

Vicerrectoría de Investigación y Extensión

Dirección de Proyectos

Escuela de Química

Informe final proyecto

Cuantificador automático de metano para la estimación del potencial energético de un sustrato celulósico

M.Sc. Teresa Salazar Rojas, coordinadora.

Ing. Nicolás Vaquerano Pineda.

Ing. María Porras Acosta.

Junio 2016

Tabla de contenido

1	Descripción del proyecto.....	1
1.1	Código y Título	1
1.2	Autores y direcciones.....	1
1.3	Resumen.....	1
1.4	Palabras clave.....	2
2	Introducción	2
3	Marco Teórico.....	3
4	Metodología	7
5	Resultados y Discusión	14
6	Conclusiones	25
7	Recomendaciones.....	26
8	Agradecimientos.....	26
9	Bibliografía	26

1 Descripción del proyecto

1.1 Código y Título

Código del Proyecto: 1460036

Nombre del proyecto: Cuantificador automático de metano para la estimación del potencial energético de un sustrato celulósico

1.2 Autores y direcciones

M.Sc. Teresa Salazar Rojas, tsalazar@itcr.ac.cr

Ing. Nicolás Vaquerano Pineda, nvaquerano@itcr.ac.cr

Ing. María Porrás Acosta, mporras@itcr.ac.cr

1.3 Resumen

- El biogás ha ido ganando importancia como un combustible CO₂-neutral por sus bajas emisiones de gas. Este puede ser usado para el calentamiento y/o para la producción de electricidad o puede utilizarse como aditivo para mejorar el combustible para vehículos. Este informe detalla los resultados obtenidos en la estimación del potencial metanogénico de la codornaza tomando en consideración las variables de dilución y nutrientes; basado en la medición del biogás por el método de desplazamiento de líquido y la construcción de un medidor de biogas. Además de la utilización de la codornaza en codigestión con desecho de banano tanto a nivel de laboratorio como piloto. Los resultados obtenidos al realizarle dilución a la muestra de codornaza, determinaron que la dilución del 40% presentó el mayor volumen de producción de metano. Al efectuar la adición de nutrientes para la producción de biogás estos ayudaron a obtener una mayor cantidad de metano acumulado. Sin embargo esta variable probó no ser fundamental para obtener un buen rendimiento en la producción de metano para este sustrato. También con respecto al cuantificador construido, este permite evaluar la producción el volumen y flujo de biogás en un biorreactor. Además la codornaza demostró ser muy buen sustrato para la codigestión con desecho de banano obteniéndose un mayor valor de AME para la prueba a nivel piloto.

1.4 Palabras clave

Potencial metanogénico, cuantificador automático, codornaza, codigestión

2 Introducción

Existe en el país una gran problemática con la disposición adecuada de residuos celulósicos, los cuales a diferencia de otros residuos como excretas de animales de granja, presentan poca biodegradabilidad en condiciones normales, eso los ha hecho no ser los elegidos como recurso energético en la producción de biogás.

En Costa Rica el uso de sistemas anaeróbicos fuera del uso en laboratorios, se ha dado más que todo en el tratamiento de residuos agropecuarios. Así existen ciertas variables a considerar a la hora de operacionalizar un sistema de biodigestión anaerobia, por ejemplo, tamaño y material estructural, tipo de inóculo, fuente de nutrientes, condiciones operacionales, sistema de medición del producto obtenido y ubicación del mismos. Las variables mencionadas determinarán la efectividad, vida útil y costo del proyecto.

Basándose en estos antecedentes, es necesario que las universidades como potenciadores de conocimiento y tecnología, desarrollen investigación que proporcione las herramientas en este proceso de cambio. Por lo que este proyecto lanzó el reto de trabajar de manera consciente, constante y eficiente para lograr avances en el respeto al ambiente y aprovechamiento de los desechos orgánicos.

Lo que se logró con este proyecto es la valorización de residuos celulósicos mediante condiciones anaerobias específicas, que permitirán no sólo un tratamiento adecuado de los mismos sino también la producción de biogás. Adicionalmente se construyó un equipo de medición del biogás generado que no se verá afectado por los cambios en la composición del flujo, propios de la producción del biogás una desventaja común entre los medidores comerciales, y que permite la medición de la cantidad del biogás mediante un método automatizado.

El Objetivo General del proyecto realizado fue; Desarrollar un cuantificador automático de metano para la estimación del potencial energético de un sustrato celulósico.

Igualmente contaba con 4 objetivos específicos, siendo estos;

1. Diseñar y construir un medidor volumétrico para evaluar la producción de gas de un biorreactor.
2. Determinar la actividad metanogénica de un sustrato considerando las variables de inoculación y nutrientes
3. Evaluar la calidad del medidor volumétrico construido en el proyecto
4. Escalar la producción biogás del sustrato a un biorreactor piloto

3 Marco Teórico

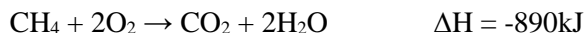
Toda actividad humana es susceptible potencialmente de producir residuos, en donde por su mayor producción y falta de tratamiento, destacan los residuos agrícolas, la mayoría de empresas que los generan no tienen las tecnologías necesarias para el desecho adecuado de dichos residuos los cuales pueden ser aprovechados para la generación de biogás, calor o electricidad.

En Costa Rica, “Para el año 2006 se estimaba que se generaban 3784 toneladas de residuos ordinarios (o municipales) por día, lo que equivale a un aumento de 2,7 veces lo que se producía en 1991, de estos residuos aproximadamente un 55% corresponden a residuos orgánicos, lo cual hace que se estén generando anualmente aproximadamente casi 800 000 toneladas de desechos sólidos orgánicos en el país (Ministerio de Salud, 2011).

Adicionalmente el consumo de combustibles a nivel mundial aumentará en más de un tercio para el 2040, respecto a lo utilizado en el 2010. El aumento de los precios de los combustibles, el consumo energético mundial, los impactos tanto sociales, económicos como ambientales, juegan un papel primordial en la inestabilidad energética y en la contaminación por parte de los gases efecto invernadero en el planeta (Conti, 2014). Centroamérica enfrenta serios problemas para garantizar el abastecimiento de energía necesario para impulsar el crecimiento económico y ampliar las oportunidades de desarrollo humano sostenible para su población (Programa de la Nación, 2008).

Una alternativa al uso de energías fósiles es la digestión anaeróbica, la cual ha ido en incremento en las últimas décadas para el tratamiento de residuos, esto debido a tres razones, estas son: i) la necesidad de aplicar procesos para la disposición de residuos más ambientalmente amigables que los rellenos sanitario; ii) la oportunidad de obtener de este proceso un combustible renovable conocido como biogás, como se mencionó una alternativa a los combustibles fósiles y iii) la ventaja de un costo relativamente bajo para el inicio y manejo de este proceso (Esposito, et al., 2012).

La variable económica más importante a analizar en la digestión anaerobia de sustratos, además del manejo mismo del residuo, es la producción de biogás, requiriéndose su evaluación en términos cualitativos y cuantitativos. El biogás es un gas un poco más liviano que el aire (densidad de 0.94 Kg./m³), posee una temperatura de inflamación de alrededor de 700°C. Está compuesto por metano (CH₄) (50% a 70%), dióxido de carbono (CO₂) (30% a 50%), ácido sulfhídrico (H₂S) (0,1% a 1%) y nitrógeno (N₂) (0,5% a 3%). Su calidad está directamente asociada a la cantidad de metano que contenga, ya que cuanto mayor es el porcentaje de este gas, mayor poder calorífico tendrá (López, 2008). Por tanto la molécula de metano es la que reviste principal interés debido a su alto poder calorífico ante la oxidación:



El biogás ha ido ganando importancia como un combustible CO₂-neutral por sus bajas emisiones de CO₂. Este puede ser usado para el calentamiento y/o para la producción de electricidad o puede utilizarse como aditivo para mejorar el combustible para vehículos. (Angelidaki, et al, 2007)

Las bacterias metanogénicas, encargadas de la producción de metano, pertenecen al dominio Archaea. Las arqueobacterias metanogénicas se distinguen de otros microorganismos porque producen metano como producto metabólico principal. (Martínez, 2004)

Estos microorganismos se localizan en ambientes anaerobios, como es el sedimento de las aguas de los ríos, lagos y lagunas principalmente y en el tracto gastrointestinal de algunos animales. El intervalo de valores de pH en el que se desarrollan es de 6.5 a 7.8 y el intervalo de temperatura es de 30 a 40 °C para microorganismos mesofílicos y de 45 a 65 °C para los termofílicos (Martínez, 2004).

Varios autores han establecido que la degradación microbiana relacionada con la digestión anaerobia puede acelerarse (en tiempo o en aumento de tasas de producción de biogás) si se suministran condiciones favorables. Dentro de esas condiciones se pueden mencionar la adecuada presencia de nutrientes, en particular la adición de metales como micronutrientes o de sales como el cloruro férrico, condiciones apropiadas de pH y humedad. (Márquez, 2009).

Dentro del proceso anaeróbico, intervienen una serie de factores que ayudan al desarrollo adecuado de la digestión, se especifican a continuación:

Concentración C/N

Los materiales de fermentación están compuestos en su mayor parte por carbono (C) y también contienen nitrógeno (N), estableciéndose una relación entre ellos (C/N), la cual influye sobre la producción de gas. Una relación de 20:1 hasta 30:1 es aceptable (FAO, 2011), aunque el valor ideal es de 16; sin embargo, mezclas de materiales de fermentación con alto contenido de nitrógeno (como por ejemplo, el estiércol de gallina) con material de fermentación con alto contenido de carbono (como el tamo de arroz) generan una elevada producción de gas, para el caso de estiércol de aves la relación C/N es de 32 (Olaya & González, 2009).

pH

El pH se encuentra en función de la concentración de CO₂ en el gas, de la concentración de ácidos volátiles y de la propia alcalinidad de la materia prima (Carrillo, 2003). Las bacterias responsables del mecanismo de producción de biogás son altamente sensibles a cambios bruscos en el pH, las cuales se encuentran oscilando entre 6 y 8 (es deseable un valor entre 7 y 7.2) (Olaya & González, 2009).

Temperatura

En el proceso de digestión anaerobia son las bacterias metanogénicas las que producen, en la parte final del proceso, metano. Existen diferentes poblaciones de bacterias metanogénicas y cada una de ellas requiere una temperatura para trabajar de forma óptima (Martín, 2008). Dependiendo del tipo de fermentación que exista en el sistema, así va hacer la temperatura adecuada para el proceso, en este caso, la fermentación mesofílica para que se dé, debe estar en un rango de 20° y 35° (Olaya & González, 2009).

Nutrientes

Se requieren macronutrientes (nitrógeno y fósforo) y micronutrientes (minerales traza) en un proceso anaeróbico para la síntesis de nueva biomasa. Sin embargo, una de las ventajas de los procesos de digestión anaeróbica, frente los procesos aeróbicos, es su baja necesidad de nutrientes derivada de los bajos índices de producción de biomasa que presentan los microorganismos anaeróbicos (Teodorita et al., 2008). Además del nitrógeno y el fósforo, se han identificado otras diversas nutrientes trazas como esenciales para los microorganismos anaeróbicos. Los metales traza tales como hierro, cobalto, molibdeno, selenio, calcio, magnesio, zinc, cobre, manganeso, tungsteno y boro a niveles de mg /L y la vitamina B12 en niveles de µg/L, se ha encontrado que mejoran la producción de metano (FAO, 2011).

Agitación

La agitación es un promotor en la metanogénesis, ya que ayuda en la remoción de los metabolitos producidos por las bacterias metanogénicas, mezclando del sustrato fresco con la población bacteriana, evita la formación de costra que se forma dentro del digestor, uniforma la densidad bacteriana y previene la formación de espumas (FAO, 2011). Asimismo, menciona, que con la agitación se debe considerar que el proceso anaeróbico involucra un equilibrio simbiótico entre varios tipos de bacterias, en donde, la ruptura de ese equilibrio en el cuál el metabolito de un grupo específico sirve de alimento para el siguiente implica una posible merma en la actividad biológica y por ende una reducción en la producción de biogás.

Para cuantificar la producción de biogás, existen métodos sofisticados con medición manométrica o cromatográfica o tan simples como el uso de mediciones volumétricas (Amaral, et al., 2008).

Una medición manométrica sencilla implica la medición del incremento de presión bajo un volumen constante. Sin embargo también existen equipos manométricos que permiten no sólo la medición del flujo de biogás generado si no también la identificación cuantitativa de cada uno de los componentes del biogás. Siendo este último método, junto con el cromatográfico, de alto costo económico en función de su implementación inicial.

En cuanto a los métodos volumétricos, la mayoría están basados en métodos de desplazamiento (Parajuli, 2011). Así la diferencia entre uno y otro dependerá de la elección del sistema a desplazar y de esto definirá si se podrá obtener como resultado la cuantificación del biogás o del metano producido. Para el control del metano generado, la metodología AME, por medición volumétrica, además de ser ampliamente aplicada, resulta una técnica precisa y sencilla para la cuantificación del metano. (Torres & Pérez, 2010).

Existe además la posibilidad de crear otros sistemas para la medición volumétrica de la producción de biogás en reactores a pequeña escala y su posterior análisis de composición con el fin de determinar la producción exacta de metano para distintos sustratos, acidez y temperatura particulares.

En virtud de la naturaleza de los sistemas vivos que producen el biogás, los equipos para medición de flujo comercialmente disponibles, parten del supuesto de gases con densidades constantes pero la composición variable del biogás induciría a errores importantes en su estimación (Cole-Parmer, 2013). Otra desventaja, es que estos dispositivos en sus versiones más pequeñas caen en rangos muy superiores a la producción estimada del prototipo, que se estima en una media cercana a 22 litros por día a presión y temperatura ambiente.

Por otro lado, los equipos de laboratorio especialmente desarrollados para tal fin son onerosos y su adquisición cae fuera de toda posibilidad real para un pyme. En este sentido, el estado de arte actual de estos equipos explota las variaciones eléctricas del medio sensado a través de elementos tales como semiconductores de óxido metálico, polímeros, nanotubos de carbono o sustratos con propiedades de absorción específicas a ciertas frecuencias de radio (RF). Otros métodos hacen uso de variaciones particulares, tal como espectroscopía en bandas del infrarojo, calorimetría por pellistores, cambios acústicos e incluso el empleo de cromatografía (Xiao, et al., 2012).

Actividad metanogénica específica

Una prueba de actividad metanogénica específica (AME) da conocer la capacidad de los microorganismos metanogénicos, que se encuentran en la biomasa para producir metano y CO₂ a partir de ácidos grasos volátiles (Méndez, et al, 2007). Mientras que Torres & Pérez (2010) mencionan que la AME permite cuantificar la máxima capacidad de producción de metano por el grupo de microorganismos presente en lodos anaerobios, además de ser usada para el monitoreo de la calidad del lodo en reactores anaerobios, es una herramienta que evalúa el comportamiento de la biomasa contaminada y determina la carga orgánica máxima que puede aplicarse a un sistema, con el fin de examinar la degradabilidad de los sustratos y la posibilidad de selección de inóculos.

La AME se expresa generalmente en gramos de DQO por gramos de sólidos volátiles por día (g DQOCH₄/g SV.d) y se calcula según (Cimochoicz, et al , 2013) de la siguiente manera:

$$AME = \frac{24}{SV \times V_R \times f_1} \times \frac{d(V_{CH_4})}{dt} \quad \text{Fórmula 1}$$

Donde:

SV = Masa de los sólidos volátiles en la muestra por litro de agua en el reactor (g/l).

VR = Volumen líquido efectivo en el reactor (l).

f1 = Factor de conversión para gramos de DQO removida por unidad de volumen de s metano (ml CH₄/g DQO).

d (VCH₄)/dt = tasa máxima de producción de metano (ml CH₄/d).

La tasa máxima de producción de metano se obtiene a partir de la pendiente máxima de la curva de producción del gas durante el período de incubación de la muestra y que corresponda al

consumo mínimo de 50 % del sustrato añadido (Aquino et al., 2007, citado por Flores, (2014)). El factor de conversión hace referencia a la oxidación estequiométrica de metano que permite determinar la equivalencia de 0,35 L CH₄ por gramo de DQO removida.

Asimismo, para cuantificar la producción de metano, existen métodos sofisticados con medición manométrica o cromatográfica o tan simples como el uso de mediciones volumétricas, en donde en la presente investigación, se desarrolló la actividad metanogénica mediante el método volumétrico, este se basa en la cuantificación del volumen de metano producido mediante el uso de una sustancia desplazante, como el NaOH o el KOH, en un rango de 15 -20 g/L, por su propiedad de reaccionar con el CO₂ presente en el biogás, permitiendo una medición más aproximada del volumen de metano producido. Se recomienda chequear que el pH del NaOH sea superior a 12 unidades para garantizar que éste secuestre el CO₂ producido (Torres & Pérez, 2010).

4 Metodología

Objetivo 1

Diseño y construcción del medidor volumétrico.

Se empleó la técnica de columnas de desplazamiento como método indirecto en esta medición de volumen, ya que los medidores comerciales están fuera de rango por el bajo caudal producido. Antes de proceder a esta medición, el dióxido de carbono del biogás es separado mediante burbujeo en una solución acuosa de hidróxido de sodio. El subproducto pasa posteriormente a la columna para determinar su volumen por desplazamiento. La medición se lleva a cabo midiendo la altura h de la columna anexa, que inicialmente es cero, pero aumenta poco a poco conforme el metano escapa de la trampa tal como se describe en la Figura 1.

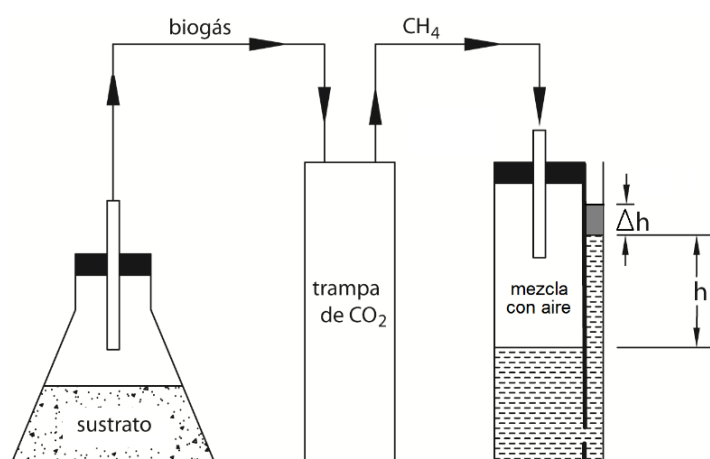


Figura 1. Esquema general para medición de volumen

Cada vez que es alcanzada la altura h , se libera el contenido gaseoso para igualar la presión interna con la atmosférica, de este modo se reinicia el sistema mecánico para efectuar sucesivas mediciones de volumen. El conteo de cada uno de estos eventos y el tiempo transcurrido son los únicos dos parámetros que intervienen para efectuar el cálculo automático de flujo desplazado.

Para estimar la concentración, se empleó el modelo de bajo costo TGS-2611-C00 del fabricante FIGARO (tipo MOS), optimizado para metano y para concentraciones máximas del 1% en volumen (10.000 ppm). Este dispositivo presenta cambios en su impedancia interna R_S en función del porcentaje de CH_4 . Esta variación es comparada con el valor inicial (R_S/R_0) y así determinar el porcentaje de metano disuelto mediante la Figura 2. Este sensor también posee respuesta a otros carburantes como el etanol e isobutano entre otros, pero ausentes del biogás por lo que no se ve afectada su respuesta.

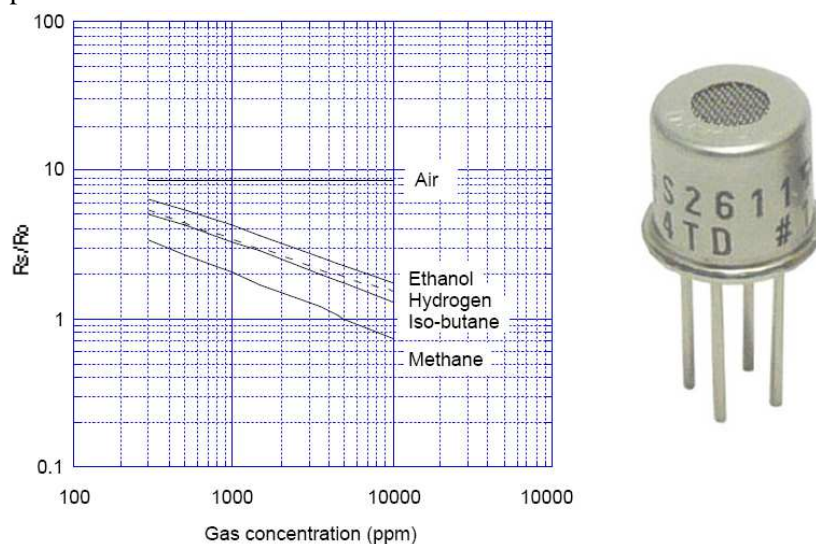


Figura 2. Respuesta del sensor FIGARO TGS-2611-C00

La medición del cambio de R_S se logra indirectamente al analizar la tensión en un circuito externo compuesto por un R_S en serie con otra resistencia de impedancia constante. Es un divisor de voltaje que presenta una relación inversamente proporcional con respecto R_S por lo que la tensión aumenta conforme se incrementa el porcentaje este gas en la muestra (disminuye R_S).

Objetivo 2:

Determinación de la actividad metanogénica

Los sustratos utilizados codornaza y desecho de banano fueron caracterizados de acuerdo a la metodología del Cuadro 1.

Cuadro 1. Caracterización de la codornaza e inóculo

Muestras	Parámetros	Metodología
----------	------------	-------------

Codornaza/ Desecho de banano	Humedad Fósforo Nitrógeno Solidos volátiles pH	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22th ed. 2012 APHA-AWWA-WEF y los métodos del ASTM -11 (Official Methods of Analysis of the Association of Analytical Chemists. 15ª edición). D 2974. Standard Test Methods for Moisture, Ash and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils. Utilización de pH metro marca Hanna Instruments.
---------------------------------	--	--

Montaje del experimento:

Los digestores anaeróbicos a nivel de laboratorio fueron hechos a partir de kitsatos de vidrio con volúmenes de 500 ml. Estos kitsatos se sellaron con tapón de hule y aseguraron con parafina. Los digestores anaeróbicos fueron operados en un sistema por lote y a una temperatura controlada en baño María de (33 ± 1) °C. El biogás formado se midió mediante el método de desplazamiento de líquido, utilizado por algunos autores (López, 2013), el biogás generado se pasó por trampas de gas, una contenía una disolución de NaOH y fenolftaleína y la otra agua y anaranjado de metilo. Las trampas se conectaron entre sí con mangueras y para una mayor seguridad y para evitar presiones negativas se utilizan prensas. Una foto del montaje experimental se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Diagrama del montaje experimental

Objetivo 3

Evaluación de la calidad del medidor volumétrico construido

La evaluación de la calidad del medidor construido se realizó mediante la medición del volumen de metano conociendo el desplazamiento h en la columna, que a su vez está directamente relacionado con la presión interna. En este sentido existen tres factores identificados que podrían afectar la medición de volumen: El primero está relacionado con el mismo líquido dentro de la columna, el cual es en sí mismo es un vehículo para la disolución del gas, que se manifestaba como errores presentes sólo en la primera lectura. Debido a que la solubilidad del metano en agua ronda los 3,3 gramos por cada 100 ml de agua a 20°C y además conociendo la densidad de este gas ($0,6\text{ g/ml}$), se deduce que los 500ml de agua como medio para medición, diluyen cerca de 16,5 gramos de metano, es decir, 10 ml perdidos únicamente en las primeras horas.

Otro factor a evaluar fue la presencia de microfugas presente en sellos y tuberías que en las primeras etapas imposibilitó la medición confiable de volumen. El empleo de válvulas optimizadas para gas fue obligatorio ya que las fabricadas para agua y aire por sí mismas permitían escapes de metano, convirtiendo a éstos elementos en problemas de naturaleza mecánica. En este mismo sentido, la porosidad de plásticos utilizados en sellos y uniones también degradó la confiabilidad de esta técnica hasta que fueron solucionadas. La inyección de aire a presión no facilitó la detección de esta microfugas, ya que el tamaño de la molécula de metano es comparativamente pequeño, propensa a escapes donde el aire no lo hace. Esto es evidente cuando el sistema entra en operación debido a los bajos flujos de entrada que emanan de los sustratos. El exponer un burbujeo con agua jabonosa es una técnica poco útil por el reducido flujo producido durante la operación normal del sistema. Por ello, se implementó la inyección de helio a presión, de fácil disposición y suficientemente liviano para delatar cualquier microfuga. Mediciones sucesivas fueron confiables sólo cuando se descartaron fugas como las descritas.

La única variable que afectaba directamente la exactitud del equipo fue la presión atmosférica. En función de ésta, la presión interna de metano requerida para alcanzar la altura h variaba ligeramente sin posibilidad de control externo. Al igual que el barómetro de Torricelli, el aumento de la presión

atmosférica se manifestaba como una desviación Δh (Figura 1) cercana a 5mm arriba y abajo según lo observado. Como la sección transversal de la columna ronda los $0,8\text{cm}^2$, la desviación de volumen ΔV equivale a $\pm 0,4\text{cm}^3$ para cualquier medición.

La validación se realizó inyectando aire a presión hasta que el sensor de nivel detectaba el nivel apropiado de la columna h. Este punto fue calibrado cuidadosamente mediante la cantidad inicial de agua en el reservorio de la columna, definiendo así mediciones de $300\pm 10\text{mL}$ para cada ocasión por la escala de la probeta. A esta desviación se añade la incertidumbre en volumen asociada a la presión atmosférica de $\pm 0,4\text{ml}$ para obtener así un total de $\pm 10,4\text{ml}$ por medición.

Cuando el nivel en la columna alcanzaba el electrodo del sensor de nivel, el control enviaba la señal de apertura a la válvula de escape, igualando presiones y liberando el gas contenido para una segunda medición. Repitiendo este proceso en seis ocasiones para tiempos cualquiera, se tiene detalle del volumen desplazado con un error propagado en el último dato (Figura 4).

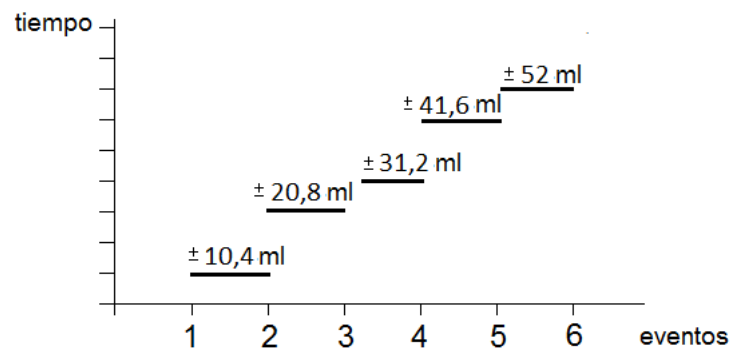


Figura 4. Incertidumbre en la medición de volumen

Debido a que el tiempo entre eventos era realmente variable (determinado por la cantidad de biogás producido) y además teniendo valores discretos múltiplos $300\pm 10,4\text{ ml}$, se desplegó en la pantalla el volumen en múltiplos de $0,3\text{L}$ únicamente y el tiempo transcurrido en horas (bloque B042 de la Figura 9). Esta desviación se considera constante, por lo que reduciendo el volumen base desplazado (en este caso 300ml) se incrementa el error. Aumentando la base se reduce la incertidumbre pero aumenta el peso de la columna de agua y se somete el sustrato a sobrepresión.

Objetivo 4

Escalar la producción biogás del sustrato a un biorreactor piloto

Para la prueba a nivel piloto se utilizó el biorreactor Figura 5



Figura 5. Biorreactor piloto.

Este biorreactor utilizado contaba con los componentes que se especifican en la Figura 6.

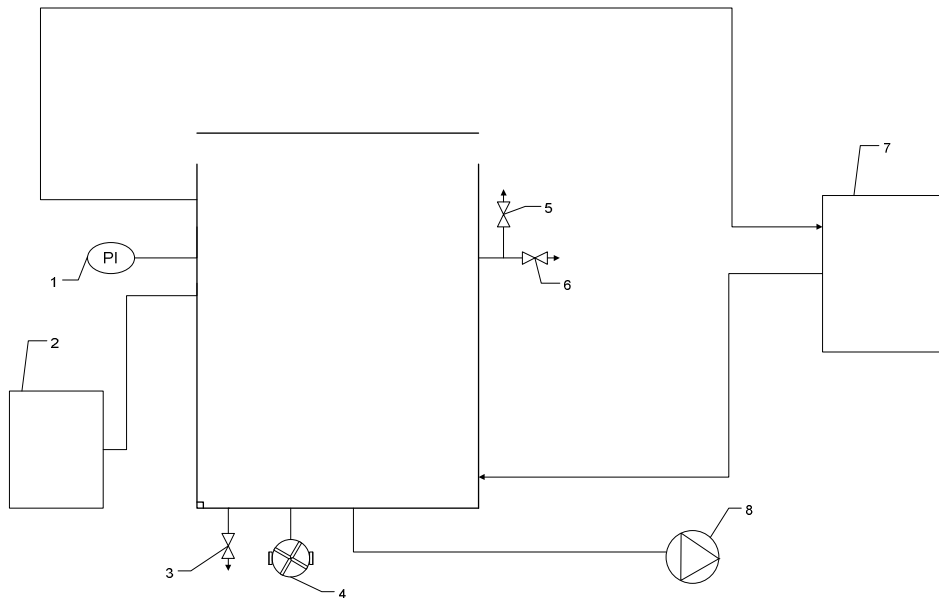


Figura 6. Esquema del biorreactor piloto. (1) Manómetro, (2) Panel de control, (3) Válvula de toma de muestra, (4) Sistema de agitación (5) Válvula de seguridad, (6) Válvula de toma de muestra gaseosa, (7) Sistema de calentamiento, (8) Bomba para llenar el tanque. Fuente: (Salazar-Rojas, T & Porrás-Acosta M, 2014)

Diseño experimental

Este estudio nivel laboratorio se realizó por duplicado considerando diferentes variables y en tiempos diferentes, luego se dispuso la muestra a nivel piloto. Se realizaron mediciones del desplazamiento del gas tres veces al día durante 15 días ya que se observó una detención de la producción entre el día 12-14, además se agitaron las muestras durante un minuto antes de realizar las mediciones de desplazamiento.

Chernicharo (2007) menciona que las bacterias metanogénicas pueden conseguir estabilidad para la formación de metano en un rango más amplio (6,0 - 8,0 unidades); valores menores a 6,0 y superiores a 8,3 deben evitarse para prevenir la completa inhibición, sin embargo no fue necesario realizar un ajuste de pH por el grado de basicidad misma de la codornaza.

Las diluciones de las pruebas fueron las siguientes:

I. Nivel laboratorio

1. Prueba de dilución de sustrato: Se colocó en los biorreactores diluciones de 15%, 25% y 50% del desecho de banano. En las tres diluciones se adicionó inóculo en la proporción recomendada por metodología VDI 4630 (Asociación Germánica de Ingenieros), es decir, la relación de masa seca entre inóculo y el sustrato no debe ser superior o igual a 2.
2. Prueba de Micronutrientes: Se realizaron pruebas de producción de biogás con y sin micronutrientes para la dilución de 25% del desecho de banano, con inóculo. Se prepararon disoluciones madres de NH_4Cl , NaCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, agregando en volúmenes de 10ml/L, 2ml/L, 1ml/L, 1ml/L y 1ml/L respectivamente, según metodología descrita por Angelidaki et al., 2009.
3. Prueba de Inóculo: Para una dilución de 25% del desecho de banano en los reactores y agregando micronutrientes se prepararon muestras con y sin inóculo, para evaluar su efecto en la producción del biogás.
4. Se prepararon sustratos con 50% de codornaza/desecho de banano y se llevaron a diluciones de 25% y 40% de dilución.

II. Nivel piloto:

1. Sustrato 50% de codornaza/desecho de banano y se llevaron a dilución de 25%.
2. Sustrato 70% de codornaza/30% desecho de banano y se llevaron a una dilución de 25%.

Para el cálculo del AME se aplicó la Formula 1 descrita en el Marco teórico.

5 Resultados y Discusión

Diseño y construcción del medidor volumétrico.

Como se describe en la Figura 7, la primera columna determina el volumen ingresado y posteriormente libera una parte controlada a la segunda sección. Aquí se lleva a cabo la disolución con aire para normalizar la muestra final con respecto a 10.000ppm y pasar finalmente a la cámara de análisis. Cada uno de los sensores empleados, se acondicionó amplificando y filtrando sus respectivas salidas. Es importante resaltar, que los sensores seleccionados se saturan en concentraciones mayores al 1% en volumen de metano, de ahí la necesidad de una segunda columna para diluir la muestra al rango apropiado.

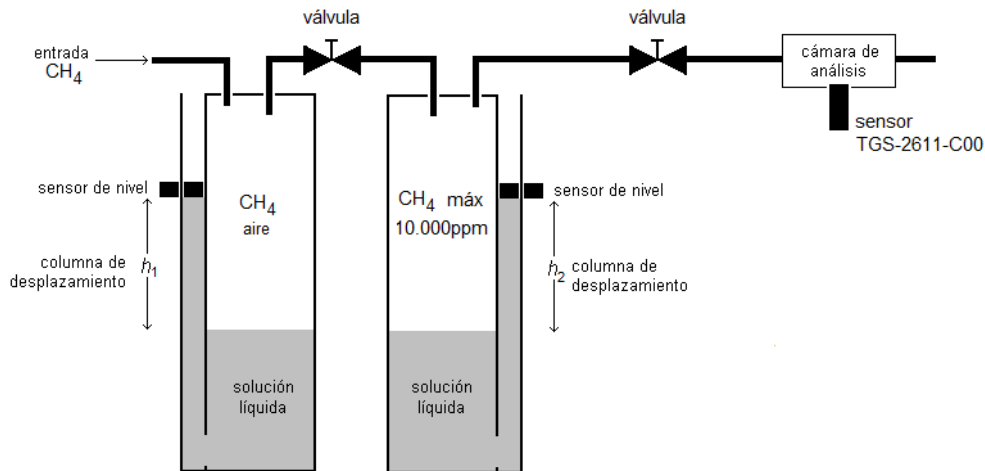


Figura 7. Esquema de dos columnas para el proceso de medición.

Si en la primera columna de desplazamiento ingresaran 10ml de metano puro en 490ml de aire, la concentración interna de CH_4 será del 20%. En la segunda medición de h_1 ya existirá un porcentaje previo que modificará la concentración final en esa columna. El aumento es sucesivo hasta tender a la misma concentración de entrada al cabo de varias lecturas. Esto rebasará fácilmente los límites de medición del TGS-2611-C00 por su limitante de 10.000ppm. Esa nueva variable en la concentración conforme se procesan mediciones, incorpora un error creciente en cada lectura. Para corregir este comportamiento, el sistema mecánico fue adecuado para mediciones sucesivas insertando un paso intermedio antes de la segunda medición: inyección de aire a presión justo después de haber liberado el gas en estas columnas. Así se garantiza un medio limpio cuando ingresa el nuevo gas.

La segunda columna de desplazamiento tiene como objetivo disolver apropiadamente una fracción de la muestra tomada del primer reservorio para ser medida en la cámara de análisis y así buscar que la proporción no sea mayor al 1% (10.000ppm) en la segunda columna. Extrayendo una muestra de la mezcla metano-aire contenido en la primera columna y disolviéndola en un volumen

controlado. Por ejemplo, 1mL de la mezcla inicial se disuelve en 99mL de aire. La columna h₂ tiene la función de medir cuanto volumen ingresa desde el primer reservorio y así garantizar la relación de volúmenes adecuada. El gas contenido en la segunda recámara ya posee la proporción adecuada (no mayor al 1%) para el TGS-2611-C00. Cada vez que se determina la concentración en la cámara de lectura, se inyecta aire para normalizar las concentraciones del medio antes del siguiente proceso.

La implementación física del dispositivo se muestra en la Figura 8. En ella se observan distintas partes como las columnas para medición de volumen y disolución de la muestra (identificados por No. 1 y No. 2). El controlador, los sensores de metano, la cámara de análisis y el sensor de nivel están contenido en caja plástica identificada por No. 3. La segunda columna de desplazamiento descrita anteriormente está identificada por No. 4. La primera electroválvula que permite el paso de gas de la primera columna a la segunda es identificada por el No. 5.

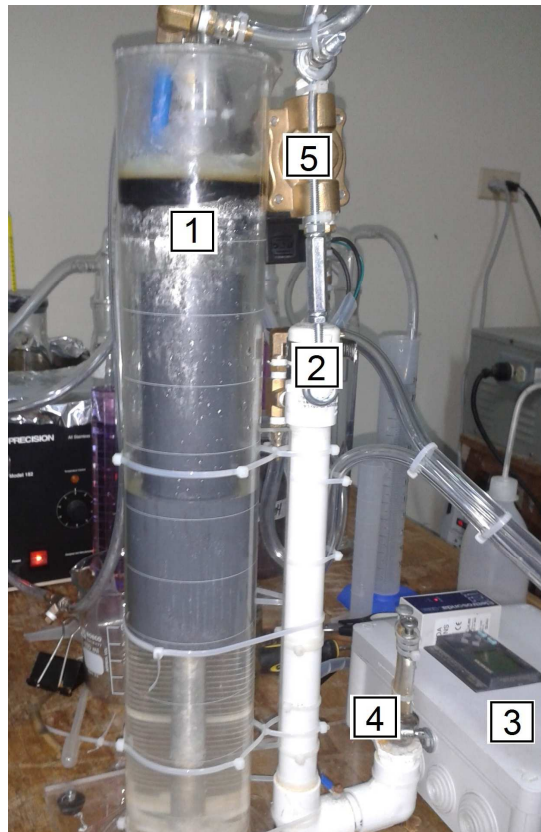


Figura 8. Prototipo del sistema de medición

La coordinación, cálculos internos y despliegue de la información fue implementado mediante el controlador LOGO de SIEMENS, modelo 6ED1052-1MD00-0BA6. Este dispositivo recibe la entrada analógica proveniente de los sensores metano (AI2 y AI4) y del sensor de nivel (I3), ésta última entrada maneja el contador de descargas. Las múltiples salidas de este dispositivo son las siguientes:

En el cumplimiento del objetivo 2 se obtuvieron los siguientes resultados en las pruebas a nivel laboratorio.

En la caracterización del sustrato codornaza se obtuvieron los siguientes resultados.

Cuadro 2. Composición química del sustrato utilizado en las pruebas metanogénicas.

Parámetro	Dato
Humedad (% m/m)	$22,4 \pm 1,8$
SSV (% m/m)	82 ± 3
DQO (mg/L)	17984 ± 2657
Fósforo total (% m/m)	$0,082 \pm 0,001$
Nitrógeno total (% m/m)	$0,0345 \pm 0,0004$
pH	$8,0 \pm 0,5$

Efecto de la dilución en la producción de biogás

La cantidad de sustrato que se añade a un biorreactor es uno de los parámetros operacionales a vigilar en la producción de biogás; ya que en la mayoría de los casos, se requiere dilución. Diluciones experimentales garantizan que el potencial de biogás del sustrato no sea subestimado debido a la sobrecarga o por la inhibición del potencial (Angelidaki et al., 2009). Para la realización de esta prueba se obtuvo que entre las tres diluciones realizadas para el sustrato de la codornaza, la dilución del 40% presentó el mayor volumen de producción de metano seguido por el de 25% y la cantidad más pequeña para la dilución del 10% (Figura 2).

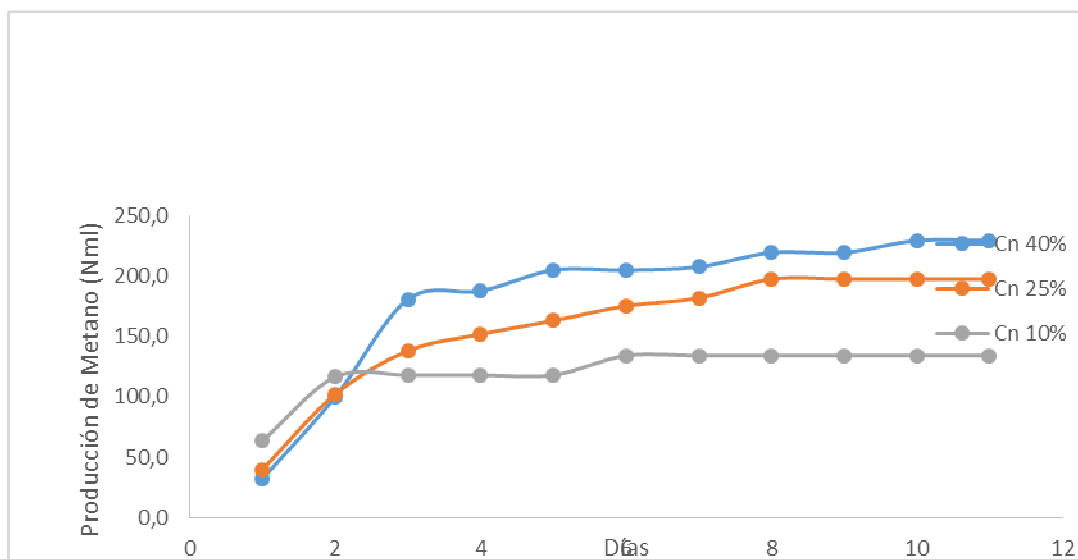


Figura 10. Volumen acumulado de metano según razón de sustrato al 15%, 25% y 50%

Para el cálculo de AME, Cuadro 3, se obtuvo igualmente un mayor valor para la dilución del 40% y un valor bastante similar para las diluciones del 25% y 10%.

Cuadro 3. Producción de metano generado por la codornaza en diferentes concentraciones del mismo.

Sustrato	L CH₄/ g SV
40 %	0,117
25%	0,089
10 %	0,090

Efecto de la adición de nutrientes para la producción de biogás

Debido a la falta de algunos nutrientes en algunos sustratos, es necesario agregar algunos nutrientes y micronutrientes para lograr la función óptima de los microorganismos anaerobios (Lindorfer, Pérez López, Resch, Braun, & Kirchmayr, 2007). En el caso de la codornaza, como se muestra en la Figura 3, las adiciones de nutrientes no presentaron mayor impacto en la producción de metano diaria. Sin embargo a la hora del cálculo de AME se obtuvo, Cuadro 4, que un valor un poco más alto para el sustrato con nutriente.

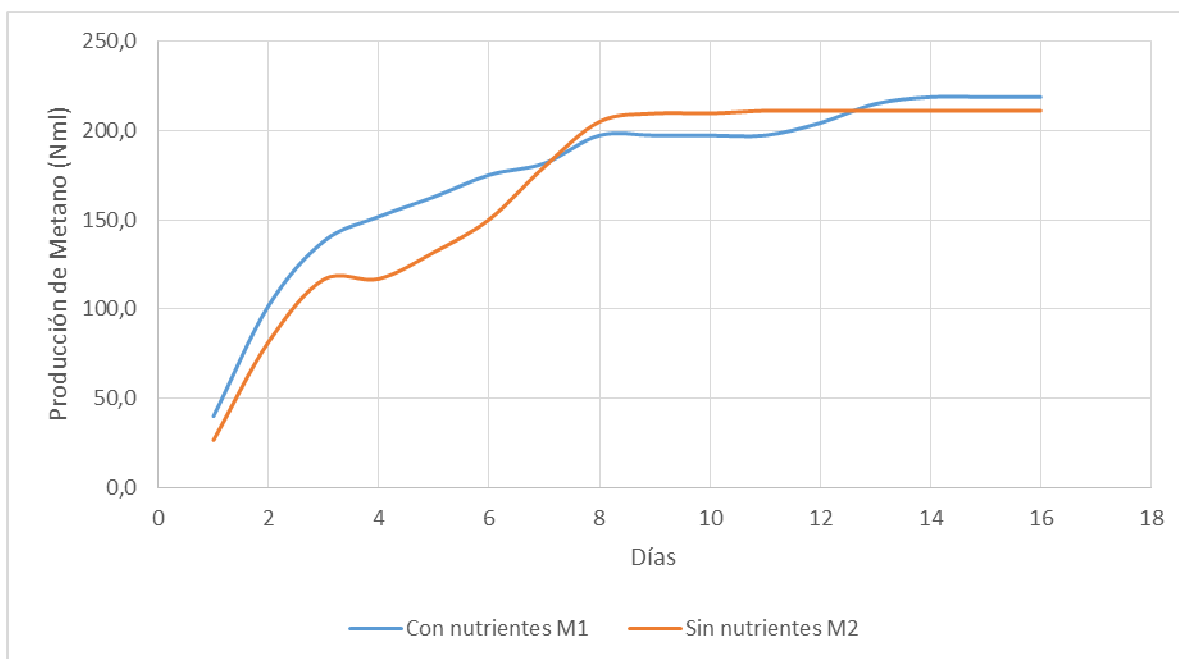


Figura 11. Volumen acumulado de sustrato con nutrientes (M1) y sin nutrientes (M2)

Cuadro 4. Producción de metano generado por la codornaza con y sin a adición de nutrientes.

Sustrato	L CH ₄ / g SV
Con nutrientes	0,0897
Sin nutrientes	0,0797

Prueba con codigestión

Para el sustrato utilizado en la codigestión con la codornaza se obtuvieron los resultados del Cuadro 5.

Cuadro 5. Parámetros químicos del desecho de banano utilizado en la codigestión con codornaza

Parámetro	% (m/m)
pH	5,3 ± 0,1
SV	98 ± 1
Humedad	37,51 ± 1,93

Fósforo	$0,0237 \pm 0,0001$
Nitrógeno	$0,0156 \pm 0,0004$

Como puede observarse el contenido de nitrógeno y el pH del desecho de banano son bastante bajos, sin embargo al realizar la codigestión con la codornaza, Cuadro 1, ambos parámetros fueron estabilizados para obtener condiciones requeridas para la digestión.

Se obtuvo una mayor producción de metano por parte de la dilución al 40%, Figura 4, sin embargo su AME fue ligeramente menor a la de dilución del 25%, Cuadro 6.

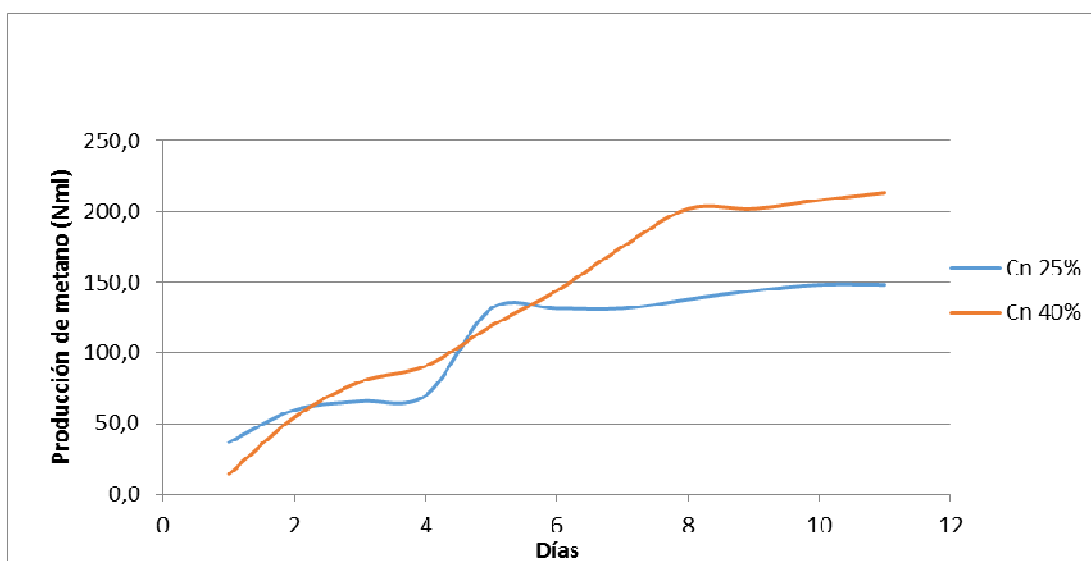


Figura 12. Volumen acumulado en la codigestión a diluciones de 25% y al 40%.

Comparando los valores de AME para la codornaza sola, Cuadro 3, y utilizando la codigestión (codornaza/desecho de banano), Cuadro 6, se puede apreciar una disminución en los valores por el efecto de la codigestión, sin embargo se observa un efecto positivo ya que se logra la digestión del desecho de banano el cual no sólo contiene más celulosa y por lo tanto más difícil de descomponer que la codornaza sino también presenta el problema de tener un pH bajo

Cuadro 6. Producción de metano generado por la codornaza a diferentes concentraciones.

Sustrato	L CH ₄ / g SV
25%	0,0807

40%

0,0746

Evaluación de la calidad del medidor volumétrico construido

La medición de volumen fue desarrollado para la producción de biogás en muestras contenidas en kitsatos. Inicialmente no fue posible tomar lecturas de volumen a pesar de una evidente actividad metanogénica debido dos factores: microfugas y presión. El primero está asociado a la calidad de los acoples y sellos en electroválvulas, ya que éstas últimas deben ser expresamente fabricadas para gases volátiles. Las empleadas inicialmente eran confeccionadas para aire y agua, pero erróneamente utilizadas en esta aplicación. A pesar de haber minimizado los problemas en sellos, este tipo conexiones introducía errores importantes ya que el volumen desplazado por estas fugas (V_{fugas}) son comparables a la misma producción ($V_{entrada}$).

$$\frac{V_{entrada}}{V_{fugas}} \approx 1 \quad \text{Fórmula 2}$$

El segundo factor asociado a los problemas de la lectura en volumen, era ocasionado al mismo peso de la columna de agua. El incremento de Δh aumenta la presión interna y hace más evidentes los escapes de metano en esta sección. Se pudo observar que confinando momentáneamente el biogás dentro del reactor y liberar su contenido en forma brusca, minimizaba los efectos de fugas ya que el flujo de entrada era muy superior a estos escapes.

$$\frac{V_{entrada}}{V_{fugas}} \gg 1 \quad \text{Fórmula 3}$$

Muestras cercanas a 200 gramos de sustrato no lograban elevar 500ml de agua porque en ese punto las microfugas F eran evidentes. El peso del agua y su presión no detienen la actividad metanogénica propiamente, sino que las potenciales fugas (F) tienen un peso mayor y su efecto es más evidente bajo las condiciones descritas.

$$F \propto \Delta h \quad \text{Fórmula 4}$$

Las distintas lecturas de concentración de metano como porcentaje, presentaron diferencias importantes con respecto a lo esperado. Suponiendo que existían trampas adecuadas de CO_2 , la proporción de gas dada por los sensores distaba de las lecturas esperadas. La electrónica de los sensores era calibrada para reflejar concentraciones del 100% habiendo 10.000ppm de CH_4 en la segunda columna. En mediciones sucesivas y después de diluir la mezcla inicial, el sistema arrojaba datos con tendencias a la baja que rondaban entre el 40% y 35% aproximadamente.

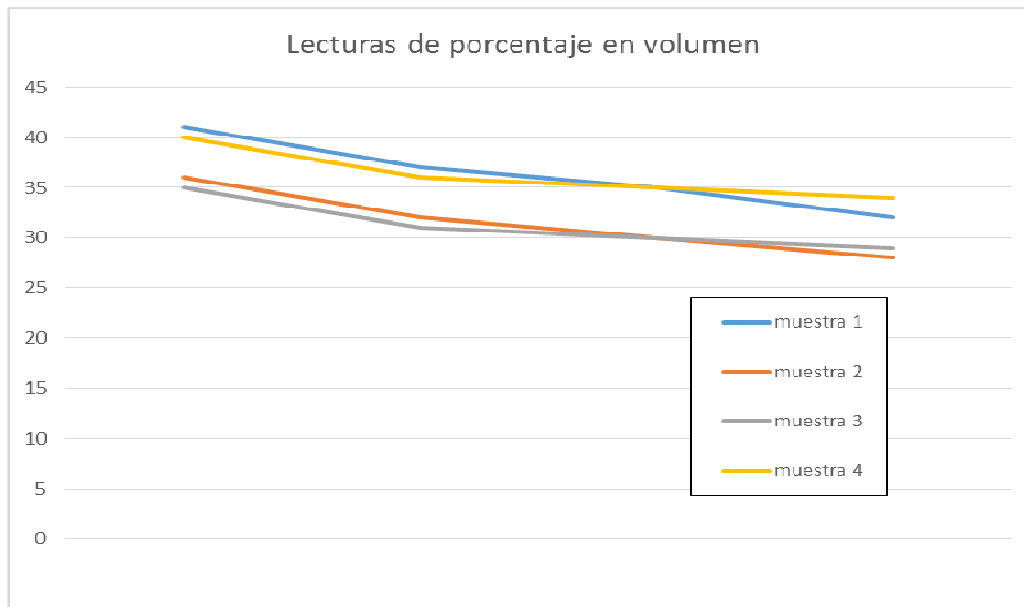


Figura 13: Lecturas sucesivas de varias muestras de 10.000ppm

Lecturas sucesivas de la misma muestra daban datos ligeramente menores a la primera toma. Se explica este comportamiento con la estabilización térmica de los sensores, la cual debe alcanzarse antes de cualquier proceso de lectura debido a la temperatura del filamento interno. Otra condición es linealizar la respuesta según la concentración del gas, esto facilita la medición y evita rangos limitados. Se observó una baja estabilidad de los sensores con respecto al tiempo de medición. El empleo de estos dispositivos permanentemente en el medio mostró diferencias de lectura probablemente por saturación del sustrato semiconductor bajo concentraciones permanentemente altas. Debido a esta observación, la cámara de análisis contenía la muestra sólo en los momentos necesarios, después del cual se liberaba al medio ambiente. La medición fue repetida en varias ocasiones mostrando tendencias similares.

Analizando el sistema implementado que diluye la muestra en aire para reducir la concentración máxima a 10.000ppm, se detecta que esta técnica es poco exacta, ya que introduce errores importantes. Esta obliga a cambios cercanos del orden de 100:1 en proporción de volumen y el método automático debe ser depurado. También existen errores en la estimación de la concentración al no considerar el gas contenido a lo largo de las mangueras, variable que tiene un efecto permanente en cada muestra.

Escalar la producción biogás del sustrato a un biorreactor piloto

Para el cumplimiento de los objetivos 4 se obtuvieron los siguientes resultados en las pruebas a nivel laboratorio y a nivel piloto.

Como paso previo para el estudio de la actividad metanogénica se obtuvo la caracterización del sustrato, Cuadro5.

Cuadro 7. Parámetros químicos del sustrato desecho de banano en codigestión con codornaza (50%)

Parámetro	% (m/m)
pH	7,5 ± 0,1
SV	90 ± 1
Humedad	29,97 ± 1,93
Fósforo	0,05 ± 0,01
Nitrógeno	0,19 ± 0,03

Como se demostró en estudios anteriores la codornaza resultó ser un excelente nivelador de pH para el sustrato de desecho de banano.

Prueba Nivel laboratorio

Se obtuvo una mayor producción de metano por parte de la dilución al 40%, Figura 4, sin embargo su AME fue ligeramente menor al obtenido con la dilución del 25%, Cuadro 6.

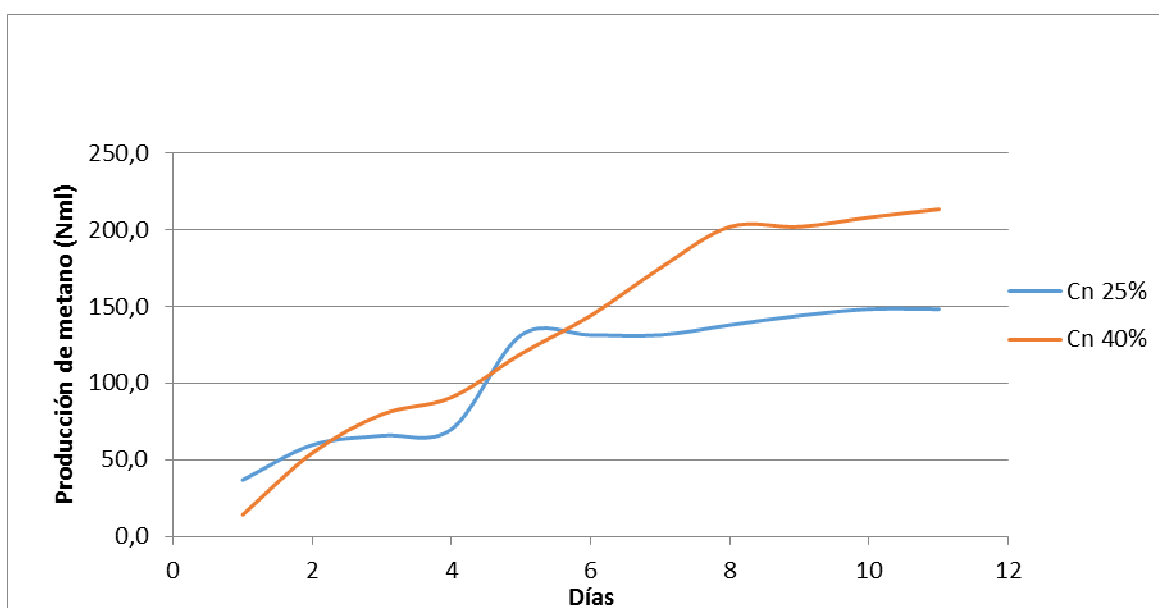


Figura 14. Volumen acumulado en la codigestión a diluciones de 25% y al 40%.

Cuadro 8. Producción de metano generado por la codornaza/desecho de banano a diferentes concentraciones.

Sustrato	L CH ₄ / g SV
25%	0,0807
40%	0,0746

Prueba a Nivel piloto

Aunque se realizaron dos pruebas para el nivel piloto, la primera prueba utilizando una dilución del 40% provocó una caída importante en el nivel de pH causando la detención del proceso. Es por ello que se realizó ajustes para la II prueba de bajando la concentración de sustrato a un 30%. Para esta prueba si se obtuvieron resultados cuya tendencia de generación del metano se observa en la Figura 5.

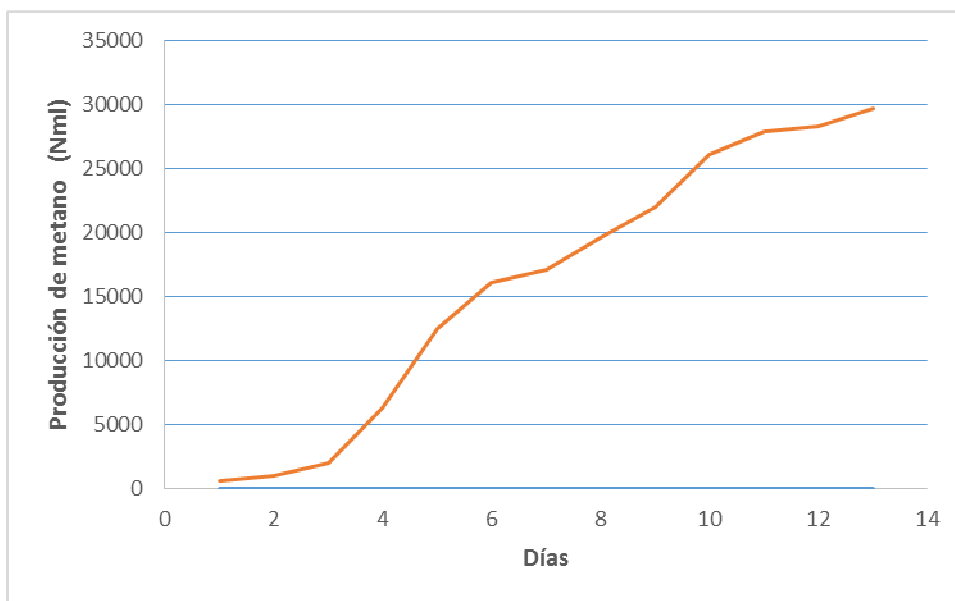


Figura 15. Volumen acumulado en la codigestión a diluciones de 25% y al 40%.

El valor de AME obtenido se señala en el Cuadro 9, este demostró ser más alto que el obtenido a nivel de laboratorio.

Cuadro 9. Producción de metano generado por la codornaza/desecho de banano.

Sustrato	L CH ₄ / g SV
30%	0,1244

6 Conclusiones

- El medidor volumétrico construido permite evaluar la producción el volumen y flujo de biogás en un biorreactor.
- El empleo de las trampas de CO₂ garantiza la presencia única de metano durante el proceso de medición con el cuantificador, pero elimina información útil como la proporcionalidad del biogás según el tipo de sustrato, temperatura y tiempo.
- Se determinó la actividad metanogénica de varios sustratos (codornaza, codornaza/desecho de banano) considerando las variables de inoculación y nutrientes dando que;
 - Para el codornaza la dilución de 40% es la que genera una mayor producción de metano.
 - La variable de nutrientes probó no ser fundamental para obtener un buen rendimiento en la producción de metano para la codornaza.
- Para sustrato codornaza/desecho de banano se determinó para nivel laboratorio que la dilución de 40% es la que genera una mayor producción de metano no así para nivel piloto donde tuvo que bajarse a 30% debido a la caída en el pH de la mezcla.
- La codornaza resultó ser muy buen sustrato para la codigestión con el desecho de banano debido a su neutralización del pH sin embargo con una limitante en cuanto a la dilución para nivel piloto.
- La codigestión de desecho de banano presentó un valor de AME mayor a nivel piloto.
- La evaluación de la calidad del medidor volumétrico construido en el proyecto demostró dar datos certeros en cuanto al flujo de biogás generado, sin embargo se presentaron inexactitudes con respecto a contenido de metano, esto por deterioro de los sensores seleccionados.

- La utilización de sensores de 10.000ppm escaló la complejidad de los mecanismos y su debida sincronización. Conviene el uso de dispositivos dentro del rango apropiado y con respuesta lineal a pesar de un incremento en los costos del diseño.
- El método de columnas de desplazamiento es adecuado para caudales del orden de mL/h siempre y cuando no existan fugas de gas en los acoples y sellos. Esta condición es de especial atención debido al bajo flujo desarrollado en los biorreactores de laboratorio.
- La escalada de la producción biogás de la codigestión de desecho de banano a un biorreactor piloto resultó en un aumento en la producción de biogás sin embargo se obtuvo valores similares de AME al obtenido en la prueba de laboratorio.

7 Recomendaciones

Adquirir mayor cantidad de equipo de manera que se puedan armar a la vez mayor cantidad de muestras y se pueda evaluar la reproducibilidad.

Se recomienda realizar un ajuste al diseño del biorreactor piloto de manera que se pueda drenar de manera más eficiente.

8 Agradecimientos

Un agradecimiento muy especial a la Vicerrectoría de Investigación por haber aportado los fondos que permitieron la ejecución de este proyecto.

También se le agrade al Centro de Investigación en Protección Ambiental, por las facilidades prestadas en espacio y equipo. Así también agradecer al asistente técnico Freddy Angulo y los estudiantes; Diana Flores, Alexia Quirós y Erick Bastos por la colaboración brindada.

9 Bibliografía

- Acuña, P., Angel, L., & Borray, E. (2008). Aislamiento e identificación de microorganismos del genero *Methanococcus* y *Methanobacterium* de cuatro fuentes de Bogotá. *D.C. Nova-Ubliación Científica en Ciencias Biomédicas*, 6(10).
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, L., Guwy, A., y otros. (2007).
- Amaral, M., Ferreira, C., Lange, L., & Aquino, S. (2008). Avaliacao da biodegradabilidade anaeróbia de lixiviados de aterro sanitarios. 13(1).

- Chernicharo, C. (1997). *Principios do Tratamento Biológico de Aguas Residuárias*. Universidad Federal de Minas Gerais, Brasil.
- Cimochowicz, M., Rybicka, M., & Rybicki, S. (2013). Application of Respirometric Tests for Assessment of Methanogenic Bacteria Activity in Wastewater Sludge Processing. *Journal of Ecological Engineering*, 14(3), 44–52. doi:10.5604/2081139X.1056039
- Cole-Parmer. (15 de Marzo de 2013). *Flowmeters*. Obtenido de Cole-Parmer: Delivering Solutions You Trust: <http://www.coleparmer.com/Category/Flowmeters/1686>
- Conti, J. (2014). International Energy Outlook 2014. doi:DOE/EIA-0484(2014).
- Dynamant. (11 de Marzo de 2013). *Dynamant*. Obtenido de <http://www.dynamant.com/infrared-sensors/methane/methane-gas-sensors.htm>
- Esposito, G., Frunzo, L., Liotta, F., Panico, A., & Pirozzi, F. (2012). Bio-Methane Potential Test to Measure the Biogas Production from Digestion and Co-Digestions of Complex Organic Substrates. *The Open Environmental Engineering Journal*, 5, 1-8.
- Flores, D. (2014). Potencial metanogénico de residuos lignocelulósicos específicos disponibles en las fincas agrícolas costarricenses para cogeneración. Instituto Tecnológico de Costa Rica.
- InfraTec. (11 de Marzo de 2013). *InfraTec: Pyroelectric Infrared Detector Design and Manufacturing*. Obtenido de Infrared Detectors / Thermal Sensors: Pyroelectric detectors with highest quality, uncooled, highly stable performance: <http://www.infratec-infrared.com/>
- Martínez, E. (2004). *Estudio molecular de las poblaciones de un lodo anaerobio en condiciones desnitrificantes y metanogénicas*. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana.
- Márquez, L. (2009). Inclusión de un inóculo para promover la metanización de residuos sólidos urbanos. *Revista Biología*(11), 29-36.
- Méndez, R., Vidal, G., Lorber, K., & Márquez, F. (2007). Producción Limpia en la Industria de Curtiembre. (U. de S. de Compostela, Ed.). Santiago de Compostela, España.
- Ministerio de Salud. (2011). Política Nacional Para la Gestión Integral de Residuos 2010-2021. San Jose, Costa Rica.
- Mohammad Jawed, V. T. (1999). Microbial composition assessment of anaerobic biomass through methanogenic activity tests. *Water SA*, 25(3).
- Nación, P. E. de La. (2008). El desafío regional de contar con energía para el desarrollo (pp. 437–466). San Jose, Costa Rica.
- Lu, F. B. (2011). Readout circuit for uncooled pyroelectric IRFPA. *Applied Mechanics and Materials*(84), 284-288.

- Parajuli, P. (2011). *Biogas Measurement Techniques and the Associates Errors*. University of Jyvaskyla, Finland.
- Torres, P., & Pérez, A. (2010). Actividad Metanogénica Específica: una Herramienta de Control y Optimización de Sistemas de TRatamiento Anaerobio de Aguas Residuales. *Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente*(9), 5-14.
- Xiao, L., Sitian, C., Hong, L., Sha, H., Daqiang, Z., & Huansheng, N. (2012). A survey on gas sensing technology. *Journal Sensors*, 12, 9635-9665.