF 01/21	19,8				
6/5	PROF 01/22	18,6				
8/5	PROF 01/23	20,3				
12/5	PROF 01/24	19,6				
13/5	PROF 01/25	20,5				
15/5	PROF 01/26	22,0	PROF 02/01	21,2		
20/5	PROF 01/27	18,6	PROF 02/02	17,7		
22/5	PROF 01/28	20,6	PROF 02/03	20,6		
26/5	PROF 01/29	3,2				
29/5	PROF 01/30	2,1				

ANEXO IV (I). RESULTADOS GLOBALES

Tabla 11.4. Resultados del análisis de siloxanos de muestras del vertedero de Orís.

Contenido total en siloxanos						
Día de muestreo (Año 2008)	Punto de muestreo 1		Punto de muestreo 2		Punto de muestreo 3	
	Código Muestra	mg/m ³	Código Muestra	mg/m ³	Código Muestra	mg/m ³
1/6	PROF 01/31	1,6	PROF 02/04	10,6		
3/6	PROF 01/32	2,3	PROF 02/05	14,9		
5/6	PROF 01/33	3,4	PROF 02/06	23,4		
6/6	PROF 01/34	4,4	PROF 02/07	20,6		
9/6	PROF 01/35	3,7	PROF 02/08	19,1		
12/6	PROF 01/36	4,2				
13/6	PROF 01/37	4,4	PROF 02/09	22,7		
16/6	PROF 01/38	3,4	PROF 02/10	20,1		
17/6	PROF 01/39	2,9				
19/6	PROF 01/40	2,6	PROF 02/11	12,3		
25/6	PROF 01/41	4,2				
26/6	PROF 01/42	5,3				
30/6	PROF 01/43	6,0				
1/7	PROF 01/44	5,4	PROF 02/12	16,7		
4/7	PROF 01/45	3,3	PROF 02/13	18,5		
17/7	PROF 01/46	4,3	PROF 02/14	16,7	PROF 03/01	16,0
21/7	PROF 01/47	2,7	PROF 02/15	15,2	PROF 03/02	14,6
22/7	PROF 01/48	5,0	PROF 02/16	14,5	PROF 03/03	13,8
24/7	PROF 01/49	4,9	PROF 02/17	17,0	PROF 03/04	17,2
28/7	PROF 01/50	3,3	PROF 02/18	17,4	PROF 03/05	17,2
29/7	PROF 01/51	3,9	PROF 02/19	15,9	PROF 03/06	15,4
4/8	PROF 01/52	4,8	PROF 02/20	14,8	PROF 03/07	18,4
6/8	PROF 01/53	5,5	PROF 02/21	17,7	PROF 03/08	17,4
8/8	PROF 01/54	3,5	PROF 02/22	14,4	PROF 03/09	14,5
11/8	PROF 01/55	3,5	PROF 02/23	15,9	PROF 03/10	16,4
12/8	PROF 01/56	4,9	PROF 02/24	12,9	PROF 03/11	13,5
14/8	PROF 01/57	2,9	PROF 02/25	17,0	PROF 03/12	17,0
18/8	PROF 01/58	3,4	PROF 02/26	16,0	PROF 03/13	16,8
19/8	PROF 01/59	4,3	PROF 02/27	16,0	PROF 03/14	16,2
20/8	PROF 01/60	2,8	PROF 02/28	14,8	PROF 03/15	15,5
25/8	PROF 01/61	3,1	PROF 02/29	15,0	PROF 03/16	15,6
29/8	PROF 01/62	3,4	PROF 02/30	14,2	PROF 03/17	15,4
6/9	PROF 01/63	3,3	PROF 02/31	17,3	PROF 03/18	18,2
23/9	PROF 01/64	1,9	PROF 02/32	15,3	PROF 03/19	15,6
27/9	PROF 01/65	2,3	PROF 02/33	13,1	PROF 03/20	13,5

ANEXO IV (I). RESULTADOS GLOBALES

Tabla 11.4. Resultados del análisis de siloxanos de muestras del vertedero de Orís.

Contenido total en siloxanos						
Día de muestreo (Año 2008)	Punto de muestreo 1		Punto de muestreo 2		Punto de muestreo 3	
	Código Muestra	mg/m ³	Código Muestra	mg/m ³	Código Muestra	mg/m ³
30/9	PROF 01/66	2,2	PROF 02/34	13,5	PROF 03/21	14,3
2/10	PROF 01/67	2,4	PROF 02/35	13,3	PROF 03/22	8,2
4/10	PROF 01/68	1,6	PROF 02/36	15,1	PROF 03/23	15,1
7/10	PROF 01/69	1,8	PROF 02/37	13,9	PROF 03/24	14,5
9/10	PROF 01/70	1,8	PROF 02/38	16,6	PROF 03/25	17,5
16/10	PROF 01/71	2,0	PROF 02/39	18,1	PROF 03/26	19,5
17/10	PROF 01/72	2,7	PROF 02/40	15,2	PROF 03/27	16,1
21/10	PROF 01/73	2,1	PROF 02/41	15,2	PROF 03/28	18,3
23/10	PROF 01/74	1,4	PROF 02/42	15,3	PROF 03/29	16,2
24/10	PROF 01/75	1,9	PROF 02/43	14,7	PROF 03/30	15,6
27/10	PROF 01/76	1,3	PROF 02/44	13,2	PROF 03/31	14,6
31/10	PROF 01/77	1,8	PROF 02/45	13,0	PROF 03/32	10,3
4/11	PROF 01/78	2,6	PROF 02/46	14,9	PROF 03/33	13,0
7/11	PROF 01/79	1,7	PROF 02/47	15,2	PROF 03/34	15,6
11/11	PROF 01/80	1,5	PROF 02/48	15,3	PROF 03/35	16,1
20/11	PROF 01/81	15,3	PROF 02/49	15,0	PROF 03/36	15,2
21/11	PROF 01/82	13,2	PROF 02/50	12,6	PROF 03/37	9,5
26/11	PROF 01/83	14,5	PROF 02/51	17,1	PROF 03/38	13,8
28/11	PROF 01/84	14,4	PROF 02/52	15,7	PROF 03/39	16,0
2/12	PROF 01/85	11,6	PROF 02/53	16,5	PROF 03/40	17,5
3/12	PROF 01/86	12,2	PROF 02/54	12,5	PROF 03/41	13,0
5/12	PROF 01/87	12,7	PROF 02/55	12,7	PROF 03/42	13,6
9/12	PROF 01/88	15,4	PROF 02/56	14,9	PROF 03/43	16,2
11/12	PROF 01/89	14,8	PROF 02/57	15,0	PROF 03/44	15,4
12/12	PROF 01/90	11,0	PROF 02/58	12,4	PROF 03/45	12,7
19/12	PROF 01/91	11,2	PROF 02/59	14,9	PROF 03/46	12,9

**Muestras Orís II.
Resultados individuales.**

ANEXO IV (II) RESULTADOS INDIVIDUALES

En las tablas se presentan los valores individuales para cada uno de los siloxanos en cada día de muestreo. Se incluyen los valores promedio (n: 3) y sus coeficientes de variación (CV %).

Punto de Muestreo 1										Tabla_P1_1/5
	PROF 01/01	PROF 01/02	PROF 01/03	PROF 01/04	PROF 01/05	PROF 01/06	PROF 01/07	PROF 01/08	PROF 01/09	PROF 01/10
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	1,1	1,0	1,7	1,8	2,2	1,3	2,0	1,9	3,8	3,4
D ₃	0,35	0,30	0,68	0,69	0,57	0,30	0,74	0,9	2,5	2,2
L ₃	0,09	0,08	0,12	0,16	0,19	0,09	0,15	0,13	0,28	0,27
D ₄	4,4	3,5	5,5	7,2	9,2	4,7	7,3	6,9	16	15
L ₄	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
D ₅	0,73	0,66	1,1	1,3	1,8	1,4	1,4	1,1	1,6	1,6
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	6,6	5,6	9,0	11,1	14,0	7,8	11,7	11,0	23,9	22,3

	PROF 01/11	PROF 01/12	PROF 01/13	PROF 01/14	PROF 01/15	PROF 01/16	PROF 01/17	PROF 01/18	PROF 01/19	PROF 01/20
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	2,6	2,8	2,8	2,7	3,7	3,1	2,8	3,1	2,9	2,7
D ₃	1,1	1,5	1,5	1,2	2,0	1,6	1,5	1,4	1,4	1,3
L ₃	0,20	0,21	0,20	0,20	0,27	0,24	0,20	0,24	0,22	0,19
D ₄	11	11	11	11	13	12	11	12	12	9,8
L ₄	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01
D ₅	1,9	2,1	2,0	2,0	1,8	2,0	2,4	2,2	2,2	2,2
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	16,7	18,1	17,1	16,7	21,2	19,0	18,0	18,9	18,6	16,2

ANEXO IV (II) RESULTADOS INDIVIDUALES

Punto de Muestreo 1										<i>Tabla_P1_2/5</i>
	PROF 01/21	PROF 01/22	PROF 01/23	PROF 01/24	PROF 01/25	PROF 01/26	PROF 01/27	PROF 01/28	PROF 01/29	PROF 01/30
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	3,1	3,0	3,3	3,0	3,1	3,6	3,2	3,3	2,2	1,5
D ₃	1,6	1,5	1,7	1,6	1,8	1,9	1,7	1,7	0,52	0,18
L ₃	0,25	0,22	0,24	0,21	0,21	0,26	0,20	0,25	0,03	0,03
D ₄	13	11,7	13	13	13	14	11	13	0,48	0,42
L ₄	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	<0,01	<0,01
D ₅	1,8	2,2	2,2	2,2	2,4	2,2	2,2	2,1	<0,01	0,02
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	19,8	18,6	20,3	19,6	20,5	22,0	18,6	20,6	3,2	2,1

	PROF 01/31	PROF 01/32	PROF 01/33	PROF 01/34	PROF 01/35	PROF 01/36	PROF 01/37	PROF 01/38	PROF 01/39	PROF 01/40
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	1,2	1,8	2,6	2,7	2,5	2,9	2,6	2,3	2,1	1,8
D ₃	0,11	0,29	0,47	0,68	0,60	0,72	0,70	0,50	0,38	0,21
L ₃	0,02	0,02	0,03	0,05	0,03	0,05	0,05	0,03	0,03	0,04
D ₄	0,22	0,20	0,32	0,94	0,51	0,55	0,97	0,46	0,33	0,49
L ₄	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
D ₅	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,07	0,04	0,02	0,04
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	1,6	2,3	3,4	4,4	3,7	4,2	4,4	3,4	2,9	2,6

ANEXO IV (II) RESULTADOS INDIVIDUALES

Punto de Muestreo 1										<i>Tabla_P1_3/5</i>
	PROF 01/41	PROF 01/42	PROF 01/43	PROF 01/44	PROF 01/45	PROF 01/46	PROF 01/47	PROF 01/48	PROF 01/49	PROF 01/50
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	2,5	3,1	3,0	2,7	2,3	2,4	1,9	2,1	2,6	2,1
D ₃	0,59	0,63	0,97	0,87	0,51	0,47	0,32	0,45	0,60	0,44
L ₃	0,06	0,08	0,07	0,06	0,04	0,05	0,03	0,07	0,06	0,05
D ₄	0,99	1,5	1,3	1,4	0,41	1,3	0,43	2,3	1,5	0,67
L ₄	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
D ₅	0,02	0,03	0,70	0,37	0,07	0,15	0,03	0,14	0,17	0,03
L ₅	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Σ [Siloxano]_i	4,2	5,3	6,0	5,4	3,3	4,3	2,7	5,0	4,9	3,3

	PROF 01/51	PROF 01/52	PROF 01/53	PROF 01/54	PROF 01/55	PROF 01/56	PROF 01/57	PROF 01/58	PROF 01/59	PROF 01/60
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	2,1	2,5	2,6	1,9	2,0	1,9	1,9	2,1	2,3	1,9
D ₃	0,47	0,71	0,73	0,40	0,43	0,54	0,36	0,45	0,52	0,32
L ₃	0,05	0,07	0,08	0,05	0,05	0,06	0,03	0,04	0,06	0,02
D ₄	1,27	1,5	2,1	1,1	10	2,3	0,56	0,83	1,4	0,56
L ₄	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
D ₅	0,06	0,05	0,09	0,06	0,06	0,16	0,03	0,03	0,08	0,03
L ₅	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Σ [Siloxano]_i	3,9	4,8	5,5	3,5	3,5	4,9	2,9	3,4	4,3	2,8

ANEXO IV (II) RESULTADOS INDIVIDUALES

Punto de Muestreo 1										Tabla_P1_4/5
	PROF 01/61	PROF 01/62	PROF 01/63	PROF 01/64	PROF 01/65	PROF 01/66	PROF 01/67	PROF 01/68	PROF 01/69	PROF 01/70
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	2,1	2,3	1,9	1,5	1,6	1,6	1,8	1,3	1,4	1,5
D ₃	0,34	0,44	0,46	0,23	0,32	0,31	0,31	0,14	0,22	0,19
L ₃	0,04	0,04	0,04	0,02	0,03	0,02	0,02	< 0,01	0,01	0,01
D ₄	0,56	0,57	0,85	0,12	0,32	0,28	0,22	0,08	0,15	0,13
L ₄	<0,01	<0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
D ₅	0,02	0,02	0,02	< 0,01	0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,01	0,01
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	3,1	3,4	3,3	1,9	2,3	2,2	2,4	1,6	1,8	1,8

	PROF 01/71	PROF 01/72	PROF 01/73	PROF 01/74	PROF 01/75	PROF 01/76	PROF 01/77	PROF 01/78	PROF 01/79	PROF 01/80
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	1,6	1,7	1,8	1,2	1,4	1,1	1,5	1,6	1,4	1,3
D ₃	0,21	0,38	0,20	0,14	0,24	0,14	0,18	0,36	0,17	0,15
L ₃	0,01	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,01
D ₄	0,14	0,59	0,14	0,07	0,21	0,06	0,08	0,58	0,11	0,07
L ₄	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
D ₅	0,01	0,02	0,01	<0,01	0,01	< 0,01	0,02	0,01	0,01	< 0,01
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Σ [Siloxano]_i	2,0	2,7	2,1	1,4	1,9	1,3	1,8	2,6	1,7	1,5

ANEXO IV (II) RESULTADOS INDIVIDUALES

Punto de Muestreo 1										Tabla_P1_5/5
	PROF 01/81	PROF 01/82	PROF 01/83	PROF 01/84	PROF 01/85	PROF 01/86	PROF 01/87	PROF 01/88	PROF 01/89	PROF01/90
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	2,4	2,3	2,4	2,7	2,1	2,1	2,1	2,5	2,3	2,1
D ₃	0,90	0,83	0,92	1,0	0,74	0,79	0,81	1,0	1,0	0,59
L ₃	0,18	0,14	0,15	0,17	0,14	0,13	0,13	0,18	0,17	0,13
D ₄	10	8,3	9,3	9,2	7,5	7,7	8,1	10	9,9	7,2
L ₄	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01
D ₅	1,6	1,6	1,7	1,2	1,1	1,4	1,6	1,5	1,4	1,0
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Σ [Siloxano]_i	15,3	13,2	14,5	14,4	11,6	12,2	12,7	15,4	14,8	11,0

PROF 01/91	
Siloxano	mg/m ³
L ₂	2,4
D ₃	0,77
L ₃	0,14
D ₄	6,9
L ₄	0,01
D ₅	0,91
L ₅	< 0,01
Σ [Siloxano]_i	11,2

ANEXO IV (II) RESULTADOS INDIVIDUALES

Punto de Muestreo 2										<i>Tabla_P2_1/3</i>
	PROF 02/01	PROF 02/02	PROF 02/03	PROF 02/04	PROF 02/05	PROF 02/06	PROF 02/07	PROF 02/08	PROF 02/09	PROF 02/10
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	3,6	3,1	3,4	2,0	2,9	3,9	3,4	3,4	3,5	3,6
D ₃	1,4	1,4	1,4	0,38	1,0	1,5	1,3	1,4	1,6	1,6
L ₃	0,26	0,20	0,25	0,14	0,17	0,29	0,24	0,17	0,24	0,22
D ₄	14	11	13	6,2	9,0	15	13	12	15	12
L ₄	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01
D ₅	2,0	2,0	2,1	1,8	1,6	2,4	2,4	2,3	2,6	2,3
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	21,2	17,7	20,6	10,6	14,9	23,4	20,6	19,1	22,7	20,1

	PROF 02/11	PROF 02/12	PROF 02/13	PROF 02/14	PROF 02/15	PROF 02/16	PROF 02/17	PROF 02/18	PROF 02/19	PROF 02/20
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	2,2	2,8	3,0	3,3	2,7	2,4	3,6	3,3	3,1	3,6
D ₃	0,24	0,51	0,71	0,64	0,54	0,47	0,60	0,62	0,58	0,52
L ₃	0,15	0,18	0,20	0,21	0,19	0,05	0,20	0,22	0,18	0,24
D ₄	7,3	11	12	11	10	1,3	11	11	10	1,4
L ₄	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
D ₅	2,4	2,8	2,5	1,4	1,9	0,15	2,0	1,8	2,0	1,8
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	12,3	16,7	18,5	16,7	15,2	14,5	17,0	17,4	15,9	14,8

ANEXO IV (II) RESULTADOS INDIVIDUALES

Punto de Muestreo 2										<i>Tabla_P2_2/3</i>
	PROF 02/21	PROF 02/22	PROF 02/23	PROF 02/24	PROF 02/25	PROF 02/26	PROF 02/27	PROF 02/28	PROF 02/29	PROF 02/30
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	3,4	2,7	2,8	2,5	3,0	3,2	3,1	2,9	3,3	3,1
D ₃	0,64	0,53	0,70	0,62	0,77	0,77	0,84	0,71	0,65	0,48
L ₃	0,27	0,18	0,19	0,14	0,21	0,14	0,18	0,17	0,19	0,18
D ₄	11	9,5	11	8,2	11	9,7	9,7	8,9	9,0	8,8
L ₄	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
D ₅	2,1	1,5	1,5	1,4	1,7	2,1	2,3	2,1	1,8	1,6
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	17,7	14,4	15,9	12,9	17,0	16,0	16,0	14,8	15,0	14,2

	PROF 02/31	PROF 02/32	PROF 02/33	PROF 02/34	PROF 02/35	PROF 02/36	PROF 02/37	PROF 02/38	PROF 02/39	PROF 02/40
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	2,7	3,2	2,7	2,5	2,5	2,7	2,4	2,8	2,8	2,6
D ₃	0,74	0,59	0,60	0,75	0,65	0,69	0,74	0,79	0,87	0,74
L ₃	0,20	0,20	0,16	0,15	0,15	0,18	0,15	0,21	0,22	0,16
D ₄	12	10	8,6	8,6	8,4	9,7	8,8	11	12	9,7
L ₄	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01
D ₅	2,1	1,3	1,0	1,5	1,6	1,8	1,9	1,5	2,1	2,0
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	17,3	15,3	13,1	13,5	13,3	15,1	13,9	16,6	18,1	15,2

ANEXO IV (II) RESULTADOS INDIVIDUALES

Punto de Muestreo 2										<i>Tabla_P2_3/3</i>
	PROF 02/41	PROF 02/42	PROF 02/43	PROF 02/44	PROF 02/45	PROF 02/46	PROF 02/47	PROF 02/48	PROF 02/49	PROF 02/50
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	3,0	2,5	2,5	2,1	2,4	2,5	2,6	2,5	2,4	2,3
D ₃	0,73	0,80	0,76	0,79	0,65	0,92	0,92	1,0	0,62	0,55
L ₃	0,18	0,16	0,16	0,14	0,15	0,16	0,16	0,16	0,18	0,13
D ₄	9,5	9,7	9,3	8,2	9,2	10	9,7	9,8	10	8,1
L ₄	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
D ₅	1,8	2,1	2,0	1,9	0,55	1,2	1,7	1,9	1,4	1,5
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	15,2	15,3	14,7	13,2	13,0	14,9	15,2	15,3	15,0	12,6

	PROF 02/51	PROF 02/52	PROF 02/53	PROF 02/54	PROF 02/55	PROF 02/56	PROF 02/57	PROF 02/58	PROF 02/59
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	2,8	2,8	2,4	2,2	2,1	2,5	2,3	2,3	2,7
D ₃	0,70	0,68	0,67	0,56	0,59	0,24	0,70	0,59	0,68
L ₃	0,19	0,18	0,19	0,13	0,13	0,18	0,17	0,14	0,17
D ₄	12	10	11	8,0	8,2	10	10	7,9	9,4
L ₄	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
D ₅	1,8	2,1	2,0	1,7	1,7	1,8	1,8	1,6	1,9
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	17,1	15,7	16,5	12,5	12,7	14,9	15,0	12,4	14,9

ANEXO IV (II) RESULTADOS INDIVIDUALES

Punto de Muestreo 3										<i>Tabla_P3_1/3</i>
	PROF 03/01	PROF 03/02	PROF 03/03	PROF 03/04	PROF 03/05	PROF 03/06	PROF 03/07	PROF 03/08	PROF 03/09	PROF 03/10
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	3,0	2,5	2,7	3,3	2,9	2,8	3,2	3,2	2,6	2,7
D ₃	0,54	0,44	0,35	0,54	0,55	0,48	0,47	0,62	0,58	0,66
L ₃	0,20	0,18	0,17	0,19	0,20	0,17	0,23	0,20	0,17	0,19
D ₄	11	9,6	8,8	11	11	9,7	12	11	9,5	11
L ₄	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
D ₅	1,3	1,9	1,7	2,5	2,2	2,2	2,0	2,2	1,7	1,7
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	16,0	14,6	13,8	17,2	17,2	15,4	18,4	17,4	14,5	16,4

	PROF 03/11	PROF 03/12	PROF 03/13	PROF 03/14	PROF 03/15	PROF 03/16	PROF 03/17	PROF 03/18	PROF 03/19	PROF 03/20
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	2,4	2,8	3,1	2,7	2,8	3,1	3,1	2,6	3,2	2,6
D ₃	0,56	0,58	0,58	0,67	0,59	0,59	0,50	0,66	0,52	0,50
L ₃	0,14	0,21	0,19	0,17	0,17	0,19	0,18	0,20	0,20	0,16
D ₄	8,7	12	10	9,9	9,6	9,5	9,6	12	11	9,0
L ₄	0,02	0,02	0,02	<0,01	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01
D ₅	1,7	1,8	2,7	2,8	2,4	2,2	2,0	2,5	1,0	1,1
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	13,5	17,0	16,8	16,2	15,5	15,6	15,4	18,2	15,6	13,5

ANEXO IV (II) RESULTADOS INDIVIDUALES

Punto de Muestreo 3										<i>Tabla_P3_2/3</i>
	PROF 03/21	PROF 03/22	PROF 03/23	PROF 03/24	PROF 03/25	PROF 03/26	PROF 03/27	PROF 03/28	PROF 03/29	PROF 03/30
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	2,5	2,0	2,6	2,3	2,7	2,8	2,6	3,0	2,4	2,4
D ₃	0,54	0,38	0,59	0,62	0,58	0,67	0,55	0,76	0,70	0,61
L ₃	0,16	0,09	0,18	0,15	0,22	0,23	0,17	0,22	0,17	0,16
D ₄	9,4	4,8	9,7	9,2	13	13	10	12	11	10
L ₄	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01
D ₅	1,7	0,95	2,0	2,2	1,4	2,6	2,4	2,4	2,3	2,4
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	14,3	8,2	15,1	14,5	17,5	19,5	16,1	18,3	16,2	15,6

	PROF 03/31	PROF 03/32	PROF 03/33	PROF 03/34	PROF 03/35	PROF 03/36	PROF 03/37	PROF 03/38	PROF 03/39	PROF 03/40
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
L ₂	2,2	2,0	2,6	2,6	2,5	2,3	1,8	2,2	2,5	2,4
D ₃	0,68	0,51	0,80	0,72	0,82	0,61	0,30	0,48	0,61	0,62
L ₃	0,15	0,11	0,15	0,17	0,16	0,18	0,10	0,15	0,18	0,20
D ₄	9,3	7,0	8,6	11	10	11	6,3	9,7	10	12
L ₄	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
D ₅	2,2	0,59	0,91	1,6	2,2	1,6	1,0	1,2	2,4	2,2
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Σ [Siloxano]_i	14,6	10,3	13,0	15,6	16,1	15,2	9,5	13,8	16,0	17,5

Punto de Muestreo 3							<i>Tabla_P3_3/3</i>
	PROF 03/41	PROF 03/42	PROF 03/43	PROF 03/44	PROF 03/45	PROF 03/46	
Siloxano	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	
L ₂	2,1	2,1	2,4	2,2	2,0	2,3	
D ₃	0,53	0,56	0,71	0,66	0,54	0,53	
L ₃	0,13	0,14	0,1	0,17	0,13	0,15	
D ₄	8,4	8,7	11	11	8,5	8,1	
L ₄	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	
D ₅	1,9	2,1	2,1	1,8	1,6	1,8	
L ₅	<0,01	<0,01	<0,01	< 0,01	<0,01	<0,01	
Σ [Siloxano]_i	13,0	13,6	16,2	15,4	12,7	12,9	

**ANEXO V.
Premios Otorgados.**

El proyecto MICROPHILOX, en el que se integra esta Tesis Doctoral, ha obtenido el reconocimiento de varios premios de categoría medioambiental de ámbito internacional y nacional:

- La comisión europea seleccionó el proyecto MICROPHILOX como uno de los cinco mejores proyectos medioambientales finalizados en 2009 (BEST LIFE), concedido el 2 de junio de 2009.
- Bioenergía Plata 2008 premiado por ATEGRUS (Asociación Técnica para la Gestión de residuos, Aseo Urbano y Medioambiente).
- *National Energy Globe Award Spain (overall winner) 2007*. El propósito de este galardón es dar a conocer aquellos proyectos que presentan soluciones factibles a problemas ambientales. Participan proyectos que protegen y conservan los recursos naturales y emplean energías renovables. ENERGY GLOBE (www.energyglobe.info) está considerado como el más prestigioso reconocimiento medioambiental, fue concedido el 10 de abril de 2007.
- *IX Garrigues Medio Ambiente-Expansión*, a la iniciativa empresarial en la categoría de Innovación, Desarrollo y Aplicación de las mejores tecnologías. El objetivo de estos premios es el agradecimiento público al esfuerzo que las compañías españolas realizan en beneficio del medioambiente, concedido el 29 de noviembre de 2006.

**ANEXO VI.
Contribución Científica.**

- I. Artículo Publicado (Analytica Chimica Acta, 12 (2014) 83-91).**
- II. Participación en Congresos.**

I. Artículo Publicado.

Analytical methodology for sampling and analysis of eight siloxanes and trimethylsilanol in biogas from different wastewater treatment plants in Europe.

J.Raich-Montiu, C.Ribas-Font, N. de Arespacochaga, E.Roig-Torres, F.Broto-Puig, M.Crest, L.Bouchy, J.L. Cortina.

Analytica Chimica Acta, 12(2014)83-91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2013.12.027>.

II. Participación en congresos.

Octubre 2007: VIII Reunión Científica de la Sociedad Española de Cromatografía y Técnicas Afines", Granada. (*Formato poster*).

HRGC-MS analysis of siloxanes in landfill biogas: i. study of identification and quantification by HRGC. F. Broto-Puig, C. Ribas Font, E. Roig Torres, N. Vallmitjana Palau, L. Comellas Riera, G. Gotor Navarra, G.A. Mejía Izarra, M. Agut Bonsfills.

HRGC-MS analysis of siloxanes in landfill biogas: ii study of sample capture. F. Broto-Puig, C. Ribas Font, E. Roig Torres, N. Vallmitjana Palau, L. Comellas Riera, G. Gotor Navarra, G.A. Mejía Izarra, J. Díaz Ferrero.

Octubre 2008: 12^{as} Jornadas de Análisis Instrumental, Barcelona. (*Formato poster*).

HRGC-MS analysis of siloxanes and trimethylsilanol in landfill biogas. C. Ribas Font, E. Roig Torres, N. Vallmitjana Palau, G. Gotor Navarra, L. Comellas Riera, F. Broto-Puig.

Marzo 2009: Workshop MICROPHILOX. Barcelona

Presentación resultados finales Proyecto **MICROPHILOX** (LIFE05 ENV/E/000319).

Octubre 2011: 13th International Waste Management and Landfill Symposium. Sardinia (Italy). (*Formato comunicación oral*).

MICROPHILOX: energy recovery from landfill gas using microturbines and biological removal of hydrogen sulphide and siloxanes. E. Gonzalez, A. Ayats, J. Cabré, F. Relea, E. Jimenez, M. Haberbauer, F. Broto, L. Comellas, C. Ribas, G.Gotor, E. Roig, N. Vallmitjana.

Noviembre 2011: 13^{as} Jornadas de Análisis Instrumental, Barcelona. (*Formato poster*).

Análisis de siloxanos en biogás de estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas. Comparación de diferentes técnicas de muestreo. C. Ribas-Font, F. Broto-Puig, N. Arespacochaga, J Raich, G. Gotor.

Mayo 2012: 37th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (ISEAC-2012) Antwerp (Belgium). (*Formato poster*).

Assessment of sampling techniques for the analysis of nine siloxanes in biogas of wastewater treatment plants. J.Raich Montiu, C. Ribas, N. Arespacochaga, F. Broto.

Mayo 2013: 23rd SETAC Europe Annual Meeting (SETAC 2013). Glasgow (Scotland). (*Formato poster*).

Analysis and removal of siloxanes and TMS from sewage sludge biogas produced in WWTPs in Europe and USA. J.Raich Montiu, N. de Arespacochaga, Y. Tsai, S. Mehta, M. Crest, C. Ribas, F. Broto, L. Bouchy, J.L. Cortina.