



Nanopartículas de Ni y Fe₂O₃ en reactores anaerobios para la producción de metano

Juan Miguel Bailón-Matehuala^{1*}, Arodí Bernal-Martínez^{2*}, Diana Paola Juárez-Servín², Germán Cuevas-Rodríguez²
y Sergio Silva-Muñoz²

¹Departamento de Ingeniería Hidráulica y Geomática, Universidad de Guanajuato

²Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, Universidad de Guanajuato

*Autor de correspondencia: arodiberna@ugto.mx

Recibido 13 de agosto de 2020; aceptado 28 de septiembre de 2020

RESUMEN

Uno de los procesos más utilizados en la generación de biocombustibles es la digestión anaerobia, este proceso transforma la biomasa en un gas constituido principalmente de CH₄ (50-75%) y CO₂ (25-50%). El uso de nanomateriales en la digestión anaerobia ha tenido diferentes efectos desde causar inhibición con algunas nanopartículas hasta el incremento de metano. El hierro se ha utilizado por su bajo costo y sus diferentes propiedades fisicoquímicas, como su alta área superficial, donador de electrones y su fácil obtención. En la digestión anaerobia el hierro como nanomaterial se puede encontrar como hierro cero valente, magnetita, maghemita y hematita. El Ni en la producción de metano se ha empleado por su baja disponibilidad en los sustratos, además de actuar como un micronutriente en la digestión, generalmente se encuentra en forma cero valente. En este trabajo se evaluó el efecto de las nanopartículas de Ni y Fe₂O₃ en la producción de metano. Se emplearon reactores anaerobios de 100 mL, con y sin NPs, con dosis de 25, 50 y 100 mg/L de NPs de Fe₂O₃ y 0.1, 1 y 2 mg/L NPs de Ni. Además, se adicionaron 2 gDQO/L de acetato y 2 g SSV/L., manteniéndose en agitación a 175 rpm a 35 °C durante 10 días, se realizó una toma de muestra diariamente y se determinaron diferentes parámetros fisicoquímicos como: DQO, carbono orgánico total y

volumen-composición de biogás. Se obtuvo que las NPs de Ni aumentaron la producción de metano en un 10.67% con una dosis de 1 mgNPs/L. No obstante, las NPs de Fe₂O₃ se comportaron de manera similar al control y no afectaron la producción de metano.

PALABRAS CLAVE: metano, nanopartículas, digestión anaerobia, maghemita, níquel

ABSTRACT

One of the most used processes in the generation of biofuels is anaerobic digestion, this process transforms biomass into a gas made up mainly of CH₄ (50-75%) and CO₂ (25-50%). The use of nanomaterials in anaerobic digestion has had different effects, from causing inhibitory effects with some nanoparticles to increasing methane with different nanomaterials. Iron has been used for its low cost and its different physicochemical properties, such as its high surface area, electron donor, and its easy obtaining. In anaerobic digestion, iron as a nanomaterial can be found as zero-valent iron, magnetite, maghemite, and hematite. Ni in methane production has been used due to its low availability in substrates, in addition to acting as a micronutrient at anaerobic digestion, it is generally found in the zero-valent form. In this work, the effect of Ni and Fe₂O₃ nanoparticles on methane production was evaluated. 100 mL anaerobic reactors were used, with and without NPs, with doses of 25, 50, and 100 mg / L of Fe₂O₃ NPs and 0.1, 1, and 2 mg / L Ni NPs. Also, 2 g COD / L of acetate and 2 g SSV / L were added, keeping stirring at 175 rpm at 35 ° C for 10 days, a daily sample was taken and different physicochemical parameters were determined such as soluble COD, organic carbon total and volume-composition of biogas. It was found that Ni NPs increased methane production by 10.67% with a dose of 1 mgNPs / L. However, the Fe₂O₃ NPs behaved similarly to the control and did not affect methane production.

KEY WORDS: methane, nanoparticles, anaerobic digestion, maghemite, nickel

INTRODUCCIÓN

Se han aplicado diversas técnicas para el aumento de metano en los sistemas anaerobios como, la codigestión (Johnravindar et al., 2020), hidrólisis enzimática (Pérez-Rodríguez et al., 2017), fotocatalisis (Liu et al., 2014), ultrasonido (Bao et al., 2020) y la adición de nanomateriales. En el proceso de Digestión Anaerobia (DA), los nutrientes son de gran importancia en el crecimiento de los microorganismos, siendo los más importantes: el carbono, nitrógeno y el fósforo. Los nutrientes se subdividen en macronutrientes y micronutrientes (Dang et al., 2016) Los micronutrientes pueden adicionarse a la DA en su forma de metales puros u óxidos metálicos y recientemente como un material nanoestructurado (Baniamerian et al., 2019; Gustavsson et al., 2013).

Los nanomateriales (NMs) son aquellos que poseen un tamaño entre 1 a 100 nm en alguna de sus dimensiones. Por sus diferentes propiedades térmicas, mecánicas, estructurales y su alta área específica, los NMs se han empleado en diferentes industrias. Las propiedades de estos son completamente diferentes comparados con los materiales a mayor escala. Debido a sus propiedades fisicoquímicas como su tamaño, área superficial

específica, su estructura superficial, su solubilidad y sus propiedades catalíticas (Abdelsalam et al., 2016). Los NMs poseen una importante propiedad de interacción con los sistemas biológicos, ya que pueden penetrar las membranas celulares, lo que les facilita interactuar con el sistema inmune (Huangfu et al., 2019).

El adicionar nanopartículas (NPs) en forma de micronutrientes a la DA, resulta en un posible mejoramiento de la producción de biogás (Casals et al., 2014). La adición de NMs se puede categorizar en cuatro grupos principales, las NPs metálicas de valencia cero, las NPs óxido-metálicas, los NMs carbonosos y las NPs multi-compuestas (Baniamerian et al., 2019).

Las NPs metálicas de valencia cero poseen una alta eficiencia y superficie específica en comparación con metales de valencia cero. Algunas NPs de valencia cero son el Fe, Ni, Cu, Co, Ag, Au (Li et al., 2016). Existen numerosos tipos de NPs óxido metálicas, ZnO, CuO, TiO₂, MgO, NiO, Fe₂O₃. Estas exhiben propiedades físicas y químicas por su pequeño tamaño y su alta densidad de sitios en la superficie o bordes (Wu et al., 2020).

El objetivo principal de este estudio es conocer el impacto de las NPs de Ni y Fe₂O₃ en la producción de metano en

reactores anaerobios a escala laboratorio.

MATERIALES Y MÉTODOS

El inóculo utilizado en las diferentes pruebas de DA, se recolectó de una línea de recirculación de lodos de digestores anaerobios de una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de León, Guanajuato.

Posteriormente fue caracterizado de acuerdo con los siguientes parámetros fisicoquímicos: pH, DQO, potencial redox, conductividad eléctrica, alcalinidad, ácidos grasos volátiles (AGVs) y sólidos de acuerdo a los métodos estándar (APHA, AWWA, WEF, 2017). El sustrato utilizado fue acetato, con una concentración de 2 gDQO/L, en las pruebas con y sin NPs de Ni, Fe₂O₃.

Las NPs de maghemita (Fe₂O₃) fueron adquiridas por la empresa Investigación y Desarrollo de Nanomateriales S.A. de C.V. En tanto que las NPs de Ni se adquirieron en la empresa Sigma-Aldrich. Posteriormente se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM) para determinar su morfología y el tamaño de las NPs. Y mediante difracción de rayos X (XRD) se obtuvo la composición química de la maghemita y Ni.

Se diseñó un sistema anaerobio por lotes en botellas serológicas con un volumen útil de 100 mL. Se

agregaron 50 mL de inóculo con una concentración de 2 g/L de SSV, 30 mL de acetato con 2 g DQO/L y 20 mL de NPs. La solución stock de NPs de níquel se preparó de acuerdo con Poornavaishnavi et al., (2019). Se agregaron 50 mg de NPs en 1 L de agua milli Q, esta solución se sonicó en un baño ultrasónico a temperatura ambiente por 20 min a 200 W y 40 kHz. Consecutivamente, se realizaron las diferentes dosis experimentales de 0.1, 1 y 5 mg NPs/L. En el caso de las NPs de Fe₂O₃, se realizó una solución stock de 0.4 g/L siguiendo la metodología descrita por Xiang et al., (2019) y Zhang et al., (2019). La solución stock se sonicó a temperatura ambiente durante 20 minutos a 200 W y 40 kHz. Al finalizar la sonicación se realizaron las tres dosis experimentales de 25, 50 y 100 mg/L de NPs Fe₂O₃. También se trabajó un control con 50 mL de 2 gSSV/L y 50 mL de acetato con la misma concentración que los sistemas expuestos a las NPs. Todas las pruebas fueron burbujeadas con nitrógeno durante 3 minutos para desplazar el oxígeno y colocarlos dentro de condiciones anaerobias, después se sellaron para no permitir la entrada de aire al sistema, manteniéndose a 35 °C en una incubadora con una agitación continua a 175 rpm por 10 días, el pH no fue controlado, y siempre se mantuvo en los valores

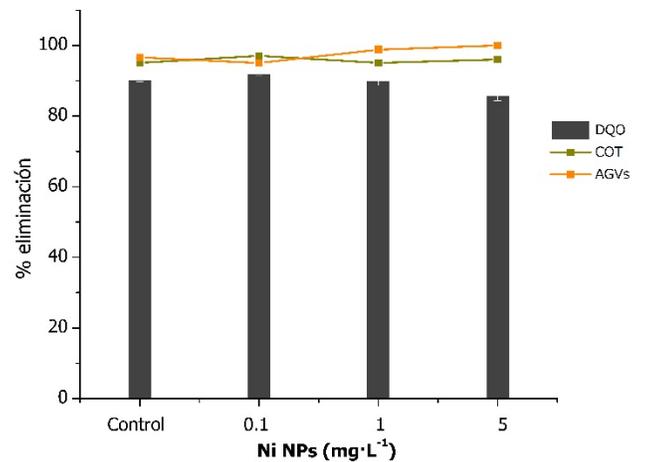
adecuados. Se tomaron muestras diariamente y se determinaron los parámetros siguientes de acuerdo a los métodos estándar (APHA, AWWA, WEF, 2017): DQO, SSV, AGVs, actividad deshidrogenasa (ADH), pH, potencial redox, alcalinidad y COT, volumen de biogás por desplazamiento de líquido y composición (CH_4 y CO_2) con un cromatógrafo GC-2014 marca Shimadzu. Los ensayos con NPs y control se realizaron por triplicado, obteniendo un promedio y desviación estándar. Se realizó mediante el software IBM SPSS Statistics 25, el análisis estadístico ANOVA de un factor para probar las significancia de los resultados, considerando $p < 0.05$ como estadísticamente significativo. Así como una comprobación mediante el test Kruskal Wallis y Mann-Whitney.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se observan los porcentajes de eliminación de los parámetros DQOs, AGVs y COT en los sistemas dosificados con NPs de Ni y Fe_2O_3 . El mayor consumo de DQOs, en los reactores con NPs de Ni, se observó con 0.1 mg NPs/ siendo $92.16 \pm 0.46 \%$. Sin embargo, con las dosis de 1, 5 mg NPs/L y control la eliminación de la DQOs fue similar. De acuerdo con el análisis estadístico, se determinó la diferencia

significativa entre las diferentes dosis de NPs. Se obtuvo un $p < 0.05$ entre los grupos de NPs de 0.1 y 1 mg NPs/L con 5 mg NPs/L. Al comparar la degradación de COT, se obtuvo un mayor porcentaje de eliminación en el día 4. Con 0.1 mg NPs/L se eliminó un $97.07 \pm 0.18 \%$, mientras que, con 1 mg NPs/L fue un $95.08 \pm 0.11 \%$. La eliminación de COT se relaciona con el incremento de la cantidad de CH_4 y la degradación de la DQOs en los sistemas expuestos a NPs y control. En el caso de los AGVs, el sistema expuesto a NPs de Ni tuvo un mayor consumo de acetato en el día 4 con 1 mg NPs/L.

a.



b.

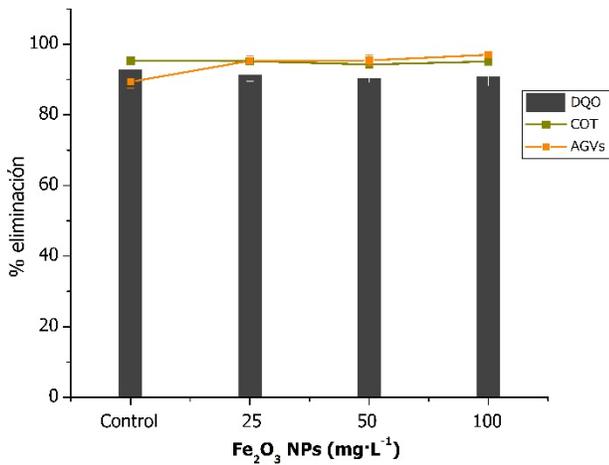


Figura 1. Eliminación de DQOs, AGVs y COT en los diferentes sistemas expuestos a NPs (a. NPs de Ni y b. NPs de Fe₂O₃).

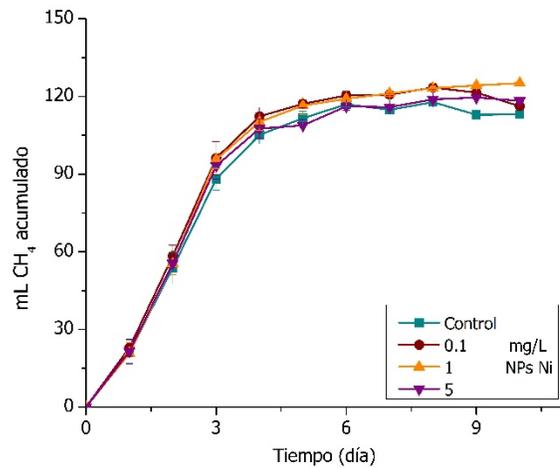
En los biorreactores expuestos a las NPs de Fe₂O₃, la eliminación de DQOs, COT y AGVs fue limitada en el día 3. Con el control y la dosis de 25 mg NPs/L se obtuvo la mayor degradación de la DQOs, 92.94 ± 3.07 y 91.45 ± 1.93 %, respectivamente. De acuerdo con el análisis estadístico, no se encontraron diferencias significativas entre los grupos de NPs y control, por lo que las NPs de Fe₂O₃ no afectaron la remoción de la DQOs. Los mayores porcentajes de eliminación de COT se obtuvieron en el control y 25 mg NPs/L, con 95.32 ± 0.07 y 95.20 ± 0.04 %. En cuanto a la determinación de AGVs, con una dosis de 100 mg NPs/L el porcentaje de eliminación fue de 97.03 ± 0.08 %. Los

microorganismos expuestos a las NPs Fe₂O₃ consumieron más rápidamente al acetato. Demirel & Scherer, (2011) sugieren que una dosis óptima de NPs, en su caso Fe₃O₄, estimula la actividad microbiana en la DA especialmente en los microorganismos metanogénicos, resultando en una disminución de la concentración de AGVs conforme incrementa la producción de metano.

La producción acumulada de metano en los diferentes sistemas expuestos a NPs de Ni y Fe₂O₃ y control, se observan en la figura 2. En el caso de las NPs de Ni, la máxima producción de CH₄ se obtuvo en el día 4 tanto en el control como en las 3 dosis de NPs. Las diferentes dosis de NPs de Ni mejoraron la producción de CH₄ respecto al control. Con 1 mg NPs-Ni/L se obtuvo una mayor producción, 125.14 ± 0.28 mL, incrementando en un 10.67 % el CH₄ comparado con el control. Bozym et al., (2015) y Gustavsson et al., (2013) mencionaron que al adicionar Ni a un reactor anaerobio, se mejora la producción de CH₄ y existe una mejor estabilización del proceso. Altaş, (2009) menciona que las dosis óptimas de Ni para el incremento de CH₄ son 0.5-16 mg/L. En este trabajo, las dosis de 0.1, 1 y 5 mg/L aumentaron la producción acumulada de CH₄ y no se observaron efectos inhibitorios.

La máxima producción de CH₄ con las NPs de Fe₂O₃ ocurrió en el día 3. Se obtuvo una acumulación de CH₄ de 91.91 ± 0.28 y 88.28 ± 0.35 mL con las dosis de 50 y 100 mgNPs/L y 95.37 ± 0.02 mL con el control, siendo más alta que los sistemas con NPs. Por otro lado, con una dosis de 25 mgNPs/L se observó un ligero incremento en la acumulación de CH₄ con 101.41 ± 0.14 mL, aumentando 6.33% el volumen de CH₄ respecto al control. Yazdani et al., (2019) obtuvo que con una dosis de 9 mgNPs/L de Fe₂O₃ y un tamaño promedio de 20-30 nm, la producción de CH₄ aumento en 38% comparado con el control. De acuerdo con Baek et al., (2018), el aumento de la producción de CH₄ con la adición de NPs se puede atribuir a una mejora en el metabolismo hidrogenotrófico en condiciones mesofílicas, debido a que NMs como la Fe₃O₄ y Fe₂O₃ actúan como un material conductor y generan una transferencia directa de electrones entre especies (DIET).

a.



b.

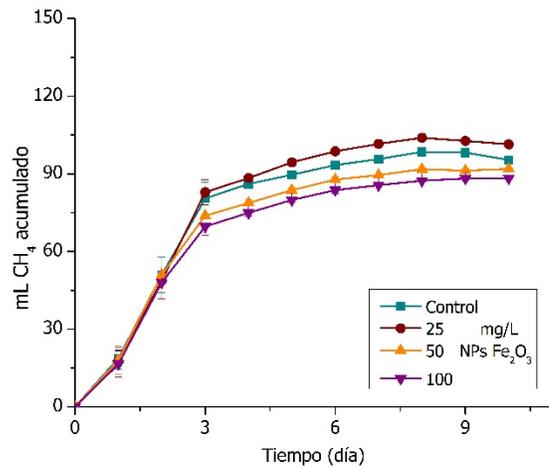


Figura 2. Producción acumulada de CH₄ con control y las NPs de Ni y Fe₂O₃.

En la figura 3 se observa la AME comparada con la ADH durante el día con mayor producción de CH₄ con las NPs de Ni y Fe₂O₃. La actividad deshidrogenasa y metanogénica con el control y 0.1 mgNPs/L siguen la misma tendencia. Al incrementar la AME con una dosis de 1 mgNPs/L, aumenta considerablemente la ADH. Se

observa que al ser mayor la concentración de NPs disminuyen ambos parámetros. Baek et al., (2018) menciona que los materiales conductores, en este caso los NMs basados en hierro y níquel, pueden actuar como sustitutos de las estructuras conductoras biológicas y promover la DIET entre los degradadores de AGVs y los metanógenos en la DA. En los sistemas expuestos con 25, 50 y 100 mgNPs/L de Fe₂O₃, se observa que al incrementar la concentración de NPs, la actividad metanogénica y deshidrogenasa disminuyen, relacionándose con la menor producción de CH₄ con las dosis de 50 y 100 mgNPs/L.

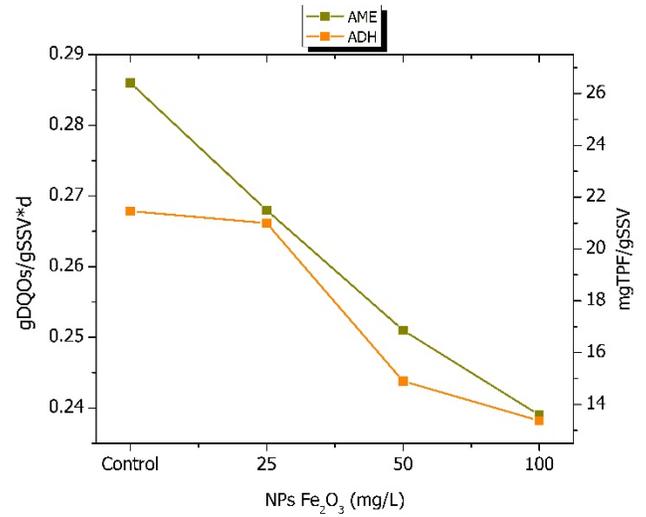
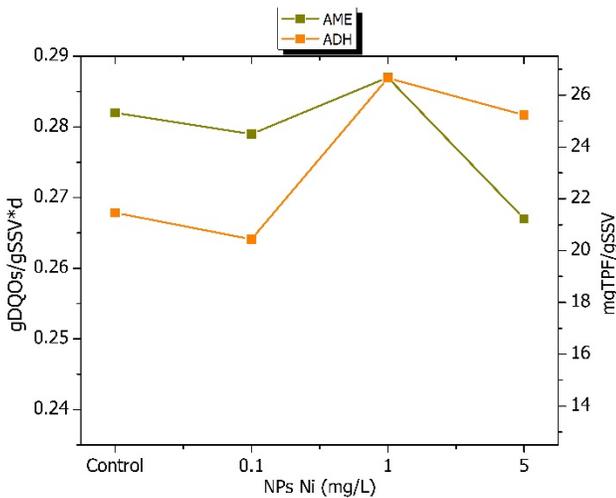


Figura 3. ADH y AME durante la mayor producción e (a.)Ni y (b.)Fe₂O₃.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados del estudio se concluye que:

1. Las NPs de Ni lograron un aumento en la producción de metano respecto al control de 10.67% con una dosis 1 mg/L.
2. Se obtuvo en el sistema una máxima producción de metano de 101.41 ± 0.14 mL con 25 mgNPs/L de Fe₂O₃ siendo 6.33 % más que en el control. Las dosis de 50 y 100 mgNPs/L de Fe₂O₃ tuvieron una menor producción de metano comparadas con el control.
3. La actividad de la enzima deshidrogenasa fue más alta en el día 4 en las dosis de 0.1 y 1 mgNPs/L de Ni, teniendo una mayor actividad al incrementar la producción de metano. Sin embargo, con las NPs de



b.

Fe₂O₃ la ADH disminuyó al aumentar la concentración de NPs.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdelsalam, E., Samer, M., Attia, Y. A., Abdel-Hadi, M. A., Hassan, H. E., & Badr, Y. (2016). Comparison of nanoparticles effects on biogas and methane production from anaerobic digestion of cattle dung slurry. *Renewable Energy*, 87, 592–598. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.10.053>.
- APHA, AWWA, WEF. (2017). Standard methods for the examination of water and wastewater. 23 rd edition. Washington. DC.
- Altaş, L. (2009). Inhibitory effect of heavy metals on methane-producing anaerobic granular sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 1551–1556. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.048>.
- Baek, G., Kim, J., Kim, J., & Lee, C. (2018). Role and potential of direct interspecies electron transfer in anaerobic digestion. *Energies*, 11(1). <https://doi.org/10.3390/en11010107>.
- Baniamerian, H., Isfahani, P. G., Tsapekos, P., Alvarado-Morales, M., Shahrokhi, M., Vossoughi, M., & Angelidaki, I. (2019). Application of nano-structured materials in anaerobic digestion: Current status and perspectives. *Chemosphere*, 229, 188–199. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.193>.
- Bao, H., Yang, H., Zhang, H., Liu, Y., Su, H., & Shen, M. (2020). Improving methane productivity of waste activated sludge by ultrasound and alkali pretreatment in microbial electrolysis cell and anaerobic digestion coupled system. *Environmental Research*, 180(October 2019), 108863. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108863>.
- Bozym, M., Florczak, I., Zdanowska, P., Wojdalski, J., & Klimkiewicz, M. (2015). An analysis of metal concentrations in food wastes for biogas production. *Renewable Energy*, 77, 467–472. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.11.010>.
- Casals, E., Barrena, R., García, A., González, E., Delgado, L., Busquets-Fité, M., ... Puentes, V. (2014). Programmed Iron Oxide Nanoparticles Disintegration in Anaerobic Digesters Boosts Biogas Production.

- <https://doi.org/10.1002/sml.201303703>.
- Dang, Y., Holmes, D. E., Zhao, Z., Woodard, T. L., Zhang, Y., Sun, D., ... Lovley, D. R. (2016). Enhancing anaerobic digestion of complex organic waste with carbon-based conductive materials. *Bioresource Technology*, 220, 516–522. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.114>.
- Demirel, B., & Scherer, P. (2011). Trace element requirements of agricultural biogas digesters during biological conversion of renewable biomass to methane. *Biomass and Bioenergy*, 35(3), 992–998. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.12.022>.
- Gustavsson, J., Shakeri Yekta, S., Sundberg, C., Karlsson, A., Ejlertsson, J., Skyllberg, U., & Svensson, B. H. (2013). Bioavailability of cobalt and nickel during anaerobic digestion of sulfur-rich stillage for biogas formation. *Applied Energy*, 112, 473–477. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.02.009>.
- Huangfu, X., Xu, Y., Liu, C., He, Q., Ma, J., Ma, C., & Huang, R. (2019). A review on the interactions between engineered nanoparticles with extracellular and intracellular polymeric substances from wastewater treatment aggregates. *Chemosphere*, 219, 766–783. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.044>.
- Johnravindar, D., Liang, B., Fu, R., Luo, G., Meruvu, H., Yang, S., ... Fei, Q. (2020). Supplementing granular activated carbon for enhanced methane production in anaerobic co-digestion of post-consumer substrates. *Biomass and Bioenergy*, 136(January), 105543. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105543>.
- Li, L., Hu, J., Shi, X., Fan, M., Luo, J., & Wei, X. (2016). Nanoscale zero-valent metals: a review of synthesis, characterization, and applications to environmental remediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(18), 17880–17900. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6626-0>.
- Liu, C., Shi, W., Li, H., Lei, Z., He, L., & Zhang, Z. (2014). Improvement of methane production from waste activated sludge by on-site photocatalytic pretreatment in a photocatalytic anaerobic

- fermenter. *Bioresource Technology*, 155, 198–203.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.041>.
- Poornavaishnavi, C., Gowthami, R., Srikanth, K., Bramhachari, P. V., & Venkatramaiah, N. (2019). Nickel nanoparticles induces cytotoxicity, cell morphology and oxidative stress in bluegill sunfish (BF-2) cells. *Applied Surface Science*, 483(February), 1174–1181.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.255>.
- Pérez-Rodríguez, N., García-Bernet, D., Domínguez, J. (2017). Extrusión and enzymatic hydrolysis as pretreatments on corn cob for biogas production. *Renewable Energy*. 107:597-603.
- Wu, Y., Wang, S., Liang, D., & Li, N. (2020). Conductive materials in anaerobic digestion: From mechanism to application. *Bioresource Technology*, 298(September 2019).
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122403>.
- Xiang, Y., Yang, Z., Zhang, Y., Xu, R., Zheng, Y., Hu, J., ... Cao, J. (2019). Influence of nanoscale zero-valent iron and magnetite nanoparticles on anaerobic digestion performance and macrolide, aminoglycoside, β -lactam resistance genes reduction. *Bioresource Technology*, 294(July), 122139.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122139>.
- Yazdani, M., Ebrahimi-Nik, M., Heidari, A., & Hossein Abbaspour-Fard, M. (2019). Improvement of biogas production from slaughterhouse wastewater using biosynthesized iron nanoparticles from water treatment sludge.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.019>.
- Zhang, Y., Yang, Z., Xu, R., Xiang, Y., Jia, M., Hu, J., Cao, J. (2019). Enhanced mesophilic anaerobic digestion of waste sludge with the iron nanoparticles addition and kinetic analysis. *Science of the Total Environment*, 683, 124–133.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.214>.