



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL - AIRE

**DESULFURACIÓN E INCREMENTO DE PODER CALORÍFICO DE BIOGÁS EN
UN REACTOR ALGAL DE ALTA TASA: ESTUDIO DE DOS CONFIGURACIONES
DE MÓDULO DE ABSORCIÓN**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA**

PRESENTA:

RICARDO GERARDO ROCHER RIVAS

TUTOR PRINCIPAL

Dr. GUILLERMO QUIJANO GOVANTES (INSTITUTO DE INGENIERÍA)

COMITÉ TUTORAL

**Dra. RUTH GABRIELA ULLOA MERCADO (INSTITUTO TECNOLÓGICO DE
SONORA)**

Dr. ARMANDO GONZÁLEZ SÁNCHEZ (INSTITUTO DE INGENIERÍA)

Juriquilla, Qro.

Septiembre 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Frédéric Thalasso Siret

Secretario: Dr. Germán Buitrón Méndez

Vocal: Dra. Ruth Gabriela Ulloa Mercado

1^{er} suplente: Dr. Armando González Sánchez

2^{do} suplente: Dr. Guillermo Quijano Govantes

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN EN PROCESOS AVANZADOS DE
TRATAMIENTO DE AGUAS, UNIDAD ACADÉMICA JURQUILLA, INSTITUTO DE
INGENIERÍA, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. Guillermo Quijano Govantes

FINANCIAMIENTO Y AGRADECIMIENTOS

Esta tesis se llevó a cabo con el apoyo de los siguientes proyectos de investigación:

- DGAPA-UNAM, a través del Proyecto IA100719
- Fondo de Sustentabilidad Energética SENER-CONACYT, a través del proyecto 247006 - Clúster de Biocombustibles Gaseosos
- Fondo Sectorial de Investigación para la Educación SEP-CONACYT, a través del proyecto de Investigación Científica Básica A1-S-10079

R. Rocher-Rivas agradece la beca de CONACYT para realizar estudios de maestría (CVU 928960)

Se agradece el apoyo técnico de Gloria Moreno Rodríguez, Jaime Pérez Trevilla, Ángel A. Hernández Huerta y de todas las personas involucradas para la realización de esta tesis.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	8
NOMENCLATURA	9
RESUMEN	11
1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	13
1.1 Panorama energético actual	13
1.2 El biogás como energía renovable	15
1.3 Tecnologías de desulfuración de biogás	18
511.4 Reactores algales de alta tasa para desulfuración de biogás	21
1.5 Transferencia de masa en reactores algales de alta tasa acoplados a un módulo de absorción	23
1.5.1 Transferencia de masa en el módulo de absorción	23
1.5.2 Transferencia de masa en el fotobiorreactor	25
1.6 Módulos de absorción utilizados en reactores algales de alta tasa	27
1.7 Justificación	29
2 OBJETIVOS	31
2.1. Objetivo general	31
2.2. Objetivos específicos	31
3 HIPÓTESIS	31
4 MATERIALES Y MÉTODOS	32
4.1 Sistema experimental	32
4.2 Biogás, inóculo y medio de cultivo	35
4.3 Condiciones operacionales	36
4.4 Caracterización de la transferencia de masa bajo condiciones abióticas	37
4.5 Caracterización de OUR y OPR bajo condiciones bióticas	40
4.6 Procedimientos analíticos	42
4.6.1 Análisis en fase líquida	42
4.6.2 Análisis en fase gaseosa	43
4.7 Análisis estadísticos	43
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
5.1 Caracterización de la transferencia de masa (k_La) bajo condiciones abióticas	44
5.1.1 Fotobiorreactor ripo raceway	44
5.1.2 Módulos de absorción	44
5.2. Desulfuración de biogás en HRAP acoplado a módulos de absorción tipo CB y ALR	48

5.3	Oxígeno Disuelto y desempeño de oxidación de H ₂ S (DOX)	58
5.4	Sólidos suspendidos volátiles (SSV), carbono inorgánico total y nitrato	62
5.5	Valores de pH y temperatura	66
6	CONCLUSIONES	68
7	BIBLIOGRAFÍA	70
8	ANEXOS	82
I.	Artículo ISI-JCR generado a partir del presente trabajo de tesis y en colaboración con la Universidad de Valladolid	82
II.	Datos experimentales de O ₂ disuelto obtenidos durante la caracterización de k _{LA} abiótico en el fotobiorreactor tipo raceway	89
III.	Datos experimentales de O ₂ disuelto obtenidos durante la caracterización de k _{LA} abiótico en el módulo de absorción tipo columna de burbujeo.	90
IV.	Datos experimentales de O ₂ disuelto obtenidos durante la caracterización de k _{LA} abiótico en el módulo de absorción tipo airlift. Análisis de varianza para determinar la influencia de las condiciones	92
V.	en la desulfuración de biogás en HRAP acoplado a módulos de absorción tipo CB y ALR	94
VI.	Análisis de varianza realizados para comparar módulos de absorción bajo las mismas condiciones de operación.	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Comparación de los porcentajes de generación de electricidad por combustible en el mundo, la Unión Europea y México. Adaptado de BP (2019) y el IEA (2019)	14
Figura 2. Esquema general del proceso de digestión anaerobia de materia orgánica compleja (adaptado de Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991). Los microorganismos involucrados son: (1) bacterias fermentativas; (2), bacterias acetogénicas que producen hidrógeno; (3) bacterias homoacetogénicas; (4) arqueas metanogénicas hidrogenotróficas; (5) arqueas metanogénicas acetoclásticas.	15
Figura 3. Esquema general del sistema de un reactor algal de alta tasa acoplado a un módulo de absorción para desulfuración de biogás	22
Figura 4. Ilustración esquemática de componentes típicos de un reactor airlift. Copiado de Guieysse y col., 2011	28
Figura 5. Fotobiorreactor tipo raceway, vista superior. La altura del reactor desde su base fue de 10 cm.	33
Figura 6. Esquema del sistema experimental para la purificación y enriquecimiento de biogás, donde: (1) sensor de pH, (2) sensor de temperatura, (3) sensor de oxígeno disuelto, (4) válvula de aguja calibrada, (5) puerto de muestreo de gas	33
Figura 7. Módulo de absorción tipo columna de burbujeo: A) vista frontal, B) vista superior	34
Figura 8. Módulo de absorción tipo airlift: A) vista superior B) vista frontal	34
Figura 9. Esquema del montaje experimental en la caracterización de transferencia de masa en el módulo de absorción tipo columna de burbujeo	38
Figura 10. Esquema del montaje experimental en la caracterización de transferencia de masa en el fotobiorreactor tipo raceway.	39
Figura 11. Influencia del TRG en el coeficiente de transferencia de masa $k_L a$ para O_2 (relleno color) y CO_2 (relleno trama líneas en diagonal) en el módulo de absorción tipo columna de burbujeo (CB) y airlift (ALR). Las barras de error son la desviación estándar de 3 experimentos independientes	46
Figura 12. Composición del biogás a la salida del módulo de absorción, donde: CH_4 (círculos cafés), CO_2 (triángulos verdes) y H_2S (rombos grises), y eficacias de eliminación de: H_2S (rombos amarillos) y CO_2 (triángulos con borde azul).	50
Figura 13. Capacidad de eliminación de H_2S (círculos) y de CO_2 (rombos).	51

Figura 14. Comparación de los parámetros de desempeño de los módulos de absorción: a) Composición de biogás a la salida del módulo de absorción, b) eficacias de eliminación y c) capacidades de eliminación, bajo las mismas condiciones de TRG y relación L/G	54
Figura 15. Variación del oxígeno disuelto (círculos) y la concentración de sulfato (cuadrados) durante la operación del sistema.	59
Figura 16. Operación del sistema, donde: SSV (cuadrados), CIT (triángulos), y NO_3^- (círculos).	65
Figura 17. Operación del sistema, donde: pH del módulo de absorción (línea azul), pH del fotobiorreactor (línea verde) y variación de temperatura (línea amarilla).	67
Figura 18. Ajuste de la Ecuación 1 a los datos experimentales de O_2 disuelto obtenidos en la medición de k_{La} abiótico ($H = 31.49$, a 25°C y 1 atm) en el HRAP (velocidad de recirculación interna de 18 cm s^{-1}) y la correspondiente curva de correlación.	89
Figura 19. Ajuste de la Ecuación 1 a los datos experimentales de O_2 disuelto obtenidos en la medición de k_{La} abiótico ($H = 31.49$, a 25°C y 1 atm) en el módulo de absorción tipo CB (TRG de 30 min) y la correspondiente curva de correlación.	90
Figura 20. Ajuste de la Ecuación 1 a los datos experimentales de O_2 disuelto obtenidos en la medición de k_{La} abiótico ($H = 31.49$, a 25°C y 1 atm) en el módulo de absorción tipo CB (TRG de 10 min) y la correspondiente curva de correlación.	91
Figura 21. Ajuste de la Ecuación 1 a los datos experimentales de O_2 disuelto obtenidos en la medición de k_{La} abiótico ($H = 31.49$, a 25°C y 1 atm) en el módulo de absorción tipo ALR (TRG de 30 min) y la correspondiente curva de correlación.	92
Figura 22. Ajuste de la Ecuación 1 a los datos experimentales de O_2 disuelto obtenidos en la medición de k_{La} abiótico ($H = 31.49$, a 25°C y 1 atm) en el módulo de absorción tipo ALR (TRG de 10 min) y la correspondiente curva de correlación.	93

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición típica del biogás según la fuente de origen (Gabriel y Sierra, 2017)	16
Tabla 2. Procesos fisicoquímicos utilizados en la desulfuración de biogás (Angelidaki y col., 2018; Khan y col., 2017; Sahota y col., 2018; Muñoz y col., 2015)	19
Tabla 3. Procesos biológicos utilizados en la desulfuración de biogás	20
Tabla 4. Composición del medio de sales minerales BG-11	35
Tabla 5. Condiciones de operación estudiados en el módulo de absorción	36
Tabla 6. Condiciones de operación del sistema durante la caracterización biótica de OUR y OPR	42
Tabla 7. Valores de k_{La} para O_2 y CO_2 en los módulos de absorción	45
Tabla 8. Desempeño de los módulos de absorción en términos de composición de biogás	53
Tabla 9. Desempeño de los módulos de absorción en términos de eficacias y capacidades de eliminación de H_2S y CO_2	53
Tabla 10. Características del biogás purificado e incremento en la capacidad calorífica debido a la remoción de CO_2	55
Tabla 11. Comparación del desempeño de los módulos de absorción con otros autores	57
Tabla 12. Caracterización de OUR, OPR y OTR bajo condiciones bióticas	60
Tabla 13. Desempeño de oxidación en las etapas estudiadas	61
Tabla 14. Análisis de varianza de tres factores (tipo de módulo de absorción, relación L/G y TRG) mediante modelo lineal generalizado para la comparación de las Etapas II – VII	94
Tabla 15. Análisis de varianza de un factor (tipo de módulo de absorción) para la comparación de las Etapas IV y V (TRG de 30 min y relación L/G de 4:1)	95
Tabla 16. Análisis de varianza de un factor (tipo de módulo de absorción) para la comparación de las Etapas III y VI (TRG de 30 min y relación L/G de 1:1)	95
Tabla 17. Análisis de varianza de un factor (tipo de módulo de absorción) para la comparación de las Etapas II y VII (TRG de 10 min y relación L/G de 1:1)	95

NOMENCLATURA

Parámetro	Definición	Unidades
ALR	Airlift	
CE	Capacidad de eliminación	$\text{g m}^{-3}\text{ líquido h}^{-1}$
CIT	Carbono Inorgánico Total	g m^{-3}
$Q_{\text{Liquid in}}$	Caudal de líquido a la entrada del HRAP	$\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$
Q_{in}	Caudal de líquido a la entrada del módulo de absorción	$\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$
$Q_{\text{Liquid out}}$	Caudal de líquido a la salida del HRAP	$\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$
K_{La}	Coeficiente volumétrico de transferencia de masa	h^{-1}
$K_{\text{La ref}}$	Coeficiente volumétrico de transferencia de masa de un compuesto de referencia	h^{-1}
$K_{\text{La x}}$	Coeficiente volumétrico de transferencia de masa de un compuesto X	h^{-1}
$k_{\text{LaCO}_2\text{ HRAP}}$	Coeficiente volumétrico de transferencia de masa del CO_2 en el fotobiorreactor	h^{-1}
$k_{\text{LaO}_2\text{ HRAP}}$	Coeficiente volumétrico de transferencia de masa del O_2 en el fotobiorreactor	h^{-1}
$k_{\text{LaO}_2\text{ ALR}}$	Coeficiente volumétrico de transferencia de masa del O_2 en el módulo de absorción tipo airlift	h^{-1}
$k_{\text{LaO}_2\text{ CB}}$	Coeficiente volumétrico de transferencia de masa del O_2 en el módulo de absorción tipo columna de burbujeo	h^{-1}
CB	Columna de burbujeo	
S-SO_4^{2-}	Concentración de azufre de sulfato en el raceway	$\text{g S-SO}_4^{2-} \text{ m}^{-3}\text{ líquido d}^{-1}$
C_e	Concentración de entrada de un compuesto en fase gaseosa	g m^{-3}
C_G	Concentración de oxígeno en el gas en el tiempo t	g m^{-3}
C_L	Concentración de oxígeno en el líquido en el tiempo t	g m^{-3}
C_S	Concentración de salida de un compuesto en fase gaseosa	g m^{-3}
C^*	Concentración saturada de oxígeno en el líquido	g m^{-3}
H	Constante de Henry	
DOX	Desempeño de oxidación	%
EE	Eficacia de eliminación	%
HRAP	Estanques algales de alta tasa	
F_{in}	Flujo de gas a la entrada del módulo de absorción	$\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$
F_{out}	Flujo de gas a la salida del módulo de absorción	$\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$

SSV	Sólidos Suspendidos Volátiles	g m^{-3}
OUR	Tasa de consumo de O_2	$\text{gO}_2 \text{ m}^{-3}_{\text{líquido}} \text{ h}^{-1}$
OPR	Tasa de producción de O_2	$\text{gO}_2 \text{ m}^{-3}_{\text{líquido}} \text{ h}^{-1}$
OTR	Tasa de transferencia de O_2	$\text{gO}_2 \text{ m}^{-3}_{\text{líquido}} \text{ h}^{-1}$
TRG	Tiempo de residencia del gas en la columna de absorción	min
TRH	Tiempo de residencia hidráulica en el reactor	h
T_r	Tiempo de respuesta del electrodo	s
t	Tiempo experimental	h
V_c	Volumen de líquido en el módulo de absorción	m^3
$V_{m,x}$	Volumen molecular de un compuesto X	$\text{m}^3 \text{ mol}$
$V_{m,\text{ref}}$	Volumen molecular del compuesto de referencia	$\text{m}^3 \text{ mol}$
V_T	Volumen total del líquido en el sistema (volumen HRAP + V_c)	m^3

RESUMEN

En las últimas dos décadas, los reactores algales de alta tasa (HRAP, por sus siglas en inglés) han sido estudiados por su potencial en la desulfuración (eliminación de H₂S) y en el enriquecimiento (remoción de CO₂) de biogás. Para este propósito, los HRAP son acoplados a un módulo de absorción (usualmente un tipo columna de burbujeo) logrando conseguir una calidad semejante a la del gas natural, conocida como biometano. Para este propósito se requieren tiempos de residencia de gas que van entre 30 y 700 min, lo que implica mayores volúmenes en el módulo de absorción, así como, una irradiancia PAR de 500-1500 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ limitando las regiones de su aplicación. Sin embargo, en muchos casos no se necesita el enriquecimiento hasta biometano y sólo se necesita la desulfuración para habilitar el biogás en la producción de energía térmica y eléctrica en el que, el único requerimiento es que el H₂S tenga concentraciones menores de 500 ppm_v, por lo tanto, en el presente trabajo se estudió el proceso de desulfuración e incremento del poder calorífico del biogás en un fotobiorreactor tipo raceway interconectado a dos módulos de absorción (uno a la vez), de tipo columna de burbujeo y tipo airlift operado a una radiación fotosintética activa (PAR) proveniente de una fuente artificial de 200 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, con periodos de 12/12 h luz/oscuridad.

Se probaron diferentes tiempos de residencia del gas (TRG) de 10 y 30 minutos, y relación volumétrica líquido de recirculación/biogás (L/G) de 1 y 4. El HRAP bajo condiciones estables permitió la desulfuración completa de biogás con ambos módulos de absorción en todas las condiciones de operación estudiadas. Asimismo, con el módulo de absorción tipo columna de burbujeo se observó un incremento de

poder calorífico de biogás de entre el 5 y el 25%, mientras que con el módulo tipo airlift se observaron incrementos del 10 al 19%, a través de la remoción de CO₂. La concentración de O₂ disuelto se mantuvo entre 1 y 10 g m⁻³ durante todas las condiciones de operación, permitiendo que el 100% del H₂S removido del biogás se oxidara completamente a sulfato en la fase líquida.

Palabras clave: biogás; HRAP; columna de burbujeo; airlift; desulfuración; energía renovable; H₂S

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 Panorama energético actual

La extracción, consumo y quema de combustibles fósiles tales como el carbón, petróleo y gas natural han derivado en efectos negativos en la salud humana, en diversos ecosistemas y en el cambio climático del planeta debido a las emisiones de gases efecto invernadero como dióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4) (Reddy, 2015; Vargas Gómez, 2007). El uso desmedido de combustibles fósiles también se ve reflejado en la emisión de otros contaminantes como los óxidos de nitrógeno (NO_x) y óxidos de azufre (SO_x), los cuales ocasionan fenómenos como la lluvia ácida (Saurav-Jyethi, 2016). Desde 1970, las emisiones de CO_2 han aumentado en aproximadamente un 90%, mientras que las emisiones provenientes de la combustión de combustibles fósiles y otros procesos industriales contribuyen con un 78% del total de emisiones de gases de efecto invernadero (EPA, 2017). Aunado a esto, combustibles fósiles como el petróleo y el gas natural, tienen un tiempo estimado para agotamiento de 50 años de acuerdo con el consumo actual (BP, 2019), acentuando la necesidad de encontrar fuentes de energía renovable para satisfacer la demanda mundial de energía (IEA, 2019).

A pesar de que las energías renovables han crecido con rapidez en las últimas dos décadas, en la actualidad, el mayor porcentaje del suministro mundial de energía eléctrica proviene de los combustibles fósiles (Marín-Quemada y San Martín-González, 2011). El petróleo proporciona el 3% de la energía eléctrica global, el carbón 39% y el gas natural un 23% (BP, 2019; IEA, 2019). En la Unión Europea (UE) se han puesto en marcha políticas de apoyo para energías renovables y

mecanismos para favorecer su utilización, por lo que en la década de 2005-2015, la proporción de energías renovables en el consumo de energía de la UE prácticamente se duplicó, pasando del 9% a cerca del 18% (Figura 1) (Eurostat, 2018). En el contexto mexicano, la Secretaría de Energía emitió el Programa de Desarrollo del Sistema Eléctrico Nacional (PRODESEN), el cual proyecta que en los siguientes años la participación de energías limpias se incrementará gradualmente, cumpliendo con las metas fijadas en la Ley de Transición Energética, del 35% para 2024, del 40% para 2033 y del 50% para 2050, representando una estrategia nacional para diversificar las fuentes de energía (SENER 2020). El biogás es un energético renovable versátil que puede ser utilizado para la generación de energía térmica y eléctrica, ofreciendo ventajas sociales, ambientales y de salud comparado con los combustibles fósiles (De-Juana-Sardón y col., 2003; Gabriel y Sierra, 2017; Surendra y col, 2014).

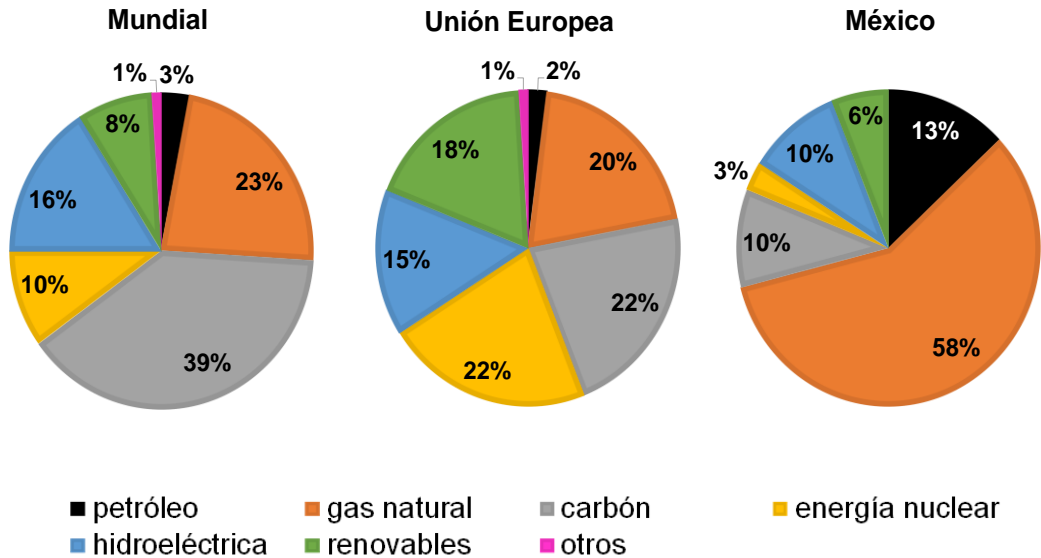


Figura 1. Comparación de los porcentajes de generación de electricidad por combustible en el mundo, la Unión Europea y México. Adaptado de BP (2019) y el IEA (2019)

1.2 El biogás como energía renovable

El biogás es una mezcla gaseosa compuesta principalmente de metano y dióxido de carbono, que se genera por la degradación microbiana de materia orgánica en ausencia de oxígeno, proceso denominado como digestión anaerobia (Gabriel y Sierra, 2017). Esta conversión de materia orgánica a biogás es llevada a cabo por una comunidad microbiana compleja a través de una serie de etapas metabólicas (hidrólisis, etapa fermentativa o acidogénica, etapa acetogénica y etapa metanogénica) (Figura 2).

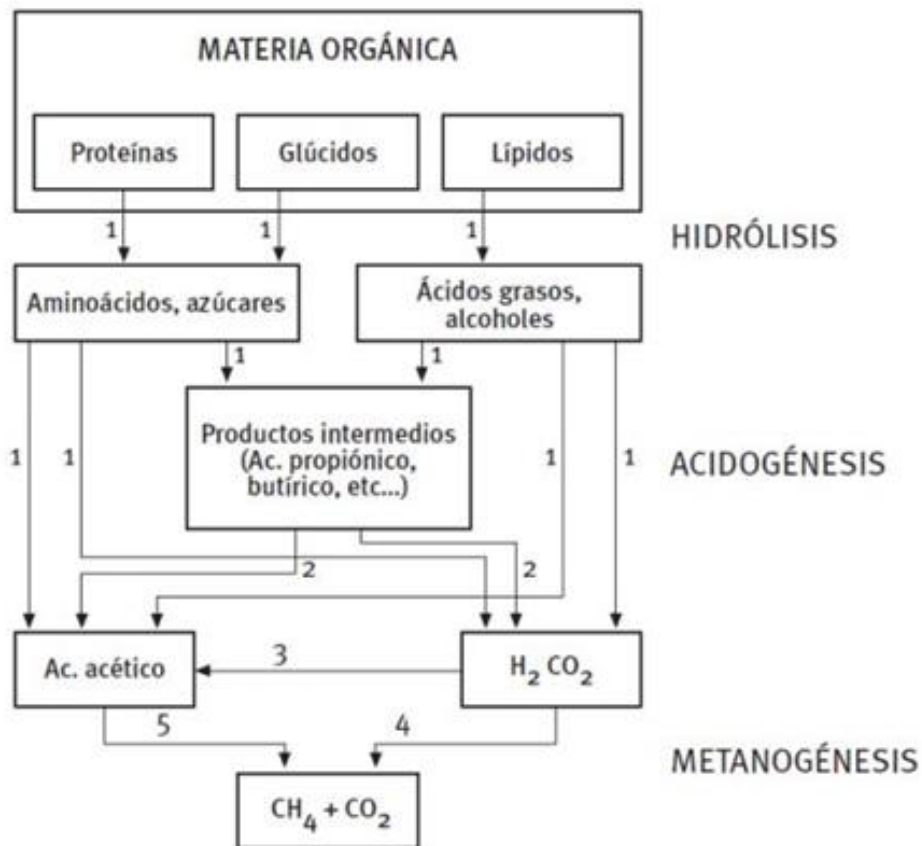


Figura 2. Esquema general del proceso de digestión anaerobia de materia orgánica compleja (adaptado de Pavlostathis y Giraldo-Gómez, 1991). Los microorganismos involucrados son: (1) bacterias fermentativas; (2), bacterias acetogénicas que producen hidrógeno; (3) bacterias homoacetogénicas; (4) arqueas metanogénicas hidrogenotróficas; (5) arqueas metanogénicas acetoclásticas.

La digestión anaerobia es un proceso eficiente para generar energía en forma de biogás a partir de residuos tales como estiércol, lodos de aguas residuales, residuos de alimentos y otros desechos orgánicos, por lo que ayuda a reducir su volumen total de efluentes y puede ser obtenido prácticamente en cualquier parte del mundo. (Abatzoglou y col., 2008; Gabriel y Sierra, 2017). En este contexto, la composición del biogás está determinada por las características del sustrato a partir del cual se produce, por lo tanto, además de CH₄ y CO₂, puede tener una variedad de contaminantes como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición típica del biogás según la fuente de origen (Gabriel y Sierra, 2017)

Origen del biogás	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]	CO [%]	O ₂ [%]	N ₂ [%]	H ₂ S [ppm _v]	NH ₃ [ppm _v]	Metil siloxanos volátiles [ppm _v]
Agrícola	45-75	25-55	< 0.2	0.01-2	0.01-5	10-30 000	0.01-250	Trazas
PTAR*	65-75	20-35	< 0.2	0.5	3.4	< 8 000	0-100	< 0.1-5
Vertederos	45-55	25-30	< 0.2	1-5	10-25	< 8 000	0-5	< 0.1-5
Estiércol	60-68	32	N.D.	N.D.	N.D.	3-5	N.D.	31-33
FORSU**	50-64	34-38	N.D.	0-1	5	100-900	0-100	N.D.
Agroindustria	64-68	26	N.D.	N.D.	N.D.	400	N.D.	N.D.

*PTAR: Planta de tratamiento de aguas residuales;

**FORSU: Fracción orgánica de residuos sólidos urbanos

*** N.D.: No disponible

Debido al alto contenido de CH_4 presente en el biogás es de suma importancia evitar su emisión hacia la atmósfera pues su potencial de calentamiento global es 25 veces mayor que el del CO_2 . (Panel Intergubernamental en cambio climático, IPCC 2013). El CO_2 es un gas que disminuye el poder calorífico del biogás, afectando la eficiente combustión del mismo, pero no es tóxico y corrosivo como el ácido sulfhídrico (H_2S). Este último, es un gas tóxico y con mal olor característico, el cual puede ser detectado en concentraciones <1 ppbv en el aire, que, debido a su naturaleza ácida, siempre que esté en contacto con el agua, puede producir problemas de corrosión por las tuberías por donde es transportado y para su almacenamiento. Sin embargo, el efecto corrosivo más común del H_2S se presenta cuando entra en contacto con el oxígeno del aire, ya que se oxida a sulfato que en medio húmedo se presenta como ácido sulfúrico (Awe y col., 2017; González-Sánchez y Revah, 2007; González-Sánchez, 2014; Persson y Wellinger, 2006; Quijano y col., 2018; Rodero y col., 2018a).

Por otra parte, existen efluentes ricos en sulfato, como las vinazas, aguas residuales de la industria papelera, de la producción de ácido cítrico, de la producción de alcohol y de la producción de aceites comestibles, que, son sustratos muy buenos para producir biogás muy rico en metano, sin embargo, en el proceso de digestión anaerobia generan biogás con altas concentraciones de H_2S ($> 1,000$ ppmv) lo que representa un reto para su eliminación (Barrera y col., 2013; Lens y col., 1998).

1.3 Tecnologías de desulfuración de biogás

El proceso de remoción de H_2S del biogás se conoce como desulfuración (Gabriel y Sierra, 2017). Existen diversas tecnologías fisicoquímicas y biológicas para la desulfuración de biogás (Angelidaki y col., 2018; Bose y col., 2019). La Tabla 2 presenta un resumen de las tecnologías fisicoquímicas más empleadas. Estas tecnologías, por lo general presentan altas eficiencias de remoción de H_2S (González-Sánchez y Revah, 2006b), sin embargo, son procesos costosos debido a las condiciones de operación (Bahr y col., 2014; Gabriel y Sierra, 2017; Muñoz y col., 2015; Quijano y col., 2018; Serejo y col., 2015). En el caso particular de los sistemas de absorción, requieren grandes volúmenes de agua y reactivos químicos como el NaOH o el polietilenglicol, por lo tanto, se genera contaminación secundaria que debe gestionarse (Llaneza y col., 2010). Debido a las desventajas antes mencionadas de los procesos fisicoquímicos, se han desarrollado contrapartes de base biológica (Bahr y col., 2014, Gabriel y Sierra, 2017, González-Sánchez y Revah, 2006a; Quijano y col., 2018). En la Tabla 3 se presentan diversas tecnologías biológicas en el que utilizan la capacidad de las bacterias sulfurooxidantes para el proceso de desulfuración (Muñoz y col., 2015). Entre estos procesos, se destaca la purificación mediante reactores algales de alta tasa, que, junto con la desulfuración, nos permite incrementar la capacidad calorífica del biogás disminuyendo el CO_2 , proceso denominado como enriquecimiento del biogás (Rodero y col., 2018a).

Tabla 2. Procesos fisicoquímicos utilizados en la desulfuración de biogás
(Angelidaki y col., 2018; Khan y col., 2017; Sahota y col., 2018; Muñoz y col., 2015)

Proceso	Fundamento	Ventajas	Desventajas
Absorción	Esta tecnología está basada en la absorción de H ₂ S en una fase líquida. La reacción puede realizarse de manera química o física. En la física, el H ₂ S se disuelve en el solvente mientras que, en la química, surge una reacción entre el H ₂ S y el solvente. Si es física se ocupan absorbentes a base de polietilenglicol o agua. Si es química, pueden ser aminas o soluciones acuosas alcalinas como absorbentes.	No requiere limpieza previa. Alta eficiencia de eliminación (95 – 100 %). También elimina el CO ₂ . El solvente químico utilizado es fácil de ser regenerado.	Altos costos de inversión y de operación. Requiere una gran cantidad de agua, la cual debe ser tratada después del proceso. Posibilidades de contaminación biológica. Requiere de presión alta, baja temperatura, por lo que presenta alta demanda energética.
Adsorción	Utilizan una cama fija de adsorbente donde el gas que contiene H ₂ S fluye hacia arriba o hacia abajo para tener un contacto gas-sólido. La adsorción puede ser física o química según la superficie utilizada. Utilizan adsorbentes como carbón activado, gel de sílice, alúmina activada, zeolita y adsorbentes poliméricos.	Proceso simple. Alta eficiencia de eliminación del H ₂ S (< 95%). En el caso de carbón activado se puede regenerar con calor o vapor y tiene un ciclo de vida amplio. En el caso de gel de sílice, la regeneración es posible.	Proceso caro para grandes caudales a desulfurar. En el caso del carbón activado, es caro en inversión y operación, existen pérdidas de CH ₄ , el consumo es elevado para grandes caudales, y su regeneración es a temperaturas de 450°C. La regeneración, en caso del gel sílice, se realiza a altas temperaturas (250°C) Puede generar residuos peligrosos. Los costos de operación son altos debido a la regeneración y reemplazo del material adsorbente.
Membranas	Fundamentado en la permeabilidad selectiva de ciertas membranas al H ₂ S. La separación está basada en el principio de permeabilidad de moléculas de gas que pueden fluir a través de una membrana a diferentes velocidades siendo la presión diferencial la fuerza motriz.	Rápida instalación y puesta en marcha. Baja energía requerida. Altas eficiencias de eliminación (> 98%). La salida de producto es flexible. También se elimina CO ₂ .	Baja selectividad de membranas. No es adecuado para necesidades de alta pureza. Membrana de alto costo. Operación y mantenimiento caros.

Tabla 3. Procesos biológicos utilizados en la desulfuración de biogás

Proceso	Fundamento	Referencias
Proceso Thiopaq / Shell-Paques	<p>Este proceso consta de dos etapas: en la primera se lleva a cabo la absorción de H₂S en una torre de absorción con una solución neutra o ligeramente alcalina (pH 7-8). Posteriormente se produce una oxidación biológica del HS⁻ hasta azufre elemental.</p> <p>Reacciones químicas involucradas:</p> $H_2S + OH^- \leftrightarrow HS^- + H_2O \text{ (absorción de H}_2\text{S)}$ $H_2S + CO_3^{2-} \leftrightarrow HS^- + HCO_3^- \text{ (Absorción de H}_2\text{S)}$ $CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^- \text{ (Absorción del CO}_2\text{)}$ $HS^- + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow \frac{1}{8} S^0 + OH^- \text{ (Producción de azufre elemental)}$	<p>Abatzoglou y col. (2008)</p> <p>Cline y col. (2003)</p> <p>Gabriel y Sierra (2017)</p> <p>Quijano y col. (2018)</p>
Biofiltros percoladores aerobios	<p>En un biofiltro percolador los microorganismos crecen en forma de biopelícula sobre un material de soporte. El proceso se lleva a cabo en una columna empacada con recirculación continua de medio líquido y se basa en la acción de bacterias litoautotróficas oxidantes de azufre, las cuales utilizan el H₂S como fuente de energía, mientras que el O₂ se usa como aceptor de electrones de acuerdo con las siguientes ecuaciones:</p> $H_2S + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow S^0 + H_2O \text{ (Oxidación a azufre)}$ $H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ \text{ (Oxidación a sulfato)}$	<p>Gabriel y Sierra (2017)</p> <p>Muñoz y col. (2015)</p> <p>Quijano y col. (2018)</p> <p>Rodero y col. (2018a)</p>
Biofiltros percoladores anóxicos	<p>Se lleva a cabo principalmente por bacterias oxidantes de sulfuro reductoras de nitrato (NR-SOB) en el que el NO₃⁻ o NO₂⁻ actúan como aceptor de electrones siendo reducido a N₂ mientras que el H₂S es el donador de electrones y es oxidado hasta SO₄²⁻. Las reacciones son las siguientes:</p> <p>Oxidación a azufre elemental:</p> $5H_2S + 2NO_3^- + 6H_2O \rightarrow 5S^0 + N_2 + 12OH^-$ <p>Oxidación completa a sulfato:</p> $5H_2S + 8NO_3^- \rightarrow 5SO_4^{2-} + 4N_2 + 4H_2O + 2H^+$	<p>Gabriel y Sierra (2017)</p> <p>Muñoz y col. (2015)</p> <p>Quijano y col. (2018)</p> <p>Rodero y col. (2018a)</p>
Eliminación microaeróbica in-situ	<p>Se basa en la acción de microorganismos litoautotróficos que reducen el H₂S en el mismo digestor donde se produce el biogás. En este proceso, se mantienen condiciones microaerófilas ya sea en el espacio de cabeza del digestor o mediante burbujeo de O₂ o aire en la fase líquida.</p> <p>Se lleva a cabo principalmente la siguiente reacción:</p> $2HS^- + O_2 \rightarrow 2S^0 + 2OH^- \text{ (oxidación a azufre elemental)}$ <p>Aunque también se puede oxidar a sulfato:</p> $2HS^- + 4O_2 \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2H^+ \text{ (oxidación a sulfato)}$	<p>Muñoz y col. (2015)</p> <p>Pokorna y Zabranska (2015)</p> <p>Quijano y col. (2018)</p> <p>Rodero y col. (2018a)</p>
Reactores algales de alta tasa	<p>La acción conjunta de microalgas y bacterias permite la remoción simultánea de H₂S y CO₂ en un sólo proceso. Las microalgas mediante procesos de fotosíntesis fijan el CO₂ y producen O₂, el cual es utilizado por bacterias autotróficas para convertir el H₂S absorbido a sulfato.</p> <p>Las reacciones del proceso son:</p> <p>Para la fotosíntesis:</p> $CO_2 + H_2O + \text{fotones} + \text{nutrientes} \rightarrow O_2 + CH_{1.63}N_{0.14}O_{0.43}P_{0.006}S_{0.005} \text{ (biomasa)}$ <p>Para la oxidación completa del H₂S:</p> $H_2S + 2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$	<p>Bahr y col. (2014)</p> <p>Franco-Morgado y col. (2018)</p> <p>Lebrero y col. (2015)</p> <p>Muñoz y col. (2015)</p> <p>Quijano y col. (2017)</p> <p>Rodero y col. (2018a)</p>

1.4 Reactores algales de alta tasa para desulfuración de biogás

Los organismos fotosintéticos (bacterias fotosintéticas, cianobacterias y microalgas rojas, verdes o marrones) pueden transformar el CO₂ en macromoléculas constitutivas de la biomasa y O₂, mediante la utilización de una fuente de energía luminosa y un compuesto donador de electrones (Posadas y col., 2014). El oxígeno producido por las microalgas es utilizado a su vez por microorganismos heterótrofos y autótrofos para la oxidación de materia orgánica, amonio y H₂S cuando estos sistemas se utilizan para la desulfuración del biogás. La aireación provista por las microalgas representa un ahorro considerable en comparación con los sistemas tradicionales de aireación (Franco-Morgado y col., 2017; Posadas y col., 2014). Las configuraciones de fotobiorreactores tipo raceway y los fotobiorreactores tubulares constituyen las configuraciones de reactores algales de alta tasa abiertos y cerrados más comunes, respectivamente, siendo el tipo raceway la configuración de fotobiorreactor más aplicada acoplada a un módulo de absorción para la desulfuración de biogás (Figura 3) (Alcántara y col., 2015; De Godos y col., 2009; Serejo y col., 2015; Razzak y col., 2013). Los fotobiorreactores tipo raceway son estanques abiertos poco profundos con una rueda de paletas para proporcionar la mezcla de cultivo y la recirculación (10 - 30 cm s⁻¹) y el acceso de las microalgas a la luz y los nutrientes (De Godos y col., 2009). La profundidad de los estanques varía de 10 a 30 cm y algunos diseños cuentan con un sumidero y curvas para mejorar la mezcla, el suministro de CO₂ y la eliminación de O₂ (Mendoza y col., 2013a; 2013b). Los HRAP (por sus siglas en inglés, high rate algal-ponds) reportados en la literatura utilizan columnas de burbujeo como módulos de

absorción (Zedníková y col., 2018). Este dispositivo es una columna cilíndrica vertical en la que la fase gaseosa se dispersa a través de un burbujeador, ocasionando que las burbujas se eleven a través de la fase líquida que puede alimentarse en modo co-corriente o contracorriente (Gruenewald y Radnjanski, 2016). En el módulo de absorción, el H₂S y el CO₂ se transfieren del biogás al medio de cultivo, donde posteriormente, son recirculados al fotobiorreactor (Bose y col., 2019).

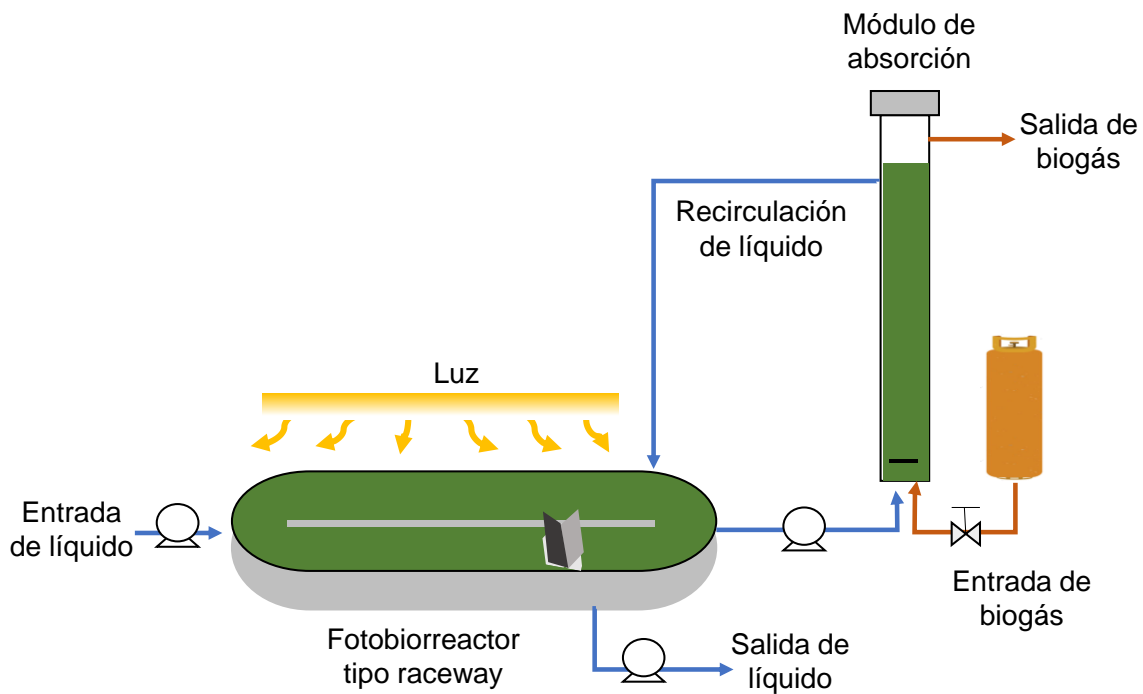


Figura 3. Esquema general del sistema de un reactor algal de alta tasa acoplado a un módulo de absorción para desulfuración de biogás

Las principales ventajas del fotobiorreactor tipo raceway son su construcción y operación relativamente fáciles, y sus bajos costos operativos y de mantenimiento, mientras que su principal desventaja es la baja productividad de biomasa ($\approx 5 - 20 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) (Park y col., 2011; Saeid y Chojnacka, 2015). Otras ventajas de estos

sistemas es la valorización de la biomasa algal producida que se puede utilizar como materia prima para la producción de biocombustibles (biogás, bioetanol o biodiesel) o productos de alto valor agregado tales como pigmentos, nutraceúticos, fertilizantes, lípidos o alimentos para aves y peces (Muñoz y col., 2015; Posadas y col., 2014; Quijano y col., 2017; Serejo y col., 2015). Además, los nutrientes para el crecimiento de microalgas pueden obtenerse de la fracción líquida de digestato generado en la misma planta de tratamiento de aguas residuales, lo cual mejora la viabilidad económica y ambiental de esta tecnología (Xia y Murphy, 2016).

1.5 Transferencia de masa en reactores algales de alta tasa acoplados a un módulo de absorción

Cuando una sustancia se mueve desde el seno de una fase a la interfase o viceversa, el fenómeno es conocido como transferencia de masa (Montoya y Bermudez, 2003). La transferencia de masa del CO_2 , H_2S y O_2 son procesos clave en la desulfuración y enriquecimiento de biogás. Se debe maximizar la transferencia de masa del CO_2 y del H_2S del biogás al líquido, para incrementar el poder calorífico, así como disminuir la transferencia del O_2 del líquido al biogás para no generar una mezcla posiblemente explosiva (exceso de aireación) (Gabriel y Sierra, 2017).

1.5.1 Transferencia de masa en el módulo de absorción

La transferencia de H_2S y CO_2 del biogás al líquido ocurre en el módulo de absorción. La capacidad de absorción depende de las concentraciones de equilibrio

entre la fase gaseosa y la fase líquida. Para concentraciones diluidas en muchos gases y en un amplio intervalo de concentraciones, la relación de equilibrio viene dada por la ley de Henry, que cuantifica la capacidad de absorción de gas en el fluido (Markos, 2011; Wong, 2013). La velocidad de transferencia de un gas ($N_{G/L}$) desde la fase gaseosa (burbujas) hasta la fase líquida (medio líquido) se puede evaluar mediante el coeficiente volumétrico de transferencia de masa ($k_L a$), que en condiciones perfectamente mezcladas se puede expresar como la Ecuación 1 (Erazo y col., 2001).

$$N_{G/L} = k_L a \left(\frac{C_G}{H} - C_L \right) \quad (1)$$

donde C_G es la concentración del compuesto en gas, H es la constante de Henry del compuesto y C_L es la concentración de sustrato disuelto en la fase líquida a granel en el tiempo t . El valor de $k_L a$ puede considerarse como el producto del coeficiente de transferencia de masa k_L por el área interfacial específica a . Los valores de k_L y a dependen de las propiedades estáticas (es decir, densidad, difusividad y tensión superficial) y dinámicas de la fase líquida (Merchuk y Gluz, 1999). Si bien el coeficiente de transferencia de masa k_L varía solo dentro de un rango limitado, el área interfacial específica es más sensible a los cambios en las variables de operación y propiedades del fluido. Por lo tanto, el área interfacial específica es principalmente responsable de los cambios en la tasa de transferencia de masa causados por variaciones en la turbulencia, el tamaño de las burbujas y las propiedades del líquido (Guieysse y col., 2011).

En este contexto, cuando el medio líquido tiene concentraciones del gas disuelto cercano a cero, el H_2S , que tiene una constante de Henry de 0.386 adimensional (a 20°C y 1 atm) será absorbido más rápido que el CO_2 ($H = 1.13$, a 20°C y 1 atm) bajo las mismas condiciones de operación; además, por ser gases ácidos, se requiere tener en el sistema valores altos de pH (8-10) para mejorar su transferencia de masa (Rodero y col., 2018). Por el contrario, la baja solubilidad del metano ($H = 64.4$, a 20°C y 1 atm) constituye una ventaja importante en el aumento de la capacidad calorífica del biogás, ya que se minimizan las pérdidas de este gas durante la transferencia (Kao y col., 2012; Posadas y col., 2015).

1.5.2 Transferencia de masa en el fotobiorreactor

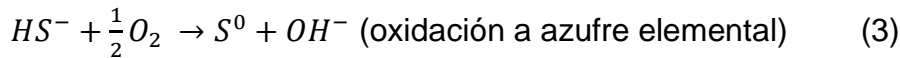
En el fotobiorreactor, la importancia de la transferencia de masa de CO_2 en el bioproceso radica en que este es la principal fuente de carbono. Su transferencia depende de que el CO_2 ingrese a la célula y pueda ser metabolizado para la producción de biomasa (Rubio y Moreno, 2011). La especie de carbono inorgánico disuelto es gobernado por el pH del medio acuoso. De este modo, el CO_2 domina cuando el $\text{pH} < 5$, el ácido carbónico cuando es $5 < \text{pH} < 7$, el ión bicarbonato cuando $7 < \text{pH} < 9$ y el ión carbonato cuando el $\text{pH} > 9$ (Bose y col., 2019). Además, en sistemas microalga-bacteria enfocados a la purificación de biogás, la disponibilidad de oxígeno disuelto llega a ser muy importante ya que la oxidación de H_2S puede limitar el O_2 disuelto disponible para otras funciones como la oxidación de materia orgánica y nutrientes en el HRAP (García-Ochoa y col., 2010; Ramírez-Rueda, 2018; Rodríguez-Martin, 2018; Rojas-Merchán, 2015). El biogás con altas

concentraciones de H₂S requiere una alta tasa de suministro de O₂ para la oxidación de H₂S en disolución, requiriendo medio mol de O₂ para oxidarse a azufre elemental y 2 moles de O₂ para la oxidación completa hasta SO₄²⁻ (Ecuación 3 y Ecuación 4) (Barrera y col., 2013; González-Sánchez y col., 2008). La oxidación completa a sulfato ofrece una ventaja hacia la valorización de los efluentes del sistema de desulfuración, debido a que las microalgas lo ocupan como nutriente directo. También, la corriente líquida rica en sulfato y biomasa algal puede utilizarse con fines de fertilización y acondicionamiento de suelos (Coppens y col., 2015; San Valero y col., 2019).

Absorción:



Oxidación biológica:



La transferencia de O₂ en un HRAP acoplado a un módulo de absorción está determinada por el siguiente balance de masa bajo condiciones no limitantes de luz:

$$\frac{dC_L}{dt} = OTR + OPR - OUR \quad (5)$$

Donde, OTR (por sus siglas en inglés, *oxygen transfer rate*) es la tasa de transferencia de O₂ del gas al líquido en el fotobiorreactor, OPR (por sus siglas en inglés, *oxygen production rate*) representa la tasa de producción de O₂ debido a la actividad fotosintética, y OUR (por sus siglas en inglés, *oxygen uptake rate*) es la

tasa de utilización de O₂ en el sistema, en el que en ausencia de materia orgánica, representa el consumo de O₂ disuelto principalmente para la oxidación del H₂S (y nutrientes como el amonio), así como para respiración endógena.

1.6 Módulos de absorción utilizados en reactores algales de alta tasa

El módulo de absorción que se usa en los sistemas algales de alta tasa para desulfuración de biogás es el tipo columna de burbujeo (Franco-Morgado y col., 2017, Rodero y col., 2018b; Serejo y col., 2015; Toledo-Cervantes y col., 2016), sin embargo, uno de sus principales problemas es un deficiente mezclado debido a que las corrientes de flujo son aleatorias (Guieysse y col., 2011). Además, cuando se acopla a un HRAP, la relación altura/diámetro de la columna utilizada varía de 37-143 (Franco-Morgado y col., 2017; Marín y col., 2018; Meier y col., 2018; Posadas y col., 2017; Rodero y col., 2018b; Serejo y col., 2015; Toledo-Cervantes y col., 2017) haciéndolas poco factible para su escala industrial. Para cierto tipo de procesos es conveniente modificar estas columnas de burbujeo para fijar un patrón de circulación de líquido en su interior (Suh y col., 1992). Una columna de burbujeo modificada en este sentido, se transforma en el denominado reactor airlift. Los reactores airlift (ALR) son dispositivos en el que un tubo concéntrico permite separar al módulo de absorción en dos zonas, una zona conocida como “riser” (donde se suministra el gas), y otra como “downcomer” (sin presencia de gas), generando, una diferencia de densidades de la fase líquida (Figura 4) (Guieysse y col., 2011).

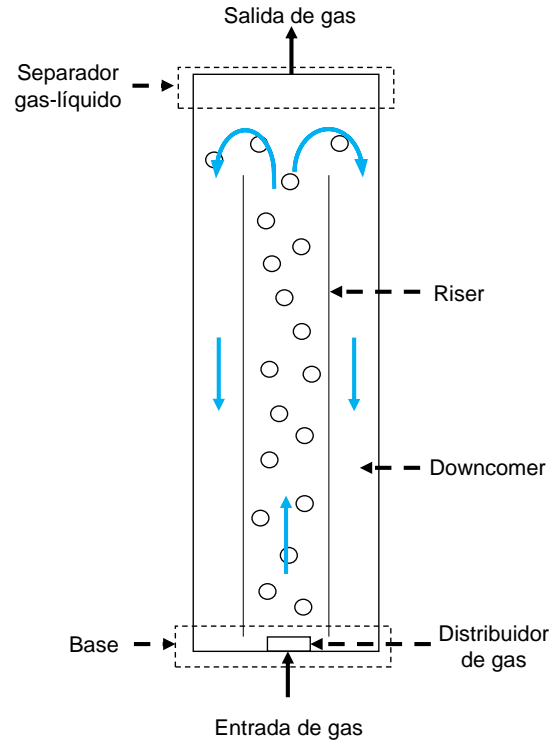


Figura 4. Ilustración esquemática de componentes típicos de un reactor airlift. Copiado de Guieysse y col., 2011

Debido a lo anterior, un módulo de absorción tipo airlift ofrece ventajas comparada con la columna de burbujeo, tales como, una mejor capacidad de transferencia de masa, mayores velocidades superficiales gas-líquido, se puede conseguir patrones de flujo bien definidos, mejor rentabilidad y mínimo riesgo de contaminación, posibilidad simple y altamente efectiva de fluidización de los sólidos, generación de esfuerzos cortantes bajos y uniformes lo que ayuda al crecimiento celular sin dañar o estresar al microorganismo (Cortés y col., 2013). Adicionalmente, la utilización de un módulo de absorción con más transferencia de masa se podría traducir en TRG más cortos comparados con módulos tipo CB y, por lo tanto, en sistemas más compactos.

1.7 Justificación

En las últimas dos décadas, varios países de la Unión Europea, Estados Unidos, Chile, entre otros, han usado los sistemas algales de alta tasa acoplados a un módulo de absorción para la desulfuración y enriquecimiento del biogás, logrando conseguir una calidad semejante a la del gas natural (biometano) con composición de $\text{CH}_4 >95\%$, $\text{CO}_2 <2-3\%$, $\text{H}_2\text{S} <0.003\%$ (Gabriel y Sierra, 2017; Muñoz y col., 2015; Toledo-Cervantes y col., 2016). Sin embargo, para este proceso se requieren tiempos de retención del gas muy largos, entre 30 y 500 min, e irradiancia de 500 - 1300 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Franco-Morgado y col., 2017, Rodero y col., 2018b; Serejo y col., 2015; Toledo-Cervantes y col., 2016). Esto implica volúmenes de módulo de absorción muy grandes, limitando la factibilidad económica del proceso, mientras que una alta irradiancia limita las regiones donde se puede llevar a cabo el enriquecimiento del biogás hasta biometano (Buitrón y col., 2017).

En muchos casos, no se necesita el enriquecimiento hasta biometano y sólo se necesita la desulfuración para habilitar el biogás en la producción de energía térmica y eléctrica, ya que la eliminación de H_2S es el único paso obligatorio, requiriendo concentraciones menores a 400-500 ppm_v para evitar daños irreversibles en los equipos (pilas de combustible, procesos catalíticos de reformado, refrigeradores, calentadores y otros dispositivos metálicos como compresores, estanques de almacenamiento de gas y motores de combustión interna) (Gabriel y Sierra, 2017; Muñoz y col., 2015; Quijano y col., 2018).

Por lo tanto, en el presente trabajo se estudió si el proceso de desulfuración se puede llevar a cabo teniendo una irradiancia fotosintética PAR (200 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) y

tiempos de residencia de gas (10-30 min) menores comparada con las requeridas para calidad de biometano, así como el incremento de poder calorífico de biogás bajo estas mismas condiciones. Adicionalmente, y debido a que en literatura no se ha ocupado un reactor tipo airlift como módulo de absorción acoplado a un fotobiorreactor, se comparó este módulo contra un módulo de absorción tipo columna de burbujeo, con el fin de determinar, si la mejora de transferencia de masa se podría traducir en tener sistemas más compactos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Comparar la remoción de H₂S de biogás entre módulos de absorción tipo airlift y tipo columna de burbujeo, acoplados a un fotobiorreactor tipo raceway.

2.2 Objetivos específicos

- 1) Caracterizar el desempeño de transferencia de masa del sistema de desulfuración bajo condiciones abióticas: fotobiorreactor tipo raceway y módulos de absorción tipo columna de burbujeo y tipo airlift.
- 2) Comparar los módulos de absorción tipo columna de burbujeo y tipo airlift acoplados a un fotobiorreactor tipo raceway mediante parámetros de desempeño bajo condiciones bióticas, así como determinar el porcentaje de HS⁻ absorbido oxidado a sulfato.
- 3) Evaluar la capacidad de remoción de CO₂ de ambos módulos de absorción y el consecuente incremento en la capacidad calorífica del biogás purificado.

3. HIPÓTESIS

La configuración de fotobiorreactor acoplado a un módulo de absorción tipo airlift tendrá una mayor eficiencia de desulfuración y un mayor incremento del poder calorífico de biogás debido a una mejor transferencia de masa comparado con un módulo de absorción tipo columna de burbujeo bajo las mismas condiciones de operación.

4. MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Sistema experimental

El sistema experimental consistió en un fotobiorreactor de interior tipo raceway de 10 L con una superficie iluminada de 0.11 m² (longitud: 59.9 cm, ancho: 20.1 cm, profundidad: 10 cm, Figura 5) y dos canales de agua dividida por una pared central. El fotobiorreactor fue operado con un volumen de trabajo de 7 L agitado continuamente por una rueda de paletas de 6 cuchillas a una velocidad de recirculación interna de $\approx 18 \text{ cm s}^{-1}$. Una radiación fotosintética activa (PAR) de $200 \pm 20 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en la superficie fue proporcionada por luces LED operados en un régimen de luz: oscuridad de 12:12 h (Figura 6). El sistema fue equipado con sondas calibradas para medición en línea de oxígeno disuelto (OD), temperatura y pH conectadas a una tarjeta de adquisición de datos Vernier® (Oregon, Estados Unidos). El fotobiorreactor se conectó a un módulo de absorción, tipo columna de burbujeo (CB, diámetro interno: 5.75 cm, altura: 45 cm, Figura 7) o bien tipo airlift (ALR, diámetro interno: 5.75 cm, altura: 45 cm, con un tubo concéntrico de diámetro interno de 3.81 cm, altura 24 cm y 3 cm de separación con respecto al fondo de la columna, Figura 8). Ambos módulos de absorción fueron operados a un volumen de trabajo de 1 L, en el cual, por medio de un difusor poroso (0.5 micrones), el biogás se suministró en co-corriente con respecto al caudal de recirculación de líquido. El fotobiorreactor fue alimentado con medio de sales minerales BG-11 y operado en continuo, a partir del día 14 de operación, a un tiempo de retención hidráulica (TRH) de 15 días suministrando continuamente agua destilada para compensar pérdidas por evaporación.

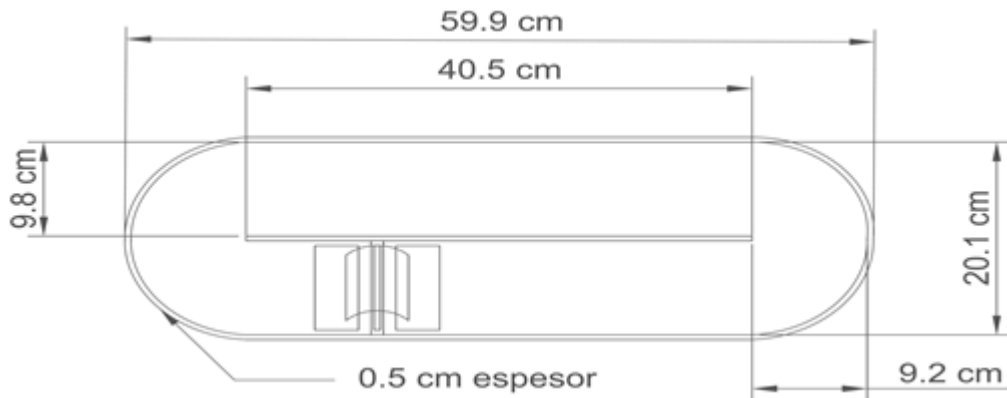


Figura 5. Fotobiorreactor tipo raceway, vista superior. La altura del reactor desde su base fue de 10 cm

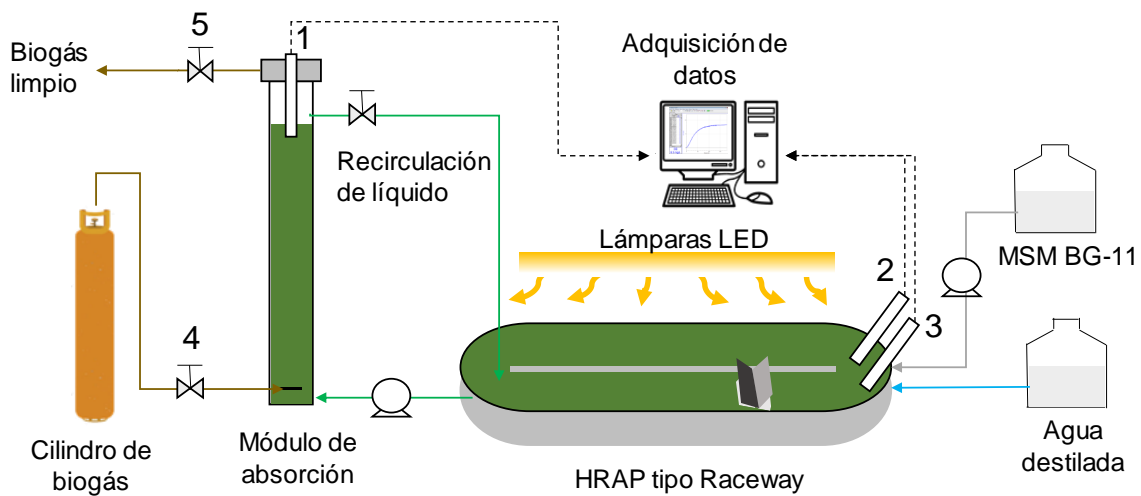


Figura 6. Esquema del sistema experimental para la purificación y enriquecimiento de biogás, donde: (1) sensor de pH, (2) sensor de temperatura, (3) sensor de oxígeno disuelto, (4) válvula de aguja calibrada, (5) puerto de muestreo de gas

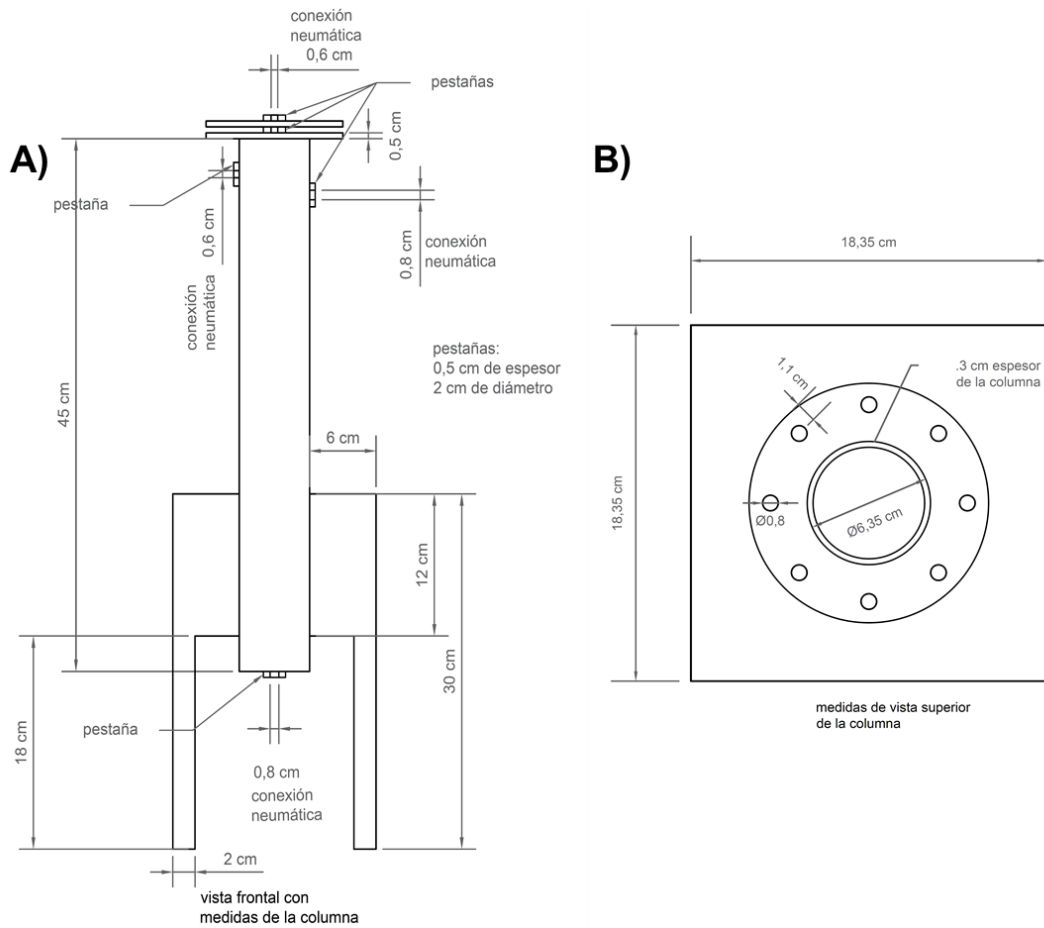


Figura 7. Módulo de absorción tipo columna de burbujeo: A) vista frontal, B) vista superior

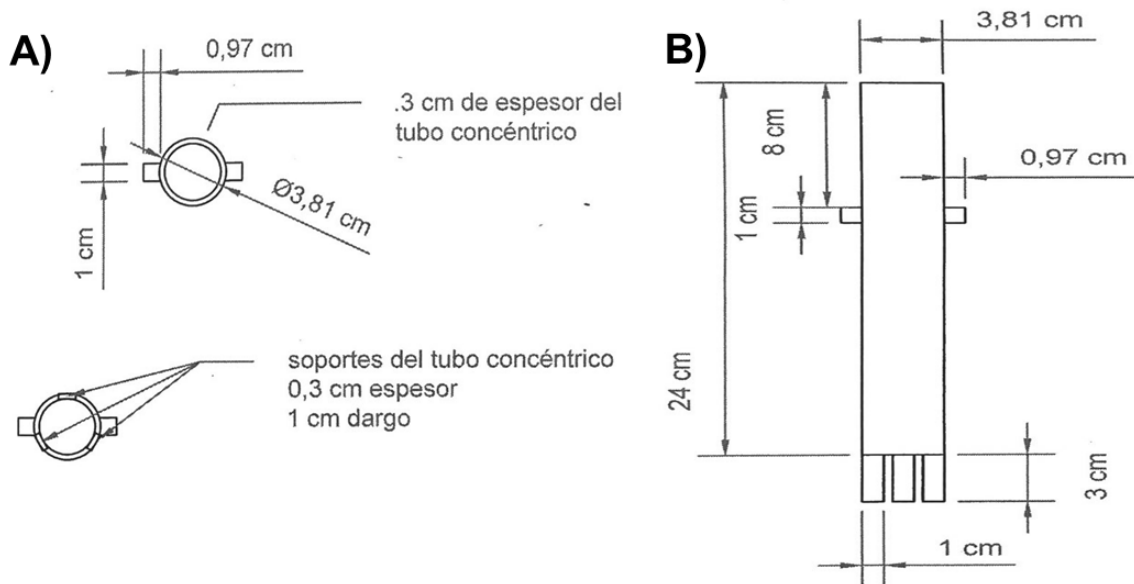


Figura 8. Módulo de absorción tipo airlift: A) vista superior B) vista frontal

4.2 Biogás, inóculo y medio de cultivo

Se utilizó una mezcla de biogás sintético compuesto de CH₄ (60%), CO₂ (39.5%) y H₂S (0.5%) -correspondiente a 5000 ppm_v de H₂S- (Praxair, México). El fotobiorreactor tipo raceway fue inoculado con el cultivo de microalgas no axénicas reportado por Coronado-Apodaca y col. (2019), a una concentración inicial de sólidos suspendidos volátiles (SSV) de 100 g m⁻³. La Tabla 4 presenta la composición del medio de sales minerales BG-11 (UTEX Culture Collection of Algae) utilizado para garantizar el crecimiento de los microorganismos fotoautótrofos y de las bacterias sulfuro-oxidantes sin limitación de nutrientes con un pH de 7.

Tabla 4. Composición del medio de sales minerales BG-11

Compuesto	Concentración final (mg L⁻¹)
NaNO ₃	1500
K ₂ HPO ₄	40
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	74
CaCl ₂ · 2H ₂ O	35
Ácido cítrico · H ₂ O	7
Citrato de Amonio Férrico · 2H ₂ O	6
Na ₂ EDTA · 2H ₂ O	1
Na ₂ CO ₃	20
NaHCO ₃	6800
Micronutrientes	Concentración final (mg L⁻¹)
H ₃ BO ₃	2.84
MnCl ₂ · 4H ₂ O	1.78
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.22
NaMoO ₄ · 2H ₂ O	0.39
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.07
Co(NO ₃) ₆ · 6H ₂ O	0.05

4.3 Condiciones operacionales

Los parámetros de operación de tiempo de residencia de gas (TRG, Ecuación 6) y relación volumétrica líquido de recirculación líquido/biogás (L/G, Ecuación 7) fueron estudiados en siete condiciones experimentales con la finalidad de comparar el desempeño de una columna de burbujeo (CB) y un sistema airlift (ALR) como módulos de absorción. La Tabla 5 presenta las condiciones de operación estudiadas en los módulos de absorción evaluados. El desempeño de los módulos de absorción se evaluó en términos de eficacia de eliminación de H₂S y CO₂ (Ecuación 8), capacidad de eliminación de H₂S y CO₂ (Ecuación 9), y desempeño de oxidación de H₂S a SO₄²⁻ (Ecuación 10).

Tabla 5. Condiciones de operación estudiados en el módulo de absorción

Etapas experimental	Módulo de absorción	Días de operación	TRG (min)	Relación L/G	Carga de H₂S (gH₂S m⁻³ líquido h⁻¹)	Carga de CO₂ (gCO₂ m⁻³ líquido h⁻¹)
I	CB	0 – 30	60	4:1	1.0	101.3
II	ALR	31 – 44	10	1:1	5.8	589.7
III	ALR	45 – 55	30	1:1	1.9	198.6
IV	ALR	56 – 63	30	4:1	1.9	198.6
V	CB	64 – 83	30	4:1	1.9	198.6
VI	CB	84 – 90	30	1:1	1.9	198.6
VII	CB	91 – 96	10	1:1	5.8	589.7

Los siguientes parámetros de operación fueron estudiados en el presente trabajo:

Tiempo de residencia del gas (TRG)

$$TRG = \frac{V_c}{F_{in}} \quad (6)$$

Relación volumétrica líquido de recirculación / biogás (L/G)

$$\text{Relación } L/G = \frac{Q_{in}}{F_{in}} \quad (7)$$

Los siguientes parámetros fueron utilizados para evaluar el desempeño del sistema:

Eficacia de eliminación (EE) de H₂S y CO₂ en fase gaseosa

$$EE (\%) = \frac{(C_e - C_s)}{C_e} \times 100 \quad (8)$$

Capacidad de eliminación (CE) de H₂S y CO₂

$$CE = \frac{(C_e F_{in} - C_s F_{out})}{V_T} \quad (9)$$

Desempeño de oxidación de H₂S a SO₄²⁻ (DOX)

$$DOX (\%) = \frac{[S-SO_4^{2-}]_{Liquid\ out} \frac{Q_{Liquid\ out}}{V_T} + \frac{d[S-SO_4^{2-}]}{dt} + [S-SO_4^{2-}]_{Liquid\ in} \frac{Q_{Liquid\ in}}{V_T}}{CE} \times 100 \quad (10)$$

4.4 Caracterización de la transferencia de masa bajo condiciones abióticas

Se utilizó O₂ como gas modelo para medir el desempeño de transferencia de masa bajo condiciones abióticas estudiando, en ambos módulos de absorción, tiempos de residencia del gas de 10 y 30 min, mientras que, para el fotobiorreactor tipo raceway, la velocidad de recirculación interna de 18 cm s⁻¹. La caracterización del coeficiente volumétrico de transferencia de masa (k_{LA}), tanto en los módulos de absorción como en el raceway, se llevó a cabo con el método dinámico propuesto por Estrada y col. (2014), el cual se describe a continuación.

Para los módulos de absorción, tipo columna de burbujeo y tipo airlift se realizaron las caracterizaciones de k_La de la siguiente manera: se añadió 1 L de agua de la llave a un recipiente, el cual se burbujeo con N_2 por 3 minutos, después se agregó 0.29 g L^{-1} de sulfito de sodio para garantizar la completa desoxigenación del líquido. Se transfirió el líquido desoxigenado al módulo de absorción donde posteriormente se inició la aireación. Se midió online la concentración de oxígeno disuelto (12 muestras por minuto) hasta alcanzar el valor de saturación para cada uno de los flujos de aire estudiados (34 ± 0.71 y $102 \pm 1.03 \text{ mL min}^{-1}$, correspondientes a los tiempos de residencia del gas de 30 y 10 min, respectivamente) (Figura 9). Con los datos de concentración de oxígeno disuelto se determinó el valor de k_La del O_2 de la CB ($k_{LaO_2_CB}$) y del ALR ($k_{LaO_2_ALR}$) utilizando la Ecuación 1. El valor de la constante adimensional de H bajo las condiciones de trabajo fue de 31.49 (Sander, 2015).

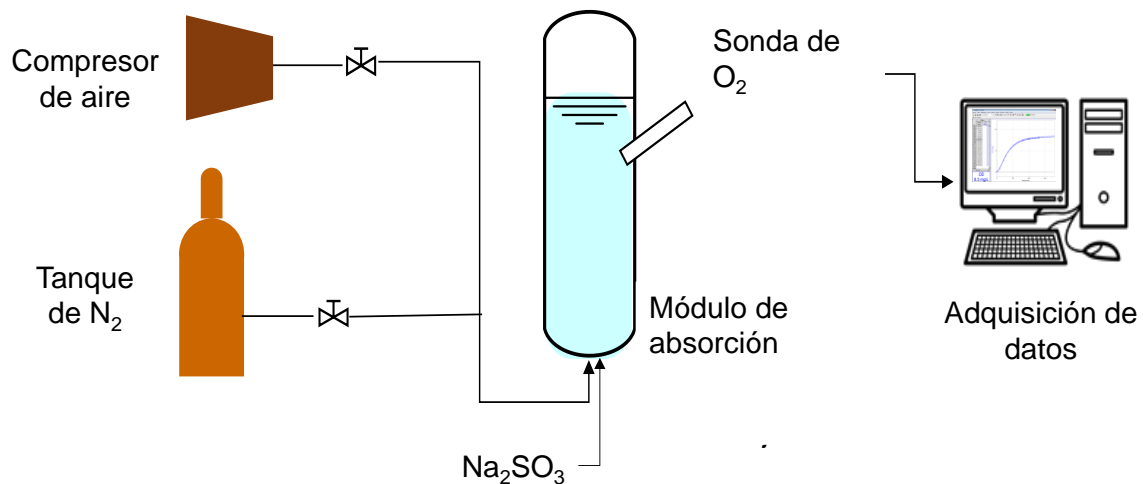


Figura 9. Esquema del montaje experimental en la caracterización de transferencia de masa en el módulo de absorción tipo columna de burbujeo

En el caso del fotobiorreactor tipo raceway se añadieron 7 L de agua de la llave a un recipiente, el cual se burbujeó con nitrógeno (N₂) por 3 minutos y posteriormente se agregó 0.29 g L⁻¹ de sulfito de sodio para garantizar la completa desoxigenación del líquido. Se transfirió el líquido desoxigenado al fotobiorreactor tipo raceway y se inició la agitación. Se midió *on line* la concentración de oxígeno disuelto (2 muestras por minuto) hasta alcanzar el valor de saturación de la velocidad superficial de líquido estudiada (Figura 10). Con los datos de concentración de O₂ disuelto se determinó el valor de k_{LA} del O₂ (k_{LA}O₂_HRAP) con la Ecuación 1.

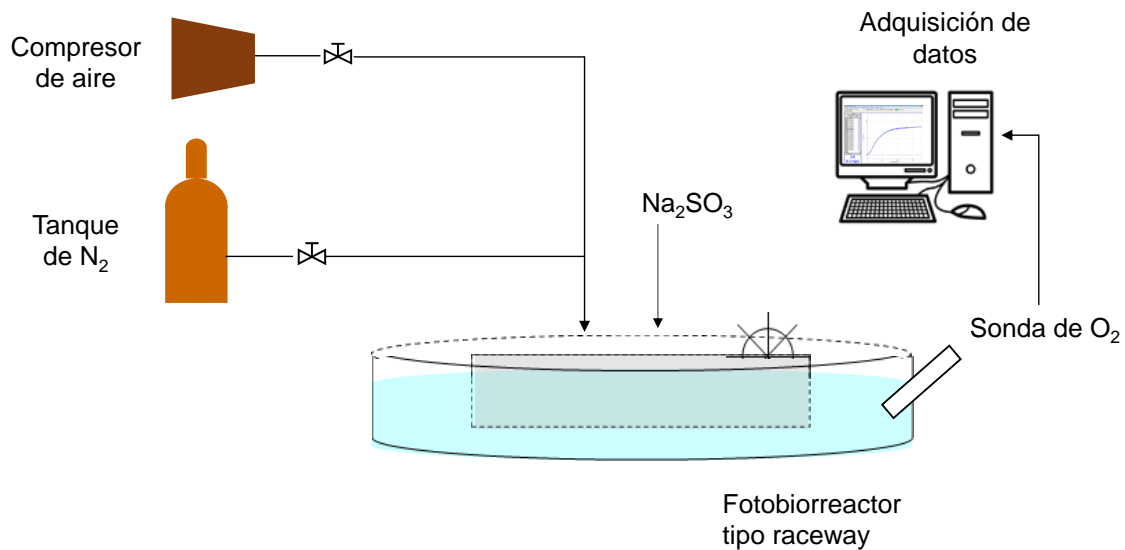


Figura 10. Esquema del montaje experimental en la caracterización de transferencia de masa en el fotobiorreactor tipo raceway.

Una vez determinados los valores de k_{LA} para O₂, los valores de k_{LA} para CO₂ se estimaron utilizando la correlación propuesta por Estrada y col., (2014):

$$\frac{k_{L}a_{X}}{k_{L}a_{ref}} = \frac{(1/V_{m,X})^{0.4}}{(1/V_{m,ref})^{0.4}} \quad (11)$$

donde, k_{LAx} y k_{LAref} representan los coeficientes volumétricos de transferencia de masa del CO_2 y del O_2 (compuesto de referencia), respectivamente. Mientras que $V_{m,x}$ y $V_{m,ref}$ representan los volúmenes moleculares del CO_2 y del O_2 , respectivamente. Los valores utilizados de $V_{m,x}$ y $V_{m,ref}$ para CO_2 y O_2 fueron 34.0 y 25.6 mL mol⁻¹ (Wilke y Chang, 1955).

La caracterización de transferencia de masa por el método dinámico utilizado en el presente trabajo requirió también de la caracterización del tiempo de respuesta del electrodo (Tr). El Tr , de acuerdo con García Ochoa y Gómez (2009), se define como el tiempo necesario para alcanzar el 63% del valor final medido cuando se expone a un cambio drástico de concentración. Para este fin, el electrodo de O_2 disuelto fue sumergido en una solución de sulfito de sodio. Una vez que el electrodo presentó lecturas estables (~ 0 g m⁻³ de O_2 disuelto) se transfirió a una solución saturada de oxígeno y se registró el tiempo requerido para alcanzar el 63% de la concentración de saturación. El Tr se debe considerar en la Ecuación 1 cuando sea mayor que $1/k_{LA}$, o si es del mismo orden de magnitud (García-Ochoa y Gómez, 2009; Ordaz y col., 2017).

4.5 Caracterización de OUR y OPR bajo condiciones bióticas

La caracterización de OUR y OPR en el fotobiorreactor tipo raceway se realizó en las etapas con relación L/G 1:1, cuando la operación del sistema se encontraba estable (Tabla 6).

El valor de OUR se determinó durante periodos de oscuridad, con el objetivo de que las microalgas no efectuaran la fotosíntesis. El sensor óptico de O₂ disuelto colocado en el fotobiorreactor midió el consumo progresivo de O₂. Se utilizó el k_{La} abiótico para O₂ determinado en el fotobiorreactor tipo raceway utilizando una velocidad de recirculación interna de 18 cm s⁻¹ con el fin de determinar OUR bajo condiciones bióticas. En ausencia de iluminación, la Ecuación 5 se puede escribir de la siguiente manera:

$$\frac{dC_L}{dt} = k_{La} \alpha_{O_2} HRAP \left(\frac{C_G}{H} - C_L \right) - OUR \quad (12)$$

Una vez determinado el valor de OUR, el valor de OPR se determinó de acuerdo con la Ecuación 5, teniendo a OPR como parámetro de ajuste. La determinación de OPR se llevó a cabo en periodos de iluminación posteriores a las etapas de oscuridad utilizadas para la determinación de OUR. Cuando la concentración de OD alcanzó un valor mínimo de aproximadamente 1 g m⁻³, las lámparas LED se encendieron con el objetivo de que las microalgas llevaran a cabo actividad fotosintética y así obtener OPR con los datos de concentración de OD hasta alcanzar el valor de saturación. La constante de Henry para el O₂ utilizada fue de 31.49 (Sander, 2015).

Los datos de concentración de OD se ajustaron a las Ecuaciones 5 y 12 utilizando el método de Runge–Kutta de cuarto orden, mientras que el método Levenberg–Marquardt se usó para el ajuste de parámetros usando ModelMaker™ (Cherwell Scientific, Reino Unido).

Tabla 6. Condiciones de operación del sistema durante la caracterización biótica de OUR y OPR

Acoplamiento del sistema		TRG (min)	Relación L/G	Carga de H ₂ S (gH ₂ S m _{líquido} ⁻³ h ⁻¹)	Carga de CO ₂ (gCO ₂ m _{líquido} ⁻³ h ⁻¹)
Fotobiorreactor	Módulo de absorción				
Raceway	ALR	10	1:1	5.8	589.7
	ALR	30	1:1	1.9	198.6
	CB	30	1:1	1.9	198.6
	CB	10	1:1	5.8	589.7

4.6 Procedimientos analíticos

Para determinar los parámetros de desempeño del sistema se determinó experimentalmente la concentración de nitrato, sulfato, sólidos suspendidos volátiles (SSV) y carbono inorgánico total (CIT) en fase líquida, así como la composición del biogás y la concentración de H₂S en fase gaseosa. Los procedimientos analíticos se describen a continuación.

4.6.1 Análisis en fase líquida

La concentración de biomasa (SSV) se determinó de acuerdo con el procedimiento descrito en los métodos estándar (APHA, 2005). El consumo de NO₃⁻ y la formación de SO₄²⁻ se monitorizó por medio de cromatografía de iones empleando un equipo DIONEX ICS-1500 equipado con una columna IonPac AS23 (4 mm x 250 mm) y detector de conductividad. Se utilizó una solución de Na₂CO₃ / NaHCO₃ (en una relación de 4.5 / 0.8 mmol L⁻¹ respectivamente) como fase móvil a una velocidad de 0.8 mL min⁻¹. El CIT se determinó con un analizador TOC-L (Shimadzu, Japón). Las

muestras líquidas para determinación de nitrato, sulfato y carbono inorgánico total se filtraron previamente (0.22 μm).

4.6.2 Análisis en fase gaseosa

Se analizó la composición del gas (CH_4 y CO_2) y la concentración de H_2S por medio de cromatografía de gases (GC-FID, con detector fotométrico de llama, equipo SRI-8610C, SRI Instruments, Torrance, CA, USA). Para la composición de gas, el cromatógrafo estuvo equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) y dos columnas empacadas (ambas de 6 pies x 1/8 pulgada, una de sílica gel y la otra de tamiz molecular 13x), el gas acarreador fue nitrógeno a una velocidad de 20 mL min^{-1} , las temperaturas del inyector y del detector se mantuvieron en 90°C y 150°C, respectivamente. La temperatura de la columna se conservó a 40°C durante cuatro minutos y se incrementó hasta 110°C a una velocidad de 20°C min^{-1} , esta temperatura se mantuvo durante 1.5 minutos. Para la concentración de H_2S se utilizó N_2 como gas acarreador, a una presión de 50 psi, mientras que la temperatura del detector y horno se mantuvieron a 150°C y 400°C, respectivamente. Se tomaron muestras de gas a la salida del módulo de absorción para estos análisis.

4.7 Análisis estadísticos

Los análisis estadísticos se realizaron mediante el software Real Statistic (2010, Real Statistic Resource) con un 95% de confianza mediante análisis de varianza (ANOVA).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización de la transferencia de masa (k_{LA}) bajo condiciones abióticas

5.1.1 Fotobiorreactor tipo raceway

Se determinó k_{LA} para O_2 ($k_{LAO_2_HRAP}$) en el fotobiorreactor tipo raceway de forma abiótica utilizando una velocidad de recirculación interna de 18 cm s^{-1} (Anexo II), obteniendo un valor de k_{LA} de $2.9 \pm 0.3 \text{ h}^{-1}$. Con la Ecuación 11 se estimó el k_{LA} para CO_2 a partir del coeficiente para O_2 , obteniéndose un valor de k_{LA} para CO_2 ($k_{LACO_2_HRAP}$) de $2.6 \pm 0.2 \text{ h}^{-1}$. En el presente estudio, el T_r del electrodo de OD fue de $8.07 \pm 0.9 \text{ s}$ (correspondiente con 0.002 h). Dado que el inverso de $k_{LAO_2_HRAP}$ (0.34 h) fue varios ordenes de magnitud mayor que el tiempo de respuesta del electrodo, T_r se despreció en la Ecuación 1 para el cálculo del $k_{LAO_2_HRAP}$. Los valores de $k_{LACO_2_HRAP}$ fueron 11% más bajos que los valores de $k_{LAO_2_HRAP}$, debido a que el volumen molecular del CO_2 es mayor que el de O_2 (34.0 y 25.6 mL mol^{-1} , respectivamente). El valor de $k_{LAO_2_HRAP}$ de este trabajo se encuentra dentro del rango de 0.2 a 8 h^{-1} que Babcock y col. (2002) reportan, para fotobiorreactores tipo raceway con una profundidad de 5 a 20 cm operados con velocidad de líquido de 15 a 30 cm s^{-1} .

5.1.2 Módulos de absorción

En la Tabla 7 se presentan los valores de k_{LA} para O_2 y para CO_2 determinados en los módulos de absorción utilizando un TRG de 10 y 30 min (Anexo III y IV),

correspondiente a flujos de biogás de 102 y 34 mL min⁻¹, respectivamente. Es importante mencionar que en ambos TRG estudiados, el inverso de k_{LA} para O₂ fue varios ordenes de magnitud mayor que el tiempo de respuesta del electrodo (0.002 h), por lo que el término T_r se despreció en la Ecuación 1 para el cálculo del k_{LA} en los módulos de absorción.

Tabla 7. Valores de k_{LA} para O₂ y CO₂ en los módulos de absorción

TRG (min)	Columna de burbujeo		Airlift	
	k_{LA} para O ₂ (h ⁻¹)	k_{LA} para CO ₂ (h ⁻¹)	k_{LA} para O ₂ (h ⁻¹)	k_{LA} para CO ₂ (h ⁻¹)
10	21.0 ± 0.9	18.7 ± 0.8	29.3 ± 1.1	26.2 ± 1.0
30	9.8 ± 0.2	8.8 ± 0.2	12.5 ± 1.0	11.1 ± 0.9

En la Figura 11 se observa que la disminución del TRG, de 30 a 10 min, conduce a un efecto positivo en la transferencia de masa, incrementando el k_{LA} aproximadamente 2.7 veces, debido a una mayor turbulencia en el módulo de absorción por un mayor flujo de gas, alcanzando más rápido la saturación de OD. Al realizar un análisis de varianza (ANOVA), se comprobó que existe diferencia significativa entre los valores de k_{LA} para O₂ y CO₂ determinados con TRG de 30 y 10 minutos ($p \leq 0.05$).

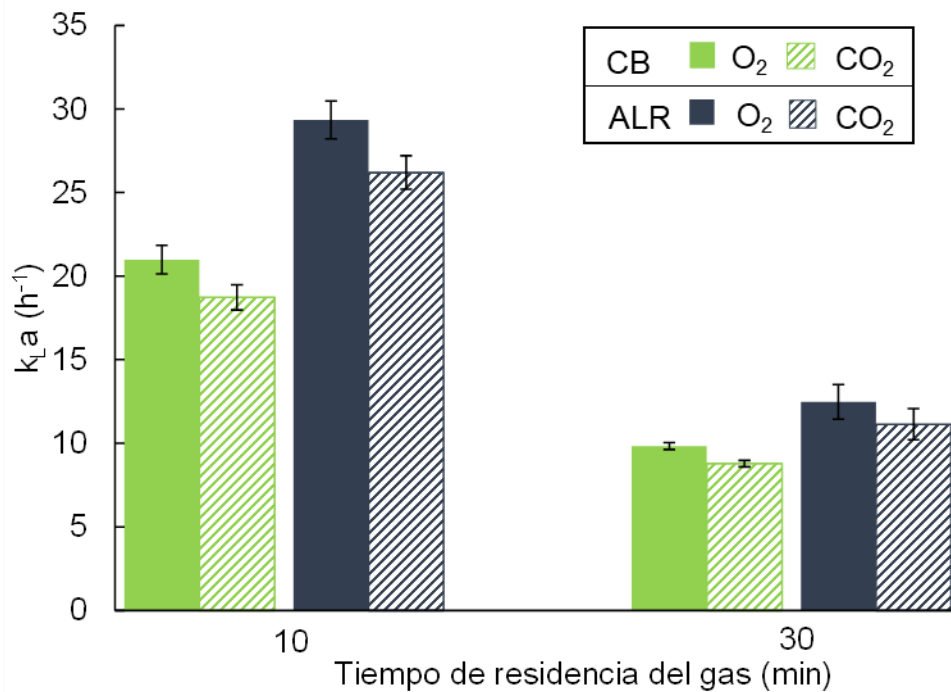


Figura 11. Influencia del TRG en el coeficiente de transferencia de masa k_{La} para O₂ (relleno color) y CO₂ (relleno trama líneas en diagonal) en el módulo de absorción tipo columna de burbujeo (CB) y airlift (ALR). Las barras de error son la desviación estándar de 3 experimentos independientes

Estos resultados indicaron que el desempeño de transferencia de masa de los módulos de absorción estuvo fuertemente afectado por el TRG utilizado. Es importante mencionar que el TRG está relacionado con el flujo de gas que se suministra en el módulo de absorción. Así, a menores TRG, se utilizan mayores flujos de gas, produciendo, una mayor transferencia de masa.

Por otra parte, cuando se utilizó un TRG de 10 min, la diferencia de los coeficientes de transferencia de masa entre CB y ALR fue del 34%. Cuando se utilizó un TRG de 30 min, la diferencia de los coeficientes fue de 25%. Estos resultados indicaron

que bajo los flujos de gas estudiados, el desempeño de transferencia de masa no fue muy diferente entre la CB y el ALR.

La diferencia en el desempeño de transferencia de masa entre CB y ALR se ha reportado ampliamente en la literatura (Babcock y col., 2002; Kumar y Vinod, 2013; Zedníková y col., 2018). Estas diferencias entre sistemas neumáticos como la CB y el ALR, se estudian habitualmente en términos del volumen de gas suministrado por volumen de líquido y por minuto (unidades denominadas “vvm”). En este sentido, De Jesus y col. (2017), observaron diferencias del 43% entre los k_{La} de O_2 de una CB y un ALR a partir de 0.5 vvm, siendo el coeficiente de transferencia de la CB inferior al del ALR. Asimismo, Villadsen y col. (2016) reportaron que el k_{La} de O_2 de un ALR es de 2 a 4 veces mayor que la CB en 1.5 vvm, mientras que Mestre y col. (2019) reportaron que con una aireación de 5 vvm, el k_{La} de O_2 de un ALR es 200% mayor que la CB. En el presente trabajo, los TRG de 10 y 30 min correspondieron con valores de 0.1 y 0.03 vvm, respectivamente. Por lo tanto, a pesar de que los TRG estudiados son cortos en el contexto de desulfuración de biogás en fotobiorreactores, los correspondientes valores en vvm fueron relativamente bajos como para observar diferencias muy importantes en el desempeño de transferencia de masa entre CB y ALR. Dado que las diferencias en valores de k_{La} de CB y ALR fueron similares, no existió gran diferencia de desempeño de remoción de H_2S y CO_2 entre ambos módulos de absorción bajo condiciones bióticas.

5.2 Desulfuración de biogás en HRAP acoplado a módulos de absorción tipo CB y ALR

Se evaluó el desempeño de ambos módulos de absorción acoplados al HRAP a diferentes cargas de H₂S y CO₂ en biogás, TRG, y relación de recirculación L/G, divididas en siete etapas experimentales (Figuras 12 y 13). La primera etapa experimental (días 0-30) fue de aclimatación y enriquecimiento tanto de microalgas como de bacterias sulfuro-oxidantes.

En la Figura 12 se observa que la composición de biogás a la salida de ambos módulos de absorción fue semejante bajo las mismas condiciones de operación. Esto se debió a que los flujos de biogás utilizados fueron relativamente bajos como para apreciar una diferencia significativa entre módulos de absorción. En las Etapas II y VII (TRG de 10 min y relación L/G 1:1), se observó la mayor diferencia de desempeño. El ALR tuvo una eficacia de eliminación de CO₂ 33% mayor con respecto a la CB. Este incremento del 33% observado con el ALR concuerda con la diferencia del 34% observada entre los valores de k_{La} en los módulos de absorción (sección 5.1.2). De acuerdo con el ANOVA, se determinó que bajo estas condiciones de operación hubo diferencia significativa ($p \leq 0.05$).

En la Figura 13 se observa que la capacidad de eliminación de CO₂ y H₂S de ambos módulos de absorción fue similar bajo las mismas condiciones de TRG. Esto fue debido a que las cargas de H₂S y CO₂ cambian de acuerdo con el flujo de biogás utilizado. Por lo tanto, a menores TRG, se utilizan mayores flujos de gas, produciendo, una mayor carga de H₂S y CO₂. En las Etapas II y VII (TRG de 10 min y relación L/G 1:1), el ALR tuvo una capacidad de eliminación de CO₂ 16% mayor

con respecto a la CB. Por otro lado, en las Etapas IV y V, (TRG de 30 min y relación L/G 4:1), la CB tuvo una capacidad de eliminación de CO₂ 13% superior con respecto al ALR. De acuerdo con el ANOVA, se determinó que, en ambas comparaciones, bajo las condiciones de operación indicadas, hubo diferencia significativa ($p \leq 0.05$).

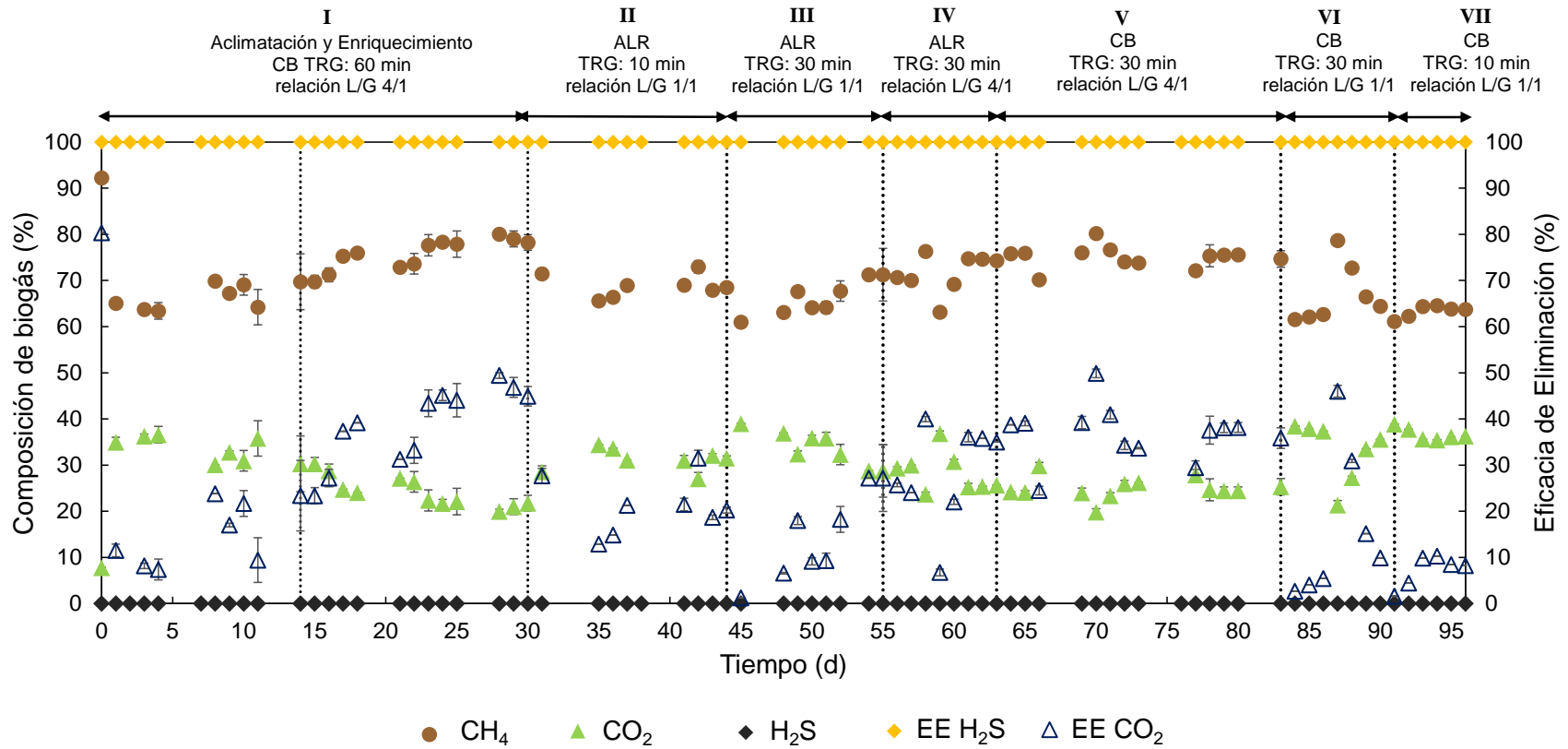


Figura 12. Composición del biogás a la salida del módulo de absorción, donde: CH₄ (círculos cafés), CO₂ (triángulos verdes) y H₂S (rombos negros), y eficacias de eliminación de: H₂S (rombos amarillos) y CO₂ (triángulos con borde azul).

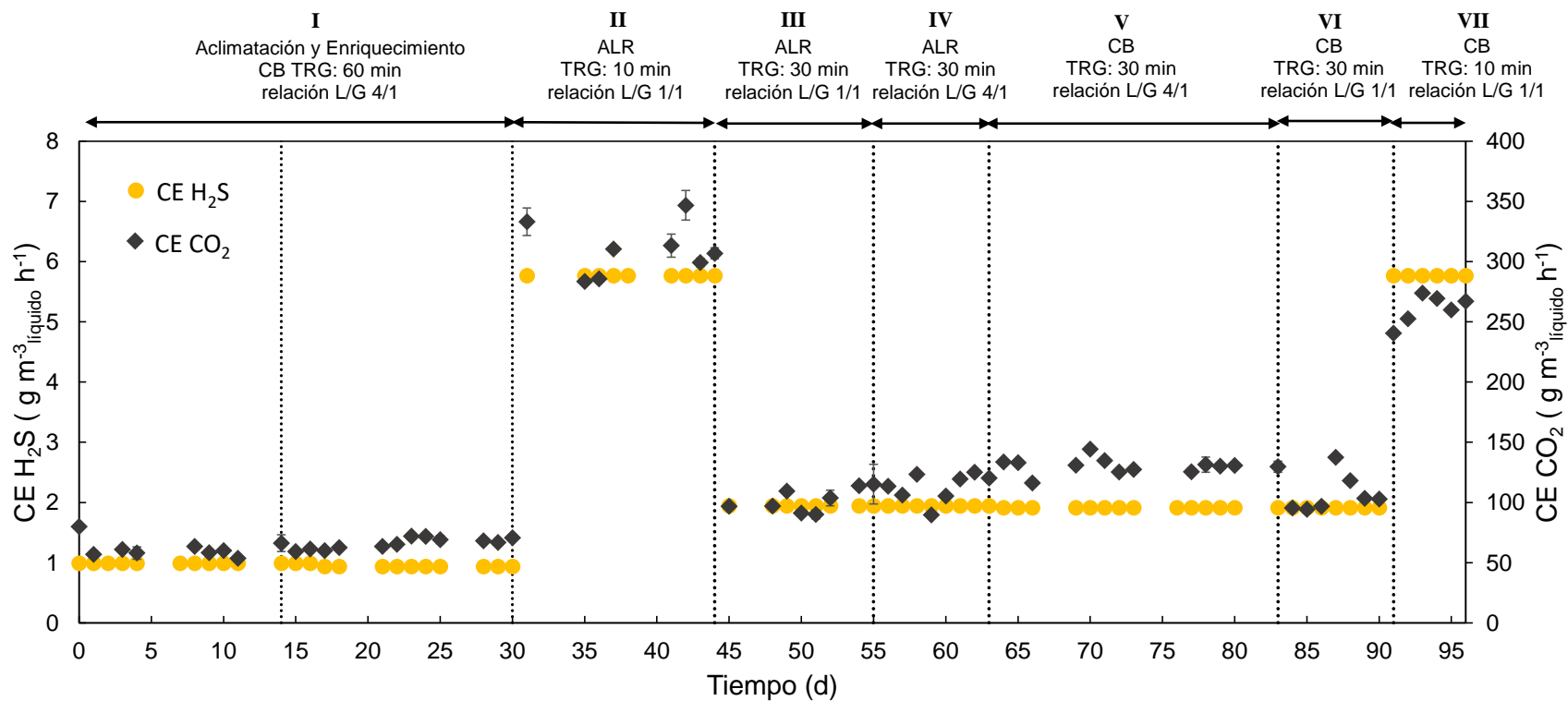


Figura 13. Capacidad de eliminación de H₂S (círculos) y de CO₂ (rombos).

La Tabla 8 y 9 presentan un resumen del desempeño de ambos módulos de absorción. Sin considerar la etapa de aclimatación del sistema microalga-bacteria, se obtuvo una composición de biogás promedio de $68.7 \pm 4.2\%$ de CH_4 y $31.3 \pm 4.2\%$ de CO_2 , con una remoción del 100% de H_2S en todas las condiciones de operación y con ambos módulos de absorción. La concentración más alta de CH_4 en el biogás purificado fue de 71.6 ± 4.3 utilizando el ALR con TRG de 30 min y L/G de 4:1, mientras que con la CB la concentración más alta de CH_4 fue de 75.1 ± 2.4 , con TRG de 30 min y L/G de 4:1.

En términos generales, de acuerdo con un ANOVA de tres factores ($p \leq 0.05$), y una prueba de Tukey, no existió diferencia significativa, en el desempeño de remoción de CO_2 , el utilizar un módulo de absorción tipo airlift o tipo columna de burbujeo, así como el utilizar un TRG de 10 o 30 min. Sin embargo, el cambio de relación L/G de 1 a 4 sí fue significativo (Anexo V). La comparación de módulos de absorción bajo las mismas condiciones de operación se muestra en la Figura 14. En esta comparación, existió diferencia significativa en el desempeño de remoción de CO_2 entre módulos de absorción a un TRG de 10 min y relación L/G 1:1 (Etapas II y VII) y TRG de 30 min y relación L/G 4:1 (Etapas IV y V). Sin embargo, no hubo diferencia significativa en el desempeño de remoción de CO_2 de ambos módulos de absorción en un TRG de 30 min y relación L/G 1:1 (Etapas III y VI) ($p \leq 0.05$) (Anexo VI).

Tabla 8. Desempeño de los módulos de absorción en términos de composición de biogás

Etapa	Módulo de absorción	TRG (min)	Relación L/G	Composición de biogás a la salida del módulo de absorción		
				CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ S (%)
I	CB	60	4:1	73.1 ± 7.0	26.9 ± 7.0	0
II	ALR	10	1:1	68.8 ± 2.4	31.2 ± 2.4	0
III	ALR	30	1:1	66.3 ± 3.8	33.7 ± 3.8	0
IV	ALR	30	4:1	71.6 ± 4.3	28.4 ± 4.3	0
V	CB	30	4:1	75.1 ± 2.4	24.9 ± 2.4	0
VI	CB	30	1:1	66.9 ± 6.4	33.1 ± 6.4	0
VII	CB	10	1:1	63.3 ± 1.4	36.7 ± 1.4	0

Tabla 9. Desempeño de los módulos de absorción en términos de eficacias y capacidades de eliminación de H₂S y CO₂.

Etapa	Módulo de absorción	Carga (g m ⁻³ líquido h ⁻¹)		Eficacia de eliminación (%)		Capacidad de eliminación (g m ⁻³ líquido h ⁻¹)	
		CO ₂	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	CO ₂	H ₂ S
I	CB	101.3	1.0	31.8 ± 17.7	100	74.4 ± 26.6	1.0
II	ALR	589.7	5.8	21.1 ± 6.2	100	309.8 ± 21.8	5.8
III	ALR	198.6	1.9	14.6 ± 9.6	100	102.2 ± 9.9	1.9
IV	ALR	198.6	1.9	28.2 ± 10.9	100	112.9 ± 12.0	1.9
V	CB	198.6	1.9	36.9 ± 6.0	100	130.2 ± 6.4	1.9
VI	CB	198.6	1.9	16.3 ± 16.3	100	107.0 ± 15.7	1.9
VII	CB	589.7	5.8	7.1 ± 3.4	100	260.5 ± 12.4	5.8

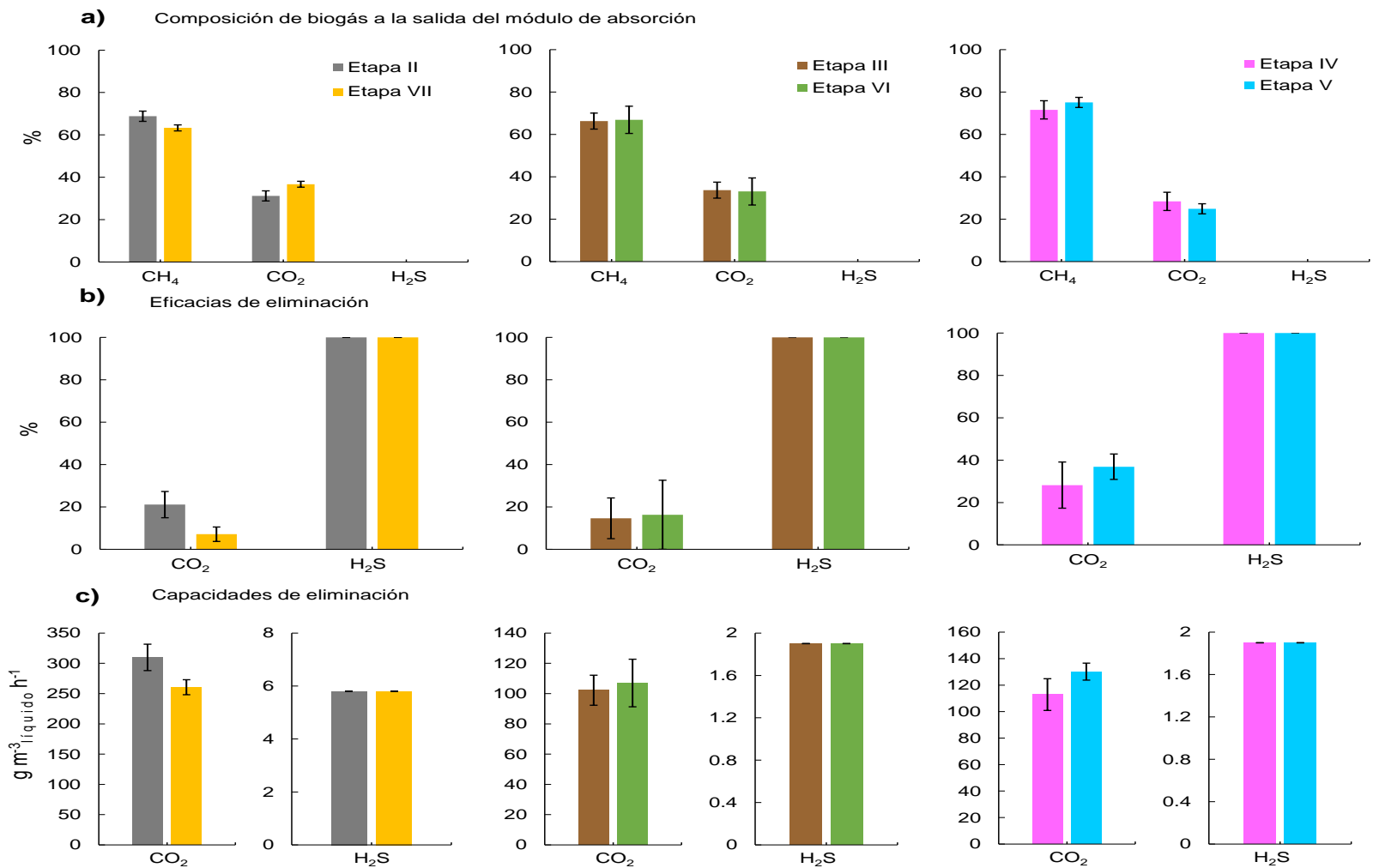


Figura 14. Comparación de los parámetros de desempeño de los módulos de absorción: a) Composición de biogás a la salida del módulo de absorción, b) eficacias de eliminación y c) capacidades de eliminación, bajo las mismas condiciones de TRG y relación L/G

Por otra parte, este trabajo confirmó que es posible llevar a cabo la desulfuración total de biogás con una irradiancia de $200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, valor bajo comparado con irradiancias aplicadas en estudios enfocados al enriquecimiento de biogás a biometano, cuyos valores están entre 500 y $1500 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Franco-Morgado y col., 2017; Marín y col., 2018; Meier y col., 2018; Posadas y col., 2017; Rodero y col., 2018; Toledo-Cervantes y col., 2017). Asimismo, tiempos de retención del biogás de hasta 10 min fueron suficientes para llevar a cabo la absorción total del H_2S . Bajo estas condiciones de operación también se consiguió remover entre el 7 y 37% de CO_2 , incrementando la capacidad calorífica del biogás entre un 5 y un 25% (Tabla 10).

Tabla 10. Características del biogás purificado e incremento en la capacidad calorífica debido a la remoción de CO_2 .

Etapa	Módulo	TRG (min)	Relación L/G	Composición de biogás a la salida del módulo de absorción			Incremento en capacidad calorífica (%)
				CH_4 (%)	CO_2 (%)	H_2S (%)	
II	ALR	10	1:1	68.8 ± 2.4	31.2 ± 2.4	0	14.6 ± 4.0
III	ALR	30	1:1	66.3 ± 3.7	33.7 ± 3.8	0	10.5 ± 6.2
IV	ALR	30	4:1	71.6 ± 4.3	28.4 ± 4.3	0	19.3 ± 7.2
V	C. B.	30	4:1	75.1 ± 2.4	24.9 ± 2.4	0	25.2 ± 4.0
VI	C. B.	30	1:1	66.9 ± 6.4	33.1 ± 6.4	0	11.5 ± 10.7
VII	C. B.	10	1:1	63.3 ± 1.4	36.7 ± 1.4	0	5.5 ± 2.3

En comparación con los valores obtenidos con relación L/G 1:1 y TRG de 30 min, el aumento de la relación L/G a 4:1 (manteniendo el mismo TRG) influyó positivamente en la composición del biogás a la salida del módulo de absorción. La reducción de la concentración de CO_2 debido al incremento de la relación L/G se ha reportado ampliamente en la literatura, lo cual se atribuye al incremento de la turbulencia en el módulo de absorción y a una renovación de líquido más rápida, lo que mejoró la

transferencia del CO₂ del biogás al líquido (Bahr y col., 2014; Marín y col., 2019; Serejo y col., 2015). Sin embargo, el incremento del L/G también implica un aumento en la concentración de otros gases indeseables a la salida del módulo de absorción, tales como el O₂ o el N₂.

En la Tabla 11 se comparan los resultados obtenidos en este trabajo con otros sistemas algales de alta tasa enfocados a la purificación y enriquecimiento de biogás. Como principales diferencias entre trabajos anteriores y el presente estudio destacan la geometría del módulo de absorción, los TRG, así como las irradiancias utilizadas. Es importante notar que el único reporte de la Tabla 11 con irradiancia menor a la utilizada en este trabajo fue el de Serejo y col. (2015). Estos autores, con irradiancia de 104 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, obtuvieron mayor eficacia de remoción de CO₂ debido a que utilizaron un biogás con una concentración de CO₂ 10% menor que en el presente estudio, así como un TRG hasta 49 veces mayor. Por lo tanto, el presente trabajo confirmó que ambas configuraciones de módulo de absorción y las condiciones de operación propuestas permiten la desulfuración completa del biogás y al mismo tiempo pueden incrementar el poder calorífico del biogás purificado hasta en 19–25%. Estos resultados representan un avance en el campo de estudio ya que amplían el rango de utilización de fotobiorreactores en regiones con moderada irradiancia y con sistemas de absorción compactos (disminuyendo costos de inversión y operación). De tal forma que los HRAP también pueden ser concebidos como sistemas de desulfuración de biogás y no solamente para el enriquecimiento hasta biometano.

Tabla 11. Comparación del desempeño de los módulos de absorción con otros autores

Módulo de absorción	Geometría del módulo de absorción	Composición de biogás de entrada			TRG (min)	Relación L/G	Carga de H ₂ S (g m ⁻³ líquido h ⁻¹)	Irradiancia (μmol m ⁻² s ⁻¹)	EE máxima de H ₂ S (%)	EE máxima de CO ₂ (%)	Referencia
	Ratio altura/diámetro	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	H ₂ S (%)							
CB	37.5	29.5	70	0.5	62	0.5	0.09	1500	98	100	Toledo-Cervantes y col., (2017)
CB	37.5	29.5	70	0.5	48	1	0.1	1207	100	96	Marín y col., (2018)
CB	142.5	32	67	0.18-0.35	20	1	0.8-2.7	500	100	98	Meier y col., (2018)
CB	37.5	29.5	70	0.5	30	0.5	0.2	1350	100	99	Rodero y col., (2018b)
CB	37.5	29.5	70	0.5	48	0.5	0.1	1427	100	95	Posadas y col., (2017)
CB	42.1	30	69.5 N ₂	0.5	23	5	0.3	500	100	92	Franco-Morgado y col., (2017)
CB	37.5	29.5	70	0.5	82-493	0.5-67	0.04-0.07	104	100	80	Serejo y col., (2015)
CB	7.8	39.5	60	0.5	10-30	1- 4	1.9-5.8	200	100	37	Este trabajo
ALR	7.8	39.5	60	0.5	10-30	1- 4	1.9-5.8	200	100	28	Este trabajo

5.3 Oxígeno Disuelto y desempeño de oxidación de H₂S (DOX)

Durante todas las etapas experimentales la concentración de O₂ disuelto en el líquido estuvo entre 1 y 10 g m⁻³ (Figura 15). La variación de la concentración de O₂ se debió a cambios en la carga de H₂S y al régimen de iluminación/oscuridad de 12:12 h empleado. Las cargas de entrada de H₂S fueron 1.9 y 5.8 gH₂S m⁻³líquido h⁻¹ para ambos módulos de absorción, lo que corresponde con requerimientos de O₂ de 3.6 y 11 gO₂ m⁻³líquido h⁻¹, considerando la oxidación completa del HS⁻ absorbido (Ecuación 4). Se caracterizó experimentalmente OUR y OPR a las etapas con relación de recirculación L/G de 1:1 (Etapas II, III, VI y VII). Se escogió esta relación L/G, porque está en el rango que recomiendan utilizar (0.5 - 1) para evitar el incremento de concentración de gases no deseables (Marín y col., 2019; Rodero y col., 2019). Tomando en cuenta (i) el valor de k_{La} de O₂ de 2.9 h⁻¹ en el fotobiorreactor tipo raceway bajo las condiciones de operación y una concentración de saturación de 7 gO₂ m⁻³, así como (ii) los valores de OUR y OPR obtenidos experimentalmente, se calculó la concentración de OD teórico con la Ecuación 5 (Tabla 12). Estos valores de OD teóricos están dentro del rango de los valores experimentales obtenidos. Además, dado que la concentración de O₂ disuelto nunca fue cero, se confirmó que el sistema fue capaz de proveer oxígeno para la oxidación del H₂S absorbido.

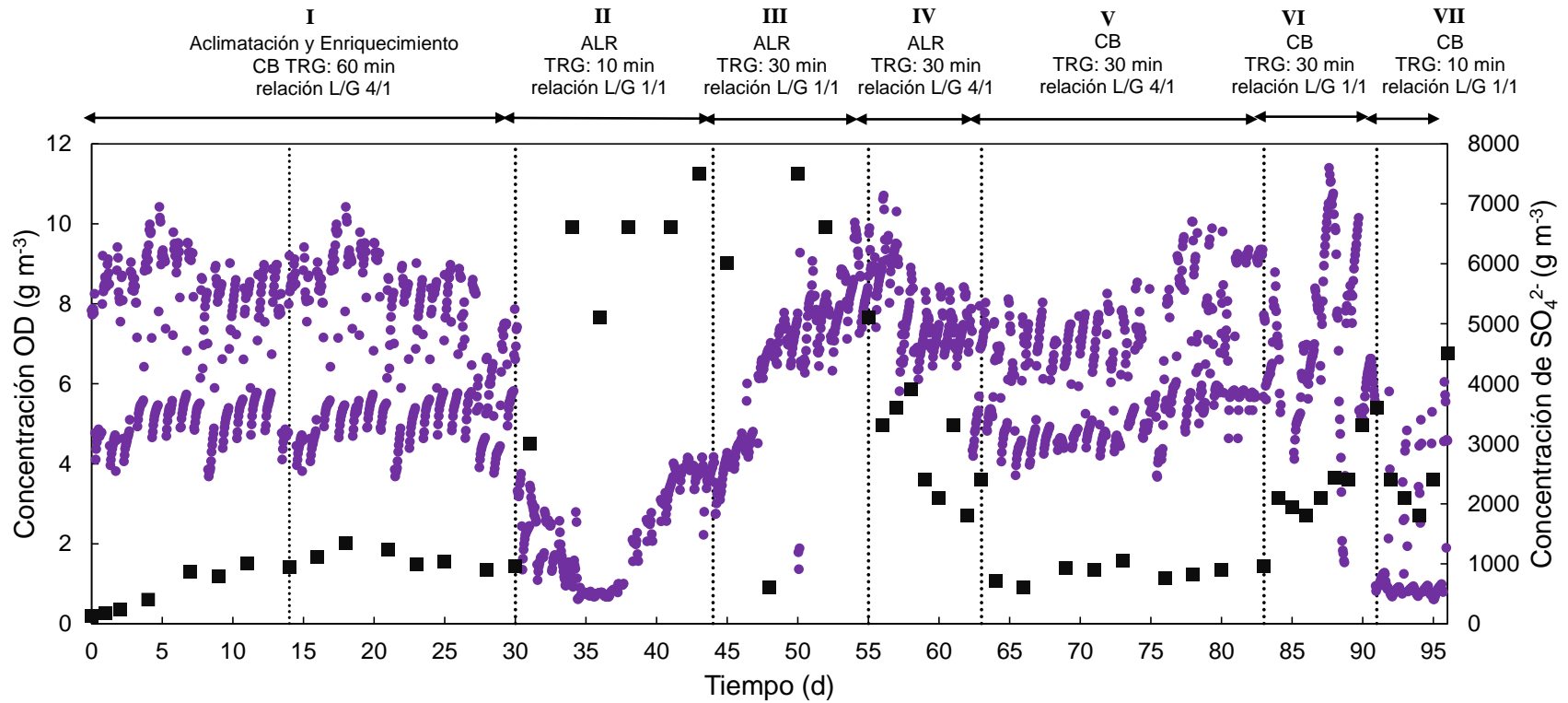


Figura 15. Variación del oxígeno disuelto (círculos) y la concentración de sulfato (cuadrados) durante la operación del sistema.

Tabla 12. Caracterización de OUR, OPR y OTR bajo condiciones bióticas

Módulo	Etapa	TRG (min)	Carga de H ₂ S (gH ₂ S m ⁻³ líquido h ⁻¹)	OUR (gO ₂ m ⁻³ líquido h ⁻¹)	OPR (gO ₂ m ⁻³ líquido h ⁻¹)	OTR (gO ₂ m ⁻³ líquido h ⁻¹)	OD teórico (g m ⁻³)	OD promedio medido (g m ⁻³)
ALR	II	10	5.8	12.9 ± 1.1	4.4 ± 1.3	20.3	4.1	3.2 ± 1.2
	III	30	1.9	4.1 ± 0.1	6.6 ± 1.1	20.3	7.9	6.4 ± 1.7
CB	VI	30	1.9	3.1 ± 1.9	4.3 ± 1.2	20.3	7.4	7.2 ± 2.1
	VII	10	5.8	11.8 ± 0.3	7.0 ± 2.9	20.3	5.4	3.4 ± 2.3

La Tabla 13 presenta los datos del desempeño de oxidación (DOX) durante las diferentes etapas de operación en el sistema de desulfuración. Los resultados obtenidos mostraron que, sin considerar la etapa en lote (días 0 - 13), el sistema presentó relativamente altas tasas de oxidación de HS⁻ a sulfato, teniendo un promedio de oxidación del 99.9 ± 0.4 % en todo el experimento.

Tabla 13. Desempeño de oxidación en las etapas estudiadas

Etapas	Módulo	TRG (min)	Relación L/G	Duración de la etapa (días)	DOX (%)
I	CB	60	4	17	99
II	ALR	10	1	14	100
III	ALR	30	1	11	100
IV	ALR	30	4	8	100
V	CB	30	4	20	100
VI	CB	30	1	7	100
VII	CB	10	1	6	100

Estos valores de oxidación se lograron debido a que (i) el cultivo proporcionó las condiciones para una rápida oxidación de H₂S a sulfato (relación O₂/ S₂ < 1) (Meier y col., 2018). Por otra parte, debido a que las bacterias sulfuro-oxidantes tienen tasas máximas de crecimiento de 0.062 – 0.21 h⁻¹ (González y col., 2007), se redujo el riesgo de lavado de biomasa en el fotobiorreactor tipo raceway al aplicar un TRH de 15 días, correspondiente a una tasa de dilución de 0.0027 h⁻¹, sin embargo, este TRH empleado ocasionó una acumulación de sulfato en la Etapa III, donde se llegó a una concentración máxima de sulfato de 7507 ± 19 g m⁻³, derivado de la carga de 5.8 gH₂S m^{líquido}⁻³ h⁻¹ aplicado en la Etapa II. Es importante mencionar que la

producción predominante de sulfato puede ser una ventaja hacia la valorización de los efluentes del sistema de desulfuración, debido a que las microalgas lo ocupan como nutriente y se puede obtener desde la oxidación completa del H₂S, además, la corriente líquida rica en sulfato y biomasa algal puede utilizarse con fines de fertilización y acondicionamiento de suelos (Coppens y col., 2015; San Valero y col., 2014).

5.4 Sólidos suspendidos volátiles (SSV), carbono inorgánico total y nitrato

El objetivo de la Etapa I fue el aclimatamiento de las microalgas y favorecer el enriquecimiento de bacterias sulfuro-oxidantes en el sistema, por lo que el fotobiorreactor tipo raceway se operó en lote durante 13 días para aclimatar a las comunidades microbianas provenientes del consorcio de microalgas no axénicas reportado por Coronado Apodaca y col. (2019) como inóculo. Es importante mencionar que en este periodo no hubo recambio de líquido (operación en lote con respecto al líquido), pero el gas se operó en continuo con un tiempo de residencia de 60 minutos en el módulo de absorción tipo columna de burbujeo (correspondiente con un flujo de 17.2 mL min⁻¹) relación L/G 4:1. Se escogió esta relación con la finalidad de obtener una rápida aclimatación y enriquecimiento del sistema. Debido a la absorción de CO₂ se incrementó la concentración de CIT a 3498 ± 0.2 g m⁻³ (concentración inicial ~ 230 ± 1 g m⁻³), mientras que la biomasa aumentó de 101 ± 5 g m⁻³ a 417 ± 26 g m⁻³ concordando con la disminución en la concentración de nitrato a 255 ± 3 g m⁻³ (concentración inicial de 601 ± 4 g m⁻³) debido al crecimiento de biomasa (Figura 16), por lo que, a partir del día 14 se procedió a operar el sistema

en continuo con respecto al líquido (la fase gaseosa ya operaba en continuo). Para este fin se alimentó en continuo medio mineral fresco estableciendo un TRH de 15 días (correspondiente con un flujo de salida de líquido equivalente al de la alimentación de 0.37 mL min^{-1}). En esta etapa, y a partir de que el sistema estaba en continuo, la concentración de nitrato mantuvo valores promedio de $291 \pm 72 \text{ g m}^{-3}$. El CIT fue incrementando hasta el día 18 llegando a tener una concentración promedio de $3312 \pm 187 \text{ g m}^{-3}$, sin embargo, se empezó a consumir debido a que los microorganismos sulfuro-oxidantes ocupan este CIT como fuente de carbono. Cuando la biomasa llegó a una concentración promedio de $778 \pm 106 \text{ gSSV m}^{-3}$ se decidió iniciar la evaluación de los módulos de absorción.

En la Etapa II, la biomasa se duplicó aproximadamente, alcanzando valores promedios máximos de $1398 \pm 50 \text{ gSSV m}^{-3}$, sin embargo, este crecimiento hizo que el nitrato se consumiera hasta llegar a una concentración de 0 g m^{-3} en el día 41, ocasionando una disminución de la biomasa a una concentración promedio de $1038 \pm 10 \text{ gSSV m}^{-3}$. En la etapa III, debido a la actividad de las bacterias sulfuro-oxidantes el CIT fue disminuyendo hasta una concentración de $246 \pm 0.1 \text{ g m}^{-3}$, por lo que en el día 48, esta baja concentración de CIT fue limitante y afectó directamente la oxidación del H_2S absorbido, por tal razón se le agregó en ese día 100 mL de bicarbonato de sodio 70 g L^{-1} . De la Etapa IV – Etapa VII, las concentraciones de nitrato, CIT y de SSV se mantuvieron relativamente constantes en valores promedio de $371 \pm 59 \text{ g m}^{-3}$, $1028 \pm 394 \text{ g m}^{-3}$ y $994 \pm 26 \text{ g m}^{-3}$, respectivamente. Kao y col. (2012) mencionan que puede haber inhibición en los cultivos de microalgas al utilizar mezcla de gases superiores a 150 ppm_v de H_2S ,

sin embargo, debido a que los SSV se mantuvieron estables y a la rápida oxidación de H₂S en este trabajo, las microalgas se exponen brevemente evitando la inhibición.

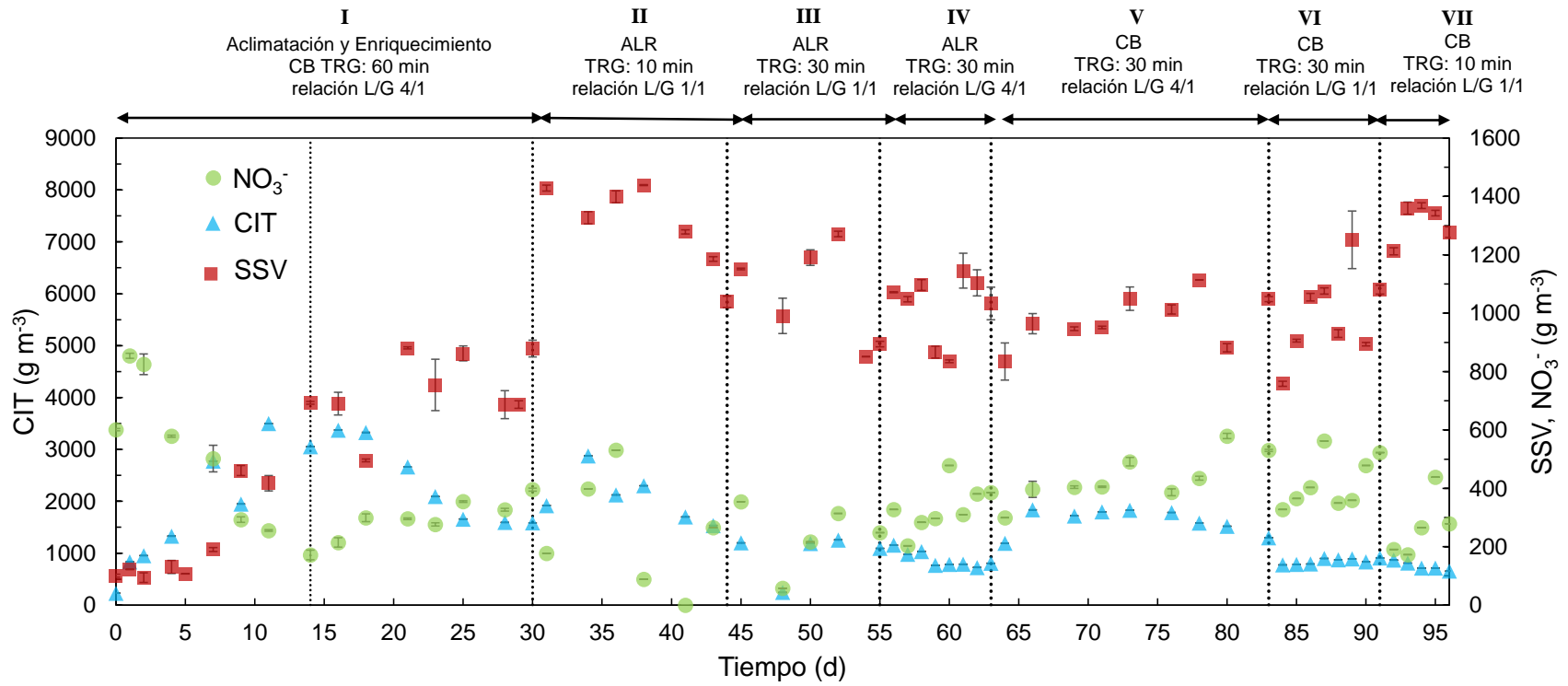


Figura 16. Operación del sistema, donde: SSV (cuadrados), CIT (triángulos), y NO₃⁻ (círculos).

5.5 Valores de pH y temperatura

Durante todas las etapas experimentales se mantuvo un valor promedio de pH de 8.3 ± 0.4 en el módulo de absorción, y de 8.6 ± 0.4 en el HRAP (Figura 17). Se observó claramente que los módulos de absorción mantuvieron valores de pH menores a los medidos en el HRAP. Esta diferencia se atribuyó principalmente a que los módulos de absorción están en contacto directo con el H_2S y a su menor volumen de trabajo.

Los valores más bajos de pH en los módulos de absorción y en el HRAP fueron de 6.9 y 7.3 en la etapa VII, respectivamente. Esto indicó que el sistema microalga-bacteria fue capaz de mantener por lo menos un pH neutro con la carga más alta de H_2S ($5.8 \text{ g } H_2S \text{ m}^{-3}_{\text{liquido}} \text{ h}^{-1}$), correspondiente con un TRG de 10 min. Los valores de pH básicos y neutros hacia el final del experimento fueron debidos al proceso fotosintético de fijación de CO_2 que provoca un aumento gradual de pH en el medio por la acumulación de OH^- (Posadas y col., 2014; Park y Craggs, 2010). Mantener un pH básico (≥ 7) permitió la desulfuración completa del biogás.

La temperatura del fotobiorreactor estuvo entre un rango promedio de 20 a 25°C , concordando con las temperaturas ambientales registradas de noche y día, respectivamente, del Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados de Tratamiento de Aguas (LIPATA), ubicada en Juriquilla, Querétaro. Estos valores se encuentran dentro del rango óptimo de $15 - 30^\circ\text{C}$ que se indica para el crecimiento de las microalgas-bacterias (Arbid y col., 2013; Posadas y col., 2012), evitando posible inhibición en su crecimiento al no estar en magnitudes superiores o inferiores del rango óptimo (Giuseppe y Vonshak, 2003).

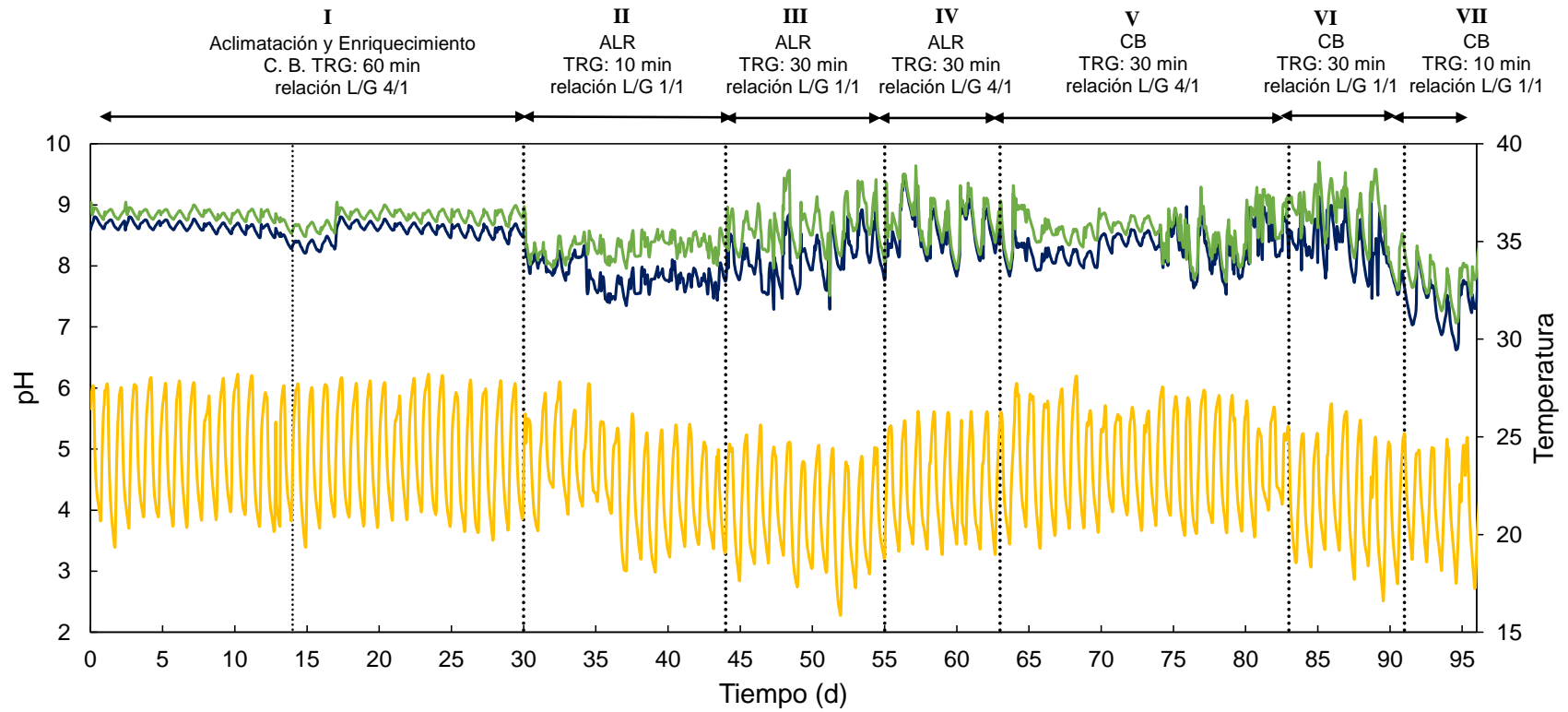


Figura 17. Operación del sistema, donde: pH del módulo de absorción (línea azul), pH del fotobiorreactor (línea verde) y variación de temperatura (línea amarilla).

6. CONCLUSIONES

Se caracterizó el desempeño de transferencia de masa de dos configuraciones de módulo de absorción para llevar a cabo la desulfuración de biogás. Bajo condiciones abióticas, el módulo de absorción tipo airlift presentó valores de k_{La} de O_2 de 12.5 y 29.3 h^{-1} a tiempos de residencia de gas de 30 y 10 min, respectivamente. La columna de burbujeo presentó valores de k_{La} de O_2 de 9.8 y 21 h^{-1} a tiempos de residencia de gas de 30 y 10 min, respectivamente. Estas diferencias en desempeño de transferencia de masa se consideraron pequeñas bajo los flujos de biogás utilizados.

La eficiencia de remoción de H_2S fue del 100% en todas las etapas experimentales estudiadas, sin importar el módulo de absorción utilizado. No existió diferencia significativa en los cambios de módulos de absorción y tiempos de residencia de gas utilizados ($p \leq 0.05$), pero si existió diferencia significativa en el cambio de relación volumétrica líquido de recirculación/biogás.

Se observó diferencia significativa en el desempeño de remoción de CO_2 entre un módulo de absorción tipo airlift y un tipo columna de burbujeo a un tiempo de residencia de gas de 10 min y relación volumétrica líquido de recirculación/biogás 1:1 (Etapas II y VII), y, a un tiempo de residencia de gas de 30 min y relación volumétrica líquido de recirculación/biogás 4:1 (Etapas IV y V). No hubo diferencia significativa en el desempeño de remoción de CO_2 de ambos módulos de absorción en un tiempo de residencia de gas de 30 min y relación L/G 1:1 (Etapas III y VI) ($p \leq 0.05$). El 100% del HS^- absorbido se oxidó completamente a sulfato.

Bajo condiciones bióticas, el módulo de absorción tipo airlift presentó valores de remoción de CO₂ entre el 14 y 28%, lo que incrementó la capacidad calorífica del biogás del 10 al 19%. La columna de burbujeo presentó valores de remoción de CO₂ entre el 7 y 37%, incrementando la capacidad calorífica del 5 al 25%. Se observó que los aumentos en la concentración de CH₄ corresponden a los incrementos en la capacidad calorífica.

Se logró la desulfuración total de biogás utilizando una baja irradiancia y cortos tiempos de retención del biogás, comparados con estudios previos. Los resultados obtenidos indican que un reactor algal de alta tasa acoplado a módulos de absorción compactos pueden ser implementados como sistemas de desulfuración de biogás en regiones de baja irradiancia, los cuales también incrementan de forma significativa la capacidad calorífica del biogás purificado.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Alcántara C, Posadas E, Guieysse B, Muñoz R (2015) Microalgae-Based Wastewater treatment, En: Handbook of marine microalgae: 439-452.
- APHA (2005) American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation. "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater"
- Arbid Z, Ruiz J, Álvarez-Díaz P, Garrido-Pérez C, Barragán J, Perales JA (2013) Effect of pH control by means of flue gas addition on three different photobioreactors treating urban wastewater in long-term operation, *Ecol. Eng.* 57: 226-235."
- Awe OW, Zhao Y, Nzihou A, Minh DP, Lyczko N (2017) A review of biogas utilisation, purification and upgrading technologies. *Waste and Biomass Valorization* 8 (2): 267-283 DOI:10.1007/s12649-016-9826-4
- Babcock RW, Malda J, Radway JC (2002) Hydrodynamics and mass transfer in a tubular airlift photobioreactor. *Journal of Applied Phycology* 14: 169-184
- Bahr M, Díaz I, Dominguez A, González-Sánchez A, Muñoz R (2014) Microalgal-biotechnology as a platform for an integral biogas upgrading and nutrient removal from anaerobic effluents. *Environ Sci Technol* 48: 573-581 DOI:10.1021/es403596m

- Barragán-Trinidad M, Carrillo-Reyes J, Buitrón G (2017) Hydrolysis of microalgal biomass using ruminal microorganisms as a pretreatment to increase methane recovery. *Bioresource Technology* 244: 100-107
- Barrera EL, Spanjers H, Dewulf J, Romero O, Rosa E (2013) The sulfur chain in biogas production from sulfate-rich liquid substrates: a review on dynamic modeling with vinasse as model substrate. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 88 (8): 1405-1420
- BP (2019) British Petroleum. *BP Statistical Review of World Energy 2019* 68: 12-40
- Bose A, Lin R, Rajendran K, O'Shea R, Xia A, Murphy JD (2019) How to optimize photosynthetic biogas upgrading: a perspective on system design and microalgae selection. *Biotechnology Advances* 37 (8)
- Buitrón G, Figueroa-González I, Quijano G (2017) Kinetic characterization of *Scenedesmus quadricauda* under low irradiation conditions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 93 (3): 842-848 DOI: 10.1002 / jctb.5438
- Cline C, Hoksberg A, Abry R, Janssen A (2003) Biological process for H₂S removal from gas streams the SHELL-PAQUES/THIOPAQ™ gas desulfurization process. in *LRGCC 2003: Conference Proceedings 53rd Laurance Reid Gas Conditioning Conference University of Oklahoma, USA: paper 269 (2003)*
- Coronado-Apodaca KG, Vital-Jacome M, Buitrón G, Quijano G (2019) A step-forward in the characterization of microalgal consortia: microbiological and

kinetic aspects. Biochemical Engineering Journal: DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.bej.2019.02.021>

Cortés F, Fernandez D, Gómez E (2013) Comparative analysis and kinetic model for photobioreactors hydrodynamic airlift. *Iteckne. Bucaramanga* vol. 10 (1): 57-66

Coppens J, Grunert O, Van-Den-Hende S, Vanhoutte I, Boon N, Haesaert G, De Gelder L (2015) The use of microalgae as a high-value organic slow-release fertilizer results in tomatoes with increased carotenoid and sugar levels. *J Appl Phycol* 28 (4): 2367-2377

De Godos I, Blanco S, García-Encina PA, Becares E, Muñoz R (2009) Long-term operation of high rate algal ponds for the bioremediation of piggery wastewaters at high loading rates, *Bioresour. Technol.* 100: 4332-4339

De Jesus SS, Moreira-Neto J, Maciel-Filho R (2017) Hydrodynamics and mass transfer in bubble column, conventional airlift, stirred airlift and stirred tank bioreactors, using viscous fluid: a comparative study. *Biochemical Engineering Journal* 118: 70-81

De-Juana-Sardón JM (2003) *Energías renovables para el desarrollo*. Editorial Paraninfo.

EPA (2017) United States Environmental Protection Agency. Global Greenhouse Gas Emissions (GHC): Accesado el: 2 de octubre del 2018

Estrada JM, Dudek A, Muñoz R, Quijano G (2014) Fundamental study on gas–liquid mass transfer in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *J Chem Technol Biotechnol* 93: 3553-3561

Eurostat (2018) Renewable energy statistics. https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Renewable_energy_statistics#Renewable_energy_produced_in_the_EU_increased_by_two_thirds_in_2006-2016 : Accesado el 27 de noviembre del 2018

Franco-Morgado M, Toledo-Cervantes A, González-Sánchez A, Lebrero R, Muñoz R (2018) Integral (VOCs, CO₂, mercaptans and H₂S) photosynthetic biogas upgrading using innovative biogas and digestate supply strategies. *Chemical Engineering Journal* 354: 363-369

Franco-Morgado M, Alcántara C, Noyola A, Muñoz R, González-Sánchez A (2017) A study of photosynthetic biogas upgrading based on a high rate algal pond under alkaline conditions: influence of the illumination regime. *Science of the total environment* 592: 419-425

Gabriel D y Sierra H (2017) Purificación y usos del biogás. Universitat Autònoma de Barcelona Servei: ISBN 978-84-490-6961-1

García-Ochoa F y Gómez E (2010) Oxygen transfer rate determination: Chemical, Physical and Biological Methods. *Encyclopedia of Industrial Biotechnology: Bioprocess, Bioseparation, and Cell Technology*

- García-Ochoa F, Gomez E (2009) Bioreactor scale-up and oxygen transfer rate in microbial processes: an overview. *Biotechnology Advances* 27: 153-176
- Giuseppe T, Vonshak A (2003) Environmental stress physiology with reference to mass cultures in Richmond, A (ed.) *Handbook of Microalgal Culture*. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd, pp. 90-114.
- González-Sánchez A, Revah S (2006a) The effect of chemical oxidation on the biological sulfide oxidation by an alkaliphilic sulfoxidizing bacterial consortium. *Enzyme and Microbial Technology* 40: 292-298
- González-Sánchez A, Revah S (2006b) Product Recovery from H₂S-containing gases en *Waste Gas Treatment for resource recovery*. IWA Publishing Cap 2: 399-406 ISBN 9781780405315
- Gruenewald M y Radnjanski A (2016) Gas-liquid contactors in liquid absorbent-based PCC Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide: 341–363. DOI: 10.1016 / b978-0-08-100514-9.00014-7
- Guieysse B, Quijano G, Muñoz R (2011) *Biorreactores Airlift*. *Comprehensive Biotechnology (Second Edition) Volume 2*: 199-212
- IEA (2019) International Energy Agency. *World Energy Outlook 2019*: Accesado el 12 de mayo de 2020: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>
- Kao CY, Chiu SY, Huang TT, Dai L, Hsu LK, Lin CS (2012) Ability of a mutant strain of the microalgae *Chlorella* sp. to capture carbon dioxide for biogas upgrading. *Appl Energ* 93: 176-183
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.12.082>

- Kumar RN, Vinod AV (2014) Oxygen Mass Transfer in Bubble Column Bioreactor. Chemical engineering: 21-30
- Lebrero R, Toledo-Cervantes A, Muñoz R, Del-Nery V, Foresti E (2015) Biogas upgrading from vinasse digesters: a comparison between an anoxic biotrickling filter and an algal-bacterial photobioreactor. J Chem Technol Biotechnol 2016 91: 2488-2495
- Lens NL, Visser A, Janssen JH, Pol LH, Lettinga G (1998) Biotechnological treatment of sulfate-rich wastewaters. Critical reviews in environmental science and technology 28: 41-88
- Llaneza H, Morís MA, González A, González E (2010) Estudio de viabilidad de sistemas de purificación y aprovechamiento de biogás. Cap. 1.: 3-28
- Marín D, Posadas E, Cano P, Pérez V, Blanco S, Lebrero R, Muñoz R (2018). Seasonal variation of biogas upgrading coupled with digestate treatment in an outdoors pilot scale algal-bacterial photobioreactor. Bioresource Technology 263: 58-66
- Marín-Quemada JM y San-Martín-González E (2011) El futuro de los combustibles fósiles. Economía de la Revista Política Exterior sobre la Internalización de la Economía española 58: 133-144 ISSN 1137-4772
- Markos J (2011) Mass transfer in chemical engineering processes. ISBN-13: 978-9533076195

- Meier L, Stará D, Bartacek J, Jeison D (2018) Removal of H₂S by a continuous microalgae-based photosynthetic biogas upgrading process. *Process safety and environmental protection* 119: 65-68
- Mendoza JL, Granados MR, De Godos I, Acién FG, Molina E, Banks C, Heaven S (2013a) Fluid-dynamic characterization of real scale raceway reactors for microalgae production, *Biomass Bioenerg.* 54: 267-275.
- Mendoza JL, Granados MR, De Godos I, Acién FG, Molina E, Heaven S, Banks CJ (2013b) Oxygen transfer and evolution in microalgal culture in open raceways, *Bioresour. Technol.* 137: 188–195.
- Merchuk J, Gluz M (1999) Bioreactors airlift reactors. In: Flickinger MC and Drew SW (eds) *Encyclopedia of bioprocess technology fermentation biocatalysis and bioseparation*, vol. 1-5: 109-142
- Mestre JC, Cerri MO, Esperansa MN, Pedrolli DB, Badino AC (2019) Aeration step method for k_{La} measurement under growth conditions in pneumatic bioreactors. *J Chem Technol Biotechnol* 94: 2327-2332
- Montoya D, Bermúdez M (2003) Modelamiento de la transferencia de oxígeno para el cultivo de microorganismos en un bioreactor de columna de burbujeo. Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia.
- Muñoz R, Meier L, Diaz I, Jeison D (2015) A review on the state-of-the-art of physical/chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Rev Environ Sci Biotechnol* 14: 727-759

- Ordaz A, Figueroa-González I, San-Valero P, Gabaldón C, Quijano G (2017) Effect of the height-to-diameter ratio on the mass transfer and mixing performance of a biotrickling filter. *J Chem Technol Biotechnol* 93: 121-126
- Park JBK y Craggs RJ (2010) Wastewater treatment and algal production in high rate algal ponds with carbon dioxide addition, *Wat. Sci. Technol.* 61: 633–639.
- Park JBK, Craggs RJ, Shilton AN (2011) Recycling algae to improve species control and harvest efficiency from a high rate algal pond, *Water Res.* 45, 20: 6637-6649.
- Persson M, Wellinger A (2006) Biogas upgrading and utilisation. *International Energy Agency Bioenergy* 56: 1-34
- Pokorna D y Zabranska J (2015) Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology. *Biotechnology Advances* 33: 1246-1259
- Posadas E, Bochon S, Coca M, García-González MC, García-Encina PA, Muñoz R (2014) Microalgae-based agro-industrial wastewater treatment: a preliminary screening of biodegradability, *J. Appl. Phycol.* 26: 2335–2345 DOI 10.1007/s10811-014-0263-0
- Posadas E, Serejo ML, Blanco S, Pérez R, García-Encina PA, Muñoz R (2015) Minimization of biomethane oxygen concentration during biogas upgrading in algal-bacterial photobioreactors. *Algal Res* 12: 221-229 <https://doi.org/10.1016/j.algal.2015.09.002>

- Posadas E, Marín D, Blanco S, Lebrero R, Muñoz R (2017) Simultaneous biogas upgrading and centrate treatment in an outdoors pilot scale high rate algal pond. *Bioresource Technology* 232: 133-141
- Quijano G, Arcila J, Buitrón G (2017) Microalgal-bacterial aggregates: Applications and perspectives for wastewater treatment. *Biotechnology Advances* 35: 772-781
- Quijano G, Figueroa-González I, Buitrón G (2018) Fully aerobic two-step desulfurization process for purification of highly H₂S-laden biogas. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 93 (12): 3553-3561
DOI:10.1002/jctb.5732
- Ramirez-Rueda A (2018) Evaluación cinética de un sistema alcalino-microalgal aplicado en el tratamiento de biogás. Tesis maestría. Programa de maestría y doctorado en ingeniería. Universidad Nacional Autónoma de México
- Raymond Wong M (2013) Evaluation of oxygen mass transfer in fungal fermentation using airlift / bubble column bioreactors. Tesis de grado. University of Hawai.
- Razzak S, Hossain MM, Lucky R, Bassi AA, de Lasa H (2013) Integrated CO₂ capture, wastewater treatment and biofuel production by microalgae culturing—A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 27:622–653.
- Reddy PP (2015) Causes of climate change. En *Climate Resilient Agriculture for Ensuring Food Security*: 17-26
- Rodero MR, Ángeles R, Marín D, Díaz I, Colzi A, Posadas E, Lebrero R, Muñoz R (2018a) Biogas Purification and upgrading technologies in Biogas

Fundamentals, Process, and Operation. Biofuel and biorefinery technologies
6: 239-269

Rodero MR, Posadas E, Toledo-Cervantes A, Lebrero R, Muñoz R (2018b) Influence of alkalinity and temperature on photosynthetic biogas upgrading efficiency in high rate algal ponds. *Algal Research* 33: 284-290

Rodero MR, Lebrero R, Serrano E, Lara E, Arbib Z, García-Encina P, Muñoz R (2019) Technology validation of photosynthetic biogas upgrading in a semi-industrial scale algal-bacterial photobioreactor. *Bioresource Technology* 279: 43-49

Rodriguez-Martin A (2018) Estudio de las condiciones fluido-dinámicas en cultivos bacterianos en tanque agitado. Tesis doctoral. Departamento de Ingeniería Química. Universidad Complutense de Madrid

Rojas-Merchán MF (2015) Automatización del ensayo de respirometría para caracterización biocinética de microorganismos. Tesis de grado. Escuela de Ingeniería Civil. Universidad de Cuenca.

Saeid A, Chojnacka K (2015) Toward production of microalgae in photobioreactors under temperate climate, *Chem. Eng. Res. Des.* 93: 377-391.

Sander R (2015) Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Chem Phys* 15: 4399-4981

San-Valero P, Peña-Roja JM, Álvarez-Hornos JA, Gabaldón C (2014) Modelling mass transfer properties in a biotrickling filter for the removal of isopropanol. *Chemical Engineering Science* 108: 47-56

- Saurav-Jyethi D (2016) Air Quality: Global and Regional Emissions of Particulate Matter, Sox, and Nox. Plant Responses to Air Pollution: 5-19
- SENER (2020) Secretaría de Energía. Ley de Transición Energética: Publicado en el diario oficial de la federación 07/02/2020 <http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/LTE.pdf>
- Serejo M, Posadas E, Boncz M, Blanco S, García-Encina P, Muñoz R (2015) Influence of biogas flow rate on biomass composition during the optimization of biogas upgrading in microalgal-bacterial processes. Environmental Science & Technology 49: 3228-3236
- Suh Y, Schump A, Deckwer W (1992) Xanthan production in bubble column and airlift reactors. Biotechnology and bioengineering 39: 85-94
- Surendra KC, Takara D, Hashimoto A, Khanal S (2014) Biogas as a sustainable energy source for developing countries: opportunities and challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews 31: 846-859
- Toledo-Cervantes A, Serejo M, Blanco S, Pérez R, Lebrero R, Muñoz R (2016) Photosynthetic biogas upgrading to bio-methane: Boosting nutrient recovery via biomass productivity control. Algal Research (17): 46-52
- Toledo-Cervantes A, Madrid-Chirinos C, Cantera S, Lebrero R, Muñoz R (2017) Influence of the gas-liquid Flow configuration in the absorption column on photosynthetic biogas upgrading in algal-bacterial photobioreactors. Bioresource Technology 225: 336-342

- Toro-Huertas EI, Franco-Morgado M, de los Cobos-Vasconcelos D, González-Sánchez A (2019) Photorespiration in an outdoor alkaline open-photobioreactor used for biogas upgrading. *Science of the Total Environment* 667: 613-621
- Vargas-Gómez C (2007) Energía y medioambiente. *Revista Gestión y Ambiente* 10: 73-82
- Villadsen J, Yip-Lee S, Nielsen J, Stephanopoulou G (2016) *Fundamental Bioengineering Vol. 1: 473*. ISBN: 3527336745, 9783527336746
- Wilke CR, Chang P (1955) Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *A.I.Ch.E. Journal* 1: 264-270
- Xia A y Murphy JD (2016) Microalgal Cultivation in Treating Liquid Digestate from Biogas Systems. *Trends in Biotechnology* 34 (4): 264-275
- Zedníková M, Orvalho S, Fialová M, Ruzicka MC (2018) Measurement of Volumetric mass Transfer Coefficient in Bubble Columns. *ChemEngineering* 2018: 2-19; doi:10.3390/2020019

8. ANEXOS

I. Artículo ISI-JCR generado a partir del presente trabajo de tesis y en colaboración con la Universidad de Valladolid

Fuel 281 (2020) 118804



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel



Full Length Article

Long-term influence of high alkalinity on the performance of photosynthetic biogas upgrading



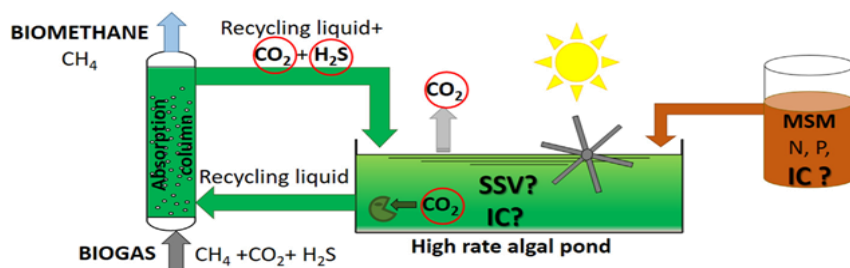
María del Rosario Rodero^{a,b}, Cristian Alfredo Severi^{a,b}, Ricardo Rocher-Rivas^{a,c}, Guillermo Quijano^c, Raúl Muñoz^{a,b,*}

^a Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, University of Valladolid, Dr. Mergelina s/n., 47011 Valladolid, Spain

^b Institute of Sustainable Processes, University of Valladolid, 47011 Valladolid, Spain

^c Laboratory for Research on Advanced Processes for Water Treatment, Instituto de Ingeniería, Unidad Académica Juriquilla, Universidad Nacional Autónoma de México, Blvd. Juriquilla 3001, Querétaro 76230, Mexico

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:
Algal-bacterial symbiosis
Alkalinity
Biomass concentration
Biogas upgrading
Biomethane

ABSTRACT

The alkalinity of the cultivation medium plays a key role on photosynthetic biogas upgrading, exerting impact not only on the mass-transfer of CO_2 and H_2S in the biogas scrubbing column but also on the subsequent CO_2 uptake or stripping to the atmosphere. The long-term performance of algal-bacterial processes devoted to the concomitant removal of CO_2 and H_2S from biogas in a 180 L open pond interconnected to a 2.5 L biogas scrubbing column via an external liquid recirculation of supernatant from a 8 L conical settler under process operation at high inorganic carbon (IC) concentrations was assessed. The influence of biomass concentration in the cultivation medium on process performance was also evaluated. CO_2 concentrations in the upgraded biogas fluctuated between 1.5 and 4.4% at IC concentrations in the cultivation medium of 1200 mg C L^{-1} , and remained almost constant ($0.7 \pm 0.1\%$) at IC concentrations $> 2400 \text{ mg C L}^{-1}$. However, the increase in the IC concentration from 1203 to 3476 mg C L^{-1} entailed an increase in C- CO_2 stripping from 14.5 to 33.4% of the IC input to the system. The increase in biomass concentration from 0.33 to $1.38 \text{ g SSV L}^{-1}$ entailed a reduction in CO_2 removal of 1.1% even under process operation at high alkalinity. H_2S removal efficiencies of 100% were achieved regardless the IC or biomass concentration.

* Corresponding author at: Department of Chemical Engineering and Environmental Technology, University of Valladolid, Dr. Mergelina s/n., 47011 Valladolid, Spain.

E-mail address: mutora@iq.uva.es (R. Muñoz).

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118804>

Received 29 April 2020; Received in revised form 7 July 2020; Accepted 21 July 2020

0016-2361/ © 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Biogas constitutes the most valuable byproduct from the anaerobic degradation of residual organic substrates. Typically, biogas consists of CH₄ (40–75%), CO₂ (25–50%), H₂S (0.005–3%) and other components such as O₂, N₂, NH₃, siloxanes, halogenated hydrocarbons and water at trace level concentrations [1]. The energy potential of biogas, due to its high CH₄ content, has promoted the use of this bioenergy source as a substitute of fossils fuels [2]. In this context, the global production of biogas has increased from 0.28 to 1.31 exajoule during the period 2000–2016, which represented a total volume of biogas of approx. 60.8 billion Nm³ [3]. However, the presence of pollutants, such as CO₂ and H₂S, prevents the direct use of biogas as a vehicle fuel or its addition into natural gas networks, which requires concentrations of CH₄ > 90%, CO₂ < 2–4%, O₂ < 0.001–1% and H₂S + COS < 5 mg/Nm³ according to most international regulations [4,5]. CO₂ removal increases the specific biogas energy content, reduces its transportation costs and results in lower greenhouse gas emissions during biogas combustion, while the removal of H₂S is crucial due to its hazardous, malodorous and corrosive nature [6,7].

Physical-chemical technologies including water/organic/chemical scrubbing, pressure swing adsorption and membrane separation for CO₂ removal, and *in situ* precipitation, adsorption on activated carbon or metal ions, absorption and membrane separation for H₂S removal are widely applied for biogas upgrading [8]. Nevertheless, most of these technologies are not able to support the simultaneous removal of both components and typically entail a high energy and chemical consumption, which limit the environmental and economic sustainability of biomethane [9]. Likewise, biological technologies (i.e. biological methanation of CO₂ with H₂ and biofiltration or *in situ* microaerobic digestion for H₂S removal) must be combined to remove CO₂ and H₂S from biogas [10]. In this context, biogas upgrading based on algal–bacterial symbiosis is a cost-competitive alternative for the concomitant removal of H₂S and CO₂ from biogas in an environmentally sustainable way [11]. This platform technology is based on the light-driven CO₂ uptake by microalgae and the oxidation of H₂S to S⁰/SO₄²⁻ by sulfur-oxidizing bacteria promoted by the oxygen photosynthetically generated [12]. In addition, the liquid fraction of digestates from anaerobic digestion can be used as a free water and nutrient source to support algal–bacterial growth, which represents an economic and environmental benefit of this technology compared to its physical/chemical and biological counterparts [13].

Recent works have evaluated the influence of operational and environmental parameters such as the wavelength, intensity and photo-period of the light source [14–16], alkalinity and temperature of the cultivation broth [17], the diffuser type [18], liquid to biogas (L/G) ratio and gas–liquid flow configuration in the scrubbing column [19] on the quality of the biogas upgraded. These previous optimizations of the operational parameters allowed to obtain a biomethane complying with most international standards for its injection into natural gas networks. For instance, Franco-Morgado et al. [20] reported an average biomethane composition of 99.1% CH₄, 0.5% CO₂, 0.6% N₂ and 0.1% O₂ during the integral photosynthetic biogas upgrading in an analogous experimental set-up under indoors conditions. In addition, Marín et al. [21] obtained a CH₄ concentration between 85 and 98% in a pilot experimental set-up over one year operation under outdoor conditions. Rodero et al. [22] designed a control strategy based on the regulation of L/G ratio in order to maintain biomethane quality regardless of environmental fluctuations. In this study, a decrease in the pH of the cultivation medium mediated high liquid flowrates, with the subsequent increase in O₂ stripping and energy demand. In this context, Rodero et al. [17] reported an enhancement on CH₄ content in the upgraded biomethane from 79 to 98% with an increase on the inorganic carbon (IC) concentration in the cultivation medium from 100 to 1500 mg IC L⁻¹. Thereby, an optimum alkalinity capable of maintaining a high pH in the absorption column can support consistent CO₂

and H₂S removals. However, high IC concentrations in the pond could negatively impact on microalgae and bacterial activity due to a detrimental salinity effect, and increase CO₂ stripping from the cultivation medium to the atmosphere, thus limiting the environmental sustainability of photosynthetic biogas upgrading. For instance, de Farias Silva et al. [23] observed that the growth of *Synechococcus* PCC 7002 was inhibited at sodium bicarbonate concentrations above 22 g L⁻¹ (~3140 mg IC L⁻¹) while Li et al. [24] reported a cell growth decrease from 120 to 1920 mg IC L⁻¹ by addition of NaHCO₃ in *Chlorella vulgaris*. Besides, an inorganic salt content above 1–2 wt% might cause no salt-tolerant bacteria death due to cell plasmolysis [25]. Likewise, biomass concentration in the cultivation medium could potentially impact on both the CO₂ removal from biogas in the bubble column by promoting the accumulation of large algal–bacterial flocs in the vicinity of the biogas sparger, which could trigger biogas bubble coalescence and result in an inefficient CO₂ gas–liquid mass transfer [26], and its subsequent photosynthetic assimilation due to light limitation as a result of high biomass cell density.

This study systematically assessed the impact of long-term process operation under high IC concentration in the cultivation medium on the H₂S and CO₂ removal efficiency and robustness during photosynthetic biogas upgrading. Moreover, the influence of the biomass concentration on the performance of the upgrading process was also investigated. Finally, CO₂ stripping from the open pond was determined in order to evaluate the environmental performance of this technology.

2. Materials and methods

2.1. Experimental set-up

The experimental set-up, located indoors at the Institute of Sustainable Processes of Valladolid University (Spain), consisted of a High Rate Algal Pond (180 L) interconnected to a conical settler (8 L) whose supernatant was used as scrubbing solution in a 2.5 L absorption column and returned to the pond (Fig. 1). The pond (length: 202 cm, width: 63 cm, depth: 15 cm) was agitated by a 6-blade paddlewheel at a liquid recirculation velocity of ~ 20 cm s⁻¹, and illuminated continuously at 1240 ± 512 μmol m⁻² s⁻¹ (measured in different points along the total surface of the pond) by six Phillips LED PCBs (Spain). The pond (1.2 m² of illuminated surface) was continuously fed at an inlet flowrate of 3.2 L d⁻¹ with a mineral salt medium (MSM) containing (g L⁻¹): 0.58 K₂HPO₄, 1.91 NH₄Cl, 0.10 MgSO₄·7H₂O, 0.02 CaCl₂·2H₂O, 5 mL of a trace metal solution (based on the *Spirulina* mineral salt medium [27]) and a mixture of NaHCO₃ and Na₂CO₃ according to the IC concentration set in during each operational stage at a pH of ~ 10. Synthetic biogas (70% CH₄, 29.5% CO₂ and 0.5% H₂S, Abello Linde (Spain)) was sparged into the scrubbing column (Ø: 4.4 cm, height: 165 cm) using a 2 μm metallic biogas diffuser at a flow rate of 50 mL min⁻¹ and a recycling liquid to biogas ratio (L/G) of 0.5 according to Toledo-Cervantes et al. [28]. Despite counter-current flow operation involves higher CO₂ mass transfer rates, co-current mode was selected in this study since it entails lower O₂ and N₂ stripping which results in a higher biomethane quality. In addition, counter-current flow operation results in low dissolved O₂ concentrations in the liquid medium in the vicinity of the biogas sparger (at the bottom of the column), which induces the accumulation of elemental sulphur in the sparger and ultimately hinders CO₂ absorption [28]. Tap water was continuously added to compensate evaporation losses from the open cultivation medium under operation with a zero effluent strategy.

2.2. Operational conditions and sampling procedures

The pond was initially inoculated with a microalgal–bacterial consortium (previously acclimated to the MSM at 1200 mg IC L⁻¹) from an outdoors pond upgrading biogas at the Institute of Sustainable Processes. Three operational strategies were implemented to evaluate

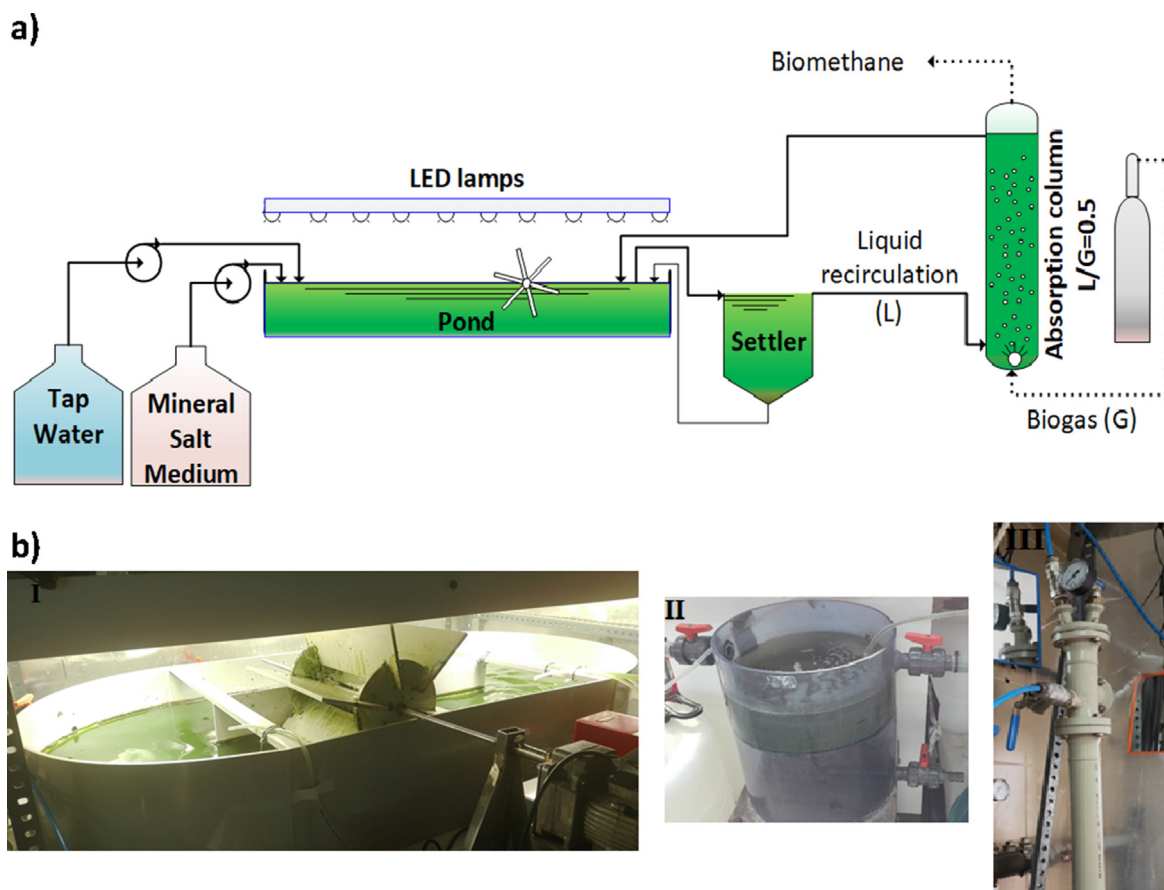


Fig. 1. a) Schematic diagram of the indoor experimental set-up for photosynthetic biogas upgrading and b) photograph of the pilot scale system: I pond, II settler, III biogas scrubbing column.

Table 1

Operational conditions applied during the three operational stages.

Stage	A	B	C
Period (days)	0–65	66–113	114–134
Inorganic carbon in the feed (mg C L^{-1})	1200	2400	2400
Productivity ($\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	15	15	–

the influence of process operation under high alkalinity and biomass concentration in the pond (determined as volatile suspended solids, VSS) on the photosynthetic biogas upgrading efficiency and robustness (Table 1). During stage A, the pond was fed with MSM at an IC concentration of 1200 mg C L^{-1} and operated at a fixed biomass productivity of $15 \text{ g VSS m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ set according to the nutrients fed to the pond and considering a phosphorous and nitrogen content in the microalgal biomass of 1 and 8%, respectively [19]. The algal-bacterial biomass was harvested in an external tank via coagulation-flocculation with a synthetic polymeric flocculant derived from acrylamide (Chemifloc CV-300, Chemipol S.A.) followed by a sedimentation step. During stage B, the IC concentration of the MSM was increased to 2400 mg C L^{-1} and the IC concentration in the pond was adjusted accordingly by addition of $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ at the beginning of this operational stage. Biomass productivity at $15 \text{ g VSS m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ was also maintained during stage B via coagulation-flocculation and sedimentation. In stage C, the operational conditions were similar to those in stage B but no algal-bacterial biomass was harvested.

Temperature, pH and dissolved oxygen (DO) concentration in the cultivation medium were daily monitored. The photosynthetic active radiation (PAR) was measured at the pond surface at the beginning of the study. Gas samples of $100 \mu\text{L}$ from the raw biogas and biomethane

were drawn twice per week using gas tight syringes to determine the CH_4 , CO_2 , H_2S , O_2 and N_2 concentrations by GC-TCD. Biogas flowrates at the inlet and outlet of the scrubbing column were also measured to calculate CO_2 and H_2S removal efficiencies. Liquid samples of 100 mL from the MSM and the cultivation medium were drawn twice per week and filtered through $0.20 \mu\text{m}$ nylon filters to monitor dissolved TN, N-NH_4^+ , N-NO_2^- , N-NO_3^- and IC. Aliquots of 50 mL were also drawn from the cultivation medium twice per week to monitor the VSS concentration. The flowrate of tap water was measured twice per week to determine evaporation losses. The maximum quantum yield of photosystem II (PSII) defined as the ratio of variable to maximal fluorescence (F_v/F_m) was measured at the end of stage C.

2.3. Determination of the mass transfer performance and CO_2 stripping rate

The gas-liquid mass transfer performance of the pond was assessed by means of respirometric measurements under controlled conditions, considering the O_2 transfer rate (OTR), O_2 production rate (OPR) and the O_2 uptake rate (OUR) according to the following mass balance under light conditions:

$$\frac{dC_L}{dt} (\text{gO}_2 \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}) = \text{OTR} (\text{gO}_2 \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}) + \text{OPR} (\text{gO}_2 \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}) - \text{OUR} (\text{gO}_2 \text{m}^{-3} \text{h}^{-1}) \quad (1)$$

Defining the terms OTR, OPR and OUR, Eq. (1) can be written as follows:

$$\begin{aligned} \frac{dC_L}{dt}(gO_2m^{-3}h^{-1}) \\ = k_L a_{O_2}(h^{-1}) \cdot (C^* - C_L)(gO_2m^{-3}) + PO_2(gO_2gSSV^{-1}h^{-1}) \\ \cdot X(gSSVm^{-3}) - (R_{end} + R_{ex})(gO_2m^{-3}h^{-1}) \end{aligned} \quad (2)$$

where $k_L a_{O_2}$, C^* and C_L are the volumetric oxygen mass transfer coefficient, the O_2 saturation concentration and the O_2 concentration at time t in the cultivation medium, respectively. PO_2 and X stand for the specific O_2 production and the biomass concentration, respectively. R_{end} and R_{ex} are the volumetric O_2 consumption rates due to endogenous biomass respiration and H_2S oxidation, respectively.

In the absence of air–liquid mass transfer and H_2S supply under illuminated conditions, Eq. (2) can be written as follows:

$$\frac{dC_L}{dt}(gO_2m^{-3}h^{-1}) = PO_2(gO_2gSSV^{-1}h^{-1}) \cdot X(gSSVm^{-3}) - R_{end}(gO_2m^{-3}h^{-1}) \quad (3)$$

On the other hand, in the absence of air–liquid mass transfer and H_2S supply under dark conditions, Eq. (2) can be written as follows:

$$\frac{dC_L}{dt}(gO_2m^{-3}h^{-1}) = -R_{end}(gO_2m^{-3}h^{-1}) = -QO_2(gO_2gSSV^{-1}h^{-1}) \cdot X(gSSVm^{-3}) \quad (4)$$

where, QO_2 is the specific O_2 uptake rate.

The term R_{ex} can be estimated from the H_2S elimination capacity (EC) and the stoichiometric amount of O_2 required for the full oxidation of the absorbed H_2S into sulfate ($1.9 \text{ g } O_2 \text{ g } H_2S_{removed}^{-1}$):

$$R_{ex}(gO_2m^{-3}h^{-1}) = EC(gH_2Sm^{-3}h^{-1}) \cdot \frac{1.9gO_2}{gH_2S} \quad (5)$$

The experimental determination of QO_2 and PO_2 required to assess OUR and OPR, respectively, was carried out as follows: when the pond coupled with the biogas scrubbing column reached a stable H_2S removal, an aliquot from the cultivation medium of known biomass concentration was introduced into a 2.1 L glass bottle covered with aluminum foil to avoid photosynthetic activity and the temperature maintained by a water jacket at 28 ± 2 °C. The test bottle was provided with magnetic stirring (300 rpm) and an optical dissolved O_2 sensor (Vernier, Oregon, USA) connected to a computer for data acquisition each 10 s. No headspace was allowed to avoid interfacial air–liquid mass transfer. Under these conditions, QO_2 was experimentally determined according to Eq. (4) (QO_2 being the slope of the C_L vs time plot). The same experimental setup was used for PO_2 determination according to Eq. (3), with PO_2 as the fitting parameter. However, in this case the bottle was not covered with aluminum foil and provided with a similar PAR than that of the pond.

Once OPR and OUR were determined, dark conditions were applied to the pond coupled with the scrubbing column operating under steady conditions by turning off the LED lamps. The optical dissolved O_2 sensor placed in the pond measured the progressive depletion of O_2 under dark conditions. When dissolved O_2 concentration reached a minimum value of $\sim 1 \text{ g } m^{-3}$, the LED lamps were turned on. Eq. (2) was used to model dissolved O_2 data under illuminated conditions with $k_L a_{O_2}$ as the fitting parameter. The volumetric CO_2 mass transfer coefficient ($k_L a_{CO_2}$) was then estimated from $k_L a_{O_2}$ according to Estrada et al. [29]. In brief, the mass transfer coefficient through an aqueous layer for a given gas substrate can be predicted based on its molecular volume at the boiling point (V_m) as:

$$k_L a \alpha \left(\frac{1}{V_m} \right)^{0.4} \quad (6)$$

Therefore, the mass transfer coefficient $k_L a_{CO_2}$ can be estimated from a reference coefficient ($k_L a_{O_2}$) previously determined in the same reactor under identical operating conditions as follows:

$$\frac{k_L a_{CO_2}}{k_L a_{O_2}} = \left(\frac{1}{V_{m,CO_2}} \right)^{0.4} / \left(\frac{1}{V_{m,O_2}} \right)^{0.4} \quad (7)$$

V_m values of 34.0 and 25.6 $mL \text{ mol}^{-1}$ for CO_2 and O_2 were used [30]. A 4th-order Runge–Kutta method was used to solve Equations 2–4, while the Levenberg–Marquardt method was used for parameter fitting using ModelMaker™ (Cherwell Scientific, UK).

2.4. Analytical methods

The pH was monitored using a pH meter Eutech Cyberscan pH 510 (Eutech instruments, The Netherlands), while an Oxi 330i oximeter (WTW, Germany) was used for DO and temperature determination in the cultivation medium of the pond. CO_2 , H_2S , O_2 , N_2 and CH_4 biogas and biomethane concentrations were determined using a Bruker 430 GC-TCD (Palo Alto, USA) equipped with the following columns: a CP-Pora BOND Q (25 m \times 0.53 mm \times 15 μm) and a CP-Molsieve 5A (15 m \times 0.53 mm \times 15 μm), with helium as the carrier gas at 18 psi. The detector, injector and oven temperatures were maintained at 200, 150 and 45 °C, respectively. Dissolved IC and TN concentrations were measured by means of a Shimadzu TOC-VCSH analyzer (Japan) equipped with a TNM-1 module. $N-NO_3^-$ and $N-NO_2^-$ concentrations were determined by HPLC-IC according to Serejo et al. [19]. $N-NH_4^+$ concentration was measured using a selective electrode Orion Dual Star (Thermo Scientific, The Netherlands) and VSS analyses were carried out according to standard methods [31]. PAR was determined with a LI-250A lightmeter (LI-COR, Germany). The maximum quantum yield of PSII was analyzed using an Aquapen-C fluorometer (Photon Systems Instruments, Czech Republic).

3. Results and discussion

3.1. Photobioreactor performance

The temperature of the cultivation medium in the pond remained almost constant at an average value of 28.2 ± 1.3 °C, which resulted in an average evaporation rate of $6.9 \pm 0.7 \text{ L } m^{-2} \text{ d}^{-1}$ along the three operational stages (Table 2). These water losses by evaporation were similar to those reported by Posadas et al. [32] in a similar outdoor pond during summer conditions. Similar pH values (9.7 ± 0.1) were observed in the three operational stages, supported by the high IC concentrations, which entailed a high buffer capacity of the cultivation medium [15]. On the other hand, the gradual increase in IC concentration exerted a negative impact on microalgal photosynthetic activity, as indicated by the gradual decrease in DO concentration in the cultivation medium. Average DO concentrations of 12.8 ± 1.9 , 8.6 ± 0.9 and 4.4 ± 1.2 were measured during stages A, B and C, respectively (Table 2). The decrease in DO from stage A to B could be caused by oxidative stress in the cyanobacterial/microalgal culture induced by the increase of the salt content in the pond, which ultimately decreased photosynthetic activity [33]. During stage C, the decrease in DO concentration could be attributed to the lower photosynthetic activity as a result of the higher oxidative stress due to IC accumulation,

Table 2

Average environmental parameters ($n = 12$) in the cultivation medium along with their corresponding standard deviation under steady state conditions during the three operational stages tested.

Stage	A	B	C
Cultivation medium temperature (°C)	27.6 ± 0.6	29.5 ± 0.6	29.4 ± 0.6
DO ($mg \text{ L}^{-1}$)	12.8 ± 1.9	8.6 ± 0.9	4.4 ± 1.2
pH	9.7 ± 0.1	9.8 ± 0.1	9.7 ± 0
Evaporation rate ($L \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)	6.4 ± 1.5	7.0 ± 0.6	6.8 ± 0.4

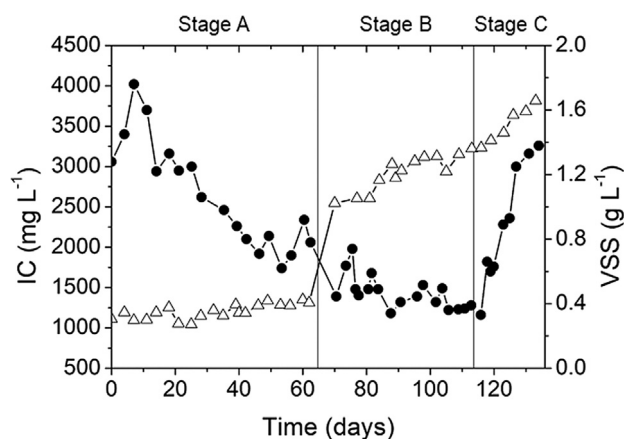


Fig. 2. Evolution of the concentration of inorganic carbon (IC, Δ) and volatile suspended solids (VSS, \bullet) in the pond.

and consequently, higher salinity in the pond, along with the lower light availability and the higher endogenous oxygen consumption by photorespiration at the higher biomass concentrations prevailing in stage C. In addition, the maximum photochemical quantum yield (F_v/F_m), which is an indicator of the photosynthetic performance of PSII since it determines the maximal conversion of light into chemical energy of PSII, was 0.28 at the end of the stage C. This value was lower than those typically reported for microalgae and cyanobacteria under no stress conditions (0.46–0.75) [34–36]. Low F_v/F_m indicates an impairment of PSII activity, which may be caused by the inhibition of the activity of the PSII reaction centers or the electron transport at both sides of PSII (donor and acceptor) under stress conditions [37]. Despite the low DO levels recorded in the cultivation medium during stage C, those values were high enough ($> 2 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$) to support the aerobic bacterial activity responsible of nitrification and H_2S oxidation to SO_4^{2-} [38,39].

The initial concentration of VSS in the pond was 1.3 g L^{-1} , which decreased to steady state values of $0.8 \pm 0.1 \text{ g L}^{-1}$ during stage A (Fig. 2). The increase in the IC concentration during stage B led to a decrease in biomass concentration to steady state concentrations of $0.4 \pm 0.1 \text{ g VSS L}^{-1}$ (Fig. 2). VSS concentrations during stages A and B were determined by the biomass productivity actively maintained ($15 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) and microalgal activity, which itself was influenced by the alkalinity in the pond. During stage C, no biomass was harvested, thus resulting in an increase in biomass concentration up to $1.38 \text{ g VSS L}^{-1}$ by the end of stage C. However, biomass productivities (calculated as the increase of the mass of algal-bacterial biomass during a period of time and divided by the illuminated surface) of $13.3 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ from day 114 to 126, and $3.4 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ from day 126 onwards, were obtained during stage C, which represented a decrease in productivity compared to stages A and B ($15 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). The lower biomass productivity by the end of stage C could be attributed to a higher oxidative stress of microalgae (mediated by the higher alkalinity), a decrease in light availability induced by the higher biomass concentration or the accumulation of inhibitory compounds in the cultivation medium under process operation without effluent and no biomass harvesting.

IC concentration in the cultivation medium of the pond was adjusted at 1200 and 2400 mg C L^{-1} at the beginning of stages A and B, respectively. In stage A, the IC concentration in the pond remained almost constant at $1203 \pm 93 \text{ mg C L}^{-1}$. However, the IC concentration in the cultivation medium increased during stages B and C along with the decrease in photosynthetic activity and triggered by the higher IC load in the MSM fed to the pond, reaching values of 3152 and 3814 mg C L^{-1} at the end of stages B and C, respectively (Fig. 2). In this context, Marín et al. [21] reported an increase in IC concentration up to 4138 mg L^{-1} using high-strength digestate ($2000 \text{ mg IC L}^{-1}$) in a similar system located outdoors and operated with a zero effluent

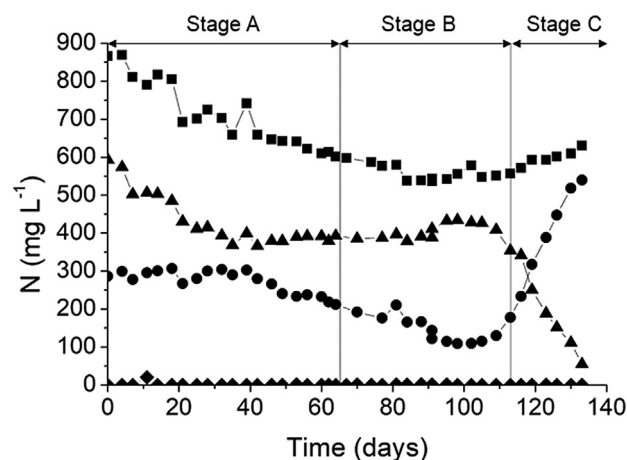


Fig. 3. Evolution of the concentration of nitrogen compounds in the pond: total nitrogen (\blacksquare), N-NH_4^+ (\blacklozenge), NO_2^- (\blacktriangle) and NO_3^- (\bullet).

strategy. In addition, the high pH in the cultivation broth (9.7 ± 0.1) prevented a massive IC loss by CO_2 stripping as latter described in section 3.3.

Similar average TN concentrations in the pond were recorded under steady state in the three stages (609.1 ± 9.7 , 558.5 ± 13.6 and $608.6 \pm 16.2 \text{ mg N L}^{-1}$ in stages A, B and C, respectively) (Fig. 3). Although N was added to the pond in form of ammoniacal species, no N-NH_4^+ was detected in the cultivation broth as a result of an active nitrification to $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ and NH_4^+ uptake by microorganisms. In fact, despite the high pH in the cultivation broth, the nitrogen mass balance conducted indicated that only 18, 13 and 1% of the initial nitrogen and the total nitrogen input was lost via volatilization during stages A, B and C, respectively (Table S1, Supplementary Material). Surprisingly, the predominant form of dissolved nitrogen during stages A and B was N-NO_2^- (average N-NO_2^- concentrations of 389.2 ± 5.6 and $404.3 \pm 35.0 \text{ mg N L}^{-1}$, and average N-NO_3^- concentrations of 226.7 ± 11.0 and $133.1 \pm 31.2 \text{ mg N L}^{-1}$ under steady state in stages A and B, respectively) despite the DO concentration in the pond remained always above saturation. This higher concentration of N-NO_2^- compared to N-NO_3^- could be explained by the higher growth rate of ammonia-oxidizing bacteria (AOB) compared to nitrite-oxidizing bacteria (NOB) at temperatures over 27°C , photoinhibition of NOB due to excessive light irradiance, a potential NOB activity inhibition due to high salinity and/or preferential N-NO_3^- assimilation by microalgae as a result of N-NH_4^+ depletion in the cultivation medium [38,40,41]. Interestingly, N-NO_3^- was the dominant specie of N during stage C despite the lower DO, with a final concentration of 540 mg N L^{-1} almost 10 folds higher than that of N-NO_2^- (55 mg N L^{-1}) (Fig. 3). These results could be attributed to the lower average irradiance in the cultivation medium due to a mutual shading effect caused by the increase in both biomass concentration and residence time, which likely enhanced NOB growth and nitrite oxidation. This high nitrate concentration could have contributed to microalgae inhibition during stage C since nitrate uptake rate is typically lower than that of ammonia and high nitrate concentration in the cultivation medium could cause an accumulation of intracellular nitrite [42].

3.2. Biogas upgrading

During stage A, the CO_2 concentration in the upgraded biogas varied from 1.5 to 4.4%, which corresponded to CO_2 -REs between 96.6 and 89.5%, respectively. A more robust biogas upgrading was obtained as a result of the increase in IC concentration in stage B, where CO_2 concentrations ranged from 0.6 to 0.8% (corresponding to CO_2 -REs ranging between 98.4 and 98.1%). Similarly, CO_2 concentrations between 0.6 and 1.0% and CO_2 -REs from 97.5 to 98.6% were recorded in

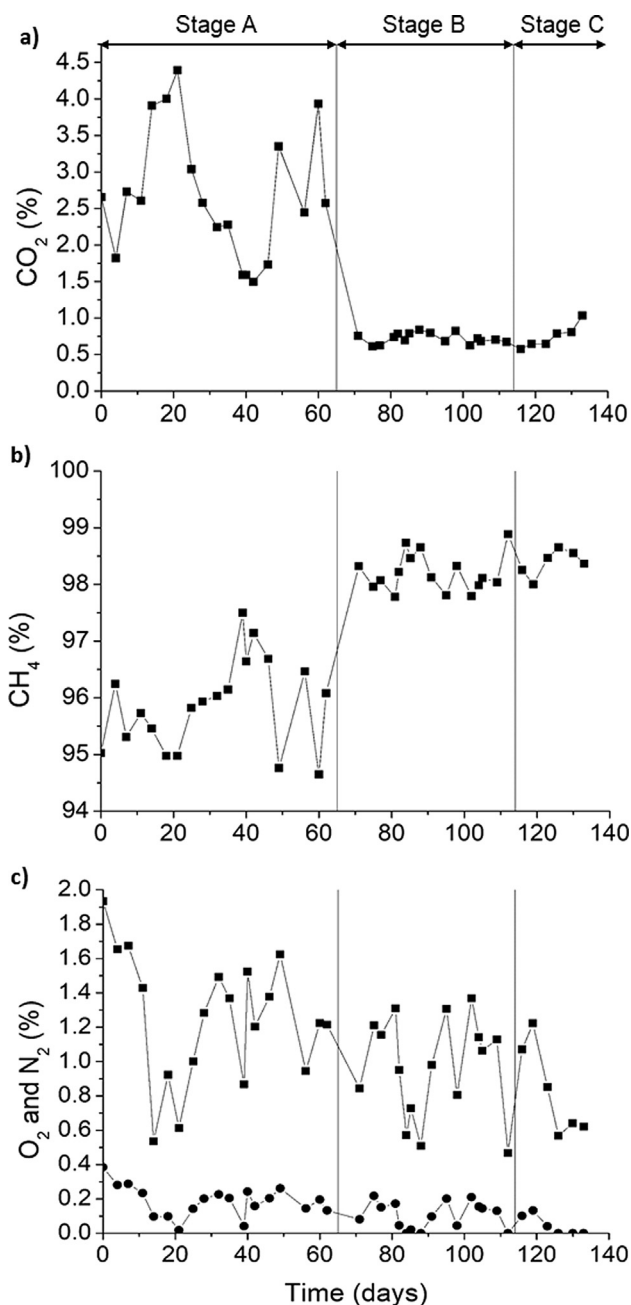


Fig. 4. Evolution of the concentration of a) CO₂, b) CH₄, c) O₂ (●) and N₂ (■) in the upgraded biogas.

stage C (Fig. 4a). These results were in agreement with Marín et al. [21], who reported CO₂ concentrations fluctuating between 2.6 and 11.9% in the upgraded biogas at IC concentrations of 1500–2000 mg C L⁻¹, which decreased to 0.7–2.1% at IC concentrations > 2800 mg C L⁻¹. Similarly, Rodero et al. [43] observed a CO₂ concentration increase from 2.7 to 12% due to the decrease in the pH of the cultivation medium from 9.50 to 9.05 at an IC concentration of ~1900 mg C L⁻¹. In this particular study, the increase in the alkalinity of the cultivation medium from 1200 to 2400 mg IC L⁻¹ supported stable CO₂ concentrations in the upgraded biogas and improved the robustness of the upgrading process. These low CO₂ levels complied with the most restrictive values according to the recent European standard EN 16723–1 for biogas injection into natural gas networks (≤2%) [4]. On the other hand, the CO₂ values recorded during stage C gradually increased along with the increase in the algal-bacterial biomass (Figs. 2 and 4). The high biomass concentrations prevailing at the end of stage C could have

negatively impacted on the CO₂ gas–liquid mass transfer in the scrubbing biogas column as a result of biomass build-up on the diffuser. However, this effect of the biomass concentration on CO₂ removal was not significant ($p > 0.05$, one-way ANOVA) due to the high IC concentration in the cultivation medium (up to 3814 mg C L⁻¹ by the end of stage C).

On the other hand, H₂S-REs of 100% were achieved regardless of the alkalinity (1100–3800 mg IC L⁻¹) and the biomass concentration (0.3–1.38 g SSV L⁻¹) in the cultivation medium. These higher eliminations compared to CO₂-REs were mediated by the higher aqueous solubility of H₂S relative CO₂ according to their dimensionless Henry's law constants (C_L/C_G , $H_{H_2S} \approx 2.44$ vs $H_{CO_2} \approx 0.83$ at 25 °C) and the rapid oxidation of H₂S in the liquid phase [44,45]. In this context, the high DO concentration and pH typically encountered in algal-bacterial ponds lead to the formation of SO₄²⁻ as the major end-product of H₂S oxidation which can be chemically supported by the DO concentration in the cultivation medium and/or biologically by the action of aerobic sulfur-oxidizing bacteria, i.e. Thioalbus genus [43,46]. Similarly, a complete H₂S removal was obtained regardless of the environmental conditions variations in a similar system over one year operation using a high alkalinity digestate [21]. Franco-Morgado et al. [15] also reported H₂S-REs of 99.5 ± 0.5% during biogas upgrading at IC concentrations in the cultivation medium > 1000 mg C L⁻¹. These results confirmed the long-term robustness of algal-bacterial processes under high-alkalinity conditions for H₂S removal.

The low L/G ratio implemented in this study (0.5) constrained the amount of N₂ and O₂ stripped out from the recycling liquid to the biogas in the scrubbing column. In this regard, average N₂ concentrations of 1.3 ± 0.4, 1.0 ± 0.3 and 0.8 ± 0.3%, and O₂ concentrations of 0.2 ± 0.1, 0.1 ± 0.1 and 0 ± 0.1% were recorded in the upgraded biogas during stage A, B and C, respectively (Fig. 4c). Although a slight decrease in N₂ and O₂ desorption was recorded during stages B and C, these differences were minimal. In fact, no-correlation between the alkalinity and N₂ and O₂ stripping was obtained in a similar experimental set-up at IC concentrations ranging from 100 to 1500 mg C L⁻¹ at an L/G ratio of 0.5 [17]. The O₂ content in the upgraded biogas along the three stages was below the regulatory limits for biomethane injection into natural gas networks or its use as vehicle fuel (≤1%) as a result of the low L/G ratio set in this study.

Finally, CH₄ concentrations in the biomethane ranged from minimum values of 94.6, 97.8 and 98.0% to maximum values of 97.5, 98.9 and 98.7%, during stages A, B and C, respectively (Fig. 4b). Although, a good biomethane quality in terms of CH₄ concentration (≥95%) was achieved in the three operational stages, these values were more stable during stages B and C as a result of the consistent CO₂ removal and the low O₂ and N₂ stripping. In this context, the CH₄ concentrations achieved in this study were comparable to those recently reported in outdoors systems. Thus, Rodero et al. [43] recorded a CH₄ concentration of 97.3% in a similar configuration system at semi-industrial scale operating at a L/G ratio of 0.8, pH 9.5 and an IC concentration in the pond of ~1900 mg C L⁻¹, while Marín et al. [21] obtained a maximum CH₄ concentration of 97.8% in the upgraded biogas operating at a L/G ratio of 1, IC concentrations in the cultivation medium > 2780 mg C L⁻¹ and a pH of ~9.6.

3.3. Volumetric gas–liquid mass transfer coefficient and CO₂ stripping

The gas–liquid mass transfer performance of the open pond was evaluated under steady H₂S removal in stage B. The respirometric characterization performed in these days yielded average QO₂ and PO₂ values of 10.1 ± 3.0 and 11.3 ± 0.1 mg O₂ g SSV⁻¹h⁻¹, respectively. These QO₂ values were in agreement with previous studies reporting endogenous respiration rates of microalgae-bacteria cultures in the range of 4–6 mg O₂ g VSS h⁻¹ [47,48]. Likewise, Sforza et al. [49] reported PO₂ values in the range of 6–15 mg O₂ g VSS h⁻¹ for microalgae-bacteria systems. The H₂S elimination capacity supported by the

system was $107 \text{ mg H}_2\text{S m}_{\text{liquid}}^{-3}\text{h}^{-1}$, corresponding to a R_{ex} value of $204 \text{ mg O}_2 \text{ m}_{\text{liquid}}^{-3}\text{h}^{-1}$. The values of Q_{O_2} , PO_2 and R_{ex} experimentally determined were used in Equation (2) to estimate k_{LaO_2} and then k_{LaCO_2} (Eq. (7)). The fitting of Eq. (2) to the experimental dissolved O_2 concentrations is shown in Fig. S1 (supplementary material). Correlation coefficients (R^2) ranging from 0.97 to 0.99 were obtained, which confirmed that the experimental data were adequately described by the model.

Considering the three mass transfer characterizations performed in the pond, average k_{LaO_2} and k_{LaCO_2} values of 1.18 ± 0.30 and $1.05 \pm 0.27 \text{ h}^{-1}$ were retrieved, respectively. The k_{LaO_2} obtained in this study was in the range of that reported by Franco-Morgado et al. [15] (0.83 h^{-1}) in a 25 L pond with a depth of 14 cm and an internal recirculation velocity of 15 cm s^{-1} . Similarly, Ouargui et al. [50] reported a k_{LaO_2} of $0.76 \pm 0.12 \text{ h}^{-1}$ in a full-scale pond of 400 m long, 2.5 m uniform width and 0.5 m deep with a recirculation time of 79 min. In addition, Pham et al. [51] obtained k_{LaO_2} values of $0.8\text{--}3.1 \text{ h}^{-1}$ with a liquid recirculation velocity in the range of $\sim 15\text{--}45 \text{ cm s}^{-1}$ in a pond of 386 cm long \times 40 cm wide \times 15 cm deep. Based on the empirical IC concentration and pH value, the H_2CO_3 (dissolved CO_2) concentration was calculated considering the dissociation equilibria of the inorganic carbon (pKd_1 and pKd_2 of 6.35 and 10.33, respectively). CO_2 stripping was then estimated based on k_{LaCO_2} and the dissolved CO_2 concentration in the pond under steady state in each operational stage. An average stripping rate of 0.43 ± 0.08 , 0.94 ± 0.31 and $1.30 \pm 0.09 \text{ g C-CO}_2 \text{ m}_{\text{liquid}}^{-3}\text{h}^{-1}$ was estimated during stages A, B and C, respectively, which showed that even at the high pH values recorded in the pond, CO_2 can be stripped out due to the high IC concentration. These values corresponded to 14.5, 24.1 and 33.4% of the IC input to the system (C- CO_2 absorbed from the biogas and IC added in the MSM) in stages A, B and C, respectively. In this context, Meier et al. [14] recorded higher IC losses to the atmosphere of 57% in an open-photobioreactor at a cultivation broth pH of ~ 7.3 . Based on IC equilibrium, the CO_2 stripping potential increases exponentially as pH decreases. However, these results were higher than the 5% reported by Toro-Huertas et al. [52] in an alkaline cultivation medium (IC concentration of $1320 \pm 140 \text{ mg IC L}^{-1}$) in a high rate algal pond operated at a recirculation velocity of $\sim 15 \text{ cm s}^{-1}$ and a pH values between 9.3 and 9.8.

4. Conclusions

The alkalinity in the cultivation medium impacted both on the efficiency of CO_2 removal in the biogas scrubbing column and on CO_2 fixation by microalgae in the pond. IC concentrations $> 2400 \text{ mg C L}^{-1}$ enhanced the effectiveness and robustness of the upgrading process at the expenses of a decreasing photosynthetic activity due to oxidative stress of microalgae. In addition, high alkalinities can mediate high CO_2 stripping even at high pH values, thereby decreasing the environmental benefits of this green technology. Finally, an increase in biomass concentration induced a slight decrease on the CO_2 gas-liquid mass transfer in the biogas scrubbing column and lower biomass productivities in the pond.

CRedit authorship contribution statement

María del Rosario Rodero: Conceptualization, Investigation, Data curation, Writing - original draft. **Cristian Alfredo Severi:** Investigation, Visualization, Writing - original draft. **Ricardo Rocher-Rivas:** Investigation, Formal analysis, Writing - original draft. **Guillermo Quijano:** Formal analysis, Writing - original draft, Supervision. **Raúl Muñoz:** Conceptualization, Funding acquisition, Supervision, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was supported by the regional government of Castilla y León and the European FEDER Programme (CLU 2017-09 and UIC 071). The support from DGAPA-UNAM through the PAPIIT project IA100719 is also acknowledged.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118804>.

References

- [1] Ryckebosch E, Drouillon M, Vervaeren H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass Bioenergy* 2011;35:1633–45. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033>.
- [2] Yousef AM, El-maghlany WM, Eldrainy YA, Attia A. Upgrading biogas to biomethane and liquid CO_2 : A novel cryogenic process. *Fuel* 2019;251:611–28. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.127>.
- [3] Global Bioenergy Statistics. WBA Global Bioenergy Statistics 2018. World Bioenergy Assoc 2018:43.
- [4] Muñoz R, Meier L, Díaz I, Jeison D. A review on the state-of-the-art of physical / chemical and biological technologies for biogas upgrading. *Rev Environ Sci Biotechnol* 2015;727–59. <https://doi.org/10.1007/s11157-015-9379-1>.
- [5] UNE-EN 16723. Natural gas and biomethane for use in transport and biomethane for injection in the natural gas network. 2016.
- [6] Kapoor R, Ghosh P, Kumar M, Vijay VK. Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: a review. *Environ Sci Pollut Res* 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04767-1>.
- [7] San-Valero P, Peña-roja JM, Javier Álvarez-Hornos F, Buitrón G, Gabaldón C, Quijano G. Fully aerobic bioscrubber for the desulfurization of H_2S -rich biogas. *Fuel* 2019;241:884–91. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.098>.
- [8] European Biogas Association Statistical Report. <http://european-biogas.eu/2017/12/14/eba-statistical-report-2017-published-soon/>, 2018.
- [9] Sarker S, Lamb JJ, Hjelme DR, Lien KM. Overview of recent progress towards in-situ biogas upgradation techniques. *Fuel* 2018;226:686–97. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.021>.
- [10] Ángeles R, Marín D, Rodero M del R, Pascual C, González-Sánchez A, de Godos I. Chapter 8 - Biogas treatment for H_2S , CO_2 , and other contaminants removal. In: Soreanu G, Dumont É., editors. *From biofiltration to promiss. Options gaseous fluxes biotreat*. Elsevier; 2020. p. 153–76. doi:10.1016/B978-0-12-819064-7.00008-X.
- [11] Nagarajan D, Lee D-J, Chang J-S. Integration of anaerobic digestion and microalgal cultivation for digestate bioremediation and biogas upgrading. *Bioresour Technol* 2019;290:121804. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121804>.
- [12] Bahr M, Díaz I, Dominguez A, González Sánchez A, Muñoz R. Microalgal-bio-technology as a platform for an integral biogas upgrading and nutrient removal from anaerobic effluents. *Environ Sci & Technol* 2013;48:573–81. <https://doi.org/10.1021/es403596m>.
- [13] Sun S, Ge Z, Zhao Y, Hu C, Zhang H, Ping L. Performance of CO_2 concentrations on nutrient removal and biogas upgrading by integrating microalgal strains cultivation with activated sludge. *Energy* 2016;97:229–37. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.126>.
- [14] Meier L, Barros P, Torres A, Vilchez C, Jeison D. Photosynthetic biogas upgrading using microalgae: Effect of light/dark photoperiod. *Renew Energy* 2017;106:17–23. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.01.009>.
- [15] Franco-Morgado M, Alcántara C, Noyola A, Muñoz R, González-Sánchez A. A study of photosynthetic biogas upgrading based on a high rate algal pond under alkaline conditions: Influence of the illumination regime. *Sci Total Environ* 2017;592:419–25. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.077>.
- [16] Yan C, Zhu L, Wang Y. Photosynthetic CO_2 uptake by microalgae for biogas upgrading and simultaneously biogas slurry decontamination by using of microalgal photobioreactor under various light wavelengths, light intensities, and photo-periods. *Appl Energy* 2016;178:9–18. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.012>.
- [17] Rodero M del R, Posadas E, Toledo-Cervantes A, Lebrero R, Muñoz R. Influence of alkalinity and temperature on photosynthetic biogas upgrading efficiency in high rate algal ponds. *Algal Res* 2018;33:284–90. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.06.001>.
- [18] Marín D, Carmona-martínez AA, Lebrero R, Muñoz R. Influence of the diffuser type and liquid-to-biogas ratio on biogas upgrading performance in an outdoor pilot scale high rate algal pond. *Fuel* 2020;275:117999. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117999>.

- [19] Serejo ML, Posadas E, Boncz MA, Blanco S, García-Encina P, Muñoz R. Influence of biogas flow rate on biomass composition during the optimization of biogas upgrading in microalgal-bacterial processes. *Environ Sci Technol* 2015;49:3228–36. <https://doi.org/10.1021/es5056116>.
- [20] Franco-morgado M, Toledo-cervantes A, González-sánchez A, Lebrero R, Muñoz R. Integral (VOCs, CO₂, mercaptans and H₂S) photosynthetic biogas upgrading using innovative biogas and digestate supply strategies. *Chem Eng J* 2018;354:363–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.026>.
- [21] Marín D, Posadas E, Cano P, Pérez V, Blanco S, Lebrero R, et al. Seasonal variation of biogas upgrading coupled with digestate treatment in an outdoors pilot scale algal-bacterial photobioreactor. *Bioresour Technol* 2018;263:58–66. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.117>.
- [22] Rodero M del R, Carvajal A, Castro V, Navia D, de Prada C, Lebrero R, et al. Development of a control strategy to cope with biogas flowrate variations during photosynthetic biogas upgrading. *Biomass Bioenergy* 2019;131. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105414>.
- [23] De Farias Silva CE, Gris B, Sforza E, La Rocca N, Bertucco A. Effects of Sodium Bicarbonate on Biomass and Carbohydrate Production in *Synechococcus* PCC 2016;7002(49):241–6. <https://doi.org/10.3303/CET1649041>.
- [24] Li J, Li C, Lan CQ, Liao D. Effects of sodium bicarbonate on cell growth, lipid accumulation, and morphology of *Chlorella vulgaris*. *Microb Cell Fact* 2018;1–10. <https://doi.org/10.1186/s12934-018-0953-4>.
- [25] He H, Chen Y, Li X, Cheng Y, Yang C, Zeng G. Influence of salinity on microorganisms in activated sludge processes: A review. *Int Biodeterior Biodegradation* 2017;119:520–7. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.10.007>.
- [26] Manjrekar ON. Hydrodynamics and mass transfer in bubble columns. *Engineering and Applied Science Theses & Dissertations* 2016.
- [27] Pringsheim EW, Koch W. Maintenance of Cultures- *Spirulina* Medium Recipe-Vers. 10. 2008. Sammlung von Algenkulturen Göttingen Cult Collect Algae 2008:10–2.
- [28] Toledo-Cervantes A, Madrid-Chirinos C, Cantera S, Lebrero R, Muñoz R. Influence of the gas-liquid flow configuration in the absorption column on photosynthetic biogas upgrading in algal-bacterial photobioreactors. *Bioresour Technol* 2017;225:336–42. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.087>.
- [29] Estrada JM, Dudek A, Muñoz R, Quijano G. Fundamental study on gas-liquid mass transfer in a biotrickling filter packed with polyurethane foam. *J Chem Technol Biotechnol* 2014;89:1419–24. <https://doi.org/10.1002/jctb.4226>.
- [30] Wilke CR, Chang P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE J* 1955;1:264–70. <https://doi.org/10.1002/aic.690010222>.
- [31] Eaton AD, Clesceri LS, Rice EW, Greenberg AE, Franson MAH. *APHA: standard methods for the examination of water and wastewater*. Centen Ed Washington, DC: APHA, AWWA, WEF; 2005.
- [32] Posadas E, Marín D, Blanco S, Lebrero R, Muñoz R. Simultaneous biogas upgrading and centrate treatment in an outdoors pilot scale high rate algal pond. *Bioresour Technol* 2017;232:133–41. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.071>.
- [33] Latifi A, Ruiz M, Zhang C. Oxidative stress in cyanobacteria. *FEMS Microbiol Rev* 2009;33:258–78. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2008.00134.x>.
- [34] Roselet F, Vandamme D, Roselet M, Muylaert K, Abreu PC. Effects of pH, salinity, biomass concentration, and algal organic matter on flocculant efficiency of synthetic versus natural polymers for harvesting microalgae biomass. *Bioenergy Res* 2017;10(2):427–37. <https://doi.org/10.1007/s12155-016-9806-3>.
- [35] Ananyev G, Gates C, Dismukes GC. The Oxygen quantum yield in diverse algae and cyanobacteria is controlled by partitioning of flux between linear and cyclic electron flow within photosystem II. *Biochim Biophys Acta - Bioenerg* 2016;1857:1380–91. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2016.04.056>.
- [36] Li S, Wang P, Zhang C, Zhou X, Yin Z, Hu T, et al. Influence of polystyrene microplastics on the growth, photosynthetic efficiency and aggregation of freshwater microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. *Sci Total Environ* 2020;714:136767. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136767>.
- [37] Gong H, Tang Y, Wang J, Wen X, Zhang L, Lu C. Characterization of photosystem II in salt-stressed cyanobacterial *Spirulina platensis* cells. *Biochim Biophys Acta - Bioenerg* 2008;1777:488–95. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2008.03.018>.
- [38] Metcalf Eddy. *Wastewater engineering: treatment and reuse*. fifth edit. New York: McGraw-Hill; 2014.
- [39] González-Sánchez A, Revah S. The effect of chemical oxidation on the biological sulfide oxidation by an alkaliphilic sulfoxidizing bacterial consortium 2007;40:292–8. doi:10.1016/j.enzmictec.2006.04.017.
- [40] Marazzi F, Bellucci M, Rossi S, Fornaroli R, Ficara E, Mezzanotte V. Outdoor pilot trial integrating a sidestream microalgae process for the treatment of centrate under non optimal climate conditions. *Algal Res* 2019;39:101430. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2019.101430>.
- [41] Jeong D, Cho K, Lee CH, Lee S, Bae H. Effects of salinity on nitrification efficiency and bacterial community structure in a nitrifying osmotic membrane bioreactor. *Process Biochem* 2018;73:132–41. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2018.08.008>.
- [42] González-Camejo J, Montero P, Aparicio S, Ruano MV, Borrás L, Seco A, Barat R. Nitrite inhibition of microalgae induced by the competition between microalgae and nitrifying bacteria. *Water Res* 2020;172:115499. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115499>.
- [43] Rodero R, Carvajal A, Arbib Z, Lara E, de Prada C, Lebrero R, et al. Performance evaluation of a control strategy for photosynthetic biogas upgrading in a semi-industrial scale photobioreactor. *Bioresour Technol* 2020;307:123207. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123207>.
- [44] Sander R. *Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential importance in Environmental Chemistry* 1999.
- [45] Meier L, Stará D, Bartacek J, Jeison D. Removal of H₂S by a continuous microalgae-based photosynthetic biogas upgrading process. *Process Saf Environ Prot* 2018;119:65–8. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.07.014>.
- [46] Toledo-Cervantes A, Serejo ML, Blanco S, Pérez R, Lebrero R, Muñoz R. Photosynthetic biogas upgrading to bio-methane: Boosting nutrient recovery via biomass productivity control. *Algal Res* 2016;17:46–52. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.04.017>.
- [47] Grobbelaar JU, Soeder CJ. Respiration losses in planktonic green algae cultivated in raceway ponds. *J Plankton Res* 1985;7:497–506. <https://doi.org/10.1093/plankt/7.4.497>.
- [48] Sánchez-Zurano A, Gómez-Serrano C, Ación-Fernández FG, Fernández-Sevilla JM, Molina-Grima E. A novel photo-respirometry method to characterize consortia in microalgae-related wastewater treatment processes. *Algal Res* 2020;47:101858. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.101858>.
- [49] Sforza E, Pastore M, Spagni A, Bertucco A. Microalgae-bacteria gas exchange in wastewater: how mixotrophy may reduce the oxygen supply for bacteria. *Environ Sci Pollut Res* 2018;25:28004–14. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2834-0>.
- [50] El Ouarghi H, Boumansour BE, Dufayt O, El Hamouri B, Vassel JL. Hydrodynamics and oxygen balance in a high-rate algal pond. *Water Sci Technol* 2000;42:349–56. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0678>.
- [51] Pham LA, Laurent J, Bois P, Wanko A. Impacts of operational conditions on oxygen transfer rate, mixing characteristics and residence time distribution in a pilot scale high rate algal pond 2018;1782–91. doi:10.2166/wst.2018.461.
- [52] Toro-Huertas EI, Franco-Morgado M, de los Cobos Vasconcelos D, González-Sánchez A. Photorespiration in an outdoor alkaline open-photobioreactor used for biogas upgrading. *Sci Total Environ* 2019;667:613–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.374>.

II. Datos experimentales de O_2 disuelto obtenidos durante la caracterización de k_La abiótico en el fotobiorreactor tipo raceway

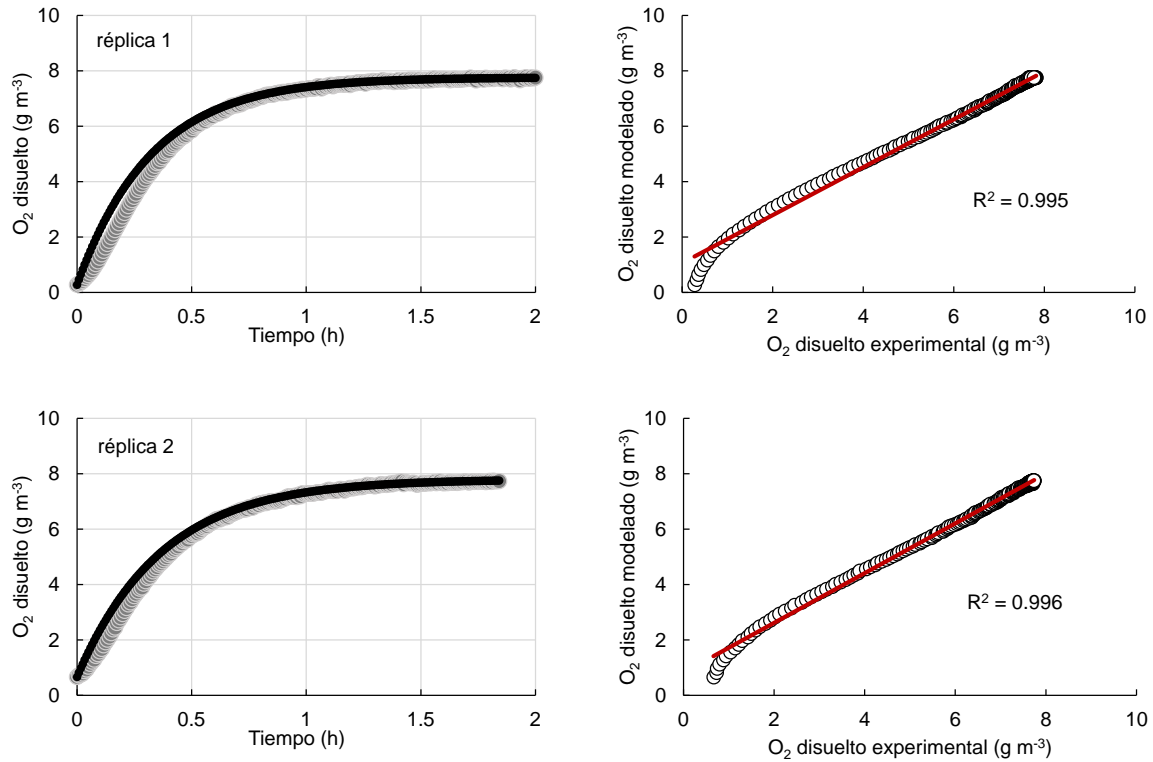


Figura 18. Ajuste de la Ecuación 1 a los datos experimentales de O_2 disuelto obtenidos en la medición de k_La abiótico ($H = 31.49$, a $25^\circ C$ y $1 atm$) en el HRAP (velocidad de recirculación interna de $18 cm s^{-1}$) y la correspondiente curva de correlación.

III. Datos experimentales de O₂ disuelto obtenidos durante la caracterización de k_La abiótico en el módulo de absorción tipo columna de burbujeo.

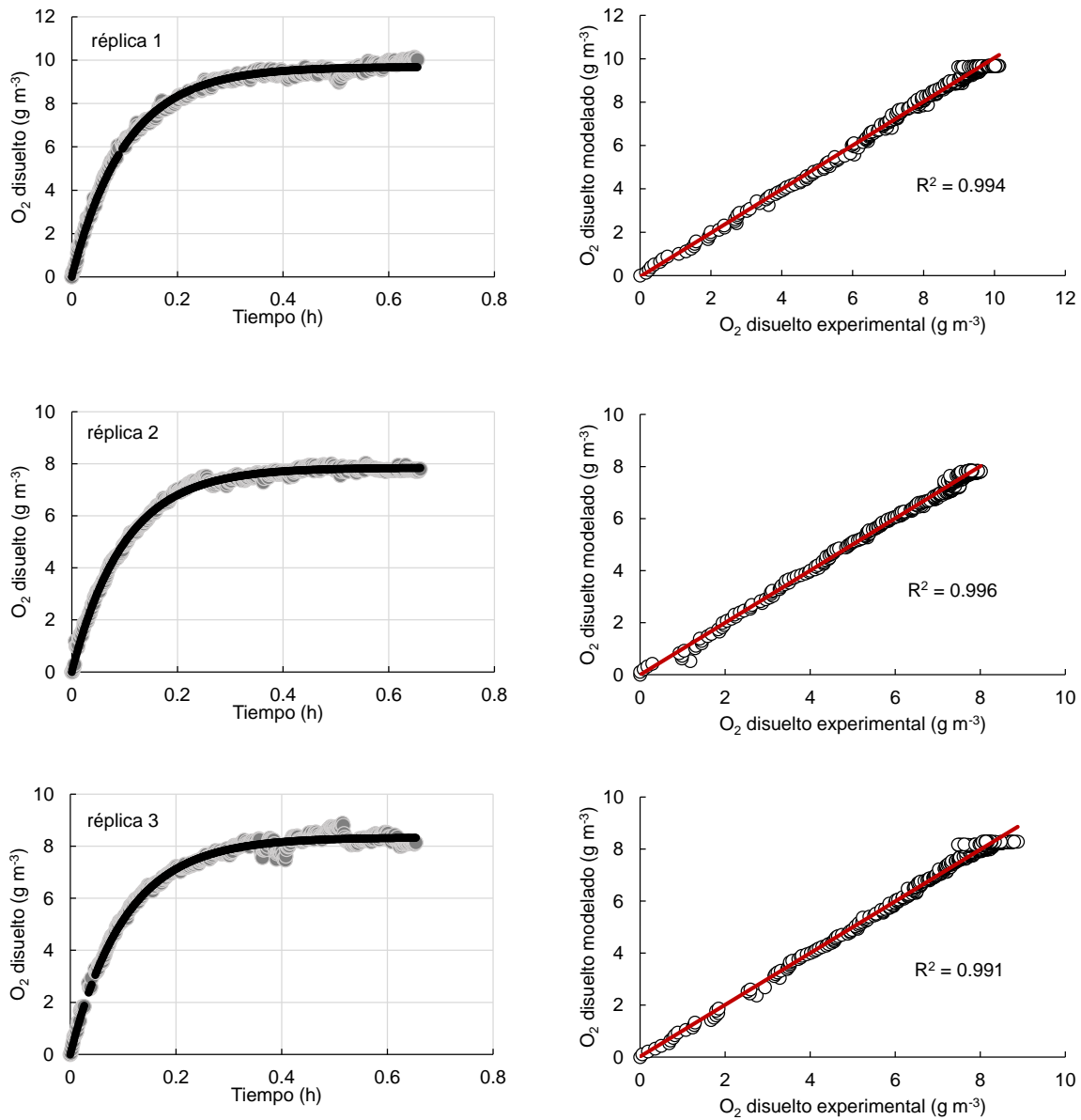


Figura 19. Ajuste de la Ecuación 1 a los datos experimentales de O₂ disuelto obtenidos en la medición de k_La abiótico (H = 31.49, a 25°C y 1 atm) en el módulo de absorción tipo CB (TRG de 30 min) y la correspondiente curva de correlación.

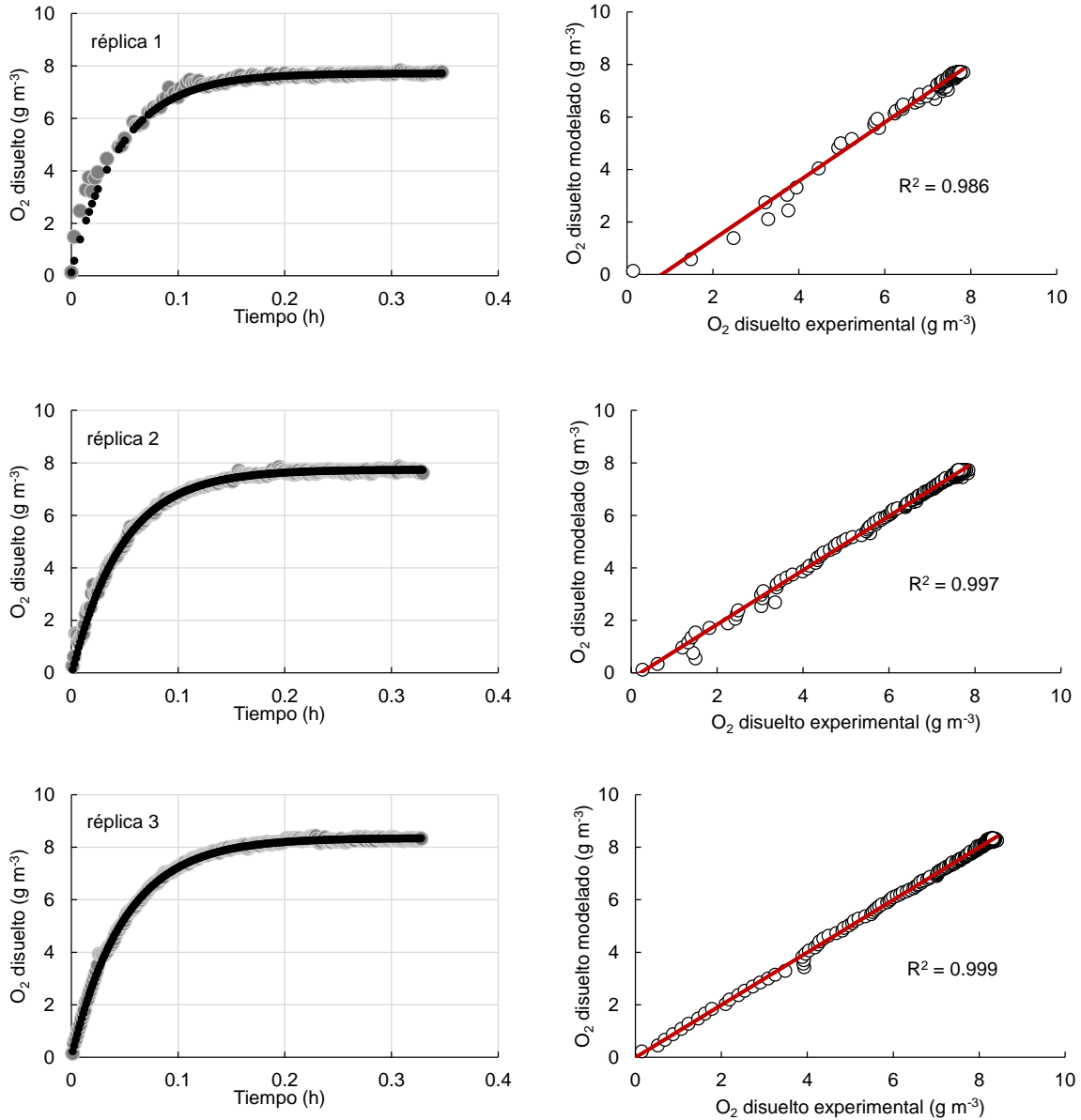


Figura 20. Ajuste de la Ecuación 1 a los datos experimentales de O_2 disuelto obtenidos en la medición de $k_L a$ abiótico ($H = 31.49$, a $25^\circ C$ y 1 atm) en el módulo de absorción tipo CB (TRG de 10 min) y la correspondiente curva de correlación.

IV. Datos experimentales de O_2 disuelto obtenidos durante la caracterización de k_{La} abiótico en el módulo de absorción tipo airlift.

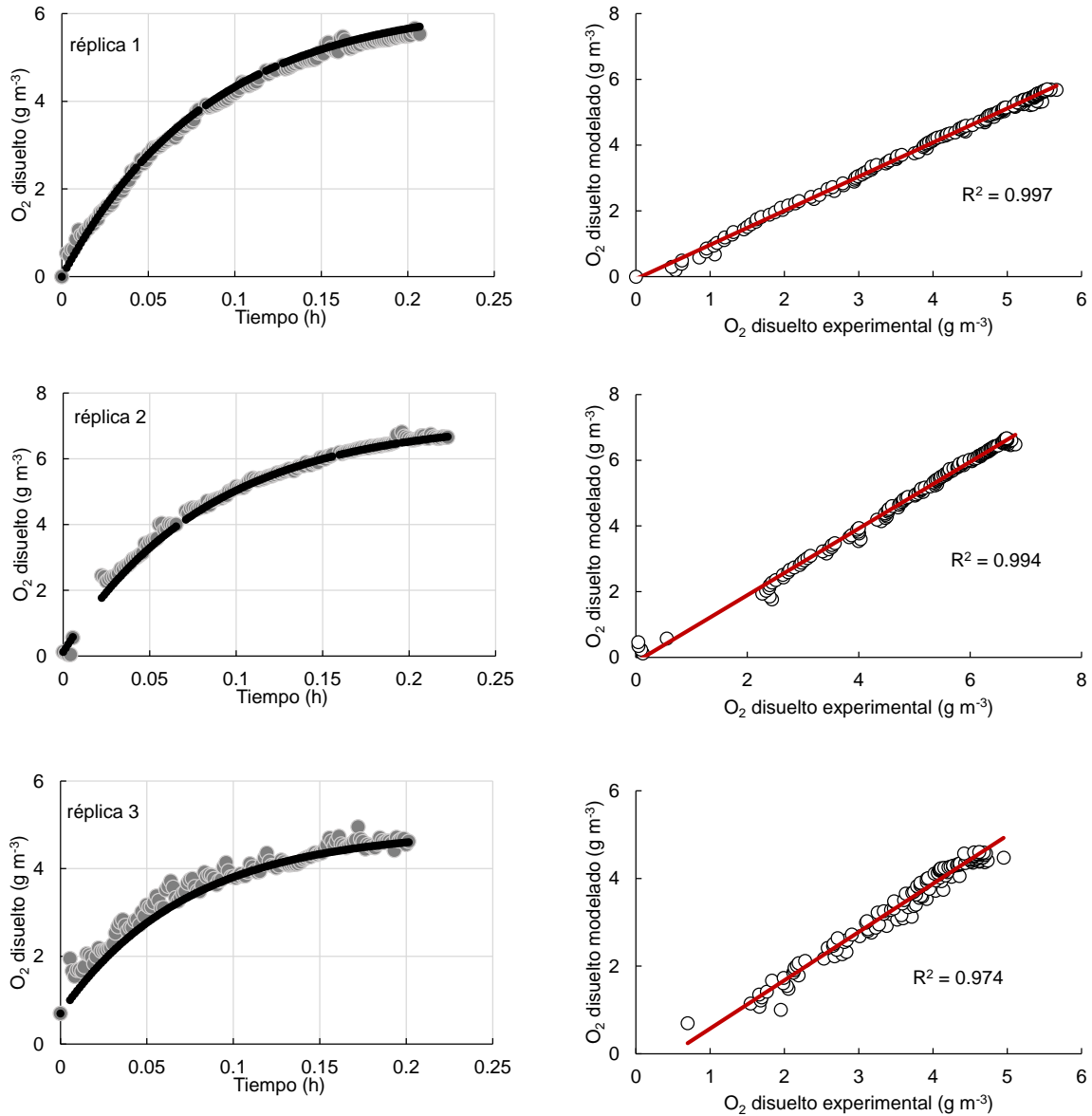


Figura 21. Ajuste de la Ecuación 1 a los datos experimentales de O_2 disuelto obtenidos en la medición de k_{La} abiótico ($H = 31.49$, a $25^\circ C$ y $1\ atm$) en el módulo de absorción tipo ALR (TRG de 30 min) y la correspondiente curva de correlación.

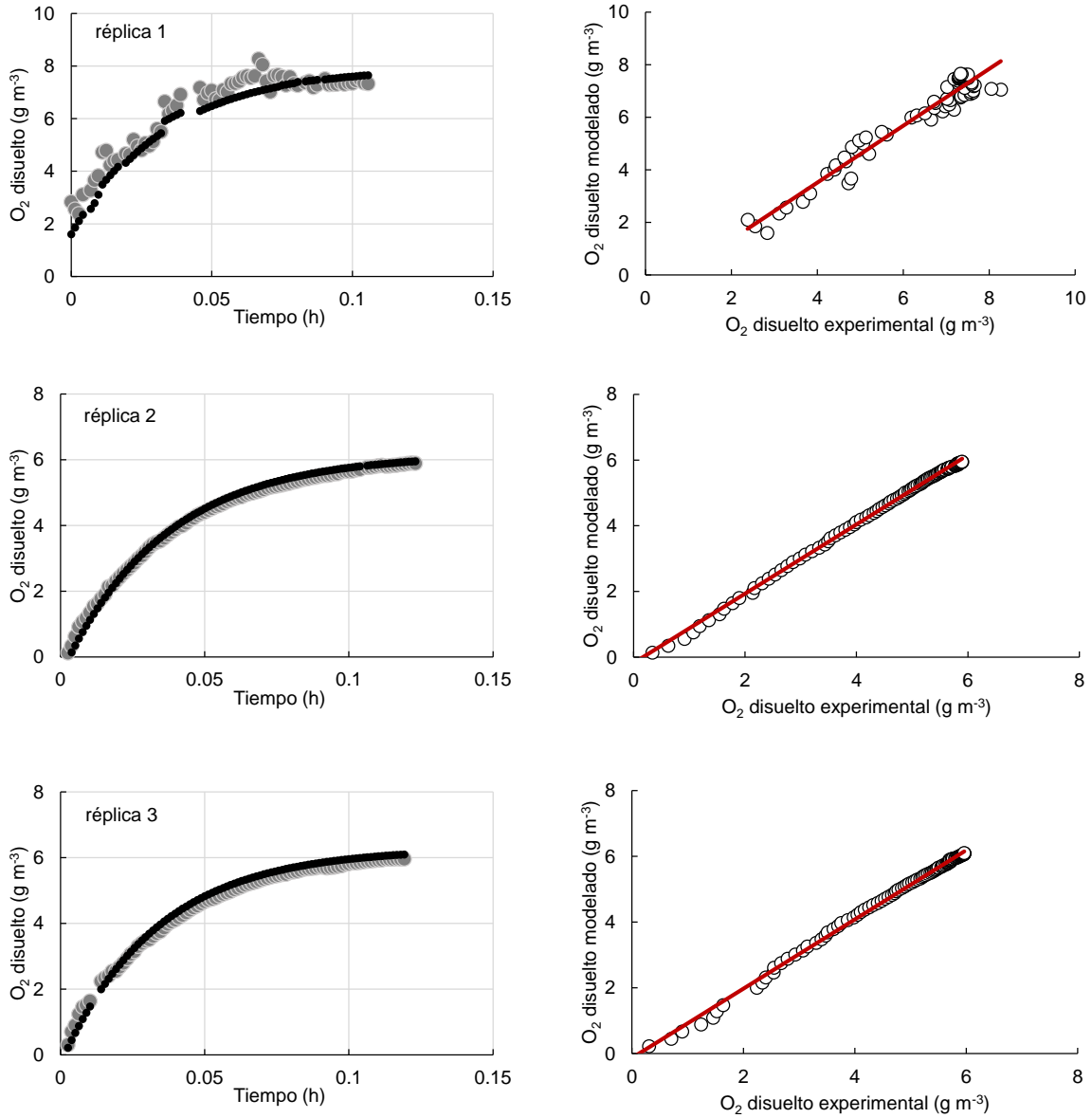


Figura 22. Ajuste de la Ecuación 1 a los datos experimentales de O_2 disuelto obtenidos en la medición de $k_L a$ abiótico ($H = 31.49$, a $25^\circ C$ y $1 atm$) en el módulo de absorción tipo ALR (TRG de 10 min) y la correspondiente curva de correlación.

- V. Análisis de varianza para determinar la influencia de las condiciones en la desulfuración de biogás en HRAP acoplado a módulos de absorción tipo CB y ALR

Tabla 14. Análisis de varianza de tres factores (tipo de módulo de absorción, relación L/G y TRG) mediante modelo lineal generalizado para la comparación de las Etapas II – VII

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad
Tipo de reactor	0.03	1	0.031	0.00	0.966
Relación L/G	441.71	1	441.714	26.79	0.000
TRG	0.09	1	0.093	0.01	0.941
Error	758.55	46	16.490		
Total	1394.95	49			

Comparaciones por pares de Tukey

Tipo de reactor	N	Promedio	Grupo
CB	26	70.1368	A
ALR	24	70.0863	A

Relación L/G	N	Promedio	Grupo
4	21	73.6937	A
1	29	66.5294	B

TRG	N	Promedio	Grupo
30	36	70.1681	A
10	14	70.0550	A

VI. Análisis de varianza realizados para comparar módulos de absorción bajo las mismas condiciones de operación.

Tabla 15. Análisis de varianza de un factor (tipo de módulo de absorción) para la comparación de las Etapas IV y V (TRG de 30 min y relación L/G de 4:1)

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad
Entre grupos	58.52	1	58.52	5.68	0.027
Dentro de los grupos	195.73	19	10.30		
Total	254.25	20			

Tabla 16. Análisis de varianza de un factor (tipo de módulo de absorción) para la comparación de las Etapas III y VI (TRG de 30 min y relación L/G de 1:1)

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad
Entre grupos	1.64	1	1.64	0.06	0.809
Dentro de los grupos	348.35	13	26.80		
Total	349.99	14			

Tabla 17. Análisis de varianza de un factor (tipo de módulo de absorción) para la comparación de las Etapas II y VII (TRG de 10 min y relación L/G de 1:1)

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad
Entre grupos	104.02	1	104.02	24.80	0.0003
Dentro de los grupos	50.33	12	4.19		
Total	154.35	13			