

## Optimización de un método para la determinación simultánea de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> por cromatografía gas-sólido en biorreactores anaeróbicos

**Julio César Marín L., Lendy Pozo, Gilberto Colina, Nancy Rincón, Elisabeth Behling, Altamira Díaz y Nola Fernández**

*Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (DISA), Escuela de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia, Apartado 526, Maracaibo 4001-A, Estado Zulia, Venezuela. E-mail: jmarin@luz.edu.ve; ebehling@cantv.net*

### Resumen

La digestión anaeróbica es un proceso bioenergético complejo mediante el cual se degrada la materia orgánica a productos más estables como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y otros gases. Durante este proceso, se hace necesario monitorear parámetros operacionales a fin de regular y optimizar la biodegradación. En el presente trabajo se optimizó la determinación simultánea del H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> producido en reactores discontinuos anaeróbicos, utilizando un cromatógrafo de gases PERKIN-ELMER Autosystem XL, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empacada HAYESEP Q de 3 m de longitud, 1/4" de diámetro de poro y un diámetro interno de 80/100. Durante los ensayos de degradación se aplicaron cargas orgánicas desde 1 hasta 7 kgDQO/m<sup>3</sup>.d, utilizando glucosa como única fuente de carbono y energía. También fueron monitoreados otros parámetros operacionales como: pH, alcalinidad total, remoción de DQO, sólidos suspendidos volátiles y totales, empleando los métodos estándar. Las condiciones instrumentales óptimas para la cuantificación simultánea de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> fueron las siguientes: temperatura del inyector: 230°C, temperatura del detector: 230°C, horno: condición isotérmica a 200°C, volumen de inyección: 200 µL, gas de arrastre: nitrógeno a un flujo de 30 mL/min, tiempo de análisis: 1,8 min. Bajo estas condiciones se obtuvieron límites de detección de 0,005 y 0,043 atm, y coeficientes de correlación de 0,999 y 0,996 para las curvas de calibración de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, respectivamente. Este trabajo propone un método rápido, preciso y relativamente económico para la cuantificación simultánea de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

**Palabras clave:** Biogas, cromatografía gas-sólido, digestión anaeróbica, hidrógeno, metano.

# Optimization of a Method for Simultaneous Determination of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in Anaerobic Bioreactors Using Solid-Gas Chromatography

## Abstract

Anaerobic digestion is a complex bioprocess by means of which organic matter is degraded to more stable products such as CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> and other gases. During this process, it is necessary to monitor operational parameters in order to regulate and optimize biodegradation. In this study, simultaneous quantification of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> produced in anaerobic batch reactors was optimized using a gas chromatograph PERKIN-ELMER Autosystem XL, provided with a thermal conductivity (TCD) detector and a packed HAYESEP Q column 3 m in length, 1/4" pore diameter and an internal diameter of 80/100. During the degradation tests, organic loads from 1 to 7 kgCOD/m<sup>3</sup>.d were applied, using glucose as the only source for carbon and energy. The following operational parameters were also evaluated: pH, total alkalinity, COD removal, biogas volume and total suspended and volatile solids, using standard methods. Optimal instrument conditions for the simultaneous quantification of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> were: injector temperature, 230°C; detector temperature, 230°C; furnace temperature, isothermal condition at 200°C; injection volume, 200 µL; carrier gas, nitrogen (30 ml/min); analysis time, 1.8 min. Under these operational conditions, detection limits of 0.005 and 0.043 atm. and correlation coefficients of 0.999 and 0.996 for the calibration curves of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> were obtained, respectively. This study proposes a fast, precise and relatively economic method for simultaneous quantifications of H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>.

**Key words:** Anaerobic digestion, biogas, hydrogen, methane, solid-gas chromatography.

## Introducción

La digestión anaeróbica de materia orgánica es químicamente un proceso muy complicado, que envuelve cientos de compuestos posibles y reacciones intermedias, cada una de las cuales es catalizada por enzimas específicas, sin embargo, la reacción química global a menudo es simplificada como [17]:



En los reactores anaeróbicos opera una comunidad de tres grupos interdependientes de microorganismos (Figura 1): a. bacterias hidrolíticas, que fraccionan los polisacáridos y proteínas para formar azúcares monoméricos simples y aminoácidos; b. bacterias formadoras de ácidos, que incluyen las bacterias acetogénicas (forman directamente ácidos grasos volátiles: AGV), bacterias homoace-

togénicas (forman acetato a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) y bacterias hidrogénicas (convierten los AGV en acetato e H<sub>2</sub>); c. bacterias metanogénicas, que incluyen los metanógenos acetoclásticos (convierten acetato en CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>) y los metanógenos utilizadores de hidrógeno (forman CH<sub>4</sub> a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) [23].

Debido que el hidrógeno es un producto intermedio en la producción de metano, su monitoreo aporta información valiosa sobre el estado bioquímico de un reactor. Muchos estudios han mostrado la utilidad del hidrógeno como parámetro de control potencial en la digestión anaeróbica [2, 4, 6, 12, 23]. La evaluación de la proporción de metano en el biogas también ha sido ampliamente usada por la industria para evaluar el progreso de la degradación anaeróbica. Adicionalmente, el metano e hidrógeno constituyen fuentes importantes de energía alternativa [3, 16, 18].

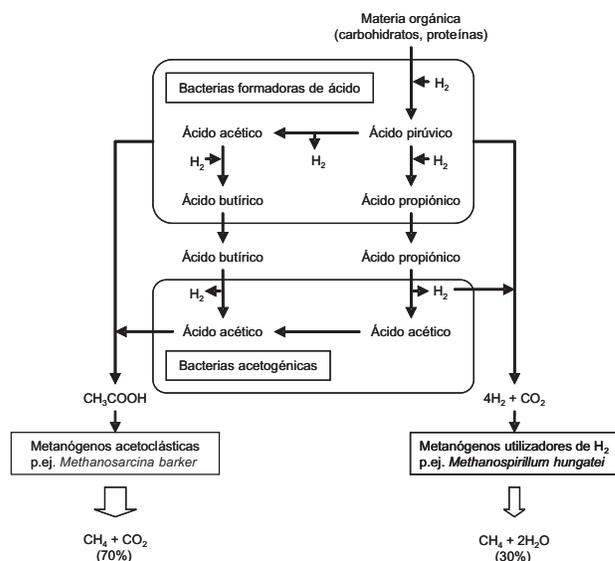


Figura 1. Degradación microbiana de la materia orgánica durante la digestión anaeróbica, mostrando las rutas principales para la formación de hidrógeno y metano [4].

Tradicionalmente, los métodos de análisis que involucran la determinación de metano e hidrógeno presentan alto grado de complejidad, prolongado tiempo de análisis, volúmenes de inyección relativamente grandes (1-2 mL) y son difíciles de manejar [20]. Estos factores limitan la posibilidad de actuar oportunamente para corregir las fallas operativas en los reactores anaeróbicos [4].

En esta investigación se optimizó un método cromatográfico sensible, preciso y rápido que permite cuantificar simultáneamente las presiones parciales de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en biorreactores anaeróbicos, con la finalidad de monitorear y evaluar la eficiencia del proceso de biodegradación anaeróbica de la materia orgánica.

## Metodología

### Sistema experimental

Se inocularon 3 reactores (réplicas) de 500 mL (matraces erlenmeyers) con 100 mL de lodo granular anaeróbico procedente de un reactor UASB instalado en una industria cervecera de la localidad. Cada reactor fue alimentado diariamente (tiempo de retención hidráulico, TRH=24 h) con 400 mL de agua residual sintética que contenía glucosa como única fuente de carbono y energía. Los reactores se encontraban acoplados herméticamente a un sistema colector de biogás que contenía un cilindro graduado con agua acidificada (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 N) (Figura 2).

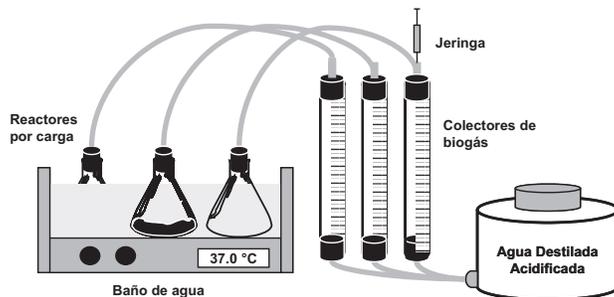


Figura 2. Montaje de los reactores discontinuos usados para evaluar las presiones parciales de hidrógeno y metano. Se muestra el lugar de toma de muestras del biogás (jeringa).

La temperatura de experimentación se mantuvo a  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  utilizando un baño de agua GEMMY modelo YCW-03S, sin agitación.

### Agua residual sintética

Se empleó un agua residual sintética que contenía glucosa (MERCK) como única fuente de carbono y energía, además de nutrientes. La glucosa se aplicó a las cargas orgánicas de 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 kgDQO/m<sup>3</sup>d. Estas cargas fueron aumentadas progresivamente dependiendo de la estabilización del sistema (entre 8 y 12 d), la cual fue mostrada por la remoción de la demanda química de oxígeno (DQO) y proporción de metano en el biogás. El recambio del agua residual sintética de los reactores se realizó manualmente, inclinando los erlenmeyers cuidadosamente, sin dejar salir el lodo granular y reponiendo el volumen con una nueva porción de agua residual conteniendo la carga orgánica requerida. El tiempo total de experimentación fue de 70 d.

### Análisis cromatográfico de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>

Las condiciones instrumentales para el análisis simultáneo de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en los reactores anaeróbicos fueron optimizadas a partir de las usadas por Lay *et al.* [10] (Tabla 1), para lo cual se empleó un cromatógrafo de gases PERKIN ELMER AutoSystem XL, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna empacada HAYESEP Q de 3 m de longitud, 1/4" de diámetro de poro y un diámetro interno de 80/100.

En el sistema cromatográfico se evaluaron diferentes temperaturas en el puerto de inyección, el horno y el detector, con la finalidad de encontrar las condiciones idó-

Tabla 1. Condiciones instrumentales utilizadas por Lay *et al.* [10] para la cuantificación de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> producidos durante la degradación anaeróbica de desechos sólidos municipales.

Condición	*Análisis de H <sub>2</sub>	*Análisis de CH <sub>4</sub>
Columna	Empacada con Porapak Q (50/80 mesh)	Empacada con Porapak T (50/80 mesh)
Temperatura puerto inyección (°C)	100	100
Temperatura horno (°C)	70	70
Temperatura detector (°C)	100	100
Detector	TCD	TCD
Gas de arrastre	Nitrógeno	-
Flujo gas de arrastre	30 mL/min	-

\*Análisis no simultáneo.

neas para la separación, lo cual garantiza un análisis confiable y reproducible. Para este propósito se utilizó una mezcla de gases estándar PRAXAIR, con una proporción de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> que se estimaba encontrar en los reactores anaeróbicos (11,0% H<sub>2</sub> y 89,0% CH<sub>4</sub>). La señal del detector fue recuperada en el software Turbochrom Navigator versión 4,1 (2F12) de PERKIN ELMER. La velocidad de flujo óptima del gas de arrastre (nitrógeno) también fue optimizada, para ello se inyectaron 200 µL de la mezcla patrón a las siguientes velocidades de flujo (µ): 20, 30, 38, 46 y 54 mL/min.

Las concentraciones de hidrógeno y metano producidos durante cada una de las etapas de experimentación de los reactores, se midieron diariamente luego de la optimización de los parámetros cromatográficos.

#### Validación analítica de la técnica cromatográfica

La precisión analítica fue estudiada a partir de tres alícuotas de la mezcla estándar a una concentración de 17,0 atm para H<sub>2</sub> y 140,0 atm para CH<sub>4</sub>. Cada solución de gas fue inyectada por pentaplicado para determinar la precisión del equipo y del analista.

La exactitud del método fue evaluada mediante un estudio de recuperación por adición estándar, para lo cual se adicionaron cantidades conocidas del gas patrón a diferentes muestras de biogas de concentración conocida, para finalmente calcular la concentración real a partir de la cantidad de gas recuperada.

Se prepararon curvas de calibración a partir de la mezcla patrón, con la finalidad de cuantificar las concentraciones de los gases en los bioreactores experimentales, pudiéndose determinar también los límites de detección para H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

#### Parámetros operacionales

En los bioreactores experimentales también se monitorearon diariamente los siguientes parámetros: pH, alcalinidad total (método volumétrico estándar), remoción de la DQO (método volumétrico estándar), sólidos suspendidos totales (SST) y volátiles (SSV) (método gravimétrico estándar) y volumen de biogas producido, siguiendo los métodos estandarizados [1].

#### Resultados y Discusión

##### Optimización del método de análisis cromatográfico

Como resultado de las pruebas de temperaturas en el puerto de inyección, horno y detector, se obtuvieron distintos tiempos de retención para los analitos en cuestión (H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>), lo cual resultó en diferentes tiempos de análisis. De manera general, el aumento de la temperatura del horno repercutió en tiempos de análisis más cortos. Las velocidades de flujo (µ) estudiadas con el gas de arrastre, también influyeron diferencialmente en los cromatogramas obtenidos.

Para seleccionar las condiciones analíticas óptimas para el análisis cromatográfico, se consideró la resolución y número de picos del cromatograma. Si el número de picos que aparecen en el cromatograma coincide con el número de componentes inyectados (igual al número de componentes esperados), la calidad del cromatograma se evalúa entonces por su resolución y finalmente, si el cromatograma posee el número de picos esperados y una buena resolución, su calidad es evaluada entonces en función del tiempo de análisis.

En tal sentido, la  $\mu$  óptima experimental se determinó mediante la selección del criterio de respuesta (número de picos, resolución y tiempo de análisis), para lo cual el flujo de 30 mL/min resultó el más adecuado, ya que además de cumplir con estas tres condiciones, ofrece un menor gasto del gas de arrastre (economía). En la Figura 3 se muestra un cromatograma tipo para la separación de hidrógeno y metano presentes en la mezcla estándar, obtenido a la velocidad de flujo de 30 mL/min (flujo óptimo).

Con base en estos resultados, las condiciones instrumentales óptimas para evaluar simultáneamente las presiones parciales de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en el biogás producido durante la digestión anaeróbica, se presentan en la Tabla 2.

#### Validación analítica de la técnica cromatográfica

El estudio de recuperación realizado para validar analíticamente la metodología de análisis cromatográfico, mostró valores promedios de  $102,57 \pm 2,07\%$  para H<sub>2</sub> y de  $98,39 \pm 1,78\%$  para CH<sub>4</sub>, los cuales se encuentran dentro del rango normalmente aceptado para un estudio de adición estándar ( $100 \pm 5\%$ ). Los resultados de este estudio, según cada nivel de concentración, se muestran en la Tabla 3 y Figura 4. Adicionalmente, la exactitud expresada como porcentaje de error, se ubicó por debajo del 5%, con valores de  $1,81 \pm 1,65\%$  para el H<sub>2</sub> y de  $3,53 \pm 0,96\%$  para el CH<sub>4</sub>. Estos resultados indican la buena exactitud del método de análisis [13, 19].

La Tabla 4 muestra los resultados del estudio de precisión realizado para validar analíticamente la metodología empleada en este estudio. Los coeficientes de variación generales (entre muestras) fueron de 2,5% para el H<sub>2</sub> y de 1,4% para el CH<sub>4</sub>. Estos resultados indican que la técnica utilizada es precisa, ya que las variaciones de las concentraciones en la muestra y entre las muestras fueron menores al 5%.

De acuerdo con estos resultados, es evidente la ausencia de interferencias cromatográficas durante el análisis de hidrógeno y metano, así como la confiabilidad de la metodología empleada.

Los límites de detección determinados en este estudio para el H<sub>2</sub> y el CH<sub>4</sub> son de 0,005 y 0,043 atm, respectivamente. Los coeficientes de correlación para las curvas de calibración fueron de 0,999 para el hidrógeno y de 0,996 para el metano.

#### Evaluación del proceso de digestión anaeróbica

Los valores promedio, máximos y mínimos de los parámetros evaluados durante la degradación de la glucosa

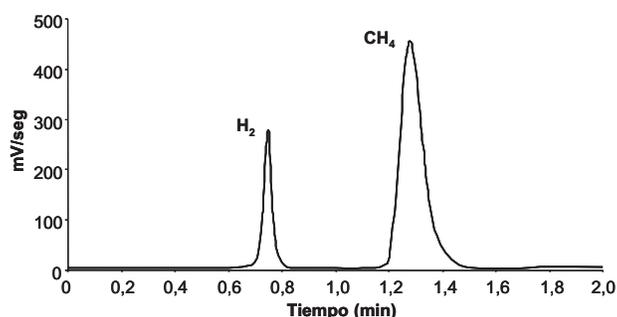


Figura 3. Cromatograma tipo para la mezcla estándar PRA-XAIR (11,0% H<sub>2</sub> y 89,0% CH<sub>4</sub> v/v), obtenido a la velocidad de flujo óptimo (30 mL/min).

Tabla 2. Parámetros instrumentales óptimos para la determinación simultánea de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> por cromatografía gas-sólido, según las condiciones evaluadas en el presente estudio.

Parámetro	Condición
Volumen de inyección	200 $\mu$ L
Temperatura del inyector	230°C
Temperatura del detector	230°C
Temperatura del horno	200°C
Velocidad de flujo	30 mL/min
Columna	HAYESEP Q
Tiempo de análisis	1,8 min

en reactores anaeróbicos discontinuos, se presentan en la Tabla 5.

El pH del licor-mezcla se mantuvo cercano a la neutralidad durante las experiencias de laboratorio (promedio general =  $6,74 \pm 0,23$ ), observándose un aumento a partir de la carga orgánica de 4-5 kgDQO/m<sup>3</sup>.d (Figura 5). Los valores de pH observados se encuentran dentro del rango operacional apropiado para el proceso de degradación anaeróbica de la materia orgánica (6,6-7,6) [17]. Este comportamiento estuvo influenciado por los niveles de alcalinidad total, los cuales se mantuvieron por encima de 2500 mgCaCO<sub>3</sub>/L, particularmente durante las mayores cargas orgánicas ensayadas. Cuando la alcalinidad total se encuentra entre 2500 y 5000 mgCaCO<sub>3</sub>/L, normalmente se obtiene una buena capacidad amortiguadora del sistema [17].

Por su parte, el porcentaje de remoción de la DQO mostró el valor promedio de  $63,8 \pm 21,4\%$  (Tabla 5),

Tabla 3. Estudio de recuperación para hidrógeno y metano en una muestra de biogas de concentración conocida.

Analito	Cantidad agregada (atm)	Cantidad esperada (atm)	Cantidad encontrada (atm)	Recuperación (%)*
H <sub>2</sub>	0	0,11	0,11	100,00 ± 3,22
	0,37	0,48	0,50	104,14 ± 0,57
	0,75	0,85	0,86	100,00 ± 2,36
	1,12	1,23	1,31	106,14 ± 0,13
CH <sub>4</sub>	0	2,26	2,19	96,64 ± 1,28
	28,0	30,26	30,51	100,81 ± 2,43
	46,5	48,76	47,16	96,72 ± 1,20
	65,0	67,26	66,85	99,40 ± 1,72

\*Media aritmética general (n=12): H<sub>2</sub> = 102,57 ± 2,07%, CH<sub>4</sub> = 98,39 ± 1,78%.

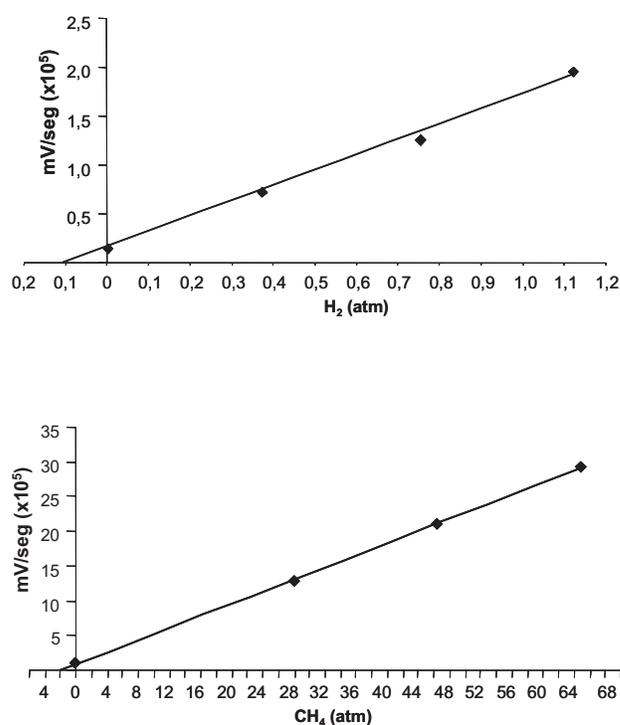


Figura 4. Curvas de adiciones estándar para el análisis de hidrógeno y metano presentes en una muestra de biogas de concentración conocida.

evidenciando una alta eficiencia para el proceso de degradación anaeróbica de la glucosa, al ser comparado con otros estudios similares [5, 9, 12]. La relación entre la DQO removida y la carga orgánica aplicada en los reactores anaeróbicos discontinuos, se muestra en la Figura 6, para cuya curva corresponde la siguiente ecuación:

Tabla 4. Estudio de precisión para el análisis simultáneo de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> por cromatografía gas-sólido, según las condiciones instrumentales optimizadas en el presente trabajo.

Mezcla estándar	X ± DS (atm)	n	CV (%)
H <sub>2</sub> (17,0 atm)			
1	17,77 ± 0,53	3	3,0
2	17,84 ± 0,45	3	2,5
3	16,87 ± 0,51	3	3,0
General	17,49 ± 0,44	9	2,5
CH <sub>4</sub> (140,0 atm)			
1	143,02 ± 3,47	3	2,4
2	143,65 ± 2,79	3	1,9
3	138,98 ± 3,44	3	2,5
General	141,88 ± 2,07	9	1,4

X: media aritmética, DS: desviación estándar, CV: coeficiente de variación, n= número de datos.

$$\text{DQO removida (mg/L)} = 0,8788 \text{ DQO inicial (mgDQO/L)} - 783,34$$

El coeficiente de determinación ( $R^2$ ) obtenido (0,928), muestra la alta relación directa entre estas dos variables.

Los sólidos suspendidos mostraron una tendencia a aumentar conforme se incrementaba la carga orgánica en los reactores. Entre las cargas orgánicas de 1 y 3 kgDQO/m<sup>3</sup>.d las concentraciones fueron relativamente estables, sin embargo, a partir de 4 kgDQO/m<sup>3</sup>.d, se observó un aumento progresivo, tanto de los SST como de los SSV. Las máximas concentraciones se encontraron en la carga orgánica de 7 kgDQO/m<sup>3</sup>.d (195,9 mg/L para los SST y 161,0 mg/L

Tabla 5. Valores promedio, máximos y mínimos de los parámetros evaluados durante la degradación de la glucosa en reactores anaeróbicos discontinuos.

Parámetro	Mínimo	X ± DS	Máximo
pH	6,40	6,74 ± 0,23	7,19
Alcalinidad total (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	885,2	2627,1 ± 1275,4	4840,6
% remoción DQO	20,1	63,8 ± 21,4	97,7
SST (mg/L)	26,4	108,9 ± 52,1	195,9
SSV (mg/L)	8,2	75,3 ± 45,4	161,0
Biogas (mL)	50,3	298,2 ± 168,5	560,2
H <sub>2</sub> (atm)	0,11	7,42 ± 5,34	20,69
CH <sub>4</sub> (atm)	164,17	178,44 ± 5,50	185,83

X: media aritmética, DS: desviación estándar, n = 70, SST: sólidos suspendidos totales, SSV: sólidos suspendidos volátiles.

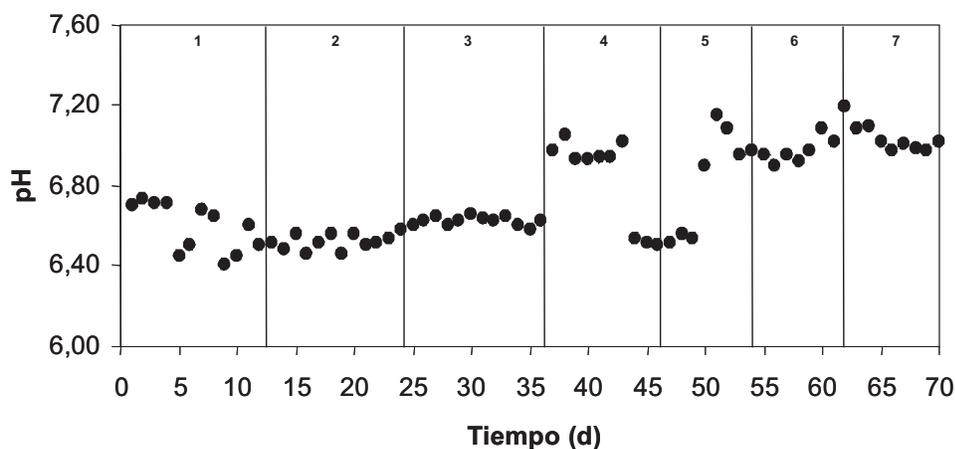


Figura 5. Variaciones del pH durante la biodegradación anaeróbica de la glucosa en reactores discontinuos. Los números 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 indican los cambios en la carga orgánica (kgDQO/m<sup>3</sup>d).

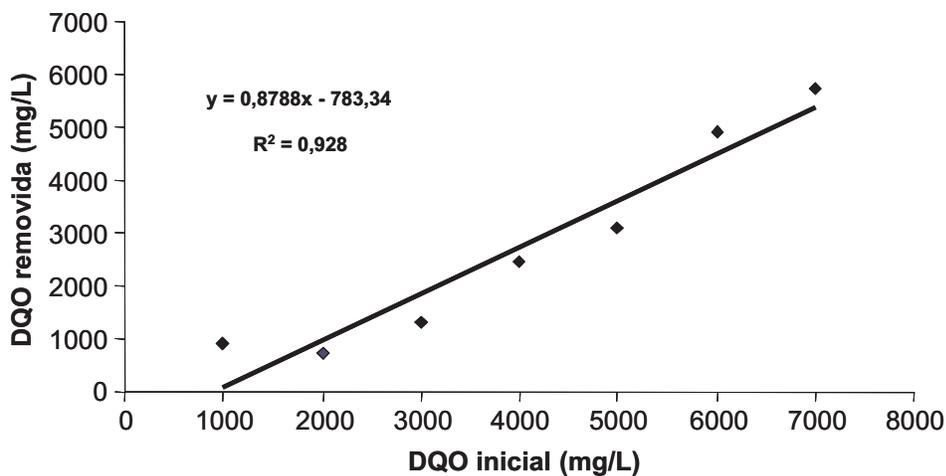


Figura 6. Relación entre la DQO inicial aplicada y la DQO removida, durante la degradación anaeróbica de la glucosa en reactores discontinuos.

para los SSV). Durante la etapa experimental, los valores promedio para las concentraciones de SST y SSV fueron 108,9 52,1 y 75,3 45,4 mg/L (Tabla 5), respectivamente.

El incremento de los sólidos suspendidos en los reactores anaeróbicos es ocasionado por el lavado de la biomasa microbiana como consecuencia del incremento de la carga orgánica, lo cual ocasiona que las enzimas extracelulares producidas en exceso, actúen taponando los conductos de salida del biogas en los gránulos del lodo, creando una fuerza que finalmente termina por romperlos [8].

Las concentraciones de SST encontradas en este estudio resultan bajas al ser comparadas con otros estudios. Por ejemplo, Sponza [22] reporta valores superiores a 1700 mg/L para reactores anaeróbicos a bajas temperaturas, alimentados con levaduras como fuente de carbono y un TRH de 48 h.

Con respecto a la cantidad de biogas producido durante la respiración anaeróbica, su volumen incrementó conforme se aumentaba la carga orgánica en los reactores, este comportamiento evidencia la intensificación del proceso metabólico de degradación de la glucosa. Del mismo modo, hace suponer que la biomasa del digester no fue es-tresada metabólicamente [2].

Al comparar los resultados de los parámetros operacionales de este estudio con los reportados por otros investigadores [5, 9, 11], se puede observar que los mismos se encuentran entre los rangos de alta eficiencia para la digestión anaeróbica, lo cual demuestra que el sistema experimental utilizado es adecuado para la obtención de grados de eficiencia óptimos.

### Producción de hidrógeno y metano en los reactores anaeróbicos

La Figura 7 muestra las variaciones de las presiones parciales de  $H_2$  y  $CH_4$  en los reactores experimentales, determinadas de acuerdo con las condiciones analíticas optimizadas en el presente estudio. Las presiones parciales de hidrógeno se mantuvieron entre 0,11 y 20,69 atm; mientras que las de metano variaron entre 164,17 y 185,83 atm (Tabla 5).

El comportamiento de ambos gases fue relativamente estable desde la carga orgánica de 1 kgDQO/m<sup>3</sup>.d hasta la de 5 kgDQO/m<sup>3</sup>.d, a partir de la cual se observó un incremento significativo de las presiones parciales de metano, acompañado de una disminución proporcional de las presiones parciales de hidrógeno. Este último comportamiento se mantuvo hasta el final de la etapa experimental (carga orgánica de 7 kgDQO/m<sup>3</sup>.d).

Las concentraciones promedio para  $H_2$  y  $CH_4$  en los reactores anaeróbicos fueron de  $7,42 \pm 5,34$  y de  $178,44 \pm 5,50$  atm, respectivamente (Tabla 5).

La disminución de las presiones parciales de hidrógeno está influenciada por el ligero aumento de los valores de pH por encima de la neutralidad [21, 23], así como también por el incremento de la carga orgánica (día 50 de experimentación). Bajo estas circunstancias, las bacterias metanogénicas utilizan el ácido acético, metanol o dióxido de carbono e hidrógeno gaseoso para producir metano, siendo el acetato el sustrato más importante para la formación de metano (aproximadamente 70% del metano producido proviene del ácido acético). La siguiente ecuación muestra la conversión de  $H_2$  a metano llevada a cabo

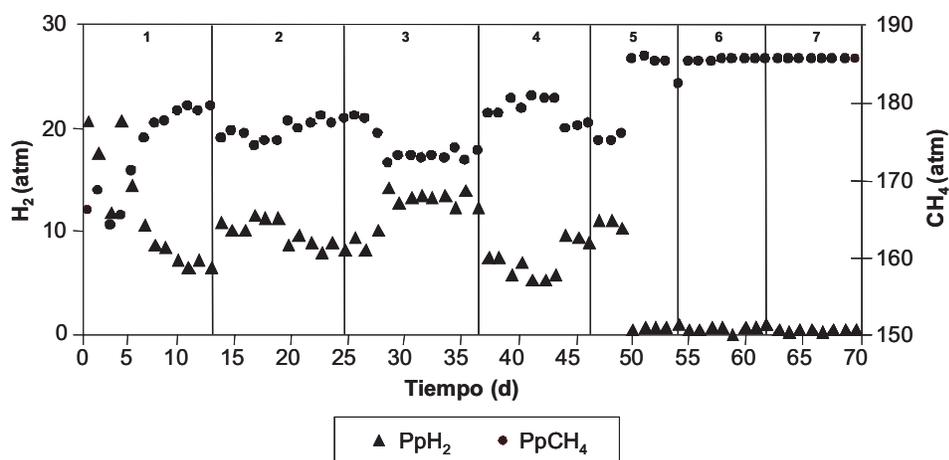
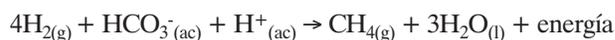


Figura 7. Variaciones de las presiones parciales (Pp) de hidrógeno y metano en el biogas producido durante la biodegradación anaeróbica de la glucosa en reactores discontinuos. Los números 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 indican los cambios en la carga orgánica (kgDQO/m<sup>3</sup>.d).

por las bacterias metanogénicas, mediante la cual se reduce su presión parcial en los reactores anaeróbicos [14]:



Adicionalmente, el hidrógeno producido durante la digestión anaeróbica se consume durante la reducción de CO<sub>2</sub> por parte de los metanógenos, los cuales tienen una capacidad de remoción de H<sub>2</sub> muy alta, de manera que se hace difícil que ocurra una saturación de las PpH<sub>2</sub> en el sistema [2].

Por su parte, Mizuno *et al.* [15], experimentando con desechos orgánicos, reportan que la concentración de H<sub>2</sub> está influenciada significativamente por el pH, obteniéndose una relación máxima de 1,47 moles de H<sub>2</sub> por mol de glucosa a un pH de 5,2; mientras que a un pH mayor (6,0); los niveles de H<sub>2</sub> decrecen significativamente. A valores de pH bajos, las bacterias metanogénicas son inhibidas, debido a la acumulación de ácidos grasos volátiles o al incremento de las presiones parciales de H<sub>2</sub>. El pH y la capacidad buffer tienen un impacto significativo sobre los niveles de hidrógeno en el sistema [7].

En cuanto al funcionamiento de los sistemas de tratamiento anaeróbicos, la complejidad de las interacciones microbianas involucradas hace difícil controlar eficientemente el proceso. En general, las razones que contribuyen a la inestabilidad de los reactores anaeróbicos son: cambios excesivos de temperatura, incrementos bruscos en la carga orgánica, presencia de sustancias tóxicas, cambios en las características del sustrato, entre otros [23].

## Conclusiones

En este estudio se logró optimizar las condiciones óptimas para la determinación simultánea de las presiones parciales de hidrógeno y metano en reactores anaeróbicos, empleando la técnica de cromatografía gas-sólido, obteniéndose límites de detección de 0,005 y 0,043 atm, respectivamente. Los ensayos de precisión mostraron coeficientes de variación de 2,5% para H<sub>2</sub> y 1,4% para CH<sub>4</sub>, mientras que la exactitud, estudiada por el método de adición estándar, mostró una recuperación de 102,57 y 2,07% para H<sub>2</sub> y 98,39 y 1,78% para CH<sub>4</sub>. Estos resultados indican que la metodología empleada es confiable, segura e idónea para cuantificar las concentraciones de estos gases.

Estas condiciones cromatográficas permitieron evaluar de forma rápida y adecuada las presiones parciales de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> en los reactores anaeróbicos experimentales, utilizando glucosa como única fuente de carbono y energía (car-

gas orgánicas desde 1 hasta 7 kgDQO/m<sup>3</sup>.d). Las concentraciones de H<sub>2</sub> variaron entre 0,11 y 20,69 atm; mientras que las de CH<sub>4</sub> estuvieron entre 64,17 y 185,83 atm.

El aumento del pH y de la carga orgánica repercuten en el incremento de las concentraciones de metano y disminución de las de hidrógeno, particularmente cuando se aplicaron cargas orgánicas superiores a 5 kgDQO/m<sup>3</sup>.d. Los porcentajes de remoción de la DQO (hasta 97,7%) evidencian la alta eficiencia del proceso de digestión anaeróbica.

## Agradecimiento

Este estudio fue financiado por el Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CONDES) de La Universidad del Zulia.

## Referencias Bibliográficas

- [1] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA), WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). (1998). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20<sup>th</sup> Edition. Washington, D.C.: American Public Health Association.
- [2] ARCHER, D.; HILTON, M.; ADAMS, P.; WIECKO, H. (1986). Hydrogen as a process control index in pilot scale anaerobic digester. **Biotechnol. Lett.** 8: 197-202.
- [3] CHANG, J.; LEE, K.; LIN, P. (2002). Biohydrogen production with fixed-bed bioreactors. **Int. J. Hydrogen Energy** 27: 1167-1174.
- [4] COLLINS, L.; PASKINS, A. (1987). Measurement of trace concentrations of hydrogen in biogas from anaerobic digesters using an exhaled hydrogen monitor. **Wat. Res.** 21(12): 1567-1572.
- [5] GALLERT, C.; HENNING, A.; WINTER, J. (2003). Scale-up of anaerobic digestion of the biowaste fraction from domestic wastes. **Wat. Res.** 37: 1433-1441.
- [6] HICKEY, R.; SWITZENBAUM, M. (1991). The response and utility of hydrogen and carbon monoxide as process indicators of anaerobic digesters subject to organic and hydraulic overloads. **Res. J. Wat. Pollut. Control Fed.** 63: 129-140.
- [7] HICKEY, R.; SWITZENBAUM, M. (1991). Thermodynamics of volatile fatty acid accumulation in anaerobic digesters subject to increases in hydraulic and organic loading. **Res. J. Wat. Pollut. Control Fed.** 63: 141-144.
- [8] JAWED, M.; TARE, V. (1996). Methanogenic activity and performance of UASB, DSFF reactors. **Wat. Sci. Tech.** 34(5-6): 483-487.
- [9] KALIA, V.; JOSHI, A. (1995). Conversion of waste biomass (pea-shells) into hydrogen and methane through anaerobic digestion. **Bioresource Technol.** 53: 165-168.

- [10] LAY, J.; LEE, Y.; NOIKE, T. (1999). Feasibility of biological hydrogen production from organic fraction of municipal solid waste. **Wat. Res.** 33: 2579-2586.
- [11] LETTINGA, G. (1995). Anaerobic digestion and wastewater treatment system. **Antoine Van Leeuwenhoek** 67: 3-28.
- [12] MARÍN, J.; CHÁVEZ, M.; DÍAZ, A.; POZO, L.; FERNÁNDEZ, N. (2002). Monitoreo y control de reactores anaeróbicos utilizando presiones parciales de hidrógeno. **Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia** 25(3): 140-148.
- [13] MARIS, C.; CHUNG, M.; LUEB, R.; KRISCHKE, U.; MELLER, R.; FOX, M.; PAULSON, S. (2003). Development of instrumentation for simultaneous analysis of total non-methane organic carbon and volatile organic compounds in ambient air. **Atmos. Environ.** 37(Suppl. 2): 149-158.
- [14] MCINERNEY, M.; BRYANT, M. (1981). Review of methane fermentation fundamentals. En: D.L. Wise; CRC Press (Eds.), **Fuel gas production from biomass** (p.p. 19-46). Boca Raton, Fl.
- [15] MIZUNO, O.; SHINYA, M.; MIYAHARA, T.; NOIKE, T. (2001). Effect of pH on biological hydrogen production from organic wastewater. 9<sup>th</sup> World Congress Anaerobic Digestion: Anaerobic Conversion for Sustainability. Antwerpen, Belgium.
- [16] MOORE, R.; RAMAN, V. (1998). Hydrogen infrastructure for fuel cell transportation. **Int. J. Hydrogen Energy** 23: 617-620.
- [17] POLPRASERT, C. (1989). Organic Waste Recycling. Chapter four. En: J. Wiley (Eds.), **Biogas Production**. (p.p. 105-143). USA.
- [18] RAMASAMY E., ABBASI S. (2000). Energy recovery from dairy waste-waters: impacts of biofilm support systems on anaerobic CST reactors. **Appl. Energy** 65(1-4): 91-98.
- [19] RHODERICK, G. (2003). Analysis of natural gas: the necessity of multiple standards for calibration **J. Chromatogr. A** 1017(1-2): 131-139.
- [20] ROBERGE, M.; FINLEY, J.; LUKASKY, H.; BORGERDING, A. (2004). Evaluation of the pulsed discharge helium ionization detector for the analysis of hydrogen and methane in breath. **J. Chromatogr. A** 1027: 19-23.
- [21] SHIN, H.; YOUN, J.; KIM, S. (2004). Hydrogen production from food waste in anaerobic mesophilic and thermophilic acidogenesis. **Int. J. Hydrogen Energy** 29: 1355-1363.
- [22] SPONZA, D. (2000). Treatment of dilute wastewater in anaerobic sequencing batch reactors at low temperature. 2<sup>nd</sup> International Symposium on Sequencing Batch Reactor Technology. Narbonne, France.
- [23] STERLING, M.; LACEY, R.; ENGLER, C.; RICKE, S. (2001). Effects of ammonia nitrogen on H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> production during anaerobic digestion of dairy cattle manure. **Bioresource Technol.** 77: 9-18.
-