

El Módulo BMP: Una herramienta web para estandarizar el análisis de los datos de ensayos de potencial metanogénico

Artículo largo



Andrés Donoso-Bravo^{1,2} * ; M. Constanza Sadino-Riquelme^{1,2} ; Juan Ignacio Sapia^{1,2} ; Daniel Gomez^{1,2} ; Emky Valdebenito-Rolack^{1,3} ; Felipe Hansen^{1,2,3}

¹ProCycla SpA, Camino Fundo El Junco SN, Melipilla 9580000, Región Metropolitana, Chile

²ProCycla SL, Carretera Pont de Vilomara 140, 2-1, 08241 Manresa, España

³Aroma SpA, Camino Fundo El Junco SN, Melipilla 9580000, Región Metropolitana, Chile

*adonoso@procycla.com

Resumen

Los ensayos de potencial metanogénico o BMP son ampliamente usados en digestión anaerobia, sin embargo, no existe una herramienta estandarizada que permita ajustar modelos a la curva de producción de biogás. El objetivo de este artículo es presentar la herramienta web *Módulo BMP* la cual permite ajustar tres modelos matemáticos a los datos de producción acumulada de biogás: la ecuación de Gompertz Modificada, la Función Logística y la ecuación de Primer Orden. Se presenta la aplicación de la herramienta con dos sets de datos BMP reales para una producción acumulada de biogás con y sin retardo. El resultado demuestra la rapidez y robustez de la herramienta tanto para la entrega visual de resultados como para la estimación de los valores de los parámetros y su análisis estadístico. Se recomienda usar la herramienta con criterio y cierta base de conocimiento para tomar las mejores decisiones a partir de los resultados obtenidos.

Palabras clave:

Potencial metanogénico; Ensayo BMP; Análisis de datos; Modelamiento matemático.

The BMP Module: A web tool to standardize the analysis of methanogenic potential assay data

Abstract

Biochemical methane potential (BMP) tests are widely used in anaerobic digestion, however, a standardized tool to fit mathematical models to the data is not yet available. The aim of this article is to present the web tool *BMP Module* that allow us to fit three models to the data of the cumulative biogas production: Modified Gompertz, Logistic Function and First Order equation. In this article, the tool is tested with two sets of BMP data, with and without biogas production delay. The results demonstrate the robustness and speed of the tool to deliver visual results, parameter values and statistical analysis regarding the model fit. It is strongly recommended to wisely use to the tool with a proper base of knowledge about BMP test and normal parameters values that have been reported so that trustworthy conclusions can be drawn from the tool usage.

Keywords:

Methane potential; BMP test; Data analysis; Mathematical modeling.

Forma de citar: Donoso-Bravo, A., Sadino-Riquelme, M. C., Sapia, J. I., Gomez, D., Valdebenito-Rolack, E., & Hansen, F. (2022). El *Módulo BMP*: Una herramienta web para estandarizar el análisis de los datos de ensayos de potencial metanogénico. *RedBioLAC*, 6(2), 11-18.

Introducción

Los ensayos de potencial metanogénico, conocidos como tests BMP (por las iniciales del inglés *Biochemical Methane Potential*), son ensayos de laboratorio ampliamente conocidos en el campo de la digestión anaerobia de residuos. Desde mediados de la década del 2000 hasta nuestros días, el número de publicaciones que los utilizan en sus investigaciones ha crecido sostenidamente¹, como se observa en la Figura 1.

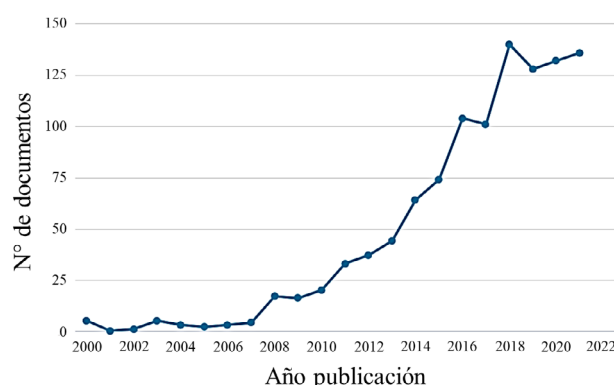


Figura 1 | Número de publicaciones que contienen en su título “BMP + anaerobic + digestion”, según la base de datos Scopus (accedido en agosto del 2022).

Una de las razones de la amplia utilización de los tests BMP es que permiten estimar la cantidad de biogás (o metano) que se puede obtener a partir de un cierto residuo de interés mediante un montaje experimental relativamente sencillo. El sistema de medición de biogás puede ser volumétrico, manométrico, gravimétrico, por densidad, cromatográfico o una mezcla de ellos (Córdoba et al., 2022; Filer et al., 2019). Otra razón que ha influido en la expansión del uso de este método es la disponibilidad de equipos automáticos de BMP desarrollados por diferentes empresas, que pueden ser utilizados en el caso que se cuente con los recursos para adquirirlos.

La principal desventaja de estos tests, además de su duración prolongada de entre 25-30 días, es la significativa variabilidad que existe entre los ensayos debido a la heterogeneidad de las propiedades físico/biológicas del inóculo, de las condiciones de montaje, de los diferentes métodos de medición de biogás e incluso de la forma de procesar y presentar los datos (Hafner y Astals, 2019; Strömberg et al., 2014). Es por esto que se han realizado importantes esfuerzos por tratar de estandarizar la metodología entre los laboratorios que realizan ensayos BMP de forma habitual (Angelidaki et al., 2009; Hafner et al., 2020; Koch et al., 2020).

Independientemente del método de medición que se utilice, se generará una cierta cantidad de datos y no existe un

consenso sobre cómo analizarlos. La curva de producción acumulada de biogás, que es lo que usualmente se registra, entrega información relevante no sólo sobre el rendimiento de biogás que se puede obtener, sino también sobre la cinética del proceso y la calidad del inóculo (Koch et al., 2020). En la última década, se han aplicado diferentes modelos matemáticos que se pueden ajustar a las curvas de generación acumulada de biogás (Donoso-Bravo et al., 2010). A pesar de este auge, no existe ninguna herramienta que permita estandarizar este proceso de modelación y que facilite la comparación entre los diferentes estudios para lograr un análisis homogéneo entre los diferentes grupos y laboratorios de investigación. De esta forma, el objetivo de este artículo es comparar la aplicación de 3 modelos para datos de ensayos BMP con y sin la presencia de retardo en el comienzo de la producción de biogás. Con esto, además, se busca presentar y describir la herramienta *Módulo BMP* desarrollado por el grupo ModSim de la empresa ProCycla para que sea usada de forma libre y gratuita por los laboratorios interesados.

Metodología

Descripción de modelos

El *Módulo BMP* ofrece la opción de ajustar tres modelos matemáticos a la curva de producción acumulada de biogás: el modelo de Gompertz Modificado (GM, Ecuación 1), la Función Logística (FL, Ecuación 2) y la ecuación de Primer Orden (PO, Ecuación 3). Estos modelos son utilizados en digestión anaerobia hasta hoy, incluso para buscar nuevas funcionalidades como la de acortar el ensayo BMP (Calabrò et al., 2022).

$$B = P \cdot \exp \left[-\exp \left(\frac{R_m \cdot e}{P} (\lambda - t) + 1 \right) \right] \quad (1)$$

$$B = \frac{P}{1 + \exp \left(\frac{4R_m(\lambda - t)}{P} + 2 \right)} \quad (2)$$

$$B = P \cdot [1 - \exp(-k_h \cdot t)] \quad (3)$$

donde B representa la producción de biogás ($\text{mL g}_{\text{SV}}^{-1}$) en el tiempo t (d), P es la producción máxima de biogás ($\text{mL g}_{\text{SV}}^{-1}$), R_m es la tasa máxima de producción de biogás ($\text{mL g}_{\text{SV}}^{-1} \text{d}^{-1}$), λ es el tiempo de retardo (d) y k_h es la constante de hidrólisis (d^{-1}). Este último parámetro, estrictamente, es un coeficiente aparente que cuando la hidrólisis es el paso limitante, puede ser usado en modelación mecanística del proceso de digestión en continuo.

GM y FL se pueden aplicar de dos formas: con y sin retardo. La variante con retardo implica la calibración del parámetro λ (latencia o *lag phase*) mientras que para la variante sin retardo este parámetro se fija en cero y no se calibra, lo que

¹ www.scopus.com

hace que existan cinco posibilidades de modelo para ajustar los datos experimentales.

La ecuación GM, y en menor grado la ecuación FL, han sido utilizadas principalmente para la obtención de parámetros cinéticos que permiten comparar los resultados de ensayos BMP obtenidos bajo diferentes condiciones, aunque también existen algunos acercamientos a su utilización para evaluaciones económicas (Passos et al., 2017) y el diseño de digestores (Parra-Orobio et al., 2022). La ecuación PO también ha sido ampliamente utilizada, principalmente para la obtención de parámetros cinéticos que pueden ser posteriormente incorporados a modelos de operación de digestores industriales como el modelo ADM1 (Batstone et al., 2009).

Ajuste de datos y análisis estadístico

El ajuste de los datos y el análisis estadístico se lleva a cabo en Python mediante la utilización de la librería *lmfit* y la función *model.fit*. El ajuste de los parámetros se basa en la minimización de los mínimos cuadrados (Donoso-Bravo et al., 2011), según la Ecuación 4.

$$J(SP) = \min \sum_{t=1}^N (S_{exp}(t) - S_{sim}(t, SP))^2 \quad (4)$$

donde J es la función a minimizar que depende de los valores del set de parámetros SP , S_{exp} es el valor de la producción de biogás experimental del ensayo BMP, S_{sim} es el valor simulado de la producción de biogás, y t es el tiempo de medición.

Luego de la calibración de los parámetros, es tanto o más importante realizar algún tipo de análisis estadístico de los valores obtenidos ya que permite dar solidez a los resultados. El análisis estadístico escogido corresponde a la estimación de la incerteza de parámetros (IC en Tabla 2 y 3) mediante el método de la matriz de información de Fisher, la generación de bandas de incertidumbre (Figura 2 y 3) de la predicción mediante la propagación del error de los parámetros y un análisis de aleatoriedad de los residuales mediante un gráfico cuantil-cuantil (también conocido como gráfico Q-Q).

Programación y diseño web

La arquitectura del sistema se implementó mediante Flask, Bootstrap v5 y HTML. Esta programación permite que la utilización del *Módulo BMP* sea rápida, robusta y confiable. El diseño fue ideado para ser simple y amigable con el usuario, de modo que tiene 3 partes que son descritas en la Tabla 1.

Tabla 1 | Secuencia de pasos requeridos para utilizar el Módulo BMP con datos de producción de biogás.

(1) **Importar datos:** los datos son importados mediante un fichero .xls a la herramienta. El fichero debe contener una columna con el tiempo y una (o más) columna con la producción acumulada de biogás. Se pueden utilizar las unidades que el(la) usuario(a) desee, pero se debe tener en cuenta que las unidades de los parámetros serán acorde a las unidades que se elijan.

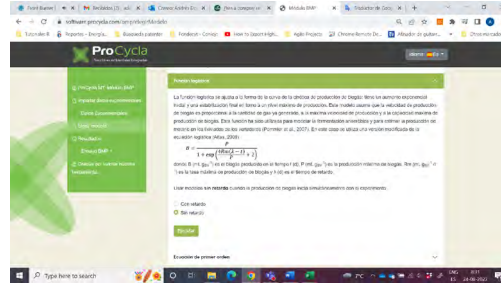
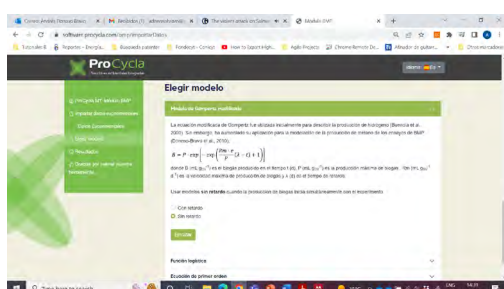


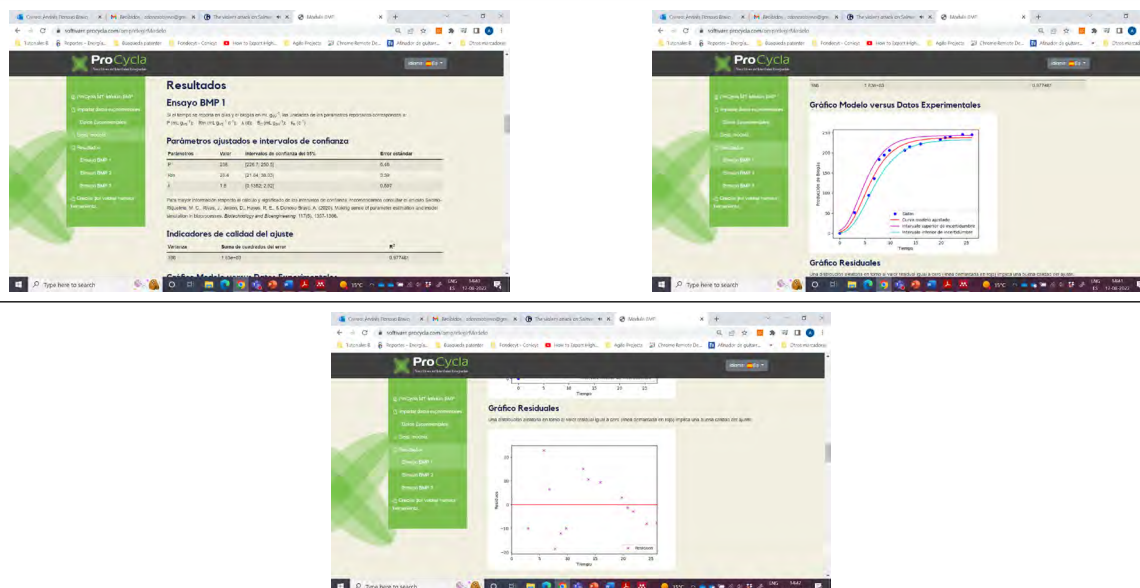
Datos Experimentales

Los valores que se muestran en la tabla se muestran en las unidades de los datos importados. Se sugiere utilizar las siguientes unidades: Tiempo en días y Biogás en mL/guj¹.

Tiempo	Ensayo BMP 1	Ensayo BMP 2	Ensayo BMP 3
0	0	0	0
2.90	51.2	43	29.6
5.70	94.8	71.4	55.7
6.77	137	117	100
7.77	183	154	171
8.76	195	207	186
9.76	207	218	197
12.8	207	235	206
13.8	215	241	219

(2) **Selección del modelo a utilizar:** Se puede utilizar un modelo a la vez y, una vez se cambia el modelo, los datos obtenidos con el modelo previo son borrados.



(3) Resolución: Se ejecuta el ajuste y se visualizan los resultados.

Resultados

A continuación, se describe la aplicación de la herramienta para dos casos de interés, con datos experimentales de ensayos BMP reales. La principal diferencia entre los dos sets de datos usados es la presencia de un periodo con producción mínima de biogás al inicio del ensayo en uno de los casos, denominado ensayo con retardo. Este retardo o latencia ocurre dependiendo de las características del inóculo y del tipo de sustrato que se adiciona.

Ensayo con retardo

La Figura 2 muestra el ajuste de los datos de biogás acumulado de un ensayo BMP que presenta un cierto periodo de retardo, usando los modelos presentes en la herramienta *Módulo BMP* en sus dos versiones, con y sin retardo. Para el caso de GM y FL, la presencia del parámetro λ conlleva evidentemente a un mejor ajuste de la dinámica de producción de biogás durante los primeros días del ensayo, durante los cuales la producción fue prácticamente cero. La presencia de este parámetro también tiene cierta influencia en el ajuste de la segunda parte del modelo, modulando la forma de toda la curva, ya que el método de minimización va a tender a compensar el error que se tiene por la diferencia de los primeros días del ensayo con el ajuste de los datos posteriores al retardo. Para ambos modelos, GM y FL, la curva sin retardo comienza a reproducir la producción de biogás de forma temprana, en comparación con los modelos con retardo (Figura 2b y 2c entre día 0 y 5). El ajuste del modelo PO presenta una amplia banda de incertidumbre ya que el ajuste realizado no es adecuado, debido a la carencia de un parámetro que represente el retardo del proceso y a que la ecuación no captura bien la dinámica de acumulación de biogás (Figura 2e).

La Tabla 2 muestra los resultados de los parámetros estimados por la herramienta para los modelos GM y FL, con y sin retardo, y para PO sin retardo. Se aprecia una variabilidad en los valores de rendimiento o de potencial de metano (P) relacionado a las características de cada modelo. El modelo sin retardo para GM y FL entrega un mayor potencial, lo que se corrobora por la forma de las curvas (Figura 2b y 2d), el intervalo de confianza (IC) y el valor estimado calculados (Tabla 2). Comparando ambos modelos, podemos ver que GM representa de mejor forma la dinámica de los datos y presenta una banda de incertidumbre (dada por la zona comprendida entre las dos líneas de intervalos de confianza) más angosta (Figura 2a).

Con relación a la velocidad máxima de producción, R_m , la versión de estos modelos sin retardo subestima este valor, reduciéndolo en más de un 20 % comparado con la versión del modelo con retardo, lo cual se explica por la pérdida de información al no considerar la subida inicial de la curva de producción de biogás (Tabla 2). Al comparar ambos modelos, el valor de R_m es similar, aunque nuevamente GM parece estimar de mejor forma su valor por los valores de los estadísticos calculados, sobre todo por el IC (Tabla 2).

Con relación al modelo PO, que intrínsecamente no posee un parámetro que represente el retardo, los valores calculados confirman que este modelo no debe ser empleado para ajustar esta curva, debido a que ni los valores de la producción de biogás ni la constante de hidrólisis se encuentran dentro de rangos previstos (Batstone et al., 2002) (Tabla 2).

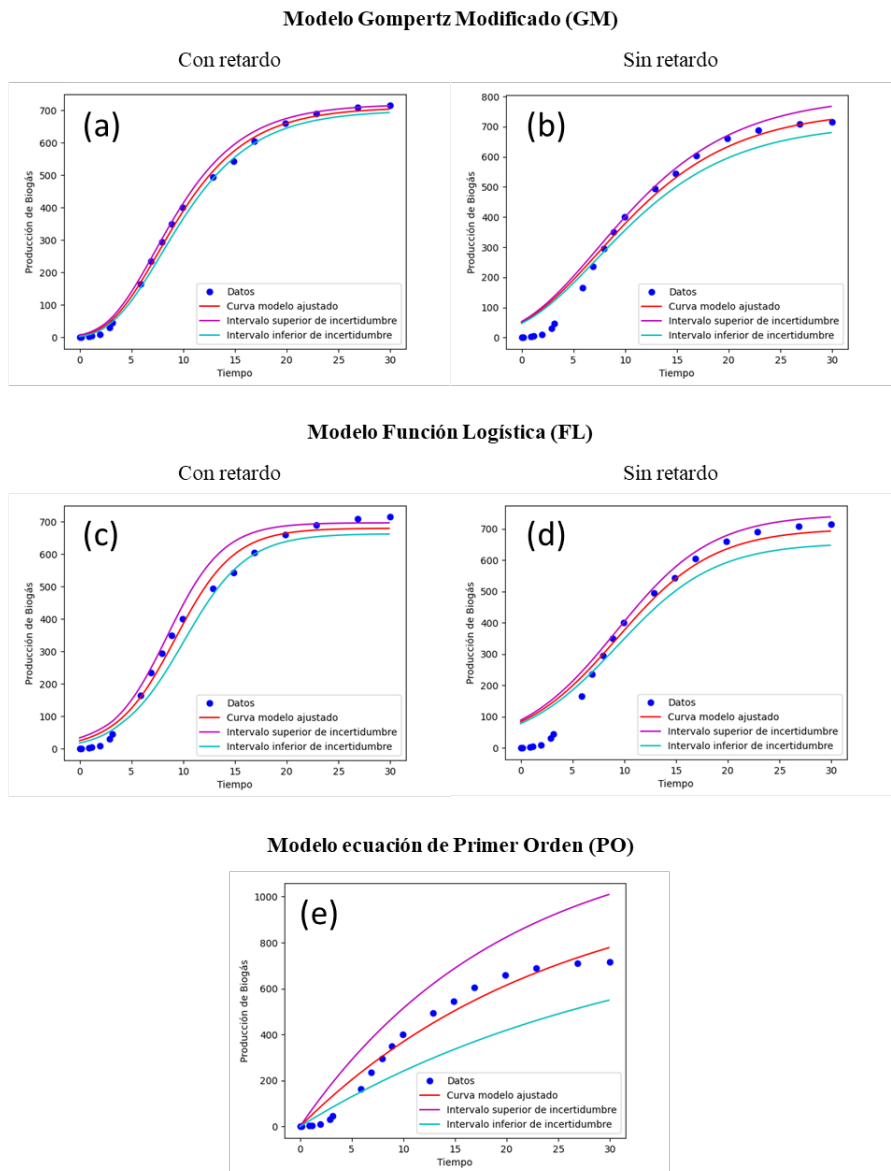


Figura 2 | Ajuste de los modelos Gompertz Modificado (GM), Función Logística (FL) y ecuación de Primer Orden (PO). Gráficos obtenidos directamente desde la herramienta web. Los círculos azules representan los datos experimentales, la línea roja los valores simulados y la línea púrpura y celeste el intervalo superior e inferior de confianza, respectivamente.

Tabla 2 | Parámetros de los modelos ajustados para el ensayo con retardo.

Modelo		Con retardo				Sin retardo			
Parámetro		Valor estimado	IC	ES	R ²	Valor estimado	IC	ES	R ²
GM	P	710	689,9-731,9	9,74	0,997	758	677,2-863,2	47,5	0,969
	R_m	55,3	51,3-59,9	2,08		38,1	34,05-42,73	2,27	
	λ	2,86	2,43-3,29	0,22		-	-	-	
FL	P	680	642,2-721,9	17,4	0,987	701	618,5-803,5	46,7	0,946
	R_m	59,9	50,39-73,17	5,14		37,6	32,67-43,56	2,83	
	λ	3,56	2,61-4,45	0,479		-	-	-	
PO	P	-	-	-	-	1,11e3	848,4-1778	191	0,967
	k_h	-	-	-		0,041	0,021-0,062	0,011	

IC: Intervalo de confianza, ES: Error estándar

Ensayo sin retardo

La Figura 3 presenta el ajuste de los datos de biogás acumulado de un ensayo BMP que no presenta período de retardo, usando los modelos presentes en la herramienta *Módulo BMP* en sus dos versiones, con y sin retardo, para GM y FL y la única versión del modelo PO (sin retardo). El modelo GM con retardo captura la forma general de la curva de producción, en cambio su versión sin retardo reproduce una curva completamente anómala de los resultados (Figura 3b). Por otro lado, el modelo FL, en su versión sin retardo logra capturar el comportamiento general de la curva, sobre todo a partir del tercer día del ensayo (Figura 3c). Al contrario, su versión con retardo no es capaz de capturar

la dinámica de la producción de biogás, causando un error de ejecución en la herramienta y el gráfico no es generado. Estos dos comportamientos disímiles demuestran que, a pesar de tener cierta similitud en su estructura, estos modelos, GM y FL, son al fin y al cabo diferentes y representan diferentes situaciones de producción de biogás.

El modelo PO reproduce casi de manera perfecta los datos del ensayo, desde el comienzo de la producción de biogás, con una banda de predicción muy estrecha (Figura 3d). Esto demuestra claramente que este ensayo presentó un comportamiento de primer orden y que se considera que la hidrólisis fue la reacción limitante del proceso (Batstone et al., 2009).

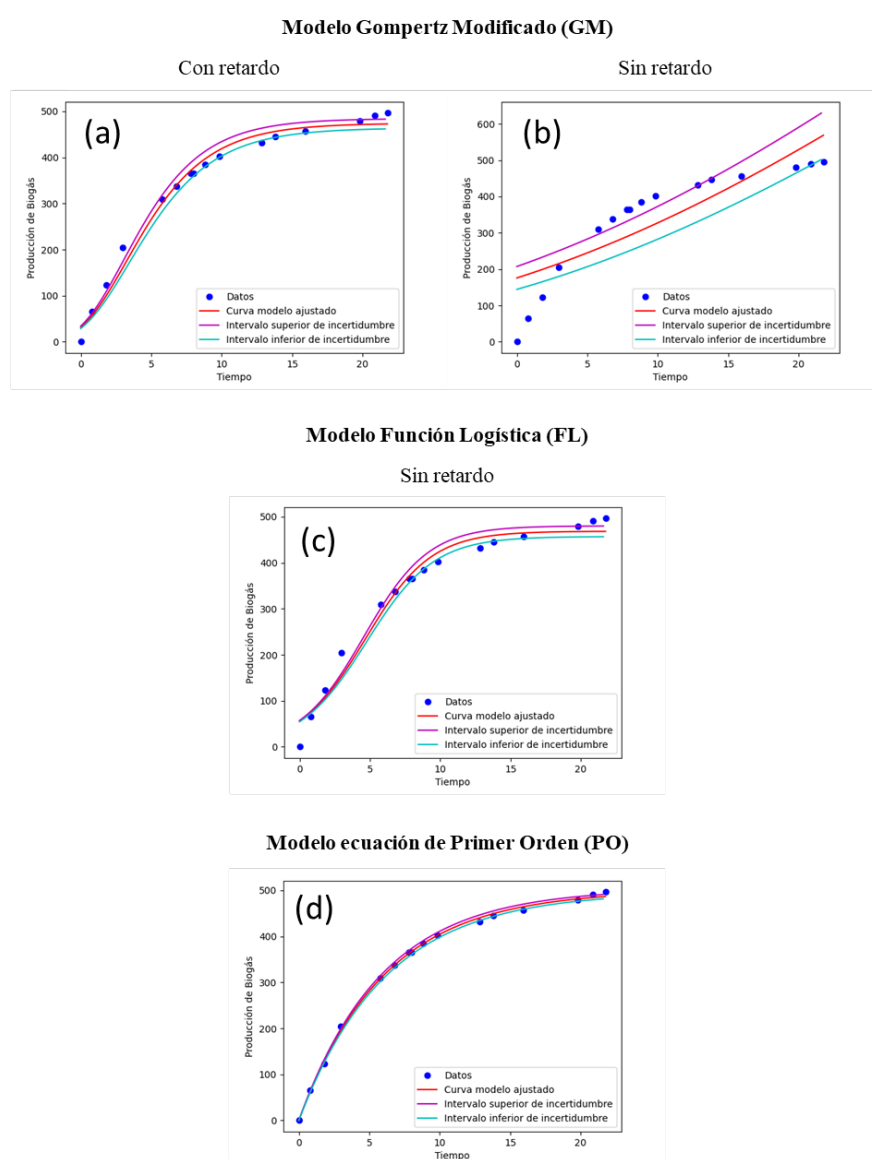


Figura 3 | Ajuste de los modelos Gompertz Modificado (GM), Función Logística (FL) y ecuación de Primer Orden (PO). Gráficos obtenidos directamente desde la herramienta web. Los círculos azules representan los datos experimentales, la línea roja los valores simulados y la línea púrpura y celeste el intervalo superior e inferior de confianza, respectivamente.

La [Tabla 3](#) presenta los valores de los parámetros ajustados por los modelos. Los valores obtenidos confirman que la versión sin retardo del modelo GM no se pudo ajustar de forma adecuada a los datos experimentales, ya que se obtienen valores poco coherentes de los parámetros, especialmente para el rendimiento de biogás ([Donoso-Bravo et al., 2010](#)). Además, los intervalos de confianza se pudieron establecer solo de forma parcial quedando algunos extremos indefinidos (esto suele ocurrir cuando el ajuste tiene problemas de convergencia) y es un indicador de advertencia de que el ajuste debe revisarse. En el caso del modelo GM con retardo, se aprecia que el parámetro λ da muy cerca de cero lo cual hace que los intervalos de

confianza para este parámetro no se puedan determinar (trabajar con valores cercanos a cero implica desafíos numéricos para los algoritmos). Esto implica que cuando el valor del parámetro que se ajusta es muy cercano a cero, es conveniente considerar un valor 0 para ese parámetro. El modelo FL sin retardo mostró valores similares a los obtenidos con GM (con retardo) tanto para P como para R_m , aunque el ajuste de la curva mostró una menor correlación (R^2). Los parámetros obtenidos con PO y su intervalo de confianza confirman que el valor de ellos tiene una baja incertidumbre y podrían usarse con mayor seguridad. Además, la correlación del ajuste fue casi perfecta.

Tabla 3 | Parámetros de los modelos ajustado para el ensayo sin retardo.

Modelo		Con retardo				Sin retardo			
Parámetro		Valor estimado	IC	ES	R ²	Valor estimado	IC	ES	R ²
GM	P	474	451,6-498,2	10,6	0,984	2,66e3	-inf-3711	495	0,733
	R_m	53,9	49,08-59,99	4,01		25,5	18,79-inf	2,74	
	λ	4,11e-9	-Inf-Inf	0,347		-	-	-	
FL	P	nc	nc	nc	nc	469	442,3-496,1	12	0,973
	R_m	nc	nc	nc		50,2	45,31-56,48	2,33	
	λ	nc	nc	nc		-	-	-	
PO	P	-	-	-	-	500	492-508,9	3,91	0,999
	kh	-	-	-		0,165	0,158-0,174	3,6e-3	

IC: Intervalo de confianza, ES: Error estándar, nc: no calculado.

Conclusiones

El Módulo *BMP* es una herramienta de ajuste de modelo para ensayos de potencial metanogénico que permite evaluar tres modelos diferentes y obtener parámetros que pueden ser utilizados para comparar condiciones experimentales, de operación o para la proyección de plantas de biogás.

La herramienta puede ser usada con set de datos de diferentes características, mostrando un funcionamiento robusto, rápido y confiable. Sin embargo, su uso debe ser llevado a cabo usando cierto conocimiento previo del proceso de digestión anaerobia para reducir el riesgo de establecer conclusiones erróneas a partir del ajuste de los datos. Por ejemplo, se sugiere llevar a cabo una rigurosa inspección visual de los resultados del ajuste, lo cual consideramos muy importante para llevar a cabo un uso criterioso de la herramienta *Modulo BMP*. Por otro lado, los valores de los parámetros entregados deben estar alineados con un cierto rango de valores esperado, basado en un estado del arte del tema en cuestión.

Agradecimientos

Agradecemos a los colegas que probaron la herramienta y nos dieron una valiosa retroalimentación durante la etapa de prueba de su implementación.

Referencias

- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J. L., Guwy, A. J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P., van Lier, J. B. 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science & Technology*, 59, 927–934. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.040>
- Batstone, D. J., Keller, J., Angelidaki, I., Kalyuzhnyi, S. V., Pavlostathis, S. G., Rozzi, a, Sanders, W. T. M., Siegrist, H., Vavilin, V. A. 2002. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1 (ADM1). *Water Science & Technology*, 45, 65–73.

- Batstone, D. J., Tait, S. & Starrenburg, D. 2009. Estimation of hydrolysis parameters in full-scale anaerobic digesters. *Biotechnology and Bioengineering*, 102, 1513–20. <https://doi.org/10.1002/bit.22163>
- Calabrò, P. S., Folino, A., Maesano, M., Pangallo, D. & Zema, D. A. 2022. Exploring the Possibility to Shorten the Duration and Reduce the Number of Replicates in Biomethane Potential Tests (BMP). *Waste and Biomass Valorization*. <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01893-9>
- Córdoba, V., Ibarlucía, D. & Santalla, E. 2022. Desarrollo y validación de un mecanismo para remover CO₂ y cuantificar la producción de CH₄ en sistemas de digestión anaeróbica. *RedBioLAC*, 6, 40–45.
- Donoso-Bravo, A., Mailier, J., Martin, C., Rodríguez, J., Aceves-Lara, C. A. & Vande Wouwer, A. 2011. Model selection, identification and validation in anaerobic digestion: a review. *Water Research*, 45(17), 5347–5364. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.08.059>
- Donoso-Bravo, A., Pérez-Elvira, S. I. & Fdz-Polanco, F. 2010. Application of simplified models for anaerobic biodegradability tests. Evaluation of pre-treatment processes. *Chemical Engineering Journal*, 160(2), 607–614. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.082>
- Filer, J., Ding, H. H. & Chang, S. 2019. Biochemical Methane Potential (BMP) Assay Method for Anaerobic Digestion Research. *Water*, 11(5), 921. <https://doi.org/10.3390/w11050921>
- Hafner, S. D. & Astals, S. 2019. Systematic error in manometric measurement of biochemical methane potential: Sources and solutions. *Waste Management*, 91(15), 91, 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.001>
- Hafner, S.D., de Lacroix, H., Koch, K. & Holliger, C. 2020. Improving Inter-Laboratory Reproducibility in Measurement of Biochemical Methane Potential (BMP). *Water*, 12(6), 1752. <https://doi.org/10.3390/w12061752>
- Koch, K., Hafner, S. D., Weinrich, S., Astals, S. & Holliger, C. 2020. Power and Limitations of Biochemical Methane Potential (BMP) Tests. *Frontiers in Energy Research*, 8, 63. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00063>
- Parra-Orobio, B. A., Donoso-Bravo, A. & Torres-Lozada, P. 2022. Pre-dimensioning of Small-Scale Anaerobic Reactors of Food Waste Through Biochemical Methane Potential Assays and Kinetic Models. *BioEnergy Research*, 15, 573–588. <https://doi.org/10.1007/s12155-021-10291-3>
- Passos, F., Ortega, V. & Donoso-Bravo, A. 2017. Thermochemical pretreatment and anaerobic digestion of dairy cow manure: Experimental and economic evaluation. *Bioresource Technology*, 227, 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.034>
- Strömberg, S., Nistor, M. & Liu, J. 2014. Towards eliminating systematic errors caused by the experimental conditions in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. *Waste Management*, 34(11), 1939–1948. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.07.018>