

Desarrollo y validación de un mecanismo para remover CO₂ y cuantificar la producción de CH₄ en sistemas de digestión anaeróbica

Artículo largo



Verónica Córdoba^{1,2*} ; Daniela Ibarlucía^{1,2} ; Estela Santalla¹ 

¹Laboratorio de Bioenergía, INTELYMEC, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Olavarría, Argentina.

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

*vcordoba@fio.unicen.edu.ar

Resumen

La determinación de la composición de biogás en digestores anaeróbicos resulta esencial para establecer el potencial energético de una biomasa. El objetivo del presente trabajo es diseñar un sistema que permita determinar la producción de metano en un reactor anaeróbico con mínimos requerimientos de instrumental y cuya implementación permita la comparación con otras técnicas actualmente disponibles. Luego de ensayar diferentes materiales y arreglos se propuso un sistema basado en un burbujeador de NaOH acoplado a un sistema de desplazamiento de agua, obteniendo una eficiencia de remoción de CO₂ de 94 %. Los resultados se validaron mediante una prueba estandarizada de determinación del potencial de biometano y se compararon con los obtenidos mediante la medición directa de CH₄ y CO₂ con un equipo portátil provisto de sensores infrarrojo y electroquímico. No se observaron diferencias significativas en la concentración de CH₄ medida por ambos métodos a un nivel de confiabilidad del 95 %.

Palabras clave:

Biogás; Metano;
Burbujeador de NaOH;
Remoción de CO₂.

Development and validation of a mechanism for CO₂ removing and CH₄ quantifying in anaerobic digestion systems

Abstract

The determination of biogas composition in anaerobic digesters is essential to establish the energy potential of a biomass. This work aims to design a system that allows determining the methane production in an anaerobic reactor with minimum instrument requirements and whose implementation allows comparisons with other available techniques. After testing different materials and arrangements, a system based on an intermediate NaOH bubbler coupled to a water displacement system was proposed, obtaining a CO₂ removal efficiency of 94 %. The results were validated by using a standardized biomethane potential test and compared with those obtained by direct measurement of CH₄ and CO₂ from a portable device with infrared sensors. No significant differences were observed in the CH₄ concentration measured from both methods at a confidence level of 95 %.

Keywords:

Biogas; Methane;
NaOH bubbler; CO₂
removal.

Forma de citar: Córdoba, V., Ibarlucía, D., & Santalla, E. (2022). Desarrollo y validación de un mecanismo para remover CO₂ y cuantificar la producción de CH₄ en sistemas de digestión anaeróbica. RedBioLAC, 6(1), 40-45.

Introducción

Durante mucho tiempo la determinación de la producción de metano en sistemas de digestión anaeróbica se realizó a través de técnicas muy diversas, algunas complicadas de reproducir por la vaguedad de sus especificaciones, lo que en general dificulta la comparación de resultados (Holliger *et al.*, 2016). El primer enfoque para la estandarización del test se describió en el año 2006 a través de la norma VDI 4630 publicada por la Asociación de Ingenieros Alemanes, y luego de varios trabajos, finalmente Holliger *et al.* (2016) consolidó un procedimiento que contribuyó a validar la prueba, que actualmente constituye una herramienta confiable y reconocida para determinar la producción potencial de metano de cualquier biomasa a escala de laboratorio. La concentración de metano en el biogás es un dato esencial para determinar el potencial energético de una biomasa, y se puede determinar por varios métodos como: la cromatografía gaseosa (Prajapati *et al.*, 2018), la espectrometría infrarroja (Córdoba *et al.*, 2016) o sistemas de absorción de CO₂ con soluciones alcalinas (Hungria *et al.*, 2019; Viquez, 2018); todos estos han sido reconocidos por su validez (Holliger *et al.*, 2016; VDI, 2006). De todas maneras, algunos de ellos requieren equipamientos costosos y en algunos casos precisión en el manejo de las condiciones de temperatura y presión al momento de manipular el gas. Un método sencillo y disponible para laboratorios de bajos recursos o con escaso acceso a la tecnología que permite, además, llevar a cabo ensayos en simultáneo, es la determinación del porcentaje de metano por absorción del CO₂ a través de una solución alcalina concentrada. En este sentido, Maile *et al.* (2017) analizaron la eficiencia de un sistema de absorción de CO₂, en función de la concentración de NaOH (1, 2 y 3M) y alcanzaron una remoción máxima de 66 %, mientras que Sohail *et al.* (2020) estudiaron el efecto de la concentración de NaOH, la temperatura y el flujo de gas sobre la remoción de CO₂, y obtuvieron eficiencias entre 60-75 %.

$$\eta_{sistema} = \frac{VR_{CO_2}}{VR_{teórico,CO_2}} = \frac{V_{aire} - V_{desplazado CH_4}}{V_{aire} * \%CO_2_{mezcla}} * 100\% \quad (1)$$

donde VR_{CO_2} representa el volumen retenido real de CO₂ por el sistema de medición y $VR_{teórico,CO_2}$ al volumen retenido teórico de gas.

Validación del sistema de medición de metano

Para validar el sistema de medición de metano se aplicó un ensayo estandarizado de determinación del potencial de biometano (PBM en unidades de mL CH₄, CNPT/g SV), el cual se realizó mediante el protocolo propuesto por Holliger *et al.* (2016) utilizando celulosa microcristalina (CAS 9004-34-6) como estándar, y dos especies de algas marinas nativas de la costa argentina (*Ulva* sp. y *Codium* f.) como sustratos (S), cuya caracterización se realizó a través de métodos estandarizados según normas APHA (1999). Los resultados de la caracterización (Ibarlucía *et al.*, 2021), verificaron que los parámetros analizados (pH, alcalinidad

Si bien varios trabajos como los de Parra-Orobio *et al.* (2016), Serrano *et al.* (2015), Gil *et al.* (2018) y Escalante *et al.* (2018) reportaron la utilización de soluciones de NaOH, estos no detallan las características del sistema de absorción ni su eficiencia.

El objetivo de este trabajo es diseñar, poner a punto y validar un sistema que permita determinar la producción de metano generada en un reactor anaeróbico, con mínimos requerimientos de instrumental, y cuya implementación permita evaluar la eficiencia en la remoción de CO₂, además, de la replicabilidad de las condiciones y comparar los resultados con otras técnicas instrumentales como la espectrometría infrarroja.

Metodología

El trabajo consistió en evaluar la eficiencia de remoción de CO₂ a partir del montaje de un sistema de medición de CH₄ por desplazamiento, se utilizaron soluciones alcalinas y materiales de fácil disponibilidad. Para determinar la eficiencia de remoción ($\eta_{sistema}$) se inyectaron volúmenes conocidos de gases, empleando jeringas comerciales de 10 mL, a temperatura constante (17,3±1,5 °C), se repitió la inyección al menos 20 veces y se reportó el promedio de los volúmenes desplazados y su correspondiente desvío estándar. Como gas se utilizó aire y una mezcla patrón CH₄-CO₂ certificado 60-40 % (AGA, Certificado 165342), ambos recolectados en bolsas Tedlar para su posterior muestreo. Considerando al volumen real desplazado por la jeringa y el volumen desplazado por el sistema cuando se inyecta una mezcla CH₄-CO₂ (si se asume que el CO₂ es absorbido en la solución alcalina, el volumen desplazado se corresponde con el CH₄ inyectado), el 100 % de eficiencia se corresponde a un $V_{(desplazado CH_4)}$ de 6 mL (10 mL * 60 % CH₄), por lo tanto, la eficiencia del sistema se calcula como:

y nitrógeno amoniacal) se encuentren en el rango de los establecido por Holliger *et al.* (2016), para asegurar una proceso anaeróbico adecuado.

Para los experimentos de digestión anaeróbica, se utilizaron reactores batch de 0,5 L de capacidad por triplicado y en régimen mesofílico (35 ± 1 °C), dejando 20 % de espacio libre. Se utilizó como inóculo (I) lodos de planta depuradora previamente desgasificados y una relación I/S de 2/1, ajustando el contenido de sólidos volátiles (SV) para asegurar un valor superior a 20 g SV/L en el reactor. El ensayo se consideró finalizado cuando la variación de la producción diaria acumulada de CH₄ durante tres días consecutivos resultó inferior al 2 %.

Para cada sustrato, el volumen de metano producido se midió por dos métodos. El primero fue por absorción de

CO₂ mediante el burbujeo del biogás en solución 6 M de NaOH y posterior desplazamiento por burbujeo en agua (*Sistema*) midiendo el volumen de CH₄ producido. El segundo método consistió en la medición directa de ambos gases (*Control*), utilizando un equipo portátil LandGEM® GA2000 que dispone de una celda infrarroja para la medición de CH₄ y CO₂, una celda electroquímica para medir el porcentaje de O₂ (ambas con error máximo ± 0,5 %), además de sensores de temperatura y presión para corregir las concentraciones a condiciones normales. Este equipo fue previamente calibrado con la mezcla patrón CH₄-CO₂ descrita anteriormente.

Análisis Estadístico

La significancia de las diferencias del PBM de los sustratos, utilizando ambos métodos de medición, se determinó mediante prueba de ANOVA al 95 % de confiabilidad ($\alpha = 0,05$). Se utilizó el coeficiente de correlación (R^2) para establecer la validez de la regresión lineal entre la eficiencia de remoción y el porcentaje de CO₂ en el gas. Todos los análisis estadísticos se realizaron con Statgraphics Centurion XVI (V.18.1.12).

Resultados y discusión

Para el montaje del sistema de desplazamiento que permita medir la producción de CH₄ en un reactor anaeróbico con materiales de fácil disponibilidad se utilizó, en primer lugar, un recipiente de vidrio con capacidad de 500 mL (*Figura 1a*) relleno con un empaque de esferas de vidrio (diámetros de 15 ± 1 mm, altura 6,75 cm, porosidad 0,42) con el fin de aumentar el área de contacto y mejorar la transferencia del CO₂ en la solución alcalina; el volumen de la botella fue completado con 350 mL de solución 3 M de NaOH. En el extremo superior se insertó un tapón de goma con dos orificios para la conexión de mangueras de tipo cristal, una para el ingreso del biogás y otra para la salida de la solución alcalina desplazada por la presión del CH₄ en un volumen equivalente al de este gas (*Figura 1b*). Este sistema registró V_{aire} (mL) de $9,6 \pm 0,7$, VR_{CO_2} de $3,1 \pm 0,4$ y $VR_{teórico,CO_2}$ (mL) $3,8 \pm 0,7$, a partir de la Ecuación 1 se obtuvo una eficiencia en la remoción de CO₂ de 80,1 %. Si bien este resultado es superior al reportado por *Maile et al. (2017)* de 66 % para

un sistema similar de igual concentración de NaOH, se observó como principal desventaja que el ingreso del biogás al sistema se produjo en grandes burbujas que no facilitaron un adecuado contacto con la solución alcalina, mostrando un tiempo de residencia breve para el contacto gas-líquido. La opción de disminuir el diámetro de la manguera a través de pequeñas perforaciones, que obligaran al biogás a fluir a su través dentro de la solución, no resultó favorable, ya que el flujo de biogás se vio obstruido debido a una inadecuada relación de diámetros con el empaque. Otro inconveniente observado fue el rápido deterioro del recipiente de vidrio por el ataque químico de la solución concentrada de NaOH sobre el silicato, esto fragilizó el material y dificultó el flujo de gas en las mangueras y dentro del empaque.

Se optó entonces por utilizar un recipiente de poliestireno tereftalato (PET) de igual capacidad que el anterior, con idéntico empaque, pero con una altura de lecho de 5 cm dando una porosidad de 0,54. El resultado del funcionamiento de este sistema arrojó V_{aire} (mL) de $10,2 \pm 0,5$, VR_{CO_2} de $3,3 \pm 0,2$ y $VR_{teórico,CO_2}$ de $4,1 \pm 0,2$ dando una eficiencia de remoción de CO₂ de $80,3 \pm 0,2$ %. Si bien el PET es de fácil disponibilidad, esta resina no presenta la misma capacidad para el almacenamiento de soluciones de NaOH que otros plásticos como el polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés), que es usualmente empleado como material de envase para el almacenamiento de químicos, debido a su resistencia (*Grupo Rotoplas, 2016*). Este recipiente de PET también evidenció un rápido deterioro y fragilización, principalmente en la boca de la botella. Frente a estos inconvenientes, y teniendo en cuenta que el sistema de medición por desplazamiento en un sistema de producción de biogás debería tener cierta durabilidad, se planteó un sistema en el cual la solución alcalina actuara como una trampa intermedia entre el biorreactor y el sistema de desplazamiento, y así minimizar el contacto de los componentes con esta (*Figura 2a*). Para tal fin se diseñó un arreglo donde el biogás burbujea en la solución alcalina y se acopla a un sistema de desplazamiento de agua. Para el burbujeador se seleccionó un recipiente de 100 mL de un vidrio de elevada resistencia química e hidrolítica, con mínima interacción envase-compuesto y que es habitualmente utilizado para el almacenamiento de medicamentos (*A.N.M.A.T., 2003*).

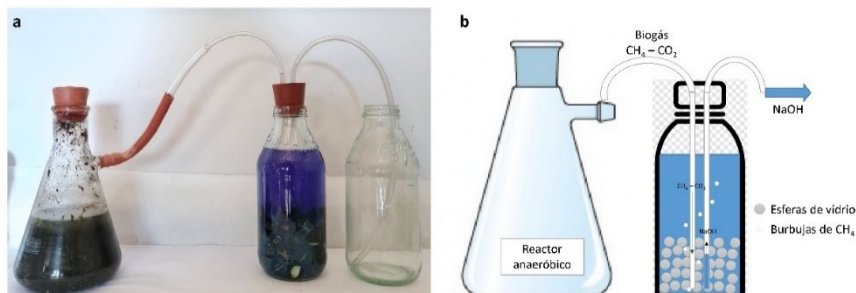


Figura 1 | Sistema burbujeador típico (a), Esquema de funcionamiento del sistema burbujeador (b).

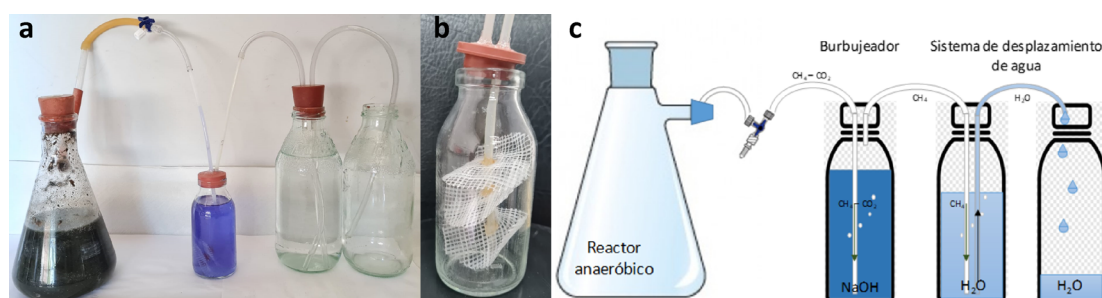


Figura 2 | Sistema con burbujeador intermedio y posterior desplazamiento de agua (a), detalle de la trampa (b), esquema propuesto (c). Fuente: Elaboración propia.

En el recipiente burbujeador se reemplazó el empaque de vidrio (también atacable en el tiempo por la solución alcalina), por una malla de monofilamento de HPDE con estabilización UV fabricada *ad hoc* (Figura 2b) con la misma finalidad de aumentar el tiempo de contacto gas-líquido y mejorar la transferencia del CO_2 . Para este sistema se utilizaron mangueras de teflón (diámetro 3 mm), material altamente resistente a químicos agresivos como el NaOH (Dutch Water Tech, 2022). Finalmente, la presión del metano que ingresó al sistema desplazó el volumen de agua contenido en el último recipiente, en este caso se utilizaron mangueras de PVC cristal. El sistema contó, además, con una válvula on-off que evita que la solución alcalina ingrese al reactor en casos de baja presión en este (Figura 2c). Se ensayó también la utilización de concentración 6 M de NaOH para evaluar la resistencia del sistema, ya que una mayor concentración alcalina favorece la disolución del CO_2 y asegura mayor capacidad del sistema a lo largo del tiempo (Hungria *et al.*, 2019). Para asegurar la alcalinidad de la solución se utilizó como indicador timolftaleína, cuyo intervalo de transición está entre pH 9,3 y 10,5, y pH al cual, el CO_2 disuelto se encuentra en su forma de base conjugada, es decir, CO_3^{2-} (Blanco *et al.*, 2009).

Para el *Sistema* se obtuvieron los siguientes resultados, V_{aire} $9,8 \pm 0,1$ mL, V_{RCO_2} $3,7 \pm 0,1$ mL y $V_{Rteórico,CO_2}$ $3,9 \pm 0,1$ mL, dando una eficiencia de $94,4 \pm 0,1$ %, superior a las anteriores y sin observar ningún tipo de deterioro en los

componentes del sistema. Por otro lado, no se observaron diferencias significativas en la eficiencia de remoción de CO_2 del sistema al utilizar concentraciones de NaOH 3 y 6M. Dado que es frecuente que durante los primeros días del proceso anaeróbico se genere una mayor proporción de CO_2 en el biogás, se evaluó la respuesta del sistema frente a una concentración alta de este gas. Para ello se inyectaron 10 mL de CO_2 puro obteniendo una eficiencia de remoción de $90,4 \pm 0,3$ %, ligeramente inferior a la observada al utilizar una concentración de CO_2 de 40 %. En la Figura 3 se muestra la relación lineal negativa obtenida entre la eficiencia de remoción y el porcentaje de CO_2 en la mezcla ($R^2=0,9907$).

Validación del sistema de medición de CH_4 a través de un ensayo de PBM

Para verificar los resultados obtenidos se utilizó el sistema propuesto (*Sistema*) en un proceso de digestión anaeróbica utilizando los sustratos y las condiciones arriba descritas y se comparó la producción de metano con la obtenida por medición directa por espectrometría infrarroja (*Control*). La Tabla 1 muestra los PBM de los sustratos junto con sus estadísticos. Todos los experimentos fueron validados según el protocolo de Holliger *et al.* (2016) obteniendo desviaciones estándar relativas menor al 10 % para los sustratos y menor al 5 % para el estándar.

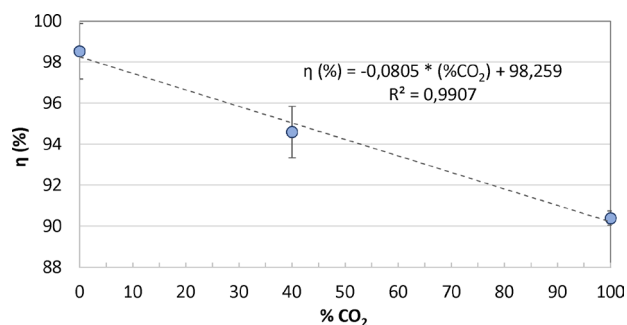


Figura 3 | Eficiencia de remoción en función del % CO_2 inyectado.

Tabla 1 | PBM (mL CH₄, CNPT/g SV) obtenido por absorción de CO₂ (*Sistema*) y por espectrometría infrarroja (*Control*) y estadísticos.

Sustrato	PBM (mL CH ₄ , CNPT/g SV)				<i>p-value</i> *
	<i>Sistema</i>		<i>Control</i>		
	Promedio	Desv Est	Promedio	Desv Est	
<i>Ulva</i> sp	146,88	8,77	151,95	10,73	0,6317
<i>Codium</i> f.	235,92	10,77	205,19	14,55	0,0743
Celulosa microcristalina**	361,63	7,50	343,09	16,93	0,4218

**p-values* >0,05 no presentan diferencias significativas a un nivel de confiabilidad de 95 %

** PBM de la celulosa microcristalina debe encontrarse en el rango 352 – 414 mL CH₄, CNPT/g SV.

Del análisis estadístico no se observan diferencias significativas (*p-value* > 0,05) al comparar los resultados obtenidos para ambos sistemas de medición y un mismo sustrato, esto demuestra que el sistema propuesto puede ser implementado con un alto nivel de confianza y resulta fácilmente reproducible para la medición de metano en reactores anaeróbicos.

Conclusiones

El sistema propuesto para su aplicación en reactores anaeróbicos contribuye a protocolizar el método de absorción de CO₂ y asegurar la determinación de la concentración de metano de manera confiable y con materiales de fácil adquisición y disponibilidad. La eficiencia de remoción de CO₂ obtenida para la configuración propuesta resultó superior al 94 % y los resultados de la concentración de CH₄ fueron confirmados a través de un protocolo estandarizado con el fin de asegurar su replicabilidad y confiabilidad. La validación se realizó a través de un análisis intra-laboratorio utilizando un sustrato estándar que asegura la calidad del inóculo y sustratos heterogéneos y no convencionales.

Los autores consideran que este trabajo constituye una guía para los investigadores que trabajan en digestión anaeróbica ya que describe detalladamente los materiales, volúmenes y soluciones utilizadas con la finalidad no sólo de replicar la técnica sino de poder reportar la eficiencia de la medición, lo que contribuye a mejorar un protocolo de laboratorio.

Agradecimientos

Los autores agradecen a SECAT (UNCPBA) Programa de Fortalecimiento a la Ciencia y la Tecnología en las Universidades Nacionales III [Proyecto 03JOVIN40E], a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) a través del Fondo de Investigación Científica y Tecnológica (FONCyT), [Proyecto PICT 2019-03745] y a Paula Raffo (CENPAT-CONICET) por la provisión de las algas marinas.

Referencias

- A.N.M.A.T. (2003). Farmacopea argentina. (2003). Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina: Ministerio de Salud de la Nación.
- APHA. (1999). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. American Public Health Association, Washington, D. C.
- Blanco, A., García-Abuín, A., Gómez-Díaz, D., Navaza, J. M., Sanjurjo, B., & Vidal-Tato, I. (2009). Absorción de CO₂ en columna de burbujeo por reacción con álcalis. *Afinidad*, 66(544), 454–457.
- Córdoba, V., Fernández, M., & Santalla, E. (2016). The effect of different inoculums on anaerobic digestion of swine wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.003>
- Dutch Water Tech. (2022). Teflón. ¿Cuál es la resistencia química? <https://dutchwatertech.net>
- Escalante, H., Castro, L., Amaya, M. P., Jaimes, L., & Jaimes-Estévez, J. (2018). Anaerobic digestion of cheese whey: Energetic and nutritional potential for the dairy sector in developing countries. *Waste Management*, 71, 711–718. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.026>
- Gil, A., Siles, J. A., Martín, M. A., Chica, A. F., Estévez-Pastor, F. S., & Toro-Baptista, E. (2018). Effect of microwave pretreatment on semi-continuous anaerobic digestion of sewage sludge. *Renewable Energy*, 115, 917–925. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.112>

- Grupo Rotoplas. (2016). Guía de resistencia química para polietileno de alta densidad. https://rotoplas.com.mx/rtp-resources/productos/ROTAImEsp_Mx_guia_de_resistencias_r2.pdf
- Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., Bougrier, C., Buffiere, P., Carballa, M., De Wilde, V., Ebertseder, F., Fernandez, B., Ficara, E., Fotidis, I., Frigon, J. C., De Lacos, H. F., Ghasimi, D. S. M. M., Hack, G., Hartel, M., ... Wierinck, I. (2016). Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Science and Technology*, 74(11), 1–9. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.336>
- Hungría, J., Siles J., Á., Gil, A., Gutiérrez, M. C., & Martín, M. de los Á. (2019). Revalorization of grape marc waste from liqueur wine: biomethanization. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94(5), 1499–1508. <https://doi.org/10.1002/jctb.5909>
- Ibarlucía, D. G., Santalla, E. M., & Córdoba, V. E. (2021). Evaluation of biomethane potential and kinetics modelling of green macroalgae from the South Atlantic Sea: *Codium sp.* (Codiaceae) and *Ulva sp.* (Ulvaceae). *Environmental Chemistry*, 18(7), 311–320. <https://doi.org/10.1071/EN21088>
- Maile, O. I., Muzenda, E., & Tesfagiorgis, H. (2017). Chemical Absorption of Carbon Dioxide in Biogas Purification. *Procedia Manufacturing*, 7, 639–646. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2016.12.095>
- Parra-Orobio, B. A., Torres-Lozada, P., Marmolejo-Rebellon, L. F., Torres-Lopez, W. A., Fuentes-Lopez, L., Ossa-Arias, M. del M., & Barba Ho, L. E. (2016). Evaluación de lodos de PTAR municipales como inóculos en la digestión anaerobia de biorresiduos. *Revista ION*, 29(1), 37–46. <https://doi.org/10.18273/revion.v29n1-2016003>
- Prajapati, K. K., Pareek, N., & Vivekanand, V. (2018). Pretreatment and multi-feed anaerobic co-digestion of agro-industrial residual biomass for improved biomethanation and kinetic analysis. *Frontiers En Energy Research*, 6(111), 1–18. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2018.00111>
- Serrano, A., Siles, J. A., Gutiérrez, M. C., & Martín, M. Á. (2015). Improvement of the biomethanization of sewage sludge by thermal pre-treatment and co-digestion with strawberry extrudate. *Journal of Cleaner Production*, 90(2015), 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.039>
- Sohail, M., Rehman, A. ur, Rene, E. R., Behera, S. K., & Park, H. S. (2020). Valorization of CO2 in flue gas through alkalinity production: Parametric optimization for application in anaerobic digesters. *Environmental Technology and Innovation*, 17, 100522. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100522>
- VDI 4630. (2006). Fermentation of organic materials - characterisation of the substrate, sampling, collection of material data, fermentation tests. Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure, Düsseldorf.
- Viquez, J. (2018). ¿Cómo medir metano en el biogás, a bajo costo? <https://www.youtube.com/watch?v=ZFFY27rmQXk>