



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

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO Y METANO EN UN SISTEMA DE CELDAS DE
ELECTRÓLISIS MICROBIANAS, UTILIZANDO ELECTRODOS RECUBIERTOS CON
ÓXIDO DE RUTENIO Y NÍQUEL, A PARTIR DE SOLUCIONES SINTÉTICAS DE ACETATO
DE SODIO

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:
PAOLA IVONNE ORTIZ ONOFRE

TUTOR PRINCIPAL
DR. ALFONSO DURAN MORENO
COMITÉ TUTOR
DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ
DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. SEPTIEMBRE 2017.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Buitrón Méndez Germán

Secretario: Dr. Monje Ramírez Ignacio

Vocal: Dr. Roquero Tejeda Pedro

1^{er}. Suplente: Dr. Moreno Andrade Iván

2^{do}. Suplente: Dr. Durán Moreno Alfonso

Lugar donde se realizó la tesis: Laboratorio 301, Conjunto E, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM, Ciudad de México.

TUTOR DE TESIS:

ALFONSO DURÁN MORENO

FIRMA

Agradecimientos

Le agradezco a Dios y la Virgen de Guadalupe por guiarme y ser mi fortaleza en los momentos difíciles, por brindarme momentos de alegría y los logros obtenidos a lo largo de mi vida.

A la UNAM y en especial a la Facultad de Química por permitirme continuar y avanzar en mi preparación profesional y poder decir “Orgullosamente UNAM”.

A los profesores de programa de Maestría en Ingeniería Ambiental que contribuyeron en cierta forma en mi formación profesional y el desarrollo de este proyecto.

A mi familia por sus palabras de aliento, impulso y por el apoyo brindado durante estos años.

A Paco por tu apoyo incondicional en los momentos difíciles, por tu comprensión, tus ocurrencias y cariño siempre. Por tus consejos y opiniones en el momento justo. Te amo mi amor.

A mis amigas y hermanas del alma, Dana y Sarai, por momentos inolvidables, apoyarme y estar presente en este y cada etapa de mi vida. A mis amigas Vanessa del Rocío, Angie, Pamela y Janneth por ser también un apoyo presente en mi vida. Gracias por su amistad durante estos años, las quiero amigas.

A Luis por brindarme tu amistad por todos estos años, por escucharme, por apoyarme, por tus palabras de aliento y por tu confianza. Te quiero amigo.

A Alexander por tantos años de amistad, por tus ocurrencias, por escucharme, aconsejarme y apoyarme, gracias por volver a mi vida después de tanto tiempo. Te quiero amigo.

A Roberth por tu amistad, tus palabras de aliento, tu apoyo y estar presente en mi vida. Te quiero amigo.

A mi amigo Quique, que Dios te bendiga y tenga en su santa gloria, por cada momento inolvidable a tu lado, por cada sabio consejo y por haber estado en mi vida querido amigo.

A mis amigos Toño y Gerry por su amistad incondicional, por su apoyo y por tenerlos en mi vida. Los quiero.

Por mis compañeros y amigos del laboratorio 301 Rayner, Isela, Benjamín, Nora y Mariela por los momentos vividos cada día.

Al M. en I. Gonzalo López Ojeda por su amistad, asesoría, consejos, por escucharme y por su apoyo durante la elaboración de este trabajo.

A mi tutor, Dr. Alfonso Durán Moreno, por permitirme ser parte de su equipo de trabajo nuevamente, por su paciencia, apoyo y consejos brindados durante este proyecto.

Al Dr. Germán Buitrón Méndez por sus comentarios y consejos aportados para la elaboración y desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Pedro Roquero Tejeda por el apoyo, comentarios y consejos proporcionados para el mejor desarrollo de este trabajo.

A CONACYT por el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo de investigación.

Dedicatoria

A mis padres, porque sin su apoyo no hubiera sido posible un logro más.

A mi abuelito Mario, abuelita Juana, Tío Luis y bisi Matilde porque nunca dejaron de creer en mí.

A mi abuelita Mary porque siempre ha creído en mí y por todo su cariño.

A Paco; mi compañero de vida, aventuras, travesuras, alegrías, tristezas y logros, porque sin ti no habría sido posible este logro y tampoco volver a ser la mujer que había olvidado. TE AMO.

*“Mientras el río corra, los montes hagan
sombra y en el cielo haya estrellas, debe
durar la memoria del beneficio recibido
en la mente del hombre agradecido”*

- Virgilio Marón

*“Puedes fallar en lo que no te gusta,
entonces también podrás correr el riesgo
en hacer lo que amas”*

- Jim Carrey

*“La fuerza no viene de una capacidad
física, viene de una voluntad indomable”*

- Mahatma Gandhi



ÍNDICE

Resumen.....	13
Abstract.....	14
Capítulo 1. Introducción.....	15
1.1. Planteamiento del problema	17
1.2. Objetivo	17
1.3. Metas	17
Capítulo 2. Marco teórico	18
2.1. Fuentes de energía	18
2.1.1. Combustibles fósiles	18
2.1.2. Biocombustibles.....	19
2.2. Hidrógeno	19
2.2.1. Generalidades	19
2.2.2. Producción	20
2.1.1.1. Procesos convencionales	20
2.1.1.2. Procesos no biológicos.....	21
2.1.1.3. Procesos biológicos.....	21
2.3. Sistemas bioelectroquímicos.....	22
2.3.1. Celdas de combustible microbiana	22
2.3.2. Celda de electrólisis microbiana	23
2.4. Tipos de sustrato	24
2.4.1. Compuestos orgánicos fermentables (Biomasa lignocelulósica)	24
2.4.2. Aguas residuales domésticas	25
2.4.3. Compuestos orgánicos no fermentables	25
2.4.4. Agua residual de la industria cervecera	25
2.4.5. Agua residual de la producción de almidón	25
2.5. Materiales para electrodos	26
2.5.1. Ánodo	26
2.5.2. Cátodo	26
2.6. Microorganismos exoelectrógenos.....	27
2.7. Operación de la celda	28
2.7.1. Velocidad de flujo	28
2.7.2. Temperatura	28
2.7.3. Densidad de corriente.....	28
2.7.4. Material del electrodo.....	29
2.8. Voltamperometría cíclica.....	29



2.9. Trabajos reportados	30
Capítulo 3. Metodología	31
3.1. Etapa 1.....	31
3.1.1. Preparación de electrodos	31
3.1.2. Caracterización de sustrato e inóculo.....	32
3.2. Etapa 2.....	32
3.2.1. Construcción de las celdas	32
3.2.2. Puesta en marcha de las MEC e inoculación de los electrodos	32
3.2.3. Pruebas de cuantificación de la rapidez de producción de hidrógeno	33
3.2.4. Métodos analíticos.....	33
3.3. Etapa 3.....	34
3.3.1. Acoplamiento de sistemas	34
3.3.2. Diseño de experimentos	34
3.3.3. Monitoreo del sistema	35
3.3.4. Voltamperometría cíclica	35
3.4. Prueba de 3 diferentes inóculos. Estancia de investigación	36
3.4.1. Construcción de MEC's.....	36
3.4.2. Inoculación y aclimatación	37
3.4.3. Cambio de sustrato por agua residual real	38
3.4.4. Voltamperometría cíclica	39
3.4.5. Índice de rendimiento del sistema	39
3.4.6. Métodos analíticos.....	40
Capítulo 4. Resultados y análisis	42
4.1. Etapa 1.....	42
4.1.1. Preparación de electrodos	42
4.1.2. Caracterización de sustrato e inóculo.....	43
4.2. Etapa 2.....	43
4.2.1. Construcción del sistema	43
4.2.2. Puesta en marcha de la MEC e inoculación de electrodos	44
4.2.3. Pruebas de cuantificación de la rapidez de producción de hidrógeno	49
4.3. Etapa 3.....	50
4.3.1. Acoplamiento del sistema	50
4.3.2. Diseño de experimentos	51
4.3.3. Monitoreo del sistema	55
4.3.4. Análisis de varianza	56
4.3.5. Voltamperometría cíclica	56
4.4. Prueba de 3 diferentes inóculos. Estancia de investigación	59
4.4.1. Inoculación y caracterización del agua residual	59
4.4.2. Resultados experimentales	61
4.4.3. Voltamperometría cíclica	64



Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones.....	65
Capítulo 6. Bibliografía	67
ANEXO 1	73
ANEXO 2	74
ANEXO 3	75
ANEXO 4	77
ANEXO 5	79
ANEXO 6	80
ANEXO 7	81
ANEXO 8	84



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.	Esquema de una celda de combustible (Logan, 2003)	23
Figura 2.2.	Esquema típico de una MEC (Kadier et al, 2014).	24
Figura 2.3.	(A) Curva de potencial, (B) Corriente- tiempo y (C) Corriente- potencial.....	29
Figura 3.1.	(A) Ánodo modificado con Óxido de Rutenio, (B) Cátodo modificado con Níquel	31
Figura 3.2.	Reactores utilizados para la construcción de las celdas. A la derecha el reactor utilizado para la MEC 1 y a la izquierda el reactor utilizado para la MEC 2	33
Figura 3.3.	Esquema del sistema en continuo.....	34
Figura 3.4.	Esquema del diseño de experimentos.....	35
Figura 3.5.	Celda electroquímica donde se realizaron las voltamperometrías	36
Figura 3.6.	Material ocupado para las MEC en modo por lote.....	37
Figura 3.7.	Volumen de acetato de sodio adicionado por ciclo en la etapa de inoculación	38
Figura 3.8.	Cámara anódica, ánodo inoculado y agua sintética (de izquierda a derecha).	38
Figura 3.9.	Procedimiento realizado por ciclo	39
Figura 4.1.	Electrodos de fibra de carbono	42
Figura 4.2.	Electrodepósito del cátodo con níquel metálico.....	43
Figura 4.3.	Electrodepósito del ánodo con óxido de rutenio	43
Figura 4.4.	Celdas operando en modalidad semi continuo.	44
Figura 4.5.	Remoción de DQO.....	44
Figura 4.6.	Remoción de COT.....	45
Figura 4.7.	Comportamiento de sólidos totales.....	45
Figura 4.8.	Comportamiento de sólidos volátiles	46
Figura 4.9.	Ánodo de la MEC1.....	46
Figura 4.10.	Ánodo de la MEC2	46
Figura 4.11.	Gráfico de pH.....	47
Figura 4.12.	Producción de biogás en las celdas	47
Figura 4.13.	Proporción de gases en el biogás producido en MEC 1	48
Figura 4.14.	Proporción de gases en el biogás producido en MEC 2	48



Figura 4.15.	<i>Cromatograma de MEC 1.....</i>	<i>49</i>
Figura 4.16.	<i>Cromatograma de MEC 2.....</i>	<i>49</i>
Figura 4.17.	<i>Imagen del sistema en continuo</i>	<i>50</i>
Figura 4.18.	<i>Remoción de COT.....</i>	<i>51</i>
Figura 4.19.	<i>Comportamiento del pH en los experimentos.....</i>	<i>52</i>
Figura 4.20.	<i>Volumen acumulado de biogás.....</i>	<i>53</i>
Figura 4.21.	<i>Volumen acumulado de hidrógeno</i>	<i>53</i>
Figura 4.22.	<i>Composición del biogás producido por experimento</i>	<i>54</i>
Figura 4.23.	<i>Remoción de DQO y COT.....</i>	<i>56</i>
Figura 4.24.	<i>Voltamperometría cíclica. (A) Filtro de carbono únicamente. (B) Filtro de carbono modificado con Óxido de Rutenio. (C) Ánodo con biopelícula. Condiciones: Solución 1M de Na₂SO₄, velocidad de barrido de 50 mV/s, 1 ciclo</i>	<i>57</i>
Figura 4.25.	<i>Voltamperometría cíclica. (A) Filtro de carbono únicamente. (B) Filtro de carbono modificado con Óxido de Rutenio. (C) Ánodo con biopelícula. Condiciones: Solución 5 g/L de Acetato de Sodio, velocidad de barrido de 50 mV/s, 1 ciclo</i>	<i>57</i>
Figura 4.26.	<i>Voltamperometría cíclica. (A) Filtro de carbono únicamente. (B) Filtro de carbono modificado con Níquel metálico. (C) Cátodo con biopelícula. Condiciones: Solución 1M de Na₂SO₄, velocidad de barrido de 50 mV/s, 1 ciclo</i>	<i>58</i>
Figura 4.27.	<i>Voltamperometría cíclica. (A) Filtro de carbono únicamente. (B) Filtro de carbono modificado con Níquel metálico. (C) Cátodo con biopelícula. Condiciones: Solución 5 g/L de Acetato de Sodio, velocidad de barrido de 50 mV/s, 1 ciclo</i>	<i>59</i>
Figura 4.28.	<i>Fotos de las celdas operadas con diferente inóculo</i>	<i>60</i>
Figura 4.29.	<i>Intensidad de corriente de las tres MEC, durante 48 días de operación</i>	<i>61</i>
Figura 4.30.	<i>Comportamiento del pH de la cámara anódica y catódica.....</i>	<i>62</i>
Figura 4.31.	<i>Volumen acumulado de hidrógeno</i>	<i>63</i>
Figura 4.32.	<i>Concentración de H₂ producido por ciclo</i>	<i>63</i>
Figura 4.33.	<i>Voltamperometría cíclica. (A) Celda 1. (B) Celda 2. (C) Celda 3. Condiciones: Medio de agua residual de cervecera; velocidad de barrido de 1 mV/s, 1 ciclo.....</i>	<i>64</i>
Figura A.1.	<i>Cátodos con recubrimiento de Pt.....</i>	<i>74</i>
Figura A.2.	<i>Soluciones del medio sintético.....</i>	<i>76</i>
Figura A.3.	<i>Remoción de DQO del sistema de MECs</i>	<i>79</i>



Figura A.4. Voltamperometría cíclica del electrodo de rutenio. Condiciones: Solución 1M de Na_2SO_4, velocidad de barrido de 50 mV/s, 1 ciclo	81
Figura A.5. Voltamperometría cíclica del electrodo de rutenio. Condiciones: Solución 5 g/L de Acetato de Sodio, velocidad de barrido de 50 mV/s, 1 ciclo	82
Figura A.6. Voltamperometría cíclica del electrodo de níquel. Condiciones: Solución 1M de Na_2SO_4, velocidad de barrido de 50 mV/s, 1 ciclo.....	82
Figura A.7. Voltamperometría cíclica del electrodo de níquel. Condiciones: Solución 5 g/L de Acetato de Sodio, velocidad de barrido de 50 mV/s, 1 ciclo.....	83
Figura A.8. Remoción de DQO de las tres MEC operadas durante la estancia	84



ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 2.1 Biocombustibles comúnmente utilizados (Huitzil, 2010).....</i>	<i>19</i>
<i>Tabla 3.1 Parámetros fisicoquímicos caracterizados</i>	<i>32</i>
<i>Tabla 4.1 Peso de los electrodos antes y después del electrodeposición</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 4.2 Resultados de la caracterización.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabla 4.3 Datos reportados en literatura</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 4.4 Resultados obtenidos de los experimentos</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 4.5 Índices de rendimiento calculados</i>	<i>55</i>
<i>Tabla 4.6 Caracterización de agua residual de industria cervecera.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabla 4.7 Resultados obtenidos por MEC</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 4.8 Índices de rendimiento de las MEC</i>	<i>64</i>
<i>Tabla A.1 Composición de la solución nutritiva utilizada en las MEC</i>	<i>73</i>
<i>Tabla A.2 Composición del agua residual sintética de industria cervecera.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabla A.3 Medio utilizado en las MEC</i>	<i>76</i>
<i>Tabla A.4 Composición de la solución de micronutrientes</i>	<i>76</i>
<i>Tabla A.5 Resultados ocupados para el análisis de varianza</i>	<i>80</i>
<i>Tabla A.6 Tabla de resultados obtenida del análisis ANOVA</i>	<i>80</i>

Resumen

Actualmente existe una mayor demanda de recursos y por tanto una mayor producción de residuos, los cuales no son propiamente dispuestos o tratados. Por otro lado, la demanda energética global va en incremento mientras que las reservas de combustibles fósiles se están agotando. Por ello surge la necesidad de incursionar en el desarrollo y uso de combustibles alternos, entre estos se encuentra el hidrógeno. Este es un combustible limpio con un alto calor de combustión y como producto de su combustión se obtiene únicamente vapor de agua. Para su producción existen diversas tecnologías, entre las que se pueden mencionar las celdas de electrólisis microbiana (MEC, por sus siglas en inglés), las cuales, a partir de la oxidación de la materia orgánica contenida en agua residual se puede obtener un producto de alto valor agregado como es el hidrógeno.

En este trabajo se operó un sistema compuesto de dos MEC conectadas en continuo, para lo cual se evaluó la influencia del flujo volumétrico y la concentración de sustrato en la producción de hidrógeno y remoción de Carbón Orgánico Total (COT), utilizando como sustrato Acetato de Sodio y electrodos modificados con óxido de rutenio (RuO_2) y níquel metálico.

Operando el sistema a un potencial de 1.0 V, con agitación constantes y temperatura de 30° C durante un periodo de 12 días, se pudieron obtener remociones del 65 % trabajando a un flujo volumétrico de 5 mL/min, además de obtener un biogás enriquecido con un 86 % de hidrógeno y una rapidez de producción de hidrógeno de 0.47 m^3 de H_2 / m^3 d, valor comparable con trabajos reportados de plantas piloto.

Operando con un flujo volumétrico de 5 mL/min se pueden obtener altas producciones de hidrógeno con una eficiente remoción de materia orgánica.



Abstract

Currently exist an increasing demand of resources, and thus, an increased production of waste, which are not properly disposed or treated. On the other hand, the global energy consumption is increasing, while fossil fuel reserves are depleting. For this reason, the need arises in the development and use of alternative fuels like hydrogen. The hydrogen is a clean fuel with high combustion heat and as product of its combustion, we obtain uniquely water. To obtain hydrogen exist different technologies and one of these technologies is the microbial electrolysis cells (MEC), these cells as from treatment of organic matter of wastewater, we can obtain a value- added product, the hydrogen.

In this work a system of two MEC's were connected in continuous mode operation, the influence of volumetric flow and initial substrate concentration on, hydrogen production rate and removal of Total Organic Carbon is evaluated in this work, using as substrate Sodium Acetate and modified electrodes with ruthenium oxide and nickel metal.

Operating the system with a potential of 1.0 V, constant stirring and a temperature of 30° C for along twelve days, we can obtain a removal of 65 % working with a volumetric flow of 5 mL/min, with a hydrogen composition of 86 % and a hydrogen production rate of 0.47 m³/m³ d, a comparable value with reported works of pilot plants.

For this reason, working with a volumetric flow of 5 mL/min we can obtain high hydrogen production with an efficient organic matter removal.



Capítulo 1. Introducción

Durante los últimos años las poblaciones humanas han crecido de manera considerable; teniendo como consecuencia una mayor demanda de combustibles, los cuales son necesarios para su desarrollo. Dicha demanda ha provocado el alza en los precios. Los combustibles fósiles son el principal vector energético, y debido a su uso son los principales responsables de la generación de más de dos tercios de las emisiones de gases de efecto invernadero (Fernández, 2004).

Por este motivo, es fundamental desarrollar métodos más eficientes y de bajo costo para la producción de combustibles alternos, así como del tratamiento de residuos (Gershenson, 2003).

El interés en los combustibles alternativos se ha impulsado debido a tres importantes consideraciones:

- Los combustibles alternativos tienen, generalmente, menos emisiones que contribuyen al smog, la contaminación del aire y el calentamiento global.
- La mayoría de los combustibles alternativos no provienen de fuentes fósiles finitas y además son sostenibles.
- Los combustibles alternativos contribuyen al desarrollo energético de las naciones, volviéndolas energéticamente independientes.

En la Ley de 1992 del Departamento de Políticas Energéticas de los EEUU, se consideró a ocho combustibles alternativos como los más notables, algunos de ellos están en uso y otros están en vía experimental. Son alternativas totales o parciales a la gasolina y el diésel (Larry West, 2012; EPA, 2015). Estos combustibles alternos son: *el etanol, gas natural, hidrógeno, propano, biodiesel, metanol y combustibles P Serie (etanol, gas natural y metiltetrahidrofurano)*.

En el caso del hidrógeno, este es un combustible limpio y de fácil obtención, sin emisiones de gases de efecto invernadero. Se puede obtener de diversas formas, por medio de la electrólisis del agua, por medio de biomasa, energía solar y celdas microbianas (Fernández, 2004; Tani et al, 2000).

Para que la electrólisis sea un proceso económico y eficiente, es vital la reducción de la diferencia de potencial de las celdas. El potencial puede ser reducido con el uso de electrocatalizadores, disminuyendo la resistencia del medio empleando un electrolito soporte o aumentando la temperatura de la solución (Hu, 2000; Depo et al, 1994).

Para el caso de las celdas de electrólisis microbiana, estas funcionan de manera tal que oxidan la materia orgánica a través de la actividad de microorganismos adheridos a sus electrodos, estimulados por la aplicación



de una diferencia de potencial. La oxidación de la materia orgánica presente en la solución se lleva a cabo en la superficie de una película de microorganismos (biopelícula), la cual se encuentra adherida a un electrodo con polaridad positiva (ánodo). De manera simultánea ocurren reacciones de reducción en el electrodo con polaridad negativa (cátodo) formándose un producto aprovechable, como el hidrógeno.

Este sistema es muy eficiente debido a que se puede generar hidrógeno de forma continua y con altas tasas de producción. Además de que es posible obtener un producto con valor agregado a partir del tratamiento de un desecho (por ejemplo, digestato y aguas residuales) (Cervantes, 2011; Romano, 2015).

Al experimentar con las MEC, se debe considerar el avance en investigación que se ha realizado a la fecha, la cual incluye avances sobre tipo de biomasa, material de los electrodos, diseño y desempeño de la MEC, tratamientos o modificaciones al material utilizado para los electrodos y tipos de sustratos (Kadier et al, 2014).

Al momento de escalar las MEC, es importante identificar los principales factores a considerar para realizar esta acción, entre los que destacan: el voltaje aplicado, configuración del reactor, optimización, material y ubicación de los electrodos (Escapa et al., 2015).

1.1. Planteamiento del problema

El hidrógeno es un vector energético atractivo debido a su alto contenido energético y combustión amigable al ambiente puesto que solo se libera vapor de agua y agua. Entre los diferentes mecanismos existentes para la producción de hidrógeno, una de las tecnologías más innovadoras son las celdas de electrólisis microbiana (MEC, por sus siglas en inglés) las cuales pueden emplear diferentes tipos de residuos como materia prima.

Esta línea de investigación se encuentra todavía en vía de desarrollo, y actualmente se encuentra en la necesidad de optimizar los factores que influyen en la producción de hidrógeno.

Se propuso utilizar electrodos con mayor área superficial con respecto a la utilizada en trabajos anteriores (Romano, 2015) lo que permitió aumentar el volumen de tratamiento; así también se probó el sistema, primero, en régimen semi- continuo para después operar a régimen continuo con el uso de un sustrato modelo, acetato de sodio.

1.2. Objetivo

Evaluar la influencia del flujo volumétrico y concentración de sustrato en la producción de hidrógeno y metano, así como también en la remoción de Carbón Orgánico Total (COT), en dos celdas de electrólisis microbiana (MEC) con electrodos modificados, funcionando en un modo de operación en continuo y utilizando como sustrato acetato de sodio.

Objetivos particulares

- Obtener electrodos recubiertos con una biopelícula, operando un sistema bajo un régimen en continuo usando acetato de sodio como sustrato.
- Evaluar el sistema en continuo, bajo diferentes flujos volumétricos para una mayor producción de hidrógeno y una baja producción de metano.
- Evaluar el sistema funcionando en un régimen continuo, diferentes concentraciones de sustrato para una mayor producción de hidrógeno y una baja producción de metano.

1.3. Metas

- Optimizar una celda de electrólisis microbiana (MEC) de operación en semi- continuo, para su posterior puesta en marcha a régimen continuo.
- Obtener un sistema que posea una alta tasa de producción de hidrógeno.
- Obtener altos porcentajes de remoción de sustrato.
- Determinar el efecto de diferentes flujos volumétricos para la mayor producción de hidrógeno y remoción de materia orgánica.
- Determinar el efecto de diferentes concentraciones de sustrato para la mayor producción de hidrógeno y remoción de materia orgánica.



Capítulo 2. Marco teórico

2.1. Fuentes de energía

Actualmente la dependencia en cuanto a disponibilidad y eficiencia de un combustible para la generación de corriente eléctrica, transporte, entre otras actividades que se realizan en la industria, ha causado problemas tanto ambientales como económicos (Gershenson, 2003).

Básicamente, los combustibles con los que se dispone hoy en día son derivados del petróleo como son: gasolinas, aceites, gas LP, entre muchos otros. De estos combustibles el gas es también uno de los más requeridos para la vida diaria de las personas.

Una alternativa a esta dependencia es la reducción del uso de combustibles fósiles por fuentes de energía renovable y sustentable.

2.1.1. Combustibles fósiles

Dentro de estos combustibles se encuentra el carbón, petróleo y gas natural, productos que por sus características químicas se emplean como combustibles. Son producto de complejos procesos biogeoquímicos, llevados a cabo durante millones de años. La materia prima para su formación incluye restos vegetales y antiguas comunidades planctónicas. Por esta razón son un recurso no renovable (Salaet y Roca, 2010).

El carbón o carbón de piedra se formó a partir de material vegetal, muchas veces se pueden distinguir vetas de madera o improntas de hojas que permiten reconocer su origen.

El petróleo se formó principalmente del plancton, frecuentemente con el petróleo se puede encontrar gas natural, originado durante el mismo proceso en que se generó el primero.

Ambos tipos de combustibles se encuentran acompañados de azufre y/o derivados azufrados, ya que se formaron en condiciones anaeróbicas.

El proceso de combustión de estos combustibles libera grandes cantidades de CO_2 , entre otros gases de efecto invernadero (como CO), generando problemas como el calentamiento global (Salaet y Roca, 2010).

2.1.2. Biocombustibles

Los biocombustibles son aquellos obtenidos a partir de recursos renovables, entre estos se puede mencionar: biogás, biomasa, biohidrógeno, bioetanol y biodiesel, entre otros. En la tabla 2.1 se resume cada uno de estos biocombustibles.

Entre las ventajas se encuentran las siguientes (Frers, 2010):

1. Menores emisiones de gases efecto invernadero que generan un menor impacto al medio ambiente.
2. Los residuos generados por estos procesos son de fácil tratamiento.
3. Son sistemas sencillos de operar, y con reducciones en cuanto a la dependencia energética.
4. Se generan fuentes de trabajo en las etapas de construcción, mantenimiento y explotación, resultando tanto desarrollo económico como tecnológico.

Tabla 2.1 Biocombustibles comúnmente utilizados (Huitzil, 2010)

Biocombustibles	Materia prima	Conversión	Principales productores
Biomasa	Materia orgánica	Biodigestor	Francia Suecia Finlandia
Biodiésel	Grasas y aceites vegetales	Transesterificación	Alemania Francia EU
Bioetanol	Maíz, sorgo, caña de azúcar, celulosa	Destilación	Brasil EU China
Biogás	Materia orgánica	Biodigestor	Alemania Inglaterra Italia

Los biocombustibles son a menudo mezclados con otros combustibles en pequeñas proporciones, 5 o 10%, proporcionando una reducción útil pero limitada de gases de efecto invernadero. En Europa y Estados Unidos, se ha implantado una legislación que exige a los proveedores mezclar biocombustibles en determinada proporción (González y Castañeda, 2008).

2.2. Hidrógeno

El hidrógeno se considera un combustible ambientalmente amigable ya que el producto de su combustión es agua. Este es ampliamente utilizado en diversos procesos químicos además de que su contenido energético es mayor que el de los combustibles empleados en la actualidad tales como, la gasolina y el metano.

2.2.1. Generalidades

El calor de combustión por unidad de masa de hidrógeno es de 142 KJ/g (39.42 kWh/Kg) que es 2.5 veces mayor al del metano (55.65 KJ/g) y casi 3 veces mayor que el de la gasolina. Actualmente, más del 96% del



hidrógeno es producido a partir de combustibles fósiles a través de procesos como el reformado de vapor y la oxidación parcial de los hidrocarburos y el 4% restante a partir del agua (Rajeshwar, 2008).

2.2.2. Producción

Los principales métodos para producir H_2 , involucran el empleo de los combustibles fósiles como son: el reformado de vapor y la oxidación parcial de los hidrocarburos. También se puede producir hidrógeno a partir de fuentes renovables como la biomasa a través de procesos termoquímicos (gasificación) o biológicos (fermentación) o a partir del agua en procesos termocatalíticos, fotocatalíticos y de electrólisis.

2.1.1.1. Procesos convencionales

Involucran procesos que emplean como materia prima hidrocarburos (gasolina o metanol) y tienen la presencia de sulfuros que envenenan los catalizadores disminuyendo así las eficiencias de los procesos.

➤ Reformación a partir de hidrocarburos

Consiste en mezclar gas natural con alto contenido de metano con vapor de agua a alta temperatura y presión atmosférica. El producto principal de este proceso es un gas compuesto de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

La temperatura requerida es mayor a 180 °C si se ocupa metanol y mayor de 500 °C si se ocupa algún otro hidrocarburo. Debido a las limitaciones en la transferencia de masa y calor este tipo de proceso está limitado a tener una efectividad en función del catalizador que se emplee (níquel, platino o rodio) y generalmente es menor del 5% (Adris, 2009).

Estos procesos son empleados para la producción de hidrógeno para celdas de combustible de automóviles y para algunas aplicaciones comerciales.

➤ Pirólisis

Consiste en la descomposición de los hidrocarburos (sin agua u oxígeno presente) en hidrógeno y carbono. Este proceso puede llevarse a cabo con cualquier material orgánico. En este proceso no hay formación de óxidos de carbono debido a la ausencia de agua y aire, y por lo tanto este proceso ofrece la reducción de emisiones de CO y CO_2 . Sin embargo, el agua y el aire no siempre están ausentes en estos procesos debido a que la materia prima se encuentre húmeda (Verea, 2014).

➤ Gasificación de biomasa

Es un proceso muy similar al de pirólisis, está basado en la oxidación parcial de materiales para formar hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Este proceso tiene una baja eficiencia debido a que la biomasa contiene humedad, y por ello es necesario invertir energía en vaporizar el agua previamente. Se ha empleado vapor sobrecalentado (900 °C) para secar la biomasa y obtener altos rendimientos en la producción de hidrógeno. Las eficiencias de estos reactores son del 35-50%.

Una limitante de los gasificadores, es el uso de aire para proveer el oxígeno necesario para la reacción y con esto se conduce a la producción de óxidos nitrosos (Verea, 2014).

Generalmente los reactores para gasificación son construidos en gran escala y requieren de grandes cantidades de material para ser alimentados continuamente, y por lo tanto también de una infraestructura para transportar la biomasa, lo cual es una de las principales limitantes para la operación de plantas para gasificación de biomasa.



2.1.1.2. Procesos no biológicos

➤ Termólisis

El proceso de termólisis también es llamado "disociación termoquímica de agua", que consiste de la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno por efecto de calor.

Entre las principales dificultades de este proceso se encuentran la disponibilidad de fuentes de calor para obtener temperaturas de 2500 °C (temperatura de descomposición del agua), y de materiales que sean estables en estas condiciones (Norbeck, 1996).

➤ Fotoelectrocátalisis

El proceso de fotoelectrocátalisis, también llamado fotoelectrólisis, emplea semiconductores como electrodos de una celda de electrólisis para descomponer directamente el agua en hidrógeno y oxígeno por efecto de la corriente eléctrica inducida por luz.

En este proceso el fotocátodo, al igual que en las celdas fotovoltaicas, está constituido por un semiconductor dopado *tipo p* y el fotoánodo es un semiconductor dopado *tipo n*, estos se encuentran inmersos en una solución acuosa (electrolito). Cuando un fotón con una energía superior a la energía de ancho de banda del semiconductor es liberada, la energía es adsorbida y se libera un electrón formando un hueco en el fotoánodo en donde se generan los protones hidrógeno y oxígeno gaseoso. Estos electrones viajan a través de un circuito eléctrico externo hasta el fotocátodo en donde los iones hidrógeno se reducen para formar hidrógeno molecular, posteriormente los gases son separados para su almacenamiento.

Los materiales que se han estudiado para la fabricación de los fotoelectrodos son WO_3 , Fe_2O_3 y TiO_2 así como n-GaAs, n-GaN, CdS, y ZnS para el fotoánodo, p-InP/Pt y p-SiC/Pt para los fotocátodos (Akikusa, 2002; Licht, 2003).

➤ Electrólisis

El proceso de electrólisis involucra la separación de la molécula del agua en hidrógeno (en el cátodo) y oxígeno (en el ánodo) debido al paso de corriente eléctrica.

Los electrolizadores comerciales más comunes son los de tipo alcalinos, sin embargo, se continúan desarrollando electrolizadores con membrana intercambiadora de protones (PEM) y las celdas de electrólisis con óxidos sólidos (SOEC) (Verea, 2014).

2.1.1.3. Procesos biológicos

➤ Fermentación

Existen dos tipos de fermentación para la producción de hidrógeno. Una de ellas es la fermentación oscura la cual no requiere de luz, se lleva a cabo por bacterias anaerobias e incluso por algunas algas. Los sustratos consisten en carbohidratos, como azúcares simples (glucosa y lactosa). Actualmente con este proceso es posible producir 2.4 - 3.2 mol H_2 /mol glucosa (teóricamente 4 mol H_2 /mol glucosa). El gas que se produce con este proceso está compuesto por una mezcla de hidrógeno, dióxido de carbono, metano, monóxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.

El otro tipo de fermentación es llamada, foto-fermentación. Este nombre se debe a que la producción de hidrógeno se lleva a cabo por bacterias púrpuras fotosintéticas. Estas bacterias tienen la capacidad de emplear la funcionalidad de la nitrogenasa para liberar hidrógeno. En este proceso, la luz colectada por los pigmentos como la clorofila, los carotenoides y cobilinas es transferida a la membrana donde ocurre la conversión del agua en protones, electrones y O_2 (Verea, 2014).

➤ **Fotólisis**

Este proceso utiliza energía solar que algunos microorganismos fotosintéticos emplean para producir hidrógeno al convertir dióxido de carbono y agua, en carbohidratos y oxígeno. Estos microorganismos son algas verdes (también llamadas cyanobacterias) que tienen la capacidad de producir oxígeno e iones hidrógeno.

➤ **Electrólisis microbiana**

En este proceso intervienen microorganismos bacterianos, de tipo anaerobio, dichas bacterias tienen la capacidad de descomponer (oxidar) el material orgánico y transferir los electrones liberados en el proceso al cátodo.

Estos electrones viajan a través de un circuito eléctrico externo (de la celda de electrólisis) hacia el cátodo y en donde los protones generados en el ánodo son reducidos para formar H_2 . Las celdas de electrólisis microbianas operan en condiciones anaerobias y debido a que la reacción global no es una reacción espontánea, requieren de la aplicación de una diferencia de potencial (Verea, 2014).

2.3. Sistemas bioelectroquímicos

Los sistemas bioelectroquímicos (SBE) son tecnologías basadas en la capacidad de algunos microorganismos para catalizar una reacción de oxidación en el ánodo y una de reducción en el cátodo (Rabaey et al., 2009). Dependiendo del modo de operación de la celda y del producto final que se forma, los SBE pueden clasificarse en celdas de combustible microbianas (MFC, por sus siglas en inglés) y celdas de electrólisis microbiana (MEC, por sus siglas en inglés).

Estos sistemas son parte de innovación tecnológica que pueden contribuir en la remediación a dos de las problemáticas que se presentan actualmente a nivel mundial: la inminente escasez de combustibles fósiles y el cambio climático generado por estos combustibles (Burgos, 2012).

2.3.1. Celdas de combustible microbiana

Este es un dispositivo bio- electroquímico que utilizan el metabolismo de ciertas bacterias para oxidar la materia orgánica y así generar corriente eléctrica y, lo que es más importante, de forma continua (Baez, 2002; Logan et al, 2006).

Esta celda consta de electrodos separados por una membrana de intercambio iónico, la cual se alimenta en el ánodo con materia orgánica y en el cátodo con oxígeno o aire. La reacción electroquímica global da como resultado la producción de agua, CO_2 y la generación de corriente eléctrica (Ramírez, 2004) (Figura 2.1).

La reacción electroquímica se lleva a cabo después de que la materia orgánica es oxidada por los microorganismos generando electrones y protones, el ánodo captura estos electrones liberados que son transferidos por el circuito externo migrando hacia el cátodo de manera espontánea, generando una corriente eléctrica. Mientras que los protones migran a través del electrolito hacia el cátodo donde se combinan con el oxígeno para reducirse a agua (Ramírez, 2004).

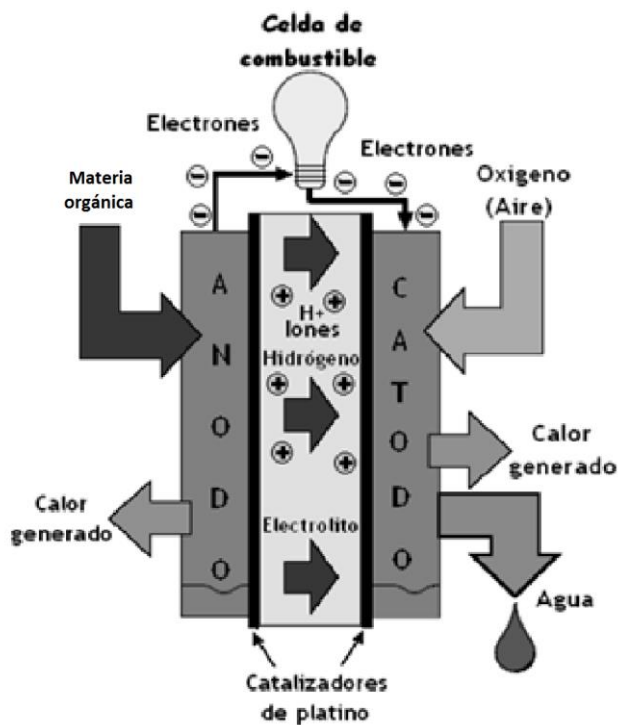
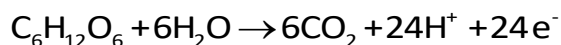


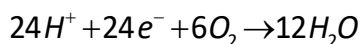
Figura 2.1. Esquema de una celda de combustible (Logan, 2003)

Las reacciones parciales que ocurren en la celda con:

ÁNODO:



CÁTODO:



Entre las ventajas que se pueden encontrar con estos sistemas es que se generan bajas emisiones de gases de efecto invernadero y resulta atractivo emplearlas como un medio de generación de corriente eléctrica, otra ventaja es que al integrarse en modo de cogeneración con otros dispositivos similares alcanza altas eficiencias en comparación con las obtenidas con tecnologías solo a base de combustibles fósiles.

Y entre sus desventajas podemos encontrar que implican un alto costo de inversión y requieren de un complejo sistema de soporte y control.

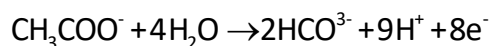
2.3.2. Celda de electrólisis microbiana

En las celdas de electrólisis microbiana (MEC), los microorganismos de tipo anaerobio se depositan sobre el ánodo, metabolizando la materia orgánica, liberando CO_2 , electrones (e^-) y protones (H^+). Los microorganismos transfieren los electrones al ánodo y los protones liberados hacia la solución. Los electrones viajan a través del circuito hasta el cátodo y se combinan con los protones libres en el medio, siendo reducidos para formar hidrógeno gaseoso (Ambler et al, 2011; Escapa et al, 2014) (Figura 2.2).

A diferencia de las MFC los electrones no pueden viajar por el circuito de manera espontánea, se requiere la aplicación de una diferencia de potencial para completar el circuito eléctrico. Para el caso cuando el acetato se

emplea como sustrato, algunas de las posibles reacciones que se llevan a cabo respectivamente en los electrodos son (Kadier et al, 2014):

ÁNODO:



CÁTODO:



Ambas reacciones suceden bajo condiciones normales de presión (1 atm), temperatura (25°C) y pH (7).

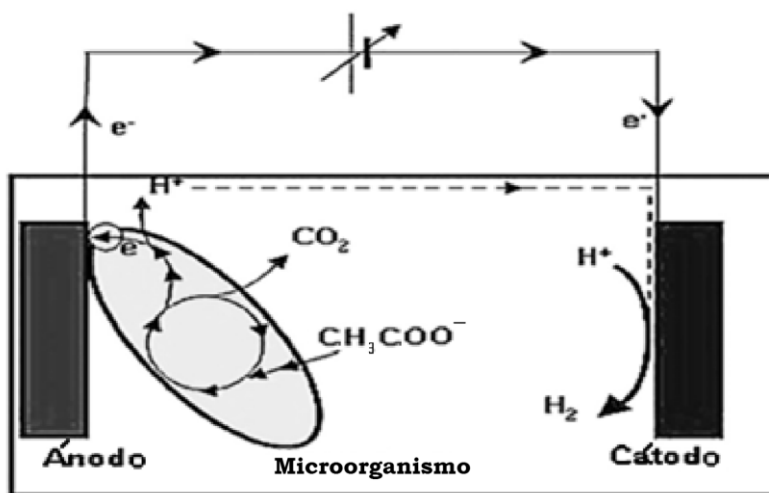


Figura 2.2. Esquema típico de una MEC (Kadier et al, 2014).

Entre las ventajas de estos sistemas están, que se pueden obtener grandes recuperaciones de hidrógeno además de la diversidad de sustratos que se pueden utilizar. Es posible obtener biogás rico en hidrógeno con una composición mayor al 90 %.

2.4. Tipos de sustrato

Este es uno de los factores biológicos de mayor importancia para la generación de electricidad y pueden ser tanto compuestos puros como mezclas complejas de materia orgánica presente en aguas residuales.

En las primeras investigaciones realizadas, era común utilizar sustratos simples como acetato y glucosa, pero conforme al avance de la investigación de los últimos años se utilizan sustratos no convencionales con el objetivo de utilizar residuos o agua residual y así también para mejorar el desempeño de las MEC (Kadier et al, 2014).

2.4.1. Compuestos orgánicos fermentables (Biomasa lignocelulósica)

La abundancia y la capacidad de renovación de los materiales lignocelulósicos provenientes de los residuos agrícolas, hace de ellos una materia prima prometedora para la producción rentable de energía. Sin embargo, la biomasa lignocelulósica no puede ser directamente empleada por los microorganismos, esta tiene que ser convertida a monosacáridos o a otros compuestos de bajo peso molecular para ser metabolizada (Cervantes, 2011).



Estas sustancias están compuestas por polímeros de hidratos de carbono como: celulosa, hemicelulosa y polímeros aromáticos (lignina); que a su vez estos contienen monosacáridos. La biomasa lignocelulósica puede ser clasificada como (Kadier et al., 2014):

- Biomasa virgen: Involucra las plantas (árboles, arbustos y hierba).
- Biomasa de residuos: Subproducto de diversos sectores industriales como agrícolas (tallos de maíz, bagazo de caña de azúcar, paja, etc.) y la silvicultura (aserraderos, fábrica de papel)
- Cultivos energéticos: Con altos contenidos de biomasa lignocelulósica que sirven como materia prima en la producción de biocombustibles de segunda generación (hierba y pastura)

2.4.2. Aguas residuales domésticas

Ditzig et al. (2007) estudiaron la producción de hidrógeno a partir de agua residual doméstica como sustrato, evaluando la recuperación de hidrógeno y la efectividad del tratamiento. Con una demanda química de oxígeno (DQO) de 360 mg/L y una diferencia de potencial de 0.41 V, se obtuvo una recuperación de hidrógeno del 42 % y remociones del 87 – 100 % (Kadier et al., 2014).

2.4.3. Compuestos orgánicos no fermentables

Entre estos se encuentran los ácidos acético, butírico, láctico, valérico, propiónico y la glucosa. El acetato también forma parte de este grupo (Kadier et al., 2014).

El acetato es comúnmente empleado como sustrato cuando se tiene como propósito comparar condiciones de operación, nuevos componentes y diseños, debido a que es uno de los sustratos más simples y ampliamente utilizado como fuente de carbono para inducir a las bacterias electroquímicamente activas para llevar a cabo las reacciones metabólicas y reducir el tiempo de aclimatación (Bond et al, 2002; Cervantes, 2011). Además, el acetato es el producto final de varias rutas metabólicas como fuente de carbono más complejas.

El glicerol, producto comúnmente utilizado en la industria farmacéutica pero obtenido en exceso en la producción del biodiesel, con una producción anual de 980 millones de litros de glicerol/ año contra una demanda de 216 millones de litros/ año (Kadier et al., 2014). Debido a este exceso de producción de glicerol se ha tomado en cuenta su uso como sustrato.

2.4.4. Agua residual de la industria cervecera

Esta ha sido uno de los sustratos favoritos entre los investigadores, debido a la naturaleza de la materia orgánica y a la falta de concentraciones altas de sustancias inhibitoras (por ejemplo, el amoníaco en las aguas residuales de los animales) (Feng et al., 2008). Aunque la concentración de las aguas residuales de la industria cervecera varía, se encuentra generalmente en el rango de 3000-5000 mg de DQO/L, la cual resulta aproximadamente 10 veces más concentrada que las aguas residuales domésticas. Es uno de los sustratos ideales debido a su naturaleza con alto contenido en carbohidratos y baja concentración de nitrógeno amoniacal (Cervantes, 2011).

2.4.5. Agua residual de la producción de almidón

Las aguas residuales de la producción de almidón (ARPA) tienen un contenido relativamente alto de carbohidratos (2300-3500 mg/L), azúcares (0.65-1.18%), proteínas (0.12-0.15%) y almidón (1500-2600 mg/L),



representando un importante recurso rico en energía, que potencialmente puede convertirse a una amplia variedad de productos útiles (Jin et al., 1998).

2.5. Materiales para electrodos

Para la construcción de los electrodos se emplean materiales conductores, biocompatibles y químicamente estables ante el medio que se encuentren dentro de la celda. También que sean capaces de mejorar la transferencia de electrones traduciéndose en rendimientos elevados de densidad de corriente, no ser susceptibles a corrosión y fáciles de fabricar (Rivera, 2014).

El más versátil de los materiales para los electrodos es el carbono, disponible como grafito compacto (platos, barras y gránulos), como material fibroso (fieltro, tela, papel, fibra y espuma de carbono) y como carbono vítreo (Logan et al., 2006).

2.5.1. Ánodo

Los materiales con los que se deben construir los ánodos deben ser conductores, biocompatibles y químicamente estables. Los ánodos metálicos, consistentes de malla de acero inoxidable también pueden ser utilizados.

Los materiales más simples son las placas y las barras de grafito ya que son relativamente baratos, fáciles de manejar y tienen un área de contacto definida. Diversos tipos de productos de carbono como son papel, fibra, entre otros han sido utilizados extensivamente como electrodos; debido a su buena estabilidad en el inóculo microbiano, a su alta conductividad eléctrica, a su baja toxicidad y a su facilidad relativa de síntesis (Borole et al., 2009).

El desempeño al emplear cobre y aleaciones de cobre como materiales para el ánodo ha resultado similar al del grafito, pero el uso del cobre al oxidarse, libera compuestos que son tóxicos para las bacterias anódicas (Kargi y Eker, 2007).

Para incrementar el desempeño del ánodo, se han utilizado diferentes estrategias químicas y físicas. Materiales electrocatalíticos como los compuestos de polianilinas sobre platino, han mostrado que mejoran la generación de corriente ayudando a la oxidación directa de metabolitos microbianos (Yuan et al., 2011).

Así también, el carbono ha sido modificado como estrategia para mejorar el rendimiento de las celdas debido a que posee poca actividad electrocatalítica en las reacciones microbianas del electrodo (Burgos, 2012).

2.5.2. Cátodo

La elección del material del cátodo afecta de manera importante el desempeño, ya que aquí es donde sucede la evolución del hidrógeno. Por ello se emplean electrodos modificados/ catalizados con platino. Así también Logan et al (2008) mencionan que para aumentar la recuperación de H_2 es conveniente reducir la distancia entre los electrodos al mismo tiempo que se incrementa su área.

Se pueden emplear como cátodo los mismos materiales que han sido utilizados como ánodo, como es el caso del papel de carbono, tela de grafito, grafito granular, etc. A diferencia de que, si estos materiales son empleados como cátodo son modificados con un distinto catalizador, generalmente con platino.

Los cátodos compuestos por disulfuro de molibdeno/ diselenuro de cobalto ($MoS_2/ CoSe_2$) tienen un rendimiento electroquímico superior al del acero inoxidable (SS 304), además de que implican un costo 4.5



veces menor que los cátodos a base de platino. Así también se comportan de forma similar en cuanto a densidad de corriente, producción de hidrógeno y remoción de DQO en ciclos por lotes (Kadier et al, 2014).

Otros igualmente probados han sido el platino (Pt) y acero inoxidable. Los materiales con platino presentan una mayor actividad catalítica y permiten obtener mayor densidad de corriente, pero sus costos son muy elevados (Logan et al., 2006, Du et al., 2007).

También han sido objeto de investigación aleaciones con níquel para la producción de hidrógeno como desarrollo de cátodos eficientes, estables y rentables (Hu et al, 2009), preparados mediante electrodeposición de NiMo y NiW sobre fibra de carbono; el cátodo con NiMo presentó mejores rendimientos comparados con el cátodo de NiW (Kadier et al. 2014).

2.6. Microorganismos exoelectrógenos

Los SBE emplean microorganismos exoelectrógenos para convertir la energía química contenida en los sustratos orgánicos o inorgánicos en productos de valor agregado. Los microorganismos exoelectrógenos también pueden ser llamados microorganismos electroquímicamente activos o bacterias del ánodo que respiran (ARB, por sus siglas en inglés).

Estos microorganismos tienen la capacidad de transferir electrones fuera de la membrana de la célula, el aceptor final de electrones puede ser un fuerte agente oxidante en solución acuosa o un conductor sólido aceptor de electrones. Dos aceptores comúnmente observados en ausencia de oxígeno son los óxidos de hierro [Fe (III)] y de manganeso [Mn (III/ IV)] (Lovley et al, 2004).

Los microorganismos pueden adherirse al ánodo como aceptor de electrones (Logan y Regan, 2006), y pueden diferenciarse de acuerdo al mecanismo de transferencia de estos electrones hacia el ánodo (Wall et al., 2008). Estos microorganismos exoelectrógenos al ser capaces de transferir los electrones producidos durante la oxidación de la materia orgánica a un material sólido y conductor (Verea, 2014; Cheng et al., 2006), son considerados como catalizadores vivos.

Los microorganismos al ser los catalizadores en el ánodo que permiten que se lleve a cabo la oxidación biológica (con la generación de CO_2 , H^+ y electrones), se regeneran por sí mismos y ofrecen una gran ventaja para aplicaciones como las aguas residuales (Rozendal, 2007).

Los microorganismos tienen una temperatura óptima de crecimiento y no todos crecen en el mismo rango, por lo que de acuerdo a su rango de temperatura se clasifican en termófilos (25 – 80 °C), mesófilos (10 – 45 °C) y psicrófilos (-5 – 30 °C), por lo cual se tendrá una población microbiana mixta y ésta dependerá de la temperatura de operación a la que se trabaje.

Actualmente se está investigando en el desarrollo de SBE que mantienen el potencial para convertir materia orgánica, como lodos activados de tratamiento de agua residual en etanol, gas hidrógeno o electricidad.

Así también, se ha demostrado que muchos microorganismos son los involucrados en la electroquímica microbiana, se han descubierto y caracterizado algunos tipos de microorganismos. En varios artículos es debatido el tipo de microorganismos ARB predominantes en los SBE, en los cuales destacan las *G. sulfurreducens* y *S. oneidensis* (Torres, 2014). Las *G. sulfurreducens* se ha demostrado que son el principal tipo de ARB en las MEC alimentadas con residuos complejos, así también son encontradas comúnmente en el ánodo según Kiely et al (2011).



2.7. Operación de la celda

2.7.1. Velocidad de flujo

Operando una celda en modo continuo, presenta cambios hidrodinámicos que pueden afectar el desempeño de la celda y el comportamiento de la biopelícula adherida. Así la velocidad de flujo y el resultante tiempo de residencia hidráulico (TRH), son parámetros de importante interés para que una celda pueda ser usada satisfactoriamente en el tratamiento de agua residual (Aelterman P. et al, 2008; Lorenzo M. et al, 2010; Ieropoulos I. et al, 2010; Oliveira V. et al, 2013). Un incremento en el caudal, produce un aumento en la densidad de corriente, aunque si un caudal muy alto es utilizado la densidad de corriente disminuye (Ieropoulos I. et al, 2010). Esto sugiere que un óptimo comportamiento es obtenido después de que a la comunidad microbiana se le ha dado tiempo de desarrollarse, y cuando la captura de nutrientes y la asimilación del sustrato son más favorables (Oliveira V. et al, 2013).

Un incremento en el caudal tiene un efecto opuesto en la remoción de DQO y la eficiencia coulombica, así ambos parámetros decrecen con un incremento en el caudal (Lorenzo M. et al, 2010). A medida que el caudal aumenta el TRH disminuye, por lo que el tiempo requerido por los microorganismos para degradar la materia orgánica decrece, por lo tanto, la eficiencia promedio de la remoción de DQO disminuye (Oliveira V. et al, 2013).

2.7.2. Temperatura

Similar a la velocidad de flujo sucede el mismo efecto con la temperatura, el desempeño mejora cuando se incrementa la temperatura de operación y decae al disminuir ésta (Ramírez, 2004), debido a que al operar a altas temperaturas se mejora la transferencia de masa dentro de la celda y resulta en una disminución de resistencia en la misma. Así también, la conductividad eléctrica en los metales disminuye, y la conductividad iónica en el electrolito aumenta. Estos efectos resultan en un aumento de la velocidad de reacción.

Es muy importante mantener una temperatura por debajo del punto de ebullición para no provocar daño a los microorganismos, así también, evitar que el vapor afecte con una menor presión parcial y con esto dañar el desempeño del sistema.

2.7.3. Densidad de corriente

El potencial aplicado en la celda controla la corriente de la misma, altas densidades de corriente han sido reportadas utilizando para el ánodo materiales como tela de carbono y cepillos de grafito, así también la densidad de corriente ha sido mejorada incrementando el área de superficie del cátodo (Sharma et al, 2014).

Se ha observado que utilizando catalizadores metálicos como Pt y Ni se obtiene una alta generación de hidrógeno, así también, la velocidad de producción de hidrógeno incrementa considerablemente utilizando cátodos porosos tales como, espuma de Ni (Jeremiasse et al, 2010).

Trabajos reportados de MEC's de una sola cámara y alimentados con acetato, han demostrado que la densidad de corriente y la producción de hidrógeno aumenta linealmente respecto al voltaje aplicado. Para la producción de hidrógeno el potencial aplicado entre el ánodo y el cátodo tiene un rango típico entre 0.5 V y 1.1 V. Altas velocidades de producción de hidrógeno han sido obtenidas a un potencial de 1 V (Cheng y Logan, 2011).

Aplicando un mayor potencial utilizando electrodos porosos o realizando modificaciones como disminuir el espacio entre el ánodo y el cátodo, resultan en el incremento de la densidad de corriente en la MEC.

2.7.4. Material del electrodo

Usando diferentes materiales para el electrodo, se puede mejorar el rendimiento de una celda debido a que diferentes mecanismos de activación se pueden llevar a cabo. Modificaciones en el electrodo es actual tema de investigación por grupos de investigación, con el fin de mejorar el rendimiento de la celda (Du et al, 2007).

2.8. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) es una técnica electroquímica utilizada para caracterizar el proceso de transferencia de electrones, mecanismos de reacción y el estado superficial del electrodo de trabajo. Actualmente su aplicación es muy común en investigación de sistemas bioelectroquímicos para caracterizar la transferencia de electrones e interacción entre los microorganismos y el ánodo.

En una voltamperometría, la reacción que ocurre en el electrodo de trabajo es estudiada mediante el análisis de la respuesta de corriente cuando se realiza un barrido de potencial cíclico en el electrodo.

Un caso podría ser donde el potencial del electrodo de trabajo incrementa linealmente en función del tiempo y al alcanzar un potencial establecido se invierte (Figura 2.3 A). El potencial del electrodo de trabajo (E) es medido respecto al electrodo de referencia, mientras que la intensidad de corriente es medida entre el electrodo de trabajo y el auxiliar (Figura 2.3 B).

El barrido de potencial aplicado se caracteriza por: la velocidad de barrido y los potenciales de inicio (E_i), reversa (E_s) y final (E_f). La velocidad de barrido es la velocidad del potencial, mientras que E_i , E_s y E_f establece los potenciales en los que inicia, se invierte y termina, respectivamente. E_i y E_f usualmente tienen el mismo valor. La voltamperometría cíclica es representada por un gráfico de corriente contra el potencial del electrodo de trabajo (Figura 2.3 C) (Ruíz, 2015).

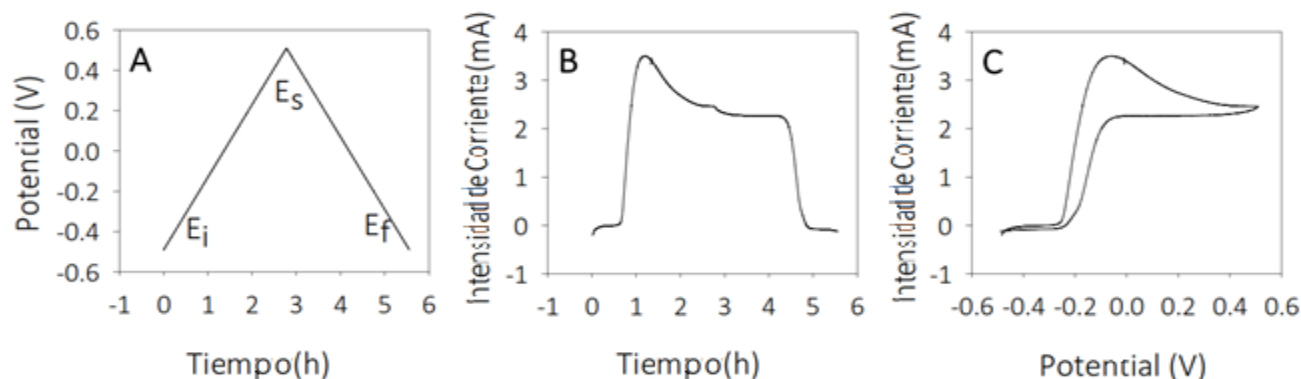


Figura 2.3. (A) Curva de potencial, (B) Corriente- tiempo y (C) Corriente- potencial

La CV suele reportarse en términos de la densidad de corriente, la cual tiene unidades de (mA/cm^2).

En la tabla de la sección 2.9, presentada en la siguiente página se muestra un resumen de algunos de los trabajos reportados en la bibliografía con el uso de MEC's.



2.9. Trabajos reportados

Sustrato	Concentración (g/L)	Volumen (mL)	Ánodo	Cátodo	Rapidez de producción de H ₂ (m ³ de H ₂ / m ³ d)	Diferencia de potencial aplicado (V)	Referencia
Acetato de sodio	2.72	40	Filtro de grafito	Espuma de Níquel	50	1.0	Jeremiasse et al., 2010
Acetato de sodio	1	28	Brocha de grafito tratada con amoníaco	Tela de carbono/ Pt 0.5 mg/cm ²	1.99 3.12	0.6 0.8	Call y Logan, 2008
Agua residual doméstica	0.204 - 0.481 (DQO)	584	Papel de carbono	Papel de carbono/ Pt 0.5 mg/cm ²	0.154 L H ₂ / g DQO	0.5	Ditzig et al., 2007
Efluente de fermentación Acetato de sodio	6.5 (DQO) 1	26	Brocha de grafito	Tela de carbono/ Pt 0.5 mg/cm ²	1.41	0.6	Lu et al., 2009
Agua residual industrial	0.386	28	Cepillo de fibra de grafito, tratado térmicamente	Acero inoxidable (hojas tipo 304) con disulfuro de molibdato (MoS ₂)	0.12 0.08 0.17 0.12	0.7	Tenca et al., 2013
Agua residual de industria alimenticia	1.940 (DQO)			Tela de carbono/ Pt (10% en peso)	0.5 0.41		
Acetato de sodio	100			Malla de Ti/Pt 0.5 mg/cm ²	0.02		
Acetato de sodio	2			Tela de carbono/ Pt 0.5 mg/cm ²	0.53		
Acetato de sodio	5			Tela de carbono/NiMo Tela de carbono/NiW	2.0 1.5		
Acetato de sodio	1	-	Gránulos de grafito	Filtro de carbono	0.57	1.06	Lee et al., 2009
Agua residual de industria vinícola	8 (DQO)	1000	Cepillo de fibra de grafito, tratado térmicamente	Acero inoxidable 304 (malla # 60)	0.19	0.9	Cusick et al., 2011

Capítulo 3. Metodología

3.1. Etapa 1

La primera etapa consistió de las pruebas preliminares necesarias para el arranque y construcción de las celdas.

3.1.1. Preparación de electrodos

Con base en trabajos previos (Pardo, 2015) se eligió ocupar un soporte de fibra de carbono, el cual se cortó y pre-trató térmicamente a 450 °C durante 30 minutos.

Para el caso del ánodo se modificó con óxido de rutenio (RuO_2) por medio de electrodeposición, con ayuda de una fuente de poder y utilizando una diferencia de potencial de 4 V por un lapso de 10 minutos. La solución que se utilizó para el electrodeposición tenía una concentración 0.05 M de cloruro de rutenio (III). Posteriormente se colocó el electrodo en una mufla, a una temperatura de 450 °C durante 20 minutos, esto para la formación del óxido y el secado del mismo.

Para el caso del cátodo, de igual forma se modificó, pero con níquel metálico por medio de electrodeposición con ayuda de una fuente de poder y utilizando una diferencia de potencial de 4 V por un lapso de 10 minutos. La solución tenía una concentración 150 mM de sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), 50 mM de cloruro de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) y 500 mM de ácido bórico (H_3BO_3). Se dejó secar a temperatura ambiente.

Ambos electrodos se enjuagaron para eliminar el exceso (Figura 3.1). Posteriormente se operaron con una solución 0.05 M de sulfato de sodio a 1.1 V durante 1 hora para activarlos.



Figura 3.1. (A) Ánodo modificado con Óxido de Rutenio, (B) Cátodo modificado con Níquel

3.1.2. Caracterización de sustrato e inóculo

Se realizaron diluciones 1:100 tanto del sustrato (Acetato de sodio) como del inóculo (lodo anaerobio), con las cuales se analizaron parámetros como: la demanda química de oxígeno (DQO), el carbono orgánico total (COT), los sólidos totales (ST) y los sólidos volátiles (SV). Estos parámetros se realizaron con base en las normas vigentes mostradas en la Tabla 3.1

Tabla 3.1 Parámetros fisicoquímicos caracterizados

Parámetro	Método	Normatividad	Equipo
DQO	Oxidación ácida	ASTM-D1252 NMX- AA-030-SCFI- 2001	Digestor de flujo cerrado
COT	Oxidación térmica	-	Analizador TOC- V CSN Shimadzu
Sólidos totales, volátiles y fijos	Gravimetría	NMX- AA- 016- 1984	Estufa, balanza analítica y mufla

3.2. Etapa 2

En esta etapa se realizó la construcción de las celdas para su posterior aclimatación e inoculación.

3.2.1. Construcción de las celdas

Se emplearon dos celdas de vidrio con capacidad de 2 y 4 L (enchaquetado) de volumen efectivo, donde se colocaron 150 mL de lodo anaerobio granular por litro de volumen total, proveniente de una industria cervecera. Estos lodos fueron tratados previo a ser alimentados, primero se les centrifugó para separar el agua y posteriormente, con una batidora de inmersión se disgregó el granulo. Se agregó 1mL por litro de solución de nutrientes (Anexo 1) (Owen, 1978; Angelidaki y Sanders, 2004; Redondo, 2014), se alimentó con acetato de sodio a una concentración de 5 g/L (1.5 mg C/L) completando el volumen con agua.

Se colocaron los electrodos y se selló la celda, se conectó la celda a una fuente de poder con una diferencia de potencial de 1.1 V, con agitación constante y manteniendo una temperatura de 35 °C (Figura 3.2).

Se conectó una manguera de venoclisis en la parte superior de la celda, la cual se introdujo a una probeta llena de NaOH, con el fin de realizar la medición de volumen de biogás por medio del desplazamiento de líquido y utilizando la NaOH como trampa del CO₂.

3.2.2. Puesta en marcha de las MEC e inoculación de los electrodos

Para favorecer la formación de la biopelícula y con base en trabajos previos (Pardo, 2015) se alimentaron las celdas en periodos de 4 días (lo cual se denomina como ciclo) operando bajo régimen semi- continuo.

Se realizó el monitoreo de las celdas cada cuarto día, al final de cada ciclo, midiendo parámetros como DQO, ST, SV, pH, COT, volumen de biogás generado diariamente y composición del biogás.

3.2.3. Pruebas de cuantificación de la rapidez de producción de hidrógeno

Se calcula a partir de la cantidad de hidrógeno producido por día por metro cúbico de celda (Escapa et al, 2015).

$$Q_{H_2} [=] \frac{m^3 \text{ de } H_2}{m^3 * d} \quad (3.1)$$

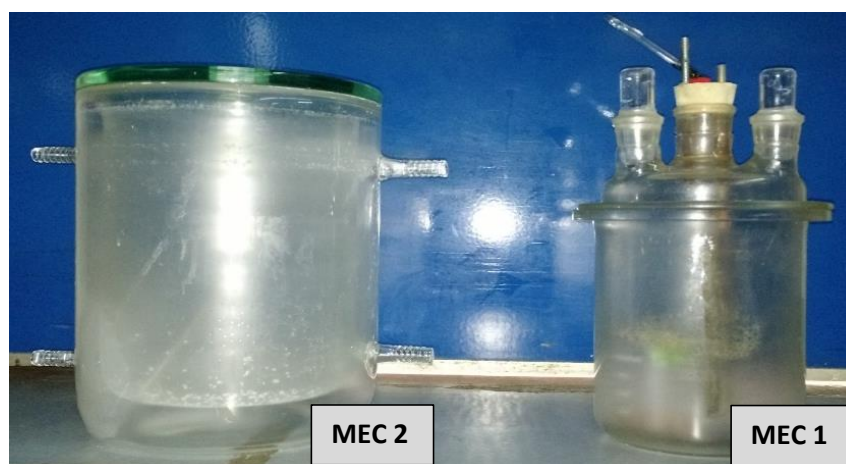


Figura 3.2. Reactores utilizados para la construcción de las celdas. A la derecha el reactor utilizado para la MEC 1 y a la izquierda el reactor utilizado para la MEC 2

3.2.4. Métodos analíticos

Para realizar el monitoreo a las celdas, el cual se realizó cada cuarto día como se mencionó anteriormente, se analizaron los siguientes parámetros de acuerdo al procedimiento descrito a continuación.

a. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

El análisis de la DQO fue realizado mediante el método de oxidación ácida, con base en normas vigentes (ASTM- D1252, NMX- AA- 030- SCFI- 2001).

b. Sólidos Totales (ST) y Sólidos Volátiles (SV)

El análisis de los sólidos fue realizado mediante el método de gravimetría, con base en normas vigentes (NMX- AA- 016- 1984).

c. pH

La medición de pH se realizó utilizando un pH- metro (Corning, modelo 440).

d. Carbono Orgánico Total (COT)

Se utilizó un equipo de cuantificación de carbono orgánico total (Shimadzu, TOC-V SCN), empleando una curva de calibración de un rango de 0 – 1000 mg/L.

e. Composición de biogás

La medición de la cantidad de hidrógeno, metano y dióxido de carbono contenido en el biogás producido, se realizó con un cromatógrafo de gases (SRI Instruments, modelo 310) que utiliza un detector de conductividad térmica (TCD).

Se inyectó 1 mL de muestra con una jeringa, y se utilizó nitrógeno como gas acarreador utilizando el flujo de gas en la opción de LOW. Se realizaron corridas en un lapso de tiempo de 3 minutos.

3.3. Etapa 3

En esta etapa se evalúa el efecto de 2 variables sobre el sistema acoplado y su respectivo análisis, una vez establecida la mejor condición de operación se efectuó el monitoreo del sistema y se realizó la técnica de voltamperometría cíclica para caracterizar los electrodos.

3.3.1. Acoplamiento de sistemas

Las dos celdas en operación, se acoplaron en serie y se operaron en modo de operación en continuo como se muestra en la Figura 3.3. Se continuó la alimentación con acetato de sodio y se realizaron las variaciones de los parámetros para los respectivos experimentos. Las condiciones bajo las que se operó el sistema fueron con un voltaje de 1.0 V, con agitación constante y a temperatura de 30 °C.

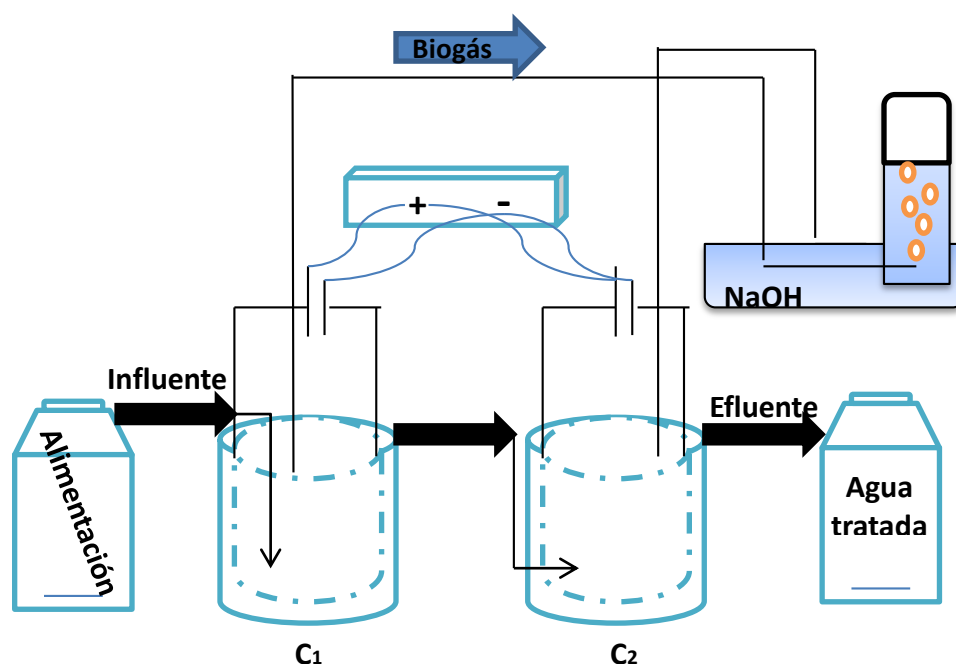


Figura 3.3. Esquema del sistema en continuo

3.3.2. Diseño de experimentos

Se consideró trabajar con dos niveles, por lo que se empleó un diseño factorial. Se consideraron dos factores, el flujo volumétrico (Q) y concentración de sustrato (C_s). Para dos niveles de C_s (5 y 10 g/L) y dos niveles de Q (2 y 5 mL/min). Por lo que sería un diseño 2^2 . En la Figura 3.4 se muestra el esquema del diseño factorial.

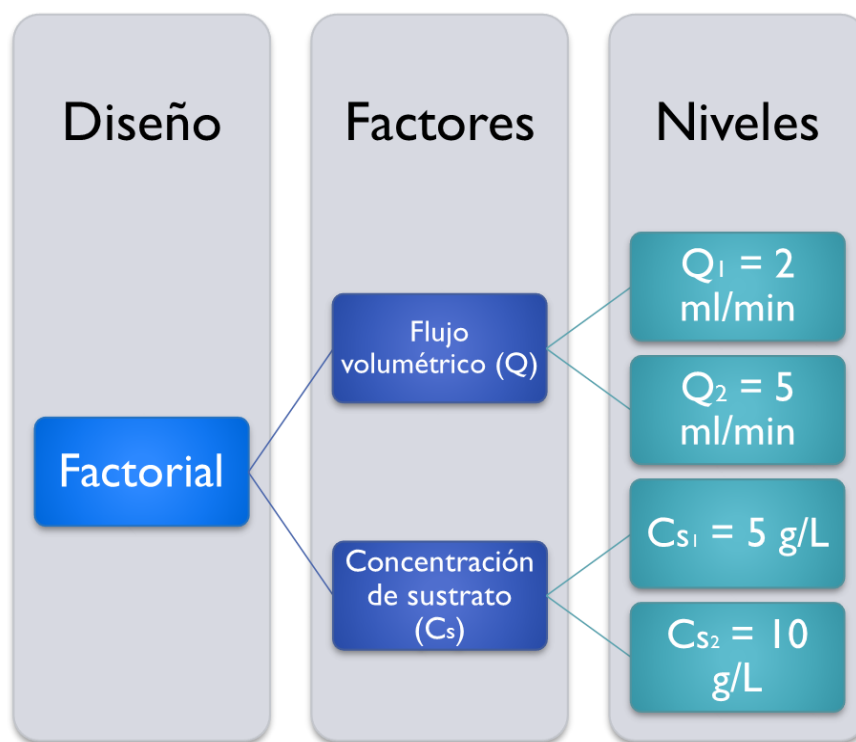


Figura 3.4. Esquema del diseño de experimentos

3.3.3. Monitoreo del sistema

Una vez que se encontraron las condiciones de operación bajo las que se obtuvo mejor rendimiento, esto como resultado de los experimentos realizados, se operó el sistema bajo estas condiciones. Se realizó un seguimiento del sistema midiendo parámetros como DQO, pH, COT, volumen generado diariamente y composición del biogás mediante los métodos analíticos señalados en la sección 3.2.4.

3.3.4. Voltamperometría cíclica

Esta técnica se realizó para 5 muestras de fieltro de carbono:

1. Filtro de carbono
2. Filtro de carbono con electrodeposición de óxido de rutenio
3. Filtro de carbono con electrodeposición de níquel
4. Ánodo de la celda, con biopelícula
5. Cátodo de la celda

Las mediciones se realizaron utilizando un potencióstato- galvanostato, donde se utilizó una celda de 3 electrodos con volumen de 50 mL. La celda de 3 electrodos consiste en un electrodo de referencia de solución saturada de calomel (Ag/AgCl), un electrodo auxiliar de grafito de 0.5 cm de diámetro y como electrodo de trabajo la muestra de fieltro con un área de 1 cm^2 . Cada muestra se analizó en dos electrolitos de referencia, una de sulfato de sodio (Na_2SO_4 , 1 M) y otra de acetato de sodio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, 5 g/L), trabajando a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

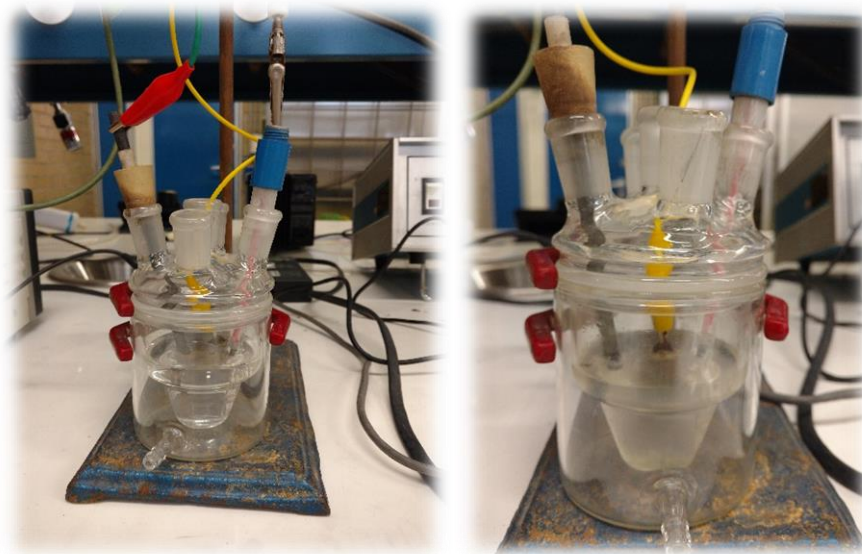


Figura 3.5. Celda electroquímica donde se realizaron las voltamperometrías

3.4. Prueba de 3 diferentes inóculos. Estancia de investigación

La estancia de investigación se realizó en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de Barcelona (UAB), donde se evaluó el efecto del inóculo utilizado en las celdas de electrólisis microbiana, sobre el volumen y composición de hidrógeno en el biogás producido. Para esta investigación se utilizó como sustrato agua residual de la industria cervecera. A continuación, se describe la metodología realizada.

3.4.1. Construcción de MEC's

Para el ánodo se utilizó un cepillo de fibra de carbono (*brush*) con dimensiones de 20 mm de diámetro y 25 mm de largo (PANEX 33 160k, ZOLTEK). Para el cátodo se utilizó tela de carbono en forma circular de 5 cm de diámetro, el cual fue recubierto por una cara (Anexo 2) con una solución de platino 0.05 M (Electroquem Inc. E.E.U.U.).

Se construyeron celdas de acrílico de doble cámara, una cámara anódica y otra catódica, separadas por una membrana de intercambio iónico (Nafion N-117). Las celdas utilizadas tuvieron una forma rectangular, utilizando placas de acrílico cuadradas con dimensiones de 5 x 5 cm resultando en un volumen de 28 mL en cada cámara, así también en la cámara catódica se unió un tubo de vidrio y a su vez con un pequeño tramo de manguera rígida para la captura del biogás generado (Figura 3.6).

La captura de biogás se realizó con la ayuda de una bolsa de muestreo de gases (Cali-5-Bond, Ritter) de 100 mL de capacidad, la bolsa cuenta con una válvula de tipo twist que permite cerrar y abrir dicha bolsa, así también, contó con un septum para el muestreo; esta bolsa se conectó a la manguera rígida que se unía con el tubo de vidrio.

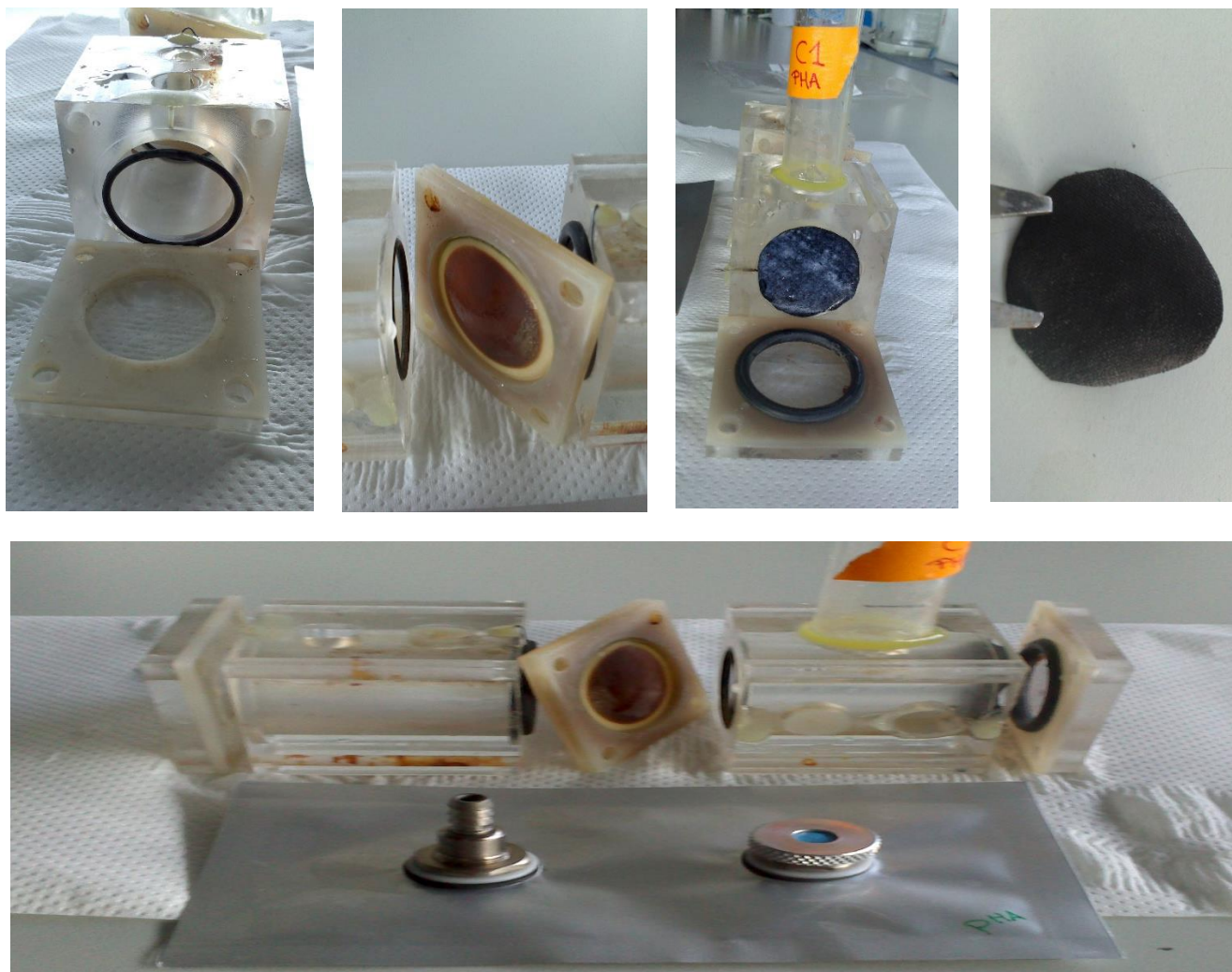


Figura 3.6. Material ocupado para las MEC en modo por lote

3.4.2. Inoculación y aclimatación

La inoculación se llevó a cabo durante un periodo de 10 días, el cual constó de 3 ciclos. El sustrato utilizado para esta etapa fue Acetato de Sodio, para lo cual se preparó una solución con una concentración de 25 g/L. Los tres tipos de inóculo utilizados fueron:

- 1) Lodo anaerobio proveniente del proceso de digestión anaerobia de una industria cervecera (Cervecería Modelo, CDMX).
- 2) Comunidad microbiana seleccionada con actividad exoelectrónica de lodo anaerobio de una planta de tratamiento de agua residual doméstica (Manresa, Barcelona), operada en SBE bajo periodos de inanición.
- 3) Comunidad microbiana proveniente del proceso anaerobio de la planta de tratamiento de agua residual doméstica (Manresa, Barcelona), enriquecida con microorganismos exoelectrónicos y operada en SBE por ciclos.

Se utilizaron 3 MEC con diferente inóculo:

Celda 1 (C1): solamente con lodo anaerobio

Celda 2 (C2): con un consorcio mixto que constó de microorganismos exoelectrógenos de alta resistencia- lodo anaerobio

Celda 3 (C3): igualmente un consorcio mixto de microorganismos ARB- lodo anaerobio.

Las celdas fueron operadas en modo de operación batch. La cámara catódica de cada una de las MEC fue llenada con medio sintético, a la cámara anódica se le agregaban 5 mL de lodo anaerobio, un determinado volumen de la solución de Acetato de Sodio y el resto de la solución de medio sintético, el medio era cambiado al final de cada ciclo. El volumen de Acetato de Sodio se fue aumentando con el fin de efectuar la inoculación, el volumen adicionado por ciclo son los mostrados en la Figura 3.7. Cabe señalar que se utilizó una resistencia de $100\ \Omega$ y se trabajó a un potencial de 1.1 V suministrado por una fuente de poder (TTI AL355TP/HQ Power PS- 23023).



Figura 3.7. Volumen de acetato de sodio adicionado por ciclo en la etapa de inoculación

La etapa de aclimatación se llevó a cabo utilizando como sustrato agua residual de cervecería, para lo cual se preparó una solución de agua residual sintética (Zehnder et al, 1979; Scampini, 2010; Chen et al, 2015), así también se ocupó un medio sintético cuya composición de ambas es la mostrada en el Anexo 3.

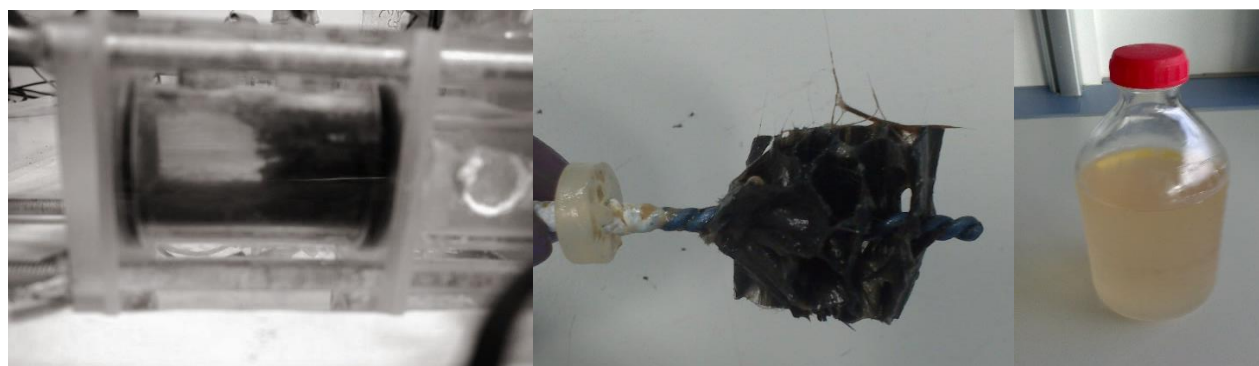


Figura 3.8. Cámara anódica, ánodo inoculado y agua sintética (de izquierda a derecha).

En la Figura 3.8 se muestra el ánodo durante la inoculación y aclimatación.

3.4.3. Cambio de sustrato por agua residual real

Una vez aclimatada la biomasa al sustrato, se cambió el agua sintética por agua residual real, para lo cual se alimentó un volumen de 4 mL por ciclo. Se operaron las celdas por un periodo de 24 días.

El procedimiento que se realizaba por ciclo de alimentación, es el mostrado en la Figura 3.9:

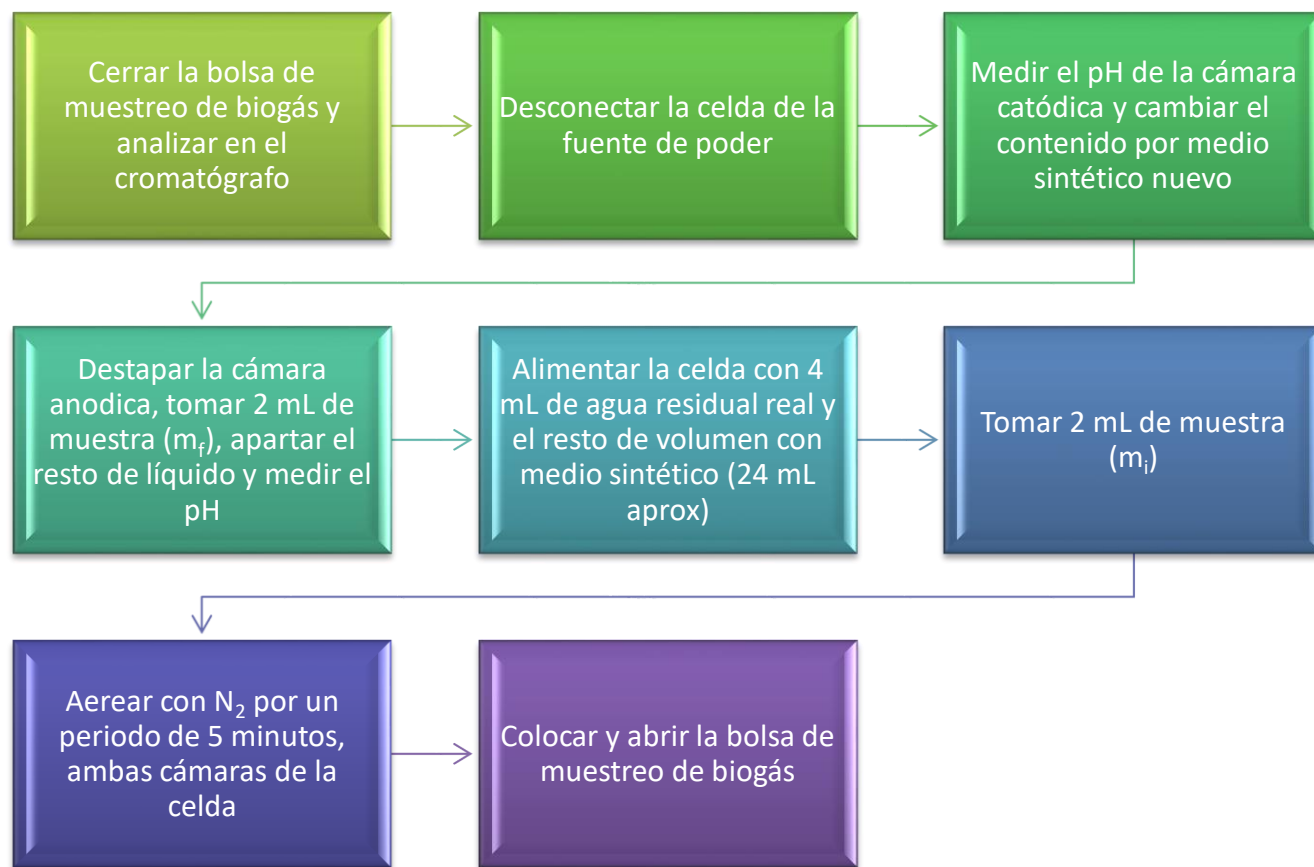


Figura 3.9. Procedimiento realizado por ciclo

3.4.4. Voltamperometría cíclica

Se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica a cada una de las MEC, esta se efectuó alimentando la celda como normalmente se venía haciendo. Las corridas se realizaron a una velocidad de 1 mV/s, se realizaron desde el potencial del ánodo a circuito abierto, de 0.5 V Vs SHE.

3.4.5. Índice de rendimiento del sistema

Para evaluar la eficiencia de las MEC se evaluó mediante el cálculo de la eficiencia coulombica (CE, por sus siglas en inglés), es la relación de los electrones generados como intensidad de corriente respecto a los electrones que podrían ser generados teóricamente de la oxidación del sustrato. La CE fue calculada a partir de la ecuación 3.2:

$$CE = \frac{\int_0^t I dt}{F n V_L \Delta S M_S^{-1}} \quad (3.2)$$



Donde I es la intensidad de corriente (A), F es la constante de Faraday (96485 C/mol), n es el número de electrones transferidos por mol de sustrato, V_L es el volumen de líquido en la celda o de la cámara anódica si es en configuración de doble cámara (L), ΔS es el cambio de concentración de sustrato durante un ciclo (g/L) y M_s es el peso molecular del sustrato (g/mol).

Así también fue evaluada mediante la recuperación catódica de gas (r_{CAT}), que relaciona los electrones consumidos para la producción de hidrógeno con los electrones que llegan al cátodo como intensidad de corriente. Este fue calculado mediante la ecuación 3.3.

$$r_{CAT} = \frac{V_{H_2} b_{H_2} F V_m^{-1}}{\int_0^t I dt} \quad (3.3)$$

Donde I es la intensidad de corriente (A), V_{H_2} es el volumen producido de hidrógeno (L), b_{H_2} es el número de moles de electrones transferidos por mol de hidrógeno (2 mol e^- /mol H_2), F es la constante de Faraday (96485 C/mol) y V_m es el volumen molar de gas (24.03 L/mol) a 20 °C.

3.4.6. Métodos analíticos

Durante la experimentación se llevó a cabo el monitoreo de diversos parámetros, los cuales se describen a continuación.

a. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

El análisis de la DQO fue realizado mediante el método de oxidación ácida, con base en normas vigentes (ASTM- D1252, NMX- AA- 030- SCFI- 2001)

b. pH

Para la medición del pH tanto en la cámara anódica como en la catódica, se realizó utilizando un medidor de pH (Crison microPH 2001)

c. Composición de biogás

Se analizó la cantidad de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y metano contenido en el biogás producido, con un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies, 7820- A) utilizando una columna HP-mol sieve (30m x 320 μ m x 12 μ m; longitud x diámetro interno x espesor de película) y un detector de conductividad térmica.

Se inyectó 1 mL de muestra con una jeringa de muestreo de gases (1 mL Hamilton Samplelock Syringe) a una temperatura de 200 °C y 8 psi de presión. Como gas acarreador se ocupó Argón a una relación de 44:1. La temperatura de la columna se estableció en 40 °C y la del detector a 220 °C con un flujo de gas de 20 mL/min y una señal de polaridad negativa. Las corridas se realizaron en un lapso de tiempo de 6 minutos.

El volumen de hidrógeno y metano producido fue calculado mediante el “Método de la bolsa de gas” de acuerdo a Ambler y Logan, 2011 (Anexo 4).

d. Intensidad de corriente

El monitoreo de la intensidad de corriente se efectuó por medio del monitoreo en continuo del voltaje a través de la resistencia externa, utilizando una tarjeta de adquisición de datos de 16-bit (Advantech PCI-1716) conectado a una computadora con el software LabWindows CVI 2010, llamado Addcontrol. Se obtuvieron datos de voltaje en intervalos de 10 minutos y posteriormente la intensidad de corriente fue calculada con la Ley de Ohm.



e. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría se realizó utilizando un Multi Autolab system (Ecochemie, Utrecht, Países Bajos), el ánodo utilizado en cada una de las celdas bajo operación normal fue el electrodo de trabajo, el cátodo utilizado en cada una de las celdas fue el auxiliar y un electrodo de Ag/AgCl, NaCl 3M (BAS Inc, Japón) fue utilizado como electrodo de referencia. El medio fue cambiado antes de cada corrida para asegurar la disponibilidad del sustrato durante el experimento.

Capítulo 4. Resultados y análisis

4.1. Etapa 1

En esta sección se muestran los resultados obtenidos con las celdas de 2 y 4 litros de capacidad, operadas en la modalidad por lote.

4.1.1. Preparación de electrodos

Se cortaron los electrodos con dimensiones de 14 cm de largo, 12 cm de ancho y 0.6 cm de altura, dando un área superficial de 367.2 cm^2 , esto para la celda de 2 litros.

En el caso de la celda de 4 litros los electrodos tienen dimensiones de 18.5 cm de largo, 16.5 cm de ancho y 0.6 cm de altura, dando un área superficial de 652.5 cm^2 .

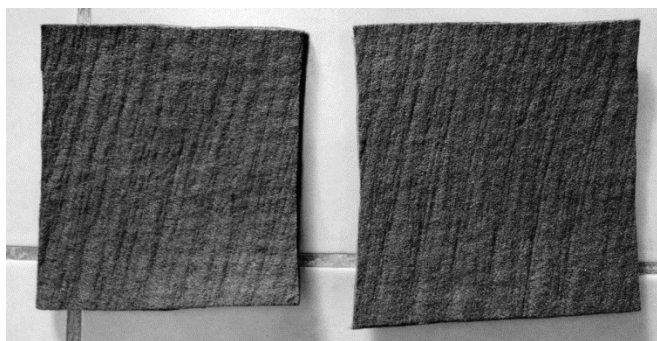


Figura 4.1. Electrodos de fibra de carbono

Se procedió a recubrir los electrodos empleando para el recubrimiento del cátodo una solución precursora de níquel la cual contenía ácido bórico, sulfato de níquel y cloruro de níquel. Para el caso del recubrimiento del ánodo se empleó una solución precursora de cloruro de rutenio. Se utilizó una malla de titanio como contraelectrodo y el fieltro como cátodo, aplicando una diferencia de potencial de 4 V.



Figura 4.2. Electrodeposición del cátodo con níquel metálico

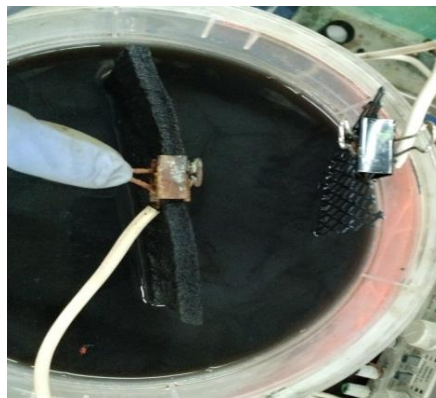


Figura 4.3. Electrodeposición del ánodo con óxido de rutenio

Se pesaron los filtros secos antes y después de su electrodeposición, esto con el fin de tener conocimiento de la cantidad aproximada que se depositó en el electrodo.

Tabla 4.1 Peso de los electrodos antes y después del electrodeposición

		P _{Ánodo} (g)	P _{Cátodo} (g)
Celda 2 L	Antes	11.57	11.75
	Después	12.90	16.54
	Diferencia	1.32	4.79
Celda 4 L	Antes	22.10	23.50
	Después	27.00	39.70
	Diferencia	4.90	16.2

4.1.2. Caracterización de sustrato e inóculo

Los resultados obtenidos de la caracterización realizada al agua problema e inóculo, se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Resultados de la caracterización

	DQO _{tot} (mg/L)	COT (mg/L)
Solución sintética	26,589	1,575
Inóculo	10,370	1,911

4.2. Etapa 2

En esta etapa se montó el sistema y operó a una temperatura interna de 35 °C y agitación constante.

4.2.1. Construcción del sistema

Se colocaron los electrodos lo más cercanos posible para reducir la caída óhmica a través del medio. El reactor cuenta con 4 bocas de las cuales una se selló, otra de ellas fue destinada para el muestreo, la tercera para colocar los electrodos y la cuarta para la salida de gas generado en la celda.

Se conectó el ánodo y cátodo a la fuente de poder. La celda permaneció a baño maría para el control de la temperatura y con agitación mecánica constante. El reactor de 4 L, cuenta con una chaqueta que facilitó el control de la temperatura (Figura 4.4).

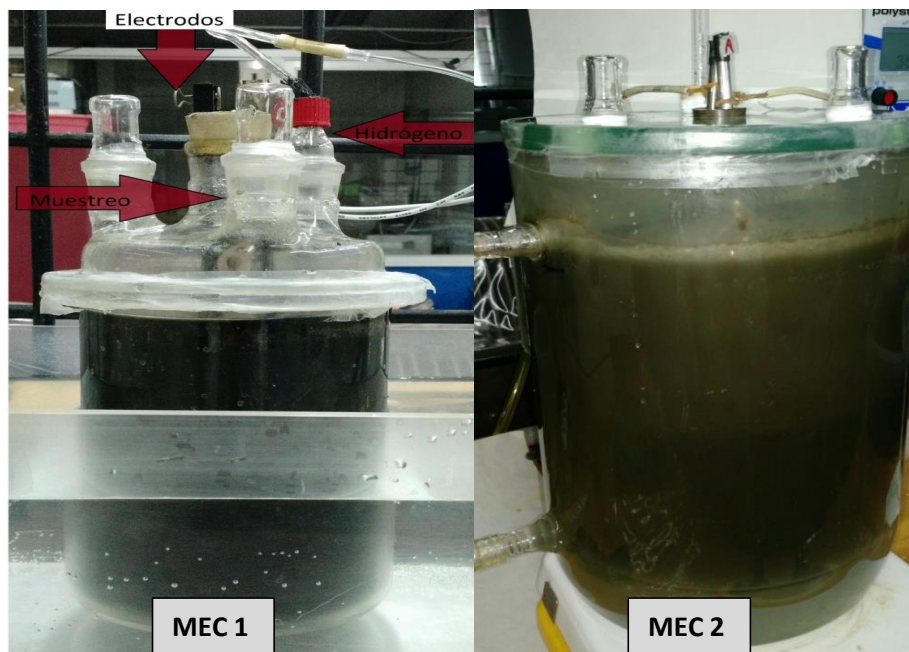


Figura 4.4. Celdas operando en modalidad semi continuo.

4.2.2. Puesta en marcha de la MEC e inoculación de electrodos

Durante un periodo de 15 días se monitoreó el sistema, obteniendo remociones de DQO de 41% y 82 % en la MEC 1, mientras que en la MEC 2 se obtuvieron remociones de 36 % y 51 % (Figura 4.5). Los periodos entre una alimentación y otra constaron de 4 días, los cuales son manejados como ciclos, la mayor remoción se obtuvo durante el tercer y segundo ciclo respectivamente.

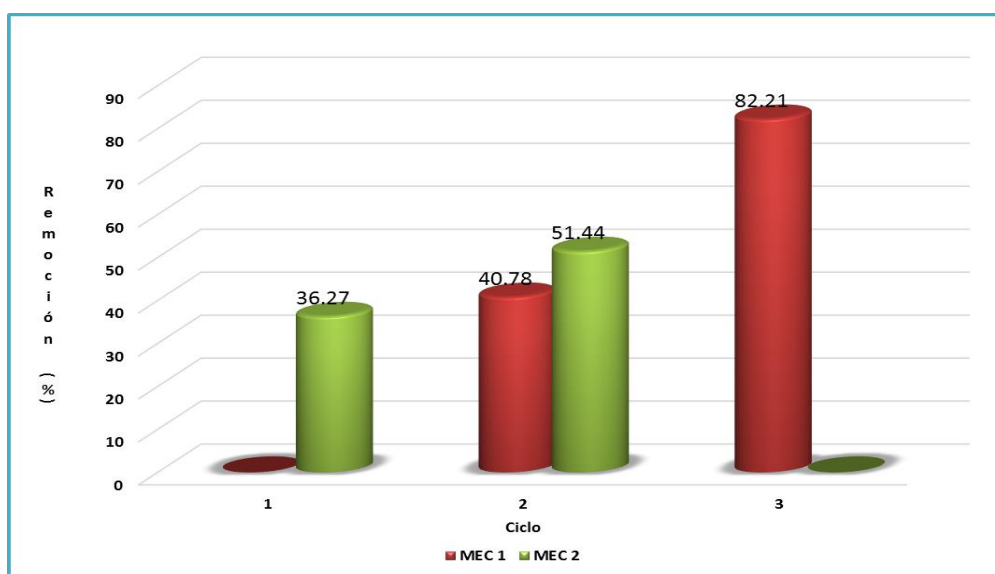


Figura 4.5. Remoción de DQO

También se obtuvo una remoción de COT del 27 y 33 % para la MEC 1 y del 17 y 45 % para la MEC 2 (Figura 4.6). De igual forma que la DQO, se obtuvo una mayor remoción en el tercer ciclo de operación, esto para ambos sistemas.

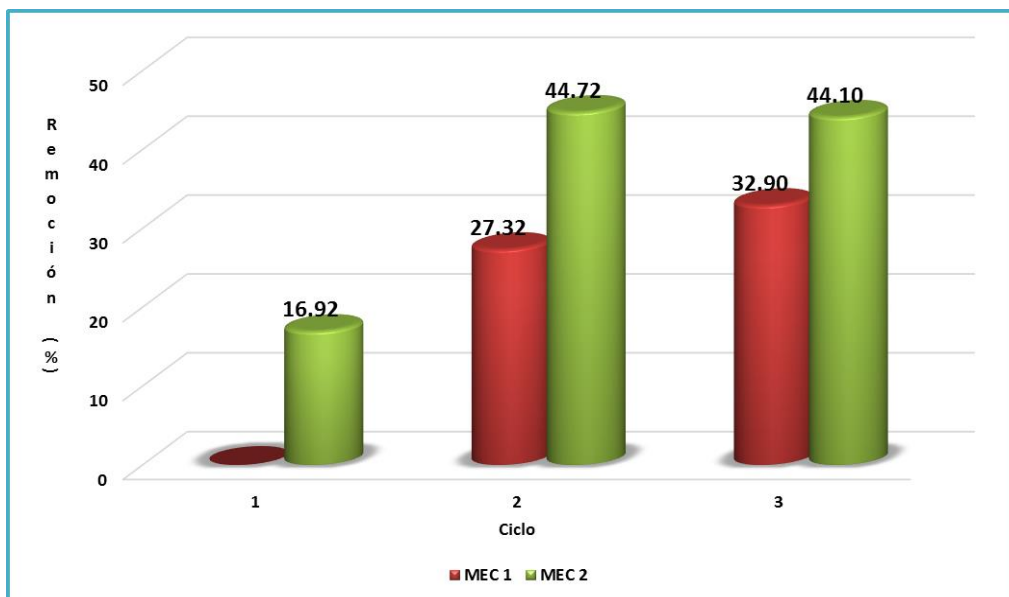


Figura 4.6. Remoción de COT

Así también se pudo observar el comportamiento de los sólidos dentro de la MEC (Figura 4.7). El comportamiento de los sólidos totales se observa en un aumento gradual de forma general, sin embargo, dentro de un ciclo en el segundo día de este, se puede observar un pequeño decremento en estos. Esto se le atribuye al proceso de oxidación de la materia orgánica, que se lleva a cabo dentro de la MEC.

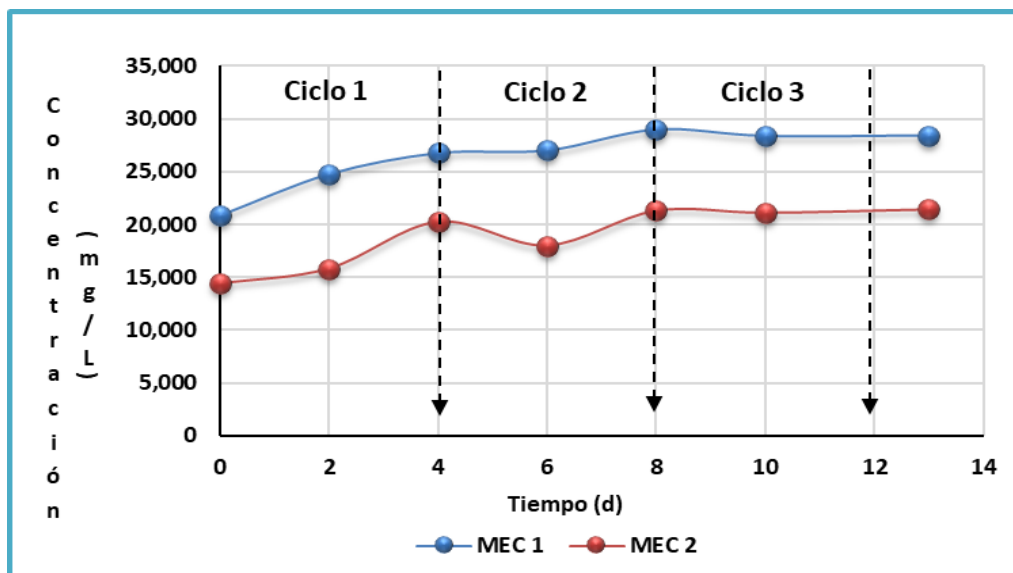


Figura 4.7. Comportamiento de sólidos totales

El comportamiento de los sólidos volátiles se presenta en la Figura 4.8, cuyo parámetro es característico de la cantidad de microorganismos presentes en la celda.

Se puede observar el crecimiento de los sólidos volátiles para el segundo ciclo de operación, y por el contrario un decremento en el tercero, lo cual sería indicativo de que se lleva a cabo la colonización del electrodo por los microorganismos exoelectrógenos, perdiendo sólidos en el medio y por tanto formándose la biopelícula en el electrodo o bien indica un periodo de fase endógena en este último ciclo de la etapa de inoculación.

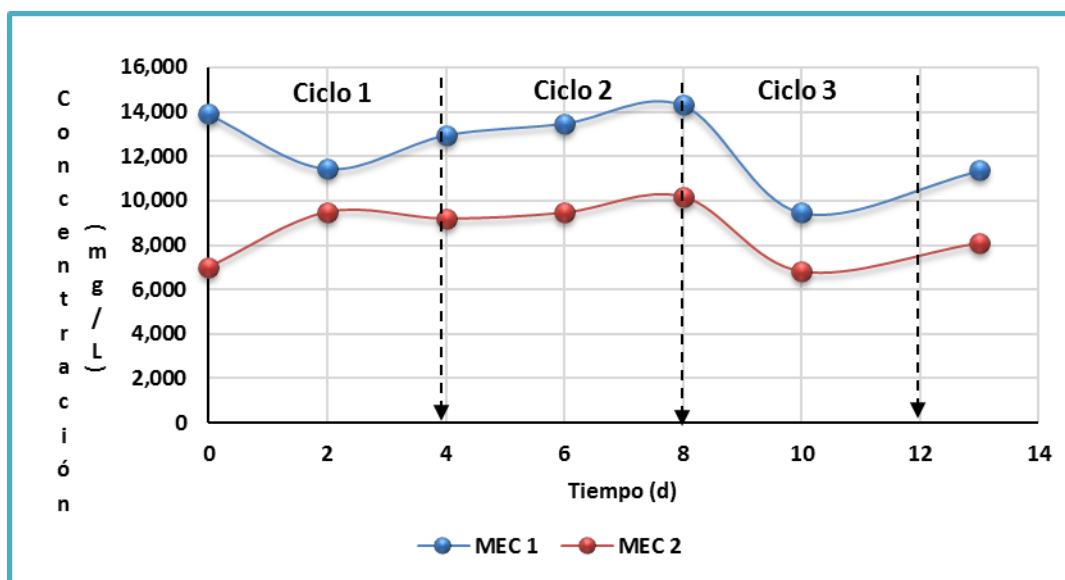


Figura 4.8. Comportamiento de sólidos volátiles

En esta etapa se pudo obtener una biopelícula visible en el ánodo, en la Figura 4.9 y Figura 4.10 se muestran los respectivos ánodos de las celdas.



Figura 4.9. Ánodo de la MEC1



Figura 4.10. Ánodo de la MEC2

En cuanto al pH, los valores óptimos de operación son entre 7.5 – 9.5, experimentalmente se obtuvieron valores promedio de 8.1 (Figura 4.11).

El pH es un parámetro del comportamiento de la celda, por ejemplo, si ésta tiene un valor bajo quiere decir que los protones que están presentes en el medio pueden ser aprovechados por los microorganismos metanogénicos, aumentando la producción de metano en el biogás. Por otra parte, estos protones pueden ser consumidos por microorganismos homoacetogénicos convirtiéndolos en acetato.

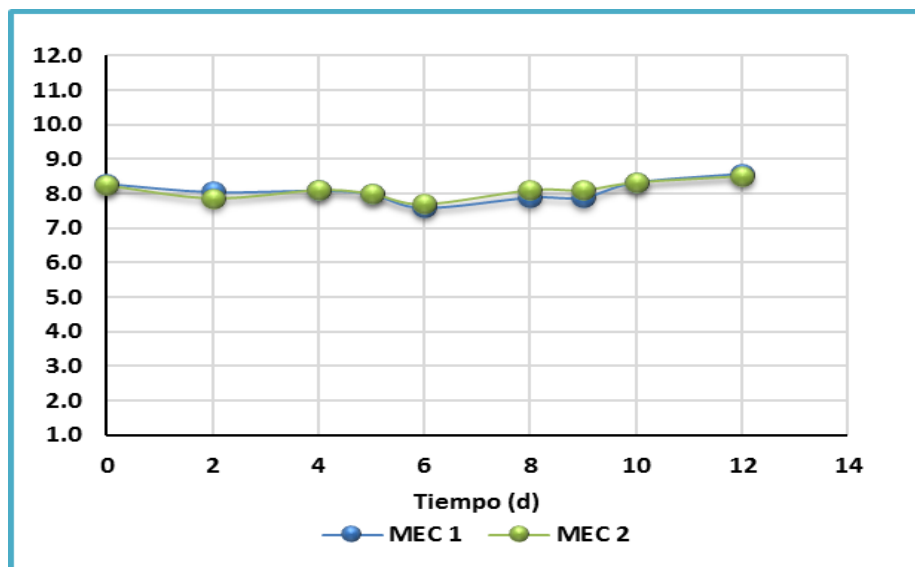


Figura 4.11. Gráfico de pH

A continuación, en la Figura 4.12, se muestra el volumen de biogás generado en ambas celdas durante la operación en modo semi-continuo, éste fue cuantificado en condiciones normales de temperatura y presión. Para la MEC 1 se obtuvo un volumen de 3.7 L aproximadamente y en la MEC 2 de hasta 4.3 L, durante un periodo de 12 días de operación. Así también se puede observar el volumen acumulado al término de cada ciclo, el ciclo en el que menor producción se obtuvo fue el primero debido al periodo de inoculación de las celdas.

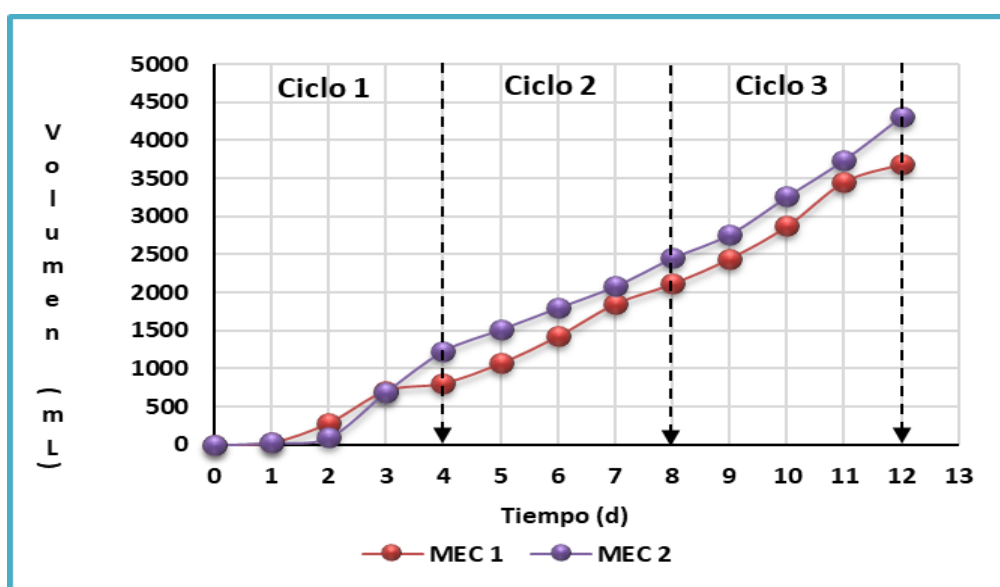


Figura 4.12. Producción de biogás en las celdas

En cuanto a la composición del biogás, en esta etapa de operación se obtuvo una composición de hidrógeno de hasta el 6% para la MEC 1 (Figura 4.13) y una disminución significativa en la composición de metano debido a la transformación en CO_2 o H_2 .

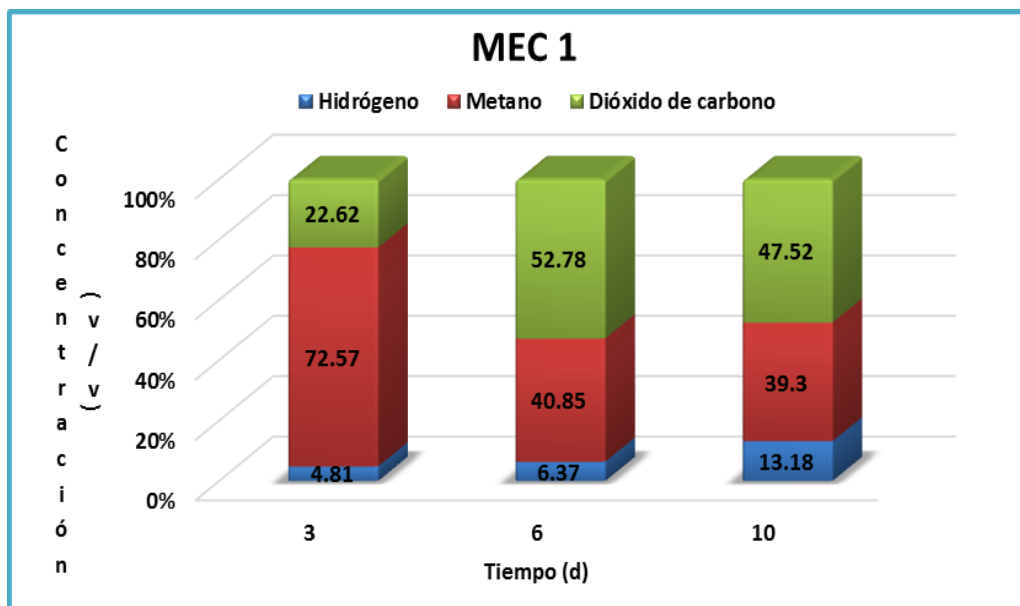


Figura 4.13. Proporción de gases en el biogás producido en MEC 1

Mientras que para la MEC 2 se obtuvo una composición de hidrógeno del 30% (Figura 4.14), así también se obtuvo la disminución de la composición de metano y dióxido de carbono.

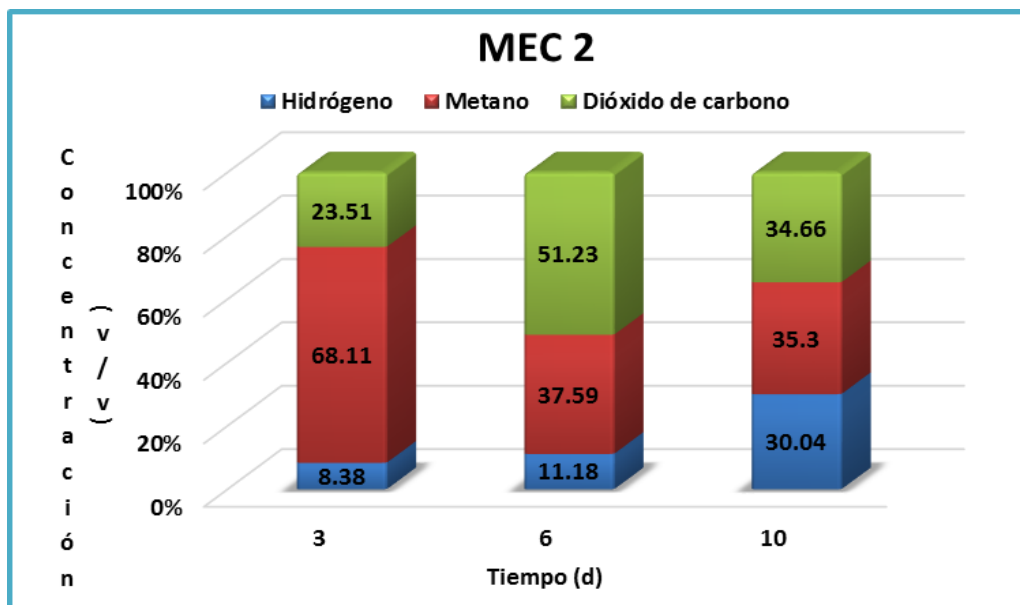


Figura 4.14. Proporción de gases en el biogás producido en MEC 2

A continuación, en las Figura 4.15 y Figura 4.16 se muestran cromatogramas de las MEC 1 y 2 respectivamente. En estos se pueden observar los picos correspondientes al hidrógeno, metano y dióxido de carbono; cuya área bajo la curva es proporcional a la concentración del analito.

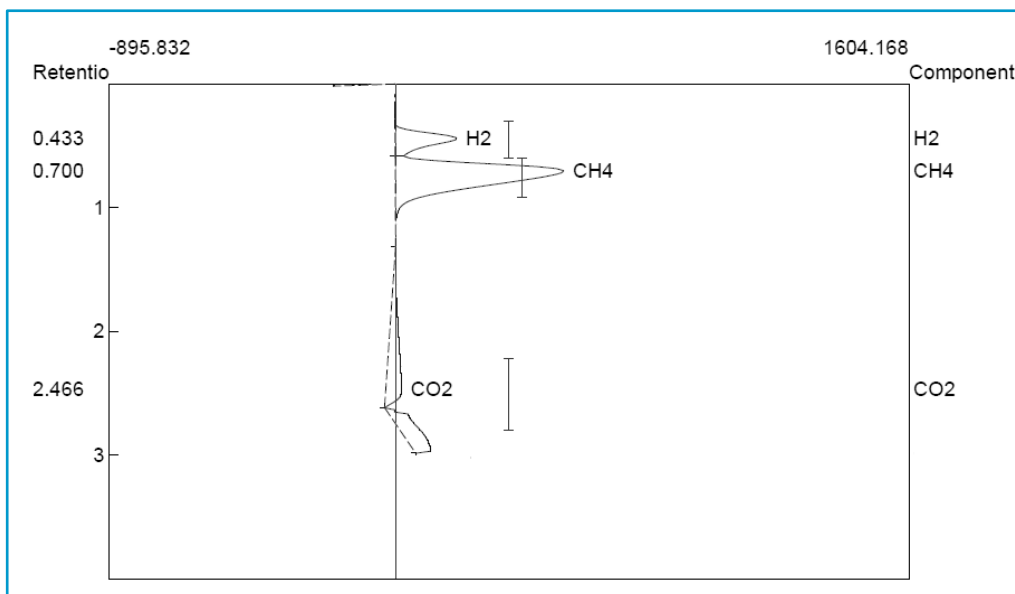


Figura 4.15. Cromatograma de MEC 1

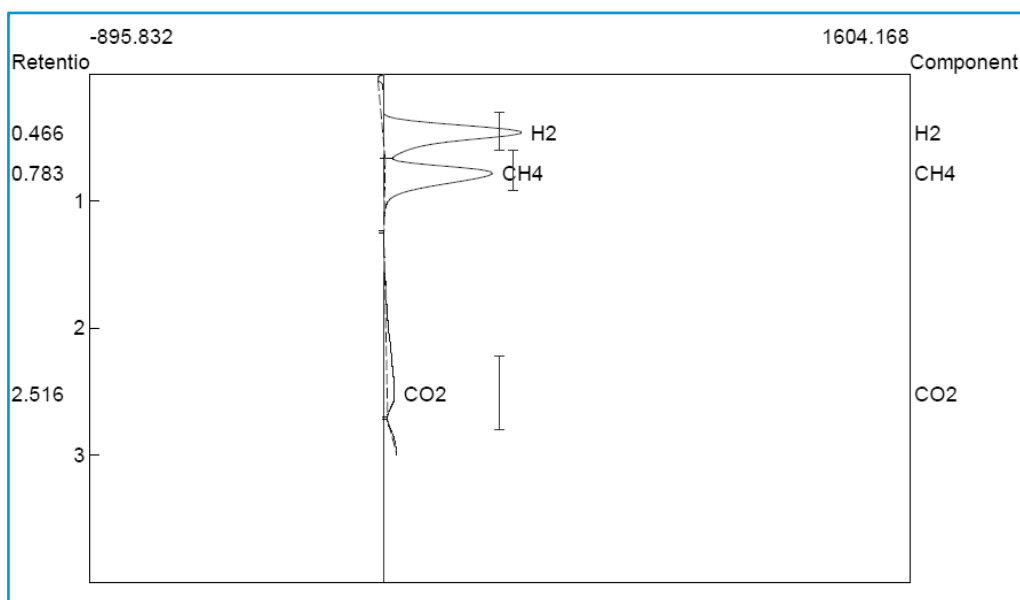


Figura 4.16. Cromatograma de MEC 2

4.2.3. Pruebas de cuantificación de la rapidez de producción de hidrógeno

En esta etapa de operación se obtuvieron valores promedio de rapidez de producción de hidrógeno (Q_{H_2}) de 0.01 m³ de H₂/ m³ d en la MEC 1 y de 0.04 m³ de H₂/ m³ d para la MEC 2. Con base a trabajos encontrados en literatura estos datos se pueden comparar con los obtenidos por Rozendal et al, 2006:

Tabla 4.3 Datos reportados en literatura

Sustrato	Concentración (g/L)	Volumen (mL)	Ánodo	Cátodo	Q_{H_2} (m ³ H ₂ /m ³ d)	Diferencia de potencial aplicado (V)	Referencia
Acetato de sodio	1	6600	Tela de grafito en forma de disco	Malla de Ti/Pt 0.5 mg/cm ²	0.02	0.5	Rozendal et al., 2006

En la tabla 4.3 se muestran los resultados obtenidos por Rozendal et al, 2006, que en cuanto a volumen y sustrato es similar respecto al utilizado en la primera parte de este trabajo, con diferencia entre ambos trabajos tanto del material utilizado en los electrodos como en la concentración de sustrato.

Rozendal et al, 2006 obtuvo una rapidez de 0.02 m³ de H₂/ m³ d, mientras que en estos experimentos se pudo obtener una rapidez de 0.04 m³ de H₂/ m³ d.

La diferencia en los resultados puede radicar en el material utilizado tanto en el ánodo como en el cátodo; se ha reportado el aumento de la densidad de corriente utilizando como material el carbono (Sharma et al, 2014), así también el aumento en la producción de hidrógeno al utilizar como catalizador níquel metálico para la reacción de evolución del hidrógeno (Jeremiasse et al, 2010).

4.3. Etapa 3

En esta etapa se reporta el trabajo realizado con las celdas operando en modo continuo.

4.3.1. Acoplamiento del sistema

En la Figura 4.17 se muestra una foto del sistema en operación.

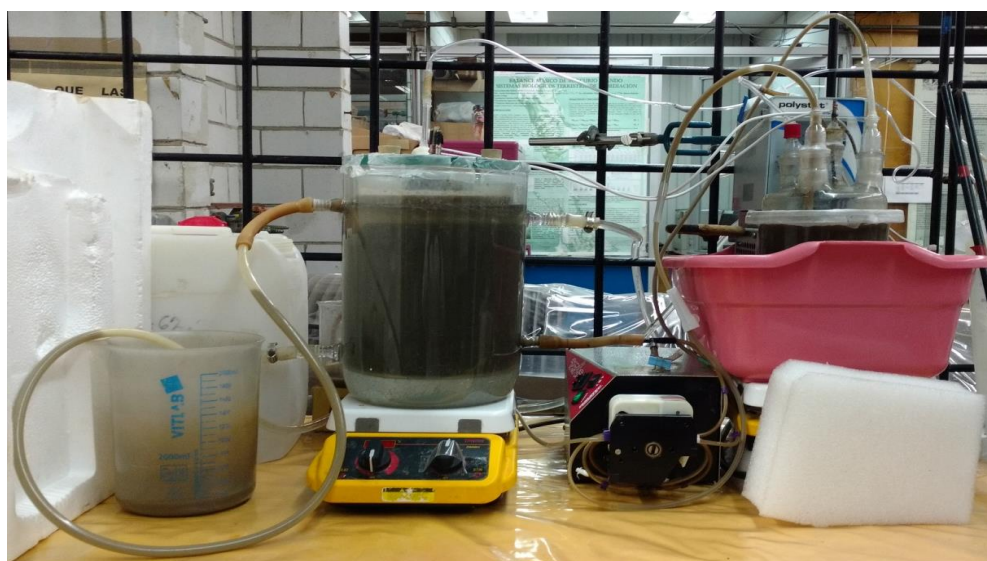


Figura 4.17. Imagen del sistema en continuo

4.3.2. Diseño de experimentos

El sistema fue operado durante un periodo de 12 días como mínimo para cada uno de los cuatro experimentos realizados, que se especifican a continuación:

E1: $Q = 5 \text{ mL/min}$; $C_i = 5 \text{ g/L}$

E2: $Q = 5 \text{ mL/min}$; $C_i = 10 \text{ g/L}$

E3: $Q = 2 \text{ mL/min}$; $C_i = 5 \text{ g/L}$

E4: $Q = 2 \text{ mL/min}$; $C_i = 10 \text{ g/L}$

El porcentaje de remoción de COT, cuya tendencia se muestra en la Figura 4.18, muestra un aumento en todos los casos estudiados conforme se opera el sistema durante 12 días. Considerando la remoción final del sistema al cabo de los 12 días de operación, se alcanzaron remociones mayores al 90 % al operar con un flujo de 2 mL/min, mientras que se removió entre el 55 y 60 % del COT operando con un flujo de 5 mL/min, las respectivas remociones por experimento se muestran en la tabla 4.4.

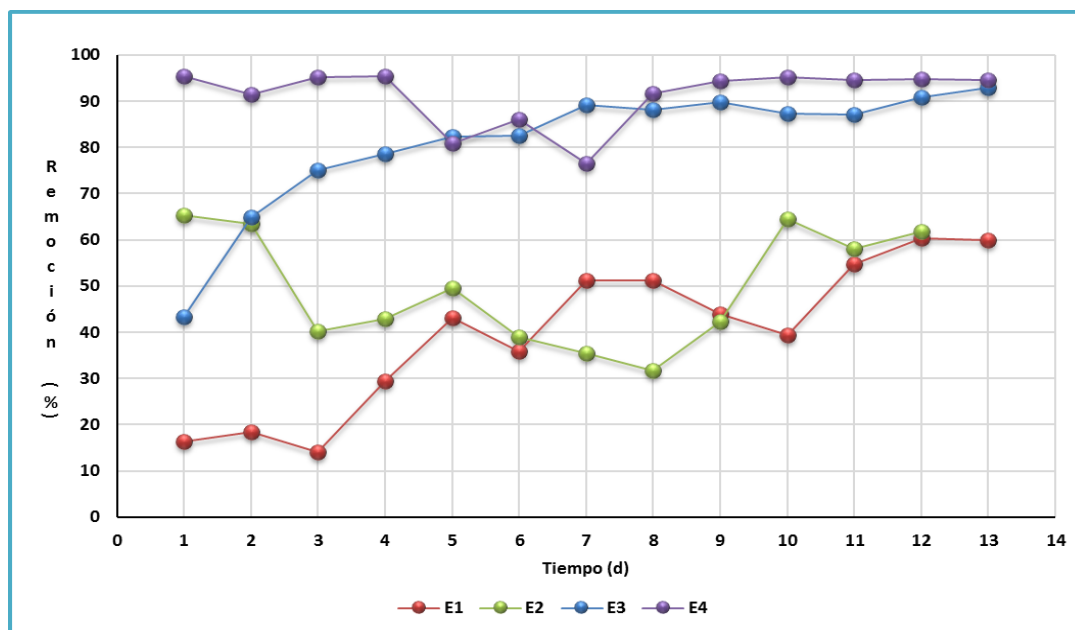


Figura 4.18. Remoción de COT

En cuanto a lo que se refiere a la DQO, los mayores porcentajes de remoción fueron alcanzados en el E2 siendo este del 83 %. En todos los casos hubo variaciones en cuanto a remoción, oscilando en porcentajes no superiores al 70 % (Anexo 5).

Si el hidrógeno que rodea el cátodo no es liberado de la celda, este hidrógeno puede ser convertido a acetato por medio de los microorganismos homoacetogénicos, fenómeno de reciclaje de hidrógeno. Si esto sucede no solo la recuperación de hidrógeno es afectada, sino también provoca un incremento en la materia orgánica (COT y DQO) por lo que se ve afectada la calidad del efluente.

Por otra parte, este hidrógeno que no ha sido liberado de la celda no solo puede ser consumido por los microorganismos homoacetogénicos, sino que puede también ser directamente consumido por microorganismos metanogénicos hidrogenotróficos, provocando la producción de metano en la celda lo cual se ve reflejado en una mayor composición de metano en el biogás producido.

En cuanto al pH (Figura 4.19) se puede observar de forma general un comportamiento sin cambios significativos durante los 12 días de operación, sin embargo entre los días 4 – 6 se puede ver el aumento en el pH tanto en el experimento 2 como en el 3, lo cual se atribuye a un error experimental ocurrido con la trampa de NaOH.

Si se observan los porcentajes de remoción durante los días en que sucedió dicho error experimental, se puede ver el aumento en la remoción. Este aumento se atribuye a que al basificarse el medio, la reducción aumenta y por lo tanto la producción de hidrógeno también.

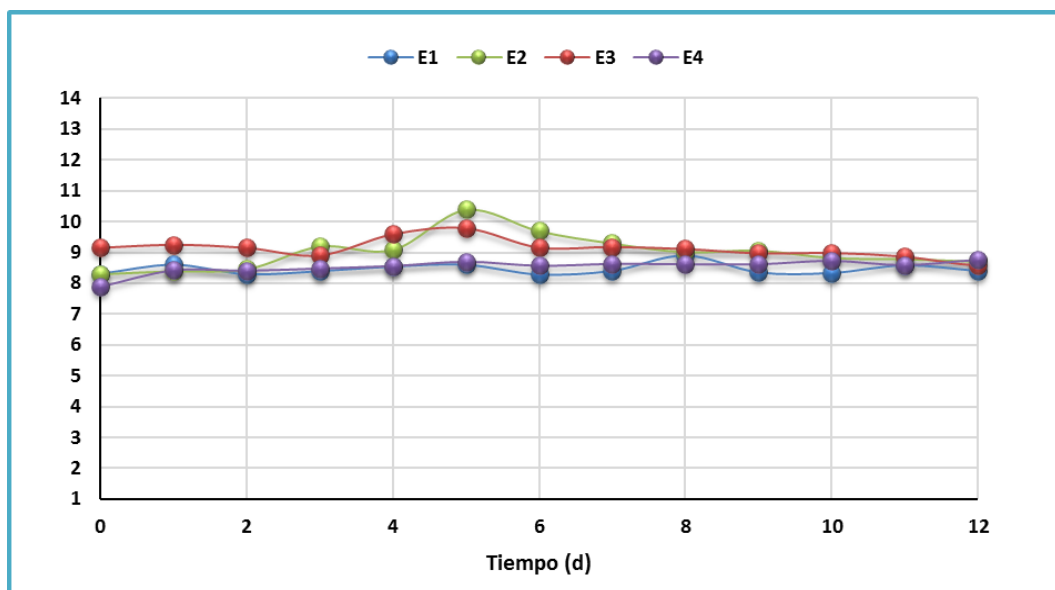


Figura 4.19. Comportamiento del pH en los experimentos

El volumen de biogás producido en los experimentos se muestra en la Figura 4.20. En esta figura se puede observar el comportamiento en cada uno de los casos evaluados, donde el E1 fue el experimento en el que menor cantidad se obtuvo debido a que se presentaron días con baja producción de biogás resultando con un volumen total de 15.42 L.

Así también se puede mencionar que el E2 requirió de un menor tiempo de aclimatación y así se obtuvo un aumento lineal de la producción de biogás, resultando ser este el experimento en el cual se obtuvo la mayor cantidad de biogás con un volumen de 37.56 L.

Se puede observar que operando con un flujo volumétrico de 2 mL/min la producción de biogás presenta un aumento constante respecto con manejar un flujo de 5 mL/min, para este último caso se puede observar un periodo de aclimatación de la celda donde la producción de biogás es baja y que una vez logrado este periodo se obtiene el aumento de producción de biogás.

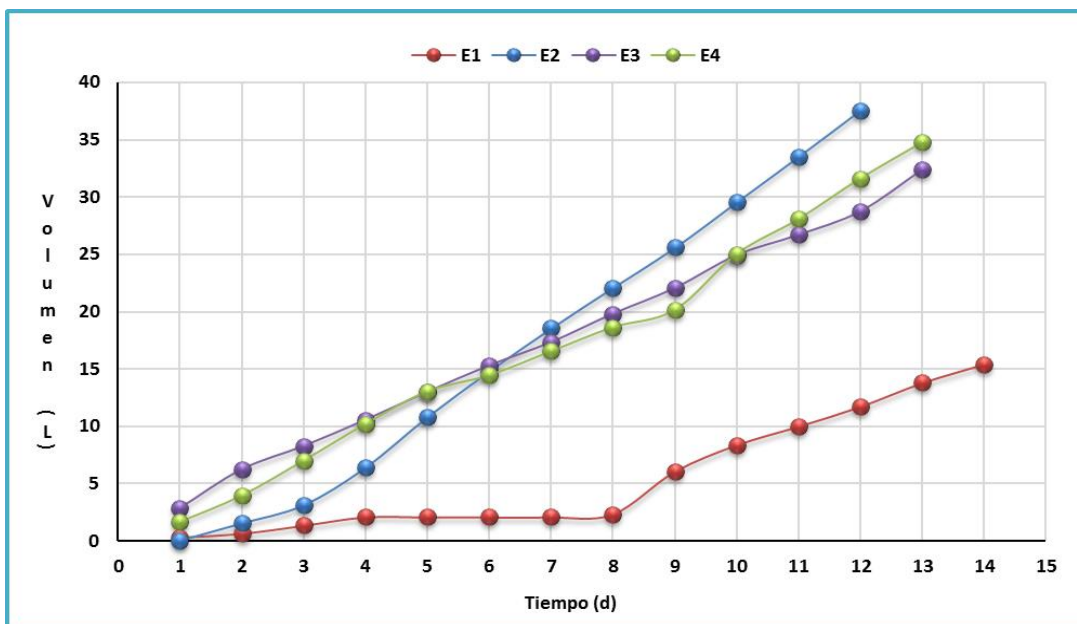


Figura 4.20. Volumen acumulado de biogás

El volumen de hidrógeno producido durante el periodo de operación de cada uno de los experimentos se muestra en la Figura 4.21. Se observa una marcada diferencia de la producción de hidrógeno obtenida en cada uno de los experimentos realizados; operando con un flujo volumétrico de 2 mL/min se obtuvieron las más bajas producciones de hidrógeno, por el contrario al trabajar con un flujo de 5 mL/min se obtuvo un mayor volumen de hidrógeno.

El E4 es el caso con que menor producción se obtuvo siendo esta de 120 mL, mientras que la mayor producción de hidrógeno se obtuvo en el E2 con un volumen de 6 L.

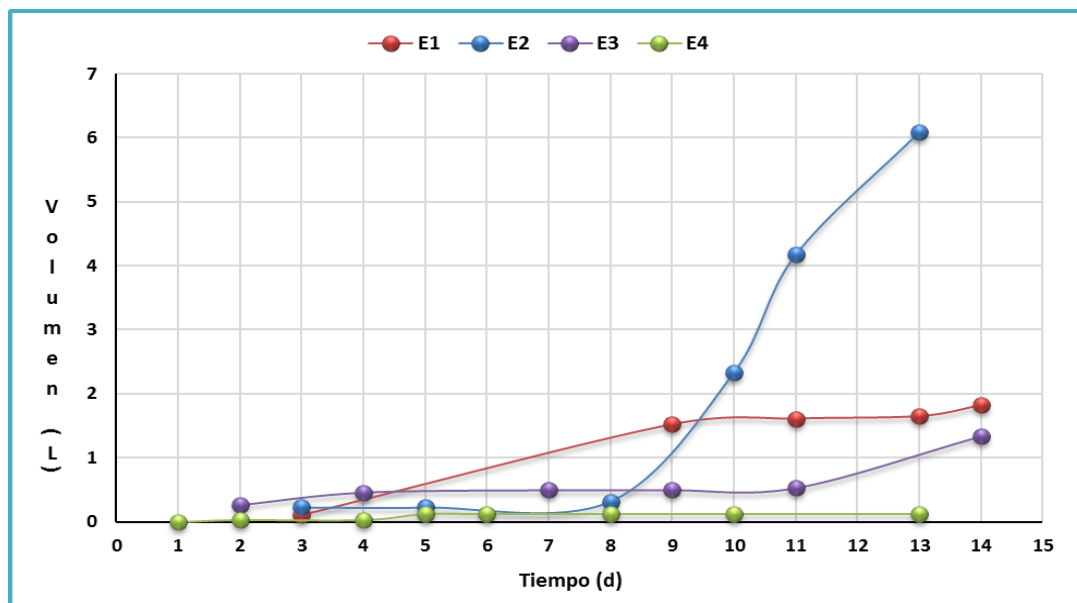


Figura 4.21. Volumen acumulado de hidrógeno

En cuanto a la composición de biogás obtenido en cada experimento, se muestra en la Figura 4.22. Se puede ver una gran diferencia en cada caso evaluado, donde manejando un flujo de 5 mL/min se puede notar la ausencia de CO₂, mientras que con un flujo de 2 mL/min se obtiene por lo menos un 17 % de este.

Así también, con el metano se puede ver una notoria diferencia obteniendo el aumento en la concentración operando a un flujo de 2 mL/min (E3 y E4) siendo esta mayor al 50 %, que por el contrario se obtuvieron concentraciones menores al 40 % al operar a 5 mL/min (E1 y E2).

En cuanto al hidrógeno, el gas de interés, los E3 y E4 fueron los experimentos donde se obtuvieron concentraciones menores al 30 %, concentración aún menor que la obtenida de metano. Así también se puede ver que el E2 es el experimento en el que mayor concentración de hidrógeno se obtuvo, siendo de un 86 %.

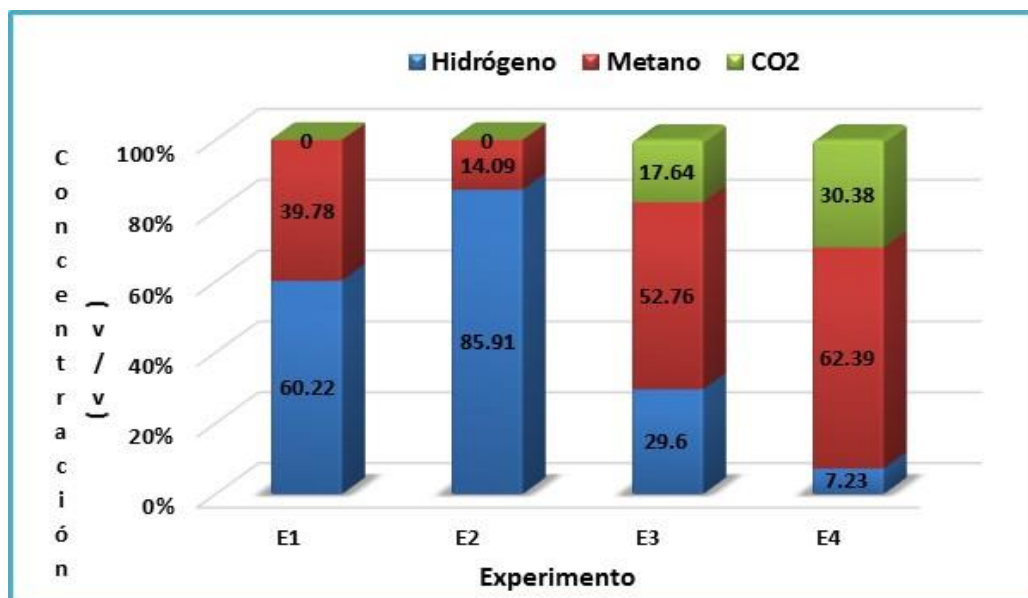


Figura 4.22. Composición del biogás producido por experimento

En el E3 y E4 a pesar de que se pudieron obtener altos porcentajes de remoción, la concentración de metano y CO₂ en el biogás producido aumentó considerablemente con respecto a la proporción de hidrógeno. Esto se atribuye a que el tiempo de residencia es mayor en estos dos últimos casos respecto al empleado en los experimentos E1 y E2.

Este tiempo de residencia influye de tal forma que, mientras mayor sea este, el hidrógeno en lugar de ser liberado es aprovechado por microorganismos metanogénicos hidrogenotróficos para transformarlo en metano y CO₂ o en su defecto por microorganismos homoacetogénicos causando el fenómeno de reciclaje de hidrógeno para convertirlo en acetato.

Ciertamente el uso de una membrana de intercambio iónico es de utilidad para una mayor producción de hidrógeno, evitar la proliferación de microorganismos en la superficie del cátodo y evitar el fenómeno de reciclaje de hidrógeno; sin embargo, este material usualmente es costoso e incrementa la resistencia interna de la celda, por lo tanto, limitando el escalamiento de la MEC.

A continuación, en la Tabla 4.4 se muestran los resultados obtenidos en cuanto a COT, pH promedio, volumen acumulado de biogás, volumen acumulado de hidrógeno y la composición de hidrógeno, para cada uno de los experimentos realizados

Tabla 4.4 Resultados obtenidos de los experimentos

Experimento	COT (%)	pH	V _{biogás}	V _{H₂}	C _{H₂} (v/v)
E1	60	8.5	15.42	1.82	60.22
E2	65	9.0	37.56	6.09	85.91
E3	93	9.1	32.39	1.33	29.60
E4	96	8.6	34.75	0.12	7.23

Con estos resultados se calcularon los índices de rendimiento como la rapidez de producción de hidrógeno y la eficiencia coulombica para cada uno de los experimentos realizados (Tabla 4.5), el dato de la rapidez de producción de hidrógeno sirvió como punto de comparación con trabajos de investigación anteriormente realizados.

Tabla 4.5 Índices de rendimiento calculados

Q (mL/min)	C _s (g/L)	Experimento	Q _{H₂} (m ³ /m ³ d)	CE (%)
5	5	E1	0.28	2
	10	E2	0.47	0.5
2	5	E3	0.14	10
	10	E4	0.03	10

De los resultados de rapidez de producción de hidrógeno obtenidos en el segundo experimento, son los que más se asemejan con datos reportados en literatura (Tenca et al., 2013; Hu et al., 2008; Lee et al., 2009). Estas investigaciones se diferencian principalmente por el material utilizado tanto en el ánodo como en el cátodo, entre los materiales utilizados se puede mencionar el grafito, acero inoxidable y la tela de carbono modificada con platino.

4.3.3. Monitoreo del sistema

Se llevó a cabo el ajuste de parámetros de operación en el sistema ya que fueron estas condiciones con las que mejores resultados se obtuvieron (**Q = 5 mL/min; C_i = 10 g/L**), condiciones bajo las cuales se operó el sistema por un periodo de 13 días. Durante este periodo se pudieron obtener remociones alrededor del 80 % en el caso de la DQO y entre 70 y 80 % en el caso del COT. En la Figura 4.23 se muestran las respectivas curvas de remoción durante este periodo.

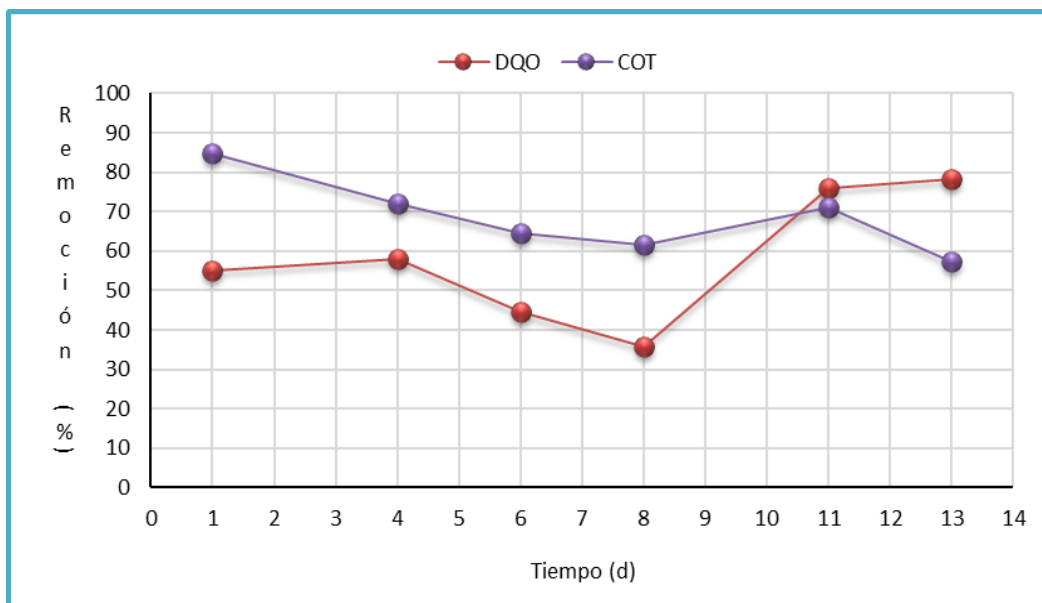


Figura 4.23. Remoción de DQO y COT

4.3.4. Análisis de varianza

Se realizó un análisis de varianza ANOVA, considerando dos factores (flujo volumétrico y concentración inicial de sustrato) y una muestra. De los resultados obtenidos en este análisis, se obtiene que el factor determinante en el estudio realizado es el flujo volumétrico ($p \leq 0.02$) y que la concentración inicial de sustrato influye en el sistema, pero con menor relevancia (Anexo 6).

4.3.5. Voltamperometría cíclica

En esta etapa se realizaron voltamperometrías cíclicas de las 5 muestras de electrodo mencionadas anteriormente en la sección 3.3.4. Una primera prueba utilizando como electrolito de referencia, Sulfato de Sodio (Na_2SO_4 , 1 M) y como segunda prueba la solución problema, Acetato de Sodio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$, 5 g/L).

Estas pruebas fueron realizadas utilizando un electrodo de referencia de solución saturada de calomel (Ag/AgCl), un electrodo auxiliar de grafito de 0.5 cm de diámetro y como electrodo de trabajo la muestra de fieltro con un área de 1 cm^2 .

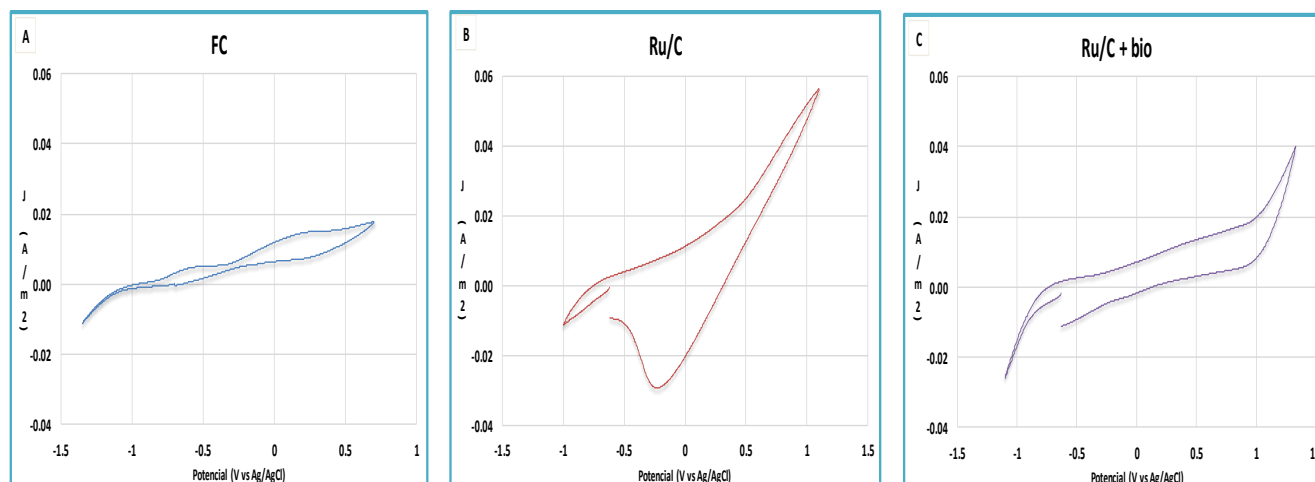


Figura 4.24. Voltamperometría cíclica. (A) Filtro de carbono únicamente. (B) Filtro de carbono modificado con Óxido de Rutenio. (C) Ánodo con biopelícula. Condiciones: Solución 1M de Na_2SO_4 , velocidad de barrido de 50 mV/s, 1 ciclo

En la Figura 4.24 se muestran los voltamperogramas del ánodo en presencia de un electrolito de referencia, en la Figura 4.24 (A) se puede observar la estabilidad que presenta el material utilizado como electrodo, fibra de carbono.

En la Figura 4.24 (B) se puede observar un pico en la parte inferior, lo cual se puede atribuir a que posiblemente en el intervalo de 0.3 a - 0.5 V este material tiene comportamiento reductor, así también, se puede ver como el filtro de carbono modificado con el Óxido de Rutenio tiene una mayor densidad de corriente entre 0.06 y - 0.04 A/m^2 a comparación de utilizar solo fibra de carbono con un intervalo entre 0.02 a - 0.01 A/m^2 .

La Figura 4.24 (C) es el electrodo modificado con presencia de biopelícula de microorganismos, se puede observar que la presencia de esta biopelícula minimiza el comportamiento observado en la anterior figura. Este electrodo comparado con solo utilizar fibra de carbono, tiene una mayor densidad de corriente, siendo entre 0.04 y - 0.03 A/m^2 .

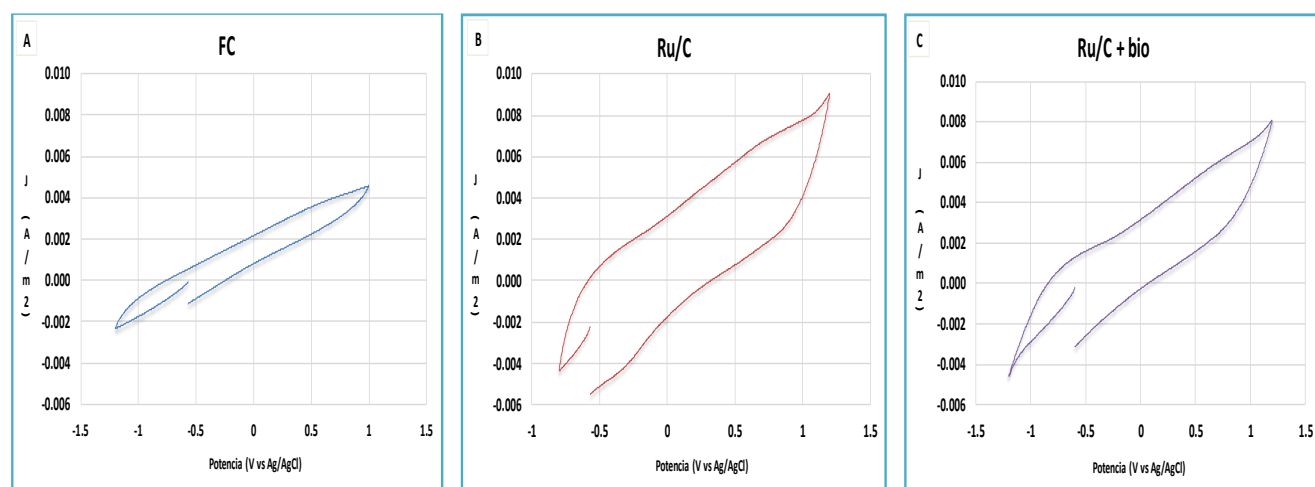


Figura 4.25. Voltamperometría cíclica. (A) Filtro de carbono únicamente. (B) Filtro de carbono modificado con Óxido de Rutenio. (C) Ánodo con biopelícula. Condiciones: Solución 5 g/L de Acetato de Sodio, velocidad de barrido de 50 mV/s, 1 ciclo

En estas gráficas (Figura 4.25) se puede observar que al modificar el electrodo, hay un aumento en la densidad de corriente, por lo que también hay un aumento en sus propiedades conductoras. De la Figura 4.25 (A), el fieltro de carbono en presencia de acetato de sodio se desarrolla en un intervalo de densidad de corriente entre 0.005 a -0.002 A/m^2 , por lo que hay un mayor flujo de electrones comparado con utilizar un electrolito de referencia.

En la Figura 4.25 (B) se puede ver este aumento de densidad de corriente en el intervalo comprendido entre 0.009 y -0.006 A/m^2 , similar al obtenido en la Figura 4.25 (C).

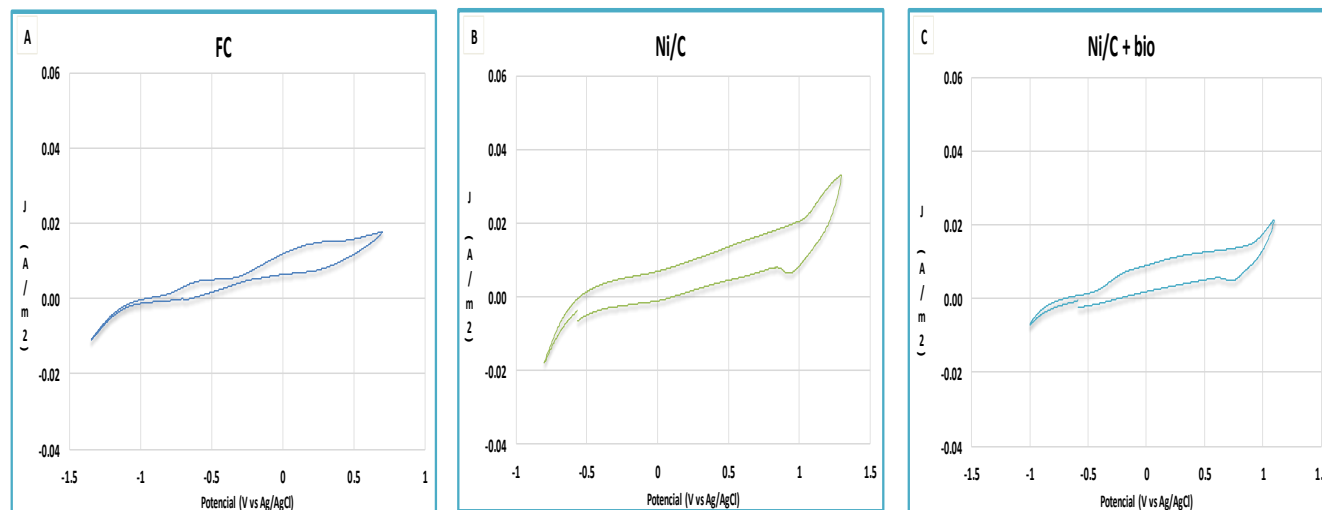


Figura 4.26. Voltamperometría cíclica. (A) Filtro de carbono únicamente. (B) Filtro de carbono modificado con Níquel metálico. (C) Cátodo con biopelícula. Condiciones: Solución 1M de Na_2SO_4 , velocidad de barrido de 50 mV/s , 1 ciclo

En la Figura 4.26 se muestran los voltamperogramas trabajando en la solución de referencia con fibra de carbono, filtro de carbono modificado con níquel y el filtro utilizado como cátodo en la celda. En la Figura 4.26 (B) se puede ver que al modificar el filtro con níquel metálico la densidad de corriente aumenta a un intervalo de 0.03 a -0.02 A/m^2 con respecto a utilizar filtro de carbono sin modificar. Se puede observar que entre 0.9 y 1.1 V el electrodo presenta una respuesta electroquímica, la cual se le atribuye a la reducción de Ni(OH)_2 según Juodkazis et al (2008).

En la Figura 4.26 (C) se muestra el electrodo modificado después de 60 días de operación. En esta gráfica se puede observar que el efecto del metal en el electrodo sigue presente, lo cual favorece la reacción de evolución de hidrógeno que tiene lugar a $E < 0$ que es cuando se presenta la activación de la superficie del electrodo.

Se puede observar que en los tres casos la reacción de evolución de hidrógeno se presenta a $E < 0$, con la diferencia de que en (A) se presenta a un menor valor de potencial respecto a ambos electrodos con níquel (B y C).

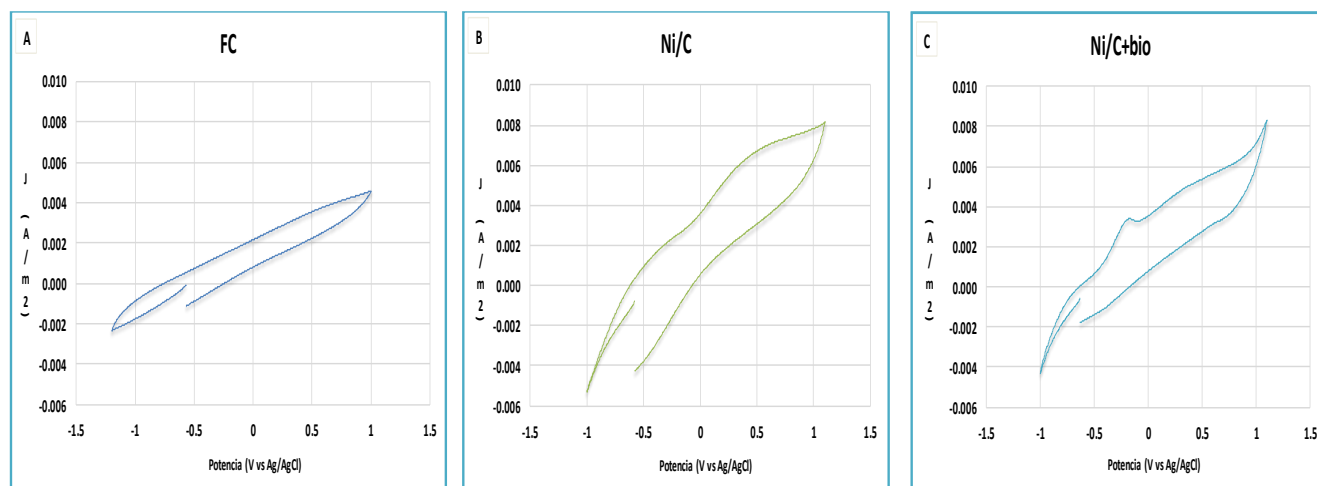


Figura 4.27. Voltamperometría cíclica. (A) Filtro de carbono únicamente. (B) Filtro de carbono modificado con Níquel metálico. (C) Cátodo con biopelícula. Condiciones: Solución 5 g/L de Acetato de Sodio, velocidad de barrido de 50 mV/s, 1 ciclo

En la Figura 4.27 se muestra la fibra de carbono, filtro de carbono modificado con níquel y el filtro utilizado como cátodo en la celda trabajando en una solución sintética de Acetato de Sodio. Se puede ver como en el filtro modificado con Níquel metálico [Figura 4.27 (B)] aumenta la densidad de corriente de este respecto a la Figura 4.27 (A) siendo esta entre 0.008 y -0.006 A/m².

En la Figura 4.27 (C) se puede observar un pico entre -0.3 a -0.1 V, lo cual se le puede atribuir a los microorganismos que estén presentes en la superficie del cátodo o a la oxidación del níquel metálico presente en la superficie del material (Juodkazis et al, 2008). También, se puede observar que la presencia de una población microbiana en el cátodo no influye significativamente en la densidad de corriente de este, cuyo intervalo comprende entre 0.008 y -0.004 A/m².

Al igual que operando los electrodos con la solución de referencia, estos presentan la reacción de evolución de hidrógeno a $E < 0$.

4.4. Prueba de 3 diferentes inóculos. Estancia de investigación

En esta sección, se muestran los resultados obtenidos durante la estancia de investigación realizada en la UAB (Barcelona, España), esta engloba la inoculación, desarrollo y resultados obtenidos en las tres MEC trabajadas en modo de operación por lote.

4.4.1. Inoculación y caracterización del agua residual

En la Figura 4.28 se muestran las tres celdas operadas durante el lapso de 48 días, donde se evaluó el efecto de tres diferentes inóculos utilizando como sustrato agua residual de industria cervecera.

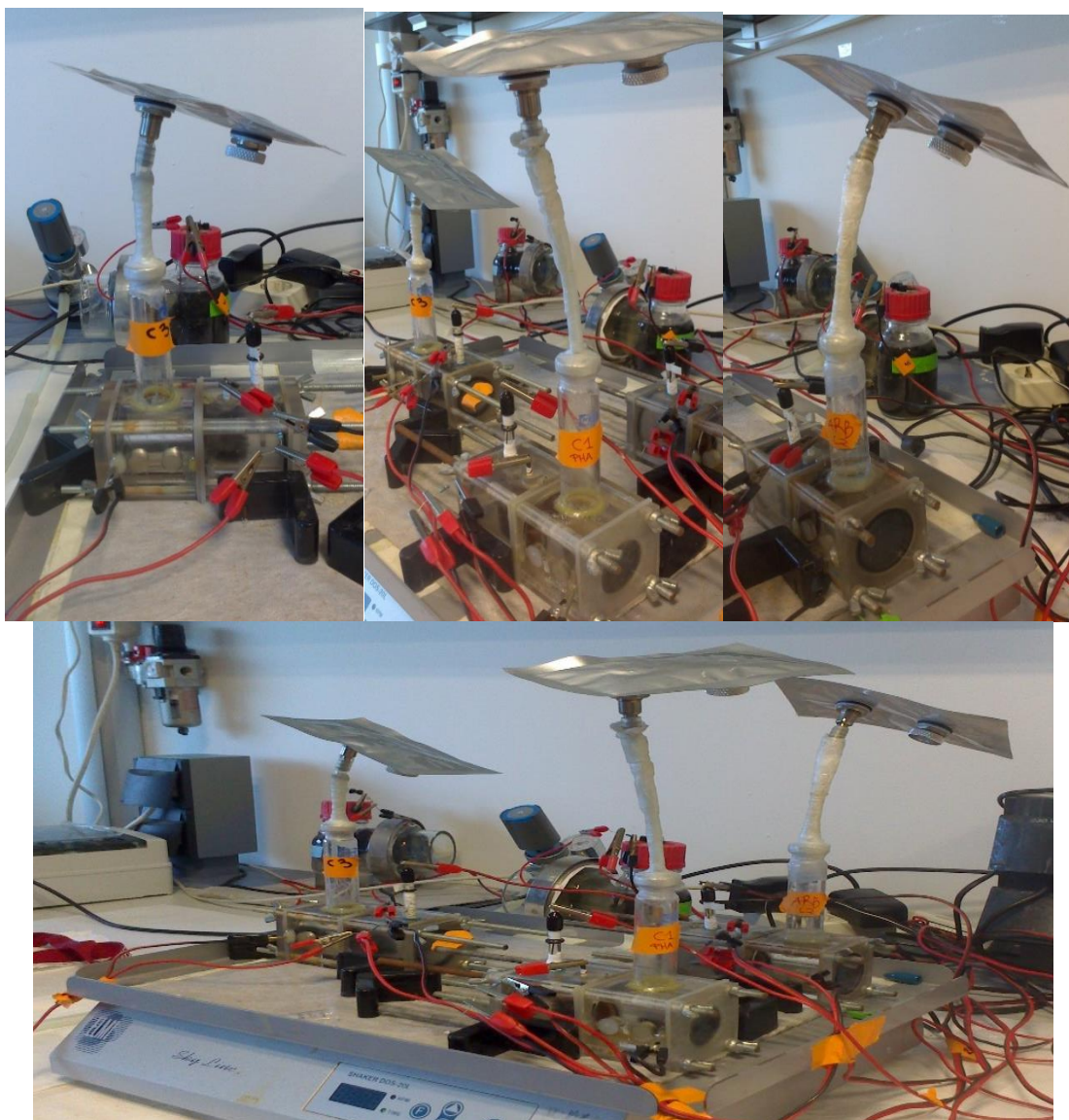


Figura 4.28. Fotos de las celdas operadas con diferente inóculo

Tanto el agua residual sintética como el agua residual real fueron caracterizadas en términos de DQO y COT. En la tabla 4.6 se muestran los resultados de dicha caracterización.

Tabla 4.6 Caracterización de agua residual de industria cervecera

Tipo de agua residual	DQO (mg/L)	COT (mg/L)
Sintética	16, 440	39.15
Real	5, 290	1, 723.75

Se puede observar que el agua sintética tenía una mayor concentración de DQO que el agua real y que, por el contrario, tenía una menor concentración de COT respecto al agua real; por lo que se puede suponer que el agua real contiene una mayor concentración de sustrato en forma de carbono.

4.4.2. Resultados experimentales

En la Figura 4.29 se muestra el gráfico de Intensidad de corriente durante el periodo de experimentación, en donde se puede observar el comportamiento de acuerdo a los cambios realizados.

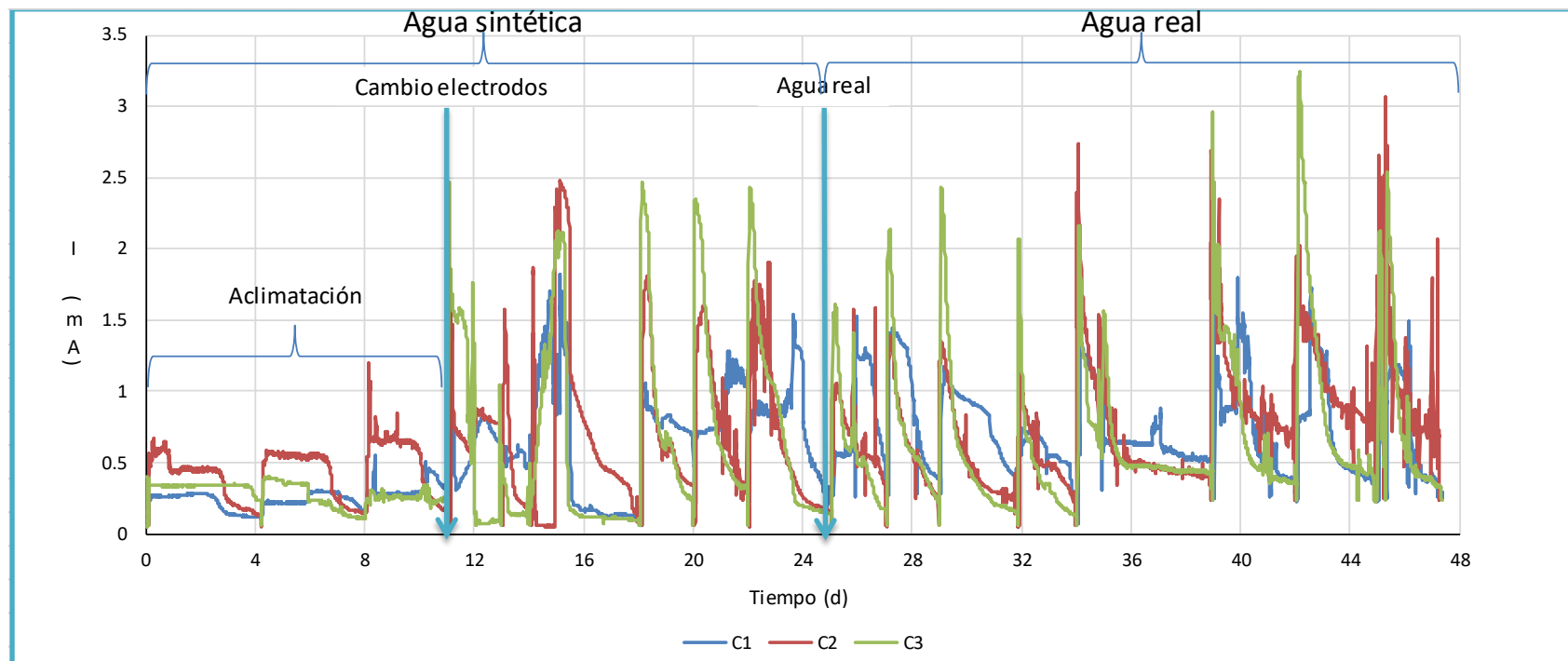


Figura 4.29. Intensidad de corriente de las tres MEC, durante 48 días de operación

En la primera parte del gráfico se puede ver el periodo comprendido de los 10 primeros días correspondientes al periodo de aclimatación al agua residual sintética. Se puede ver que a partir del tercer ciclo hay un aumento en la corriente por lo que se tomó como respuesta indicativa de la aclimatación al sustrato.

Al final de este periodo de aclimatación se realizó el cambio de los cátodos en las tres celdas, a lo cual se puede observar un notable aumento de la corriente debido a la mayor disponibilidad de Pt en la cámara catódica. Las celdas que mayor corriente registraron fueron las que se inocularon con un consorcio mixto (C2 y C3), mientras que la otra celda (C1) registraba una corriente menor a 1.5 mA.

Este parámetro también se tomó como indicativo del consumo de sustrato, por cual se puede observar que la C1 al final de cada ciclo no llegaba a un completo consumo de este, al contrario de C2 y C3. En esta segunda parte del gráfico trabajando de igual forma con agua sintética, la que mayor corriente registró fue la C3 alcanzando valores cercanos a 2.5 mA, seguida por la C2 con valores cercanos a 2 mA.

La tercera parte del gráfico corresponde al cambio de agua residual sintética por agua residual real, cuyo periodo comprendió entre el día 25 al día 48. Se puede observar el periodo de aclimatación de aproximadamente 4 días (2 ciclos), y que al igual que con agua sintética la C1 fue la celda que menor velocidad oxidativa presentó y por lo tanto se obtuvo un bajo porcentaje de remoción.

En esta parte la C3 alcanzó valores máximos de corriente alrededor de los 3 mA, mientras que en la C2 valores cercanos a 2 mA.

Al trabajar con MEC de doble cámara, se ha reportado que se puede presentar un gradiente de pH. La cámara catódica tiene un aumento de pH debido a la pérdida de los protones por la evolución del hidrógeno y, por el contrario, la cámara anódica presenta un descenso de pH por la generación de protones.

En la Figura 4.30 se muestra el comportamiento del pH que presentaron las celdas durante los 48 días en que fueron operadas.

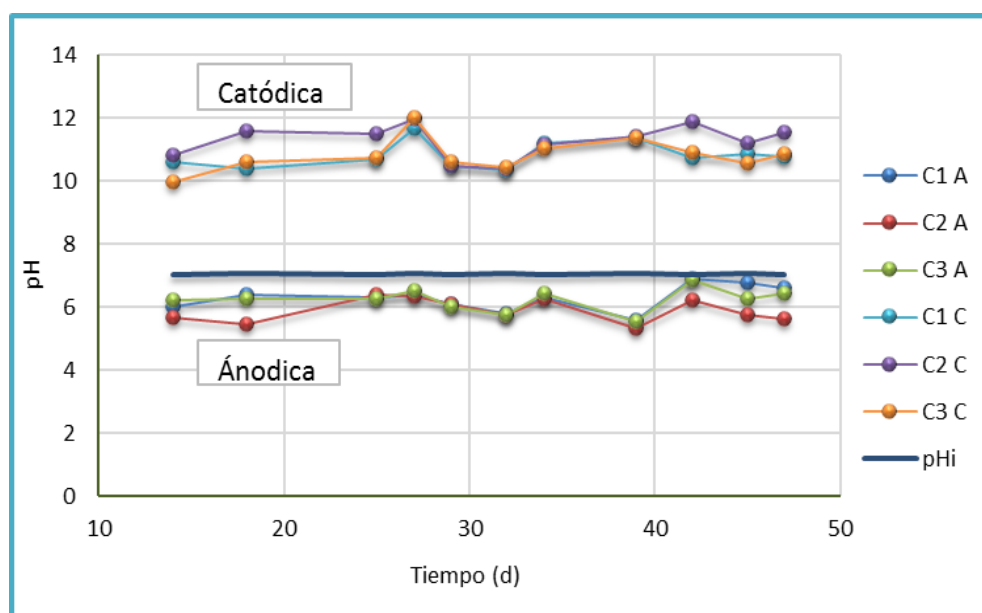


Figura 4.30. Comportamiento del pH de la cámara anódica y catódica

Como se puede observar, en la cámara catódica partiendo de un pH inicial neutro (7.03) el medio se basicifica debido a esa pérdida de protones, mientras que en la cámara anódica no hay un cambio relevante con respecto al pH inicial, lo cual se atribuye al efecto buffer del medio sintético que se ocupó.

La DQO removida en la celda tuvo valores bajos con respecto a lo que se esperaba, lo cual se atribuye a las sustancias presentes en el agua residual de cervecía, las cuales no pueden ser degradadas por la biomasa presente en las MEC o a que requieren de un mayor tiempo de residencia para una mayor degradación. La celda en la que mayor porcentaje de remoción se pudo obtener, fue la C3 con un valor del 24 % (Anexo 7).

El volumen acumulado de hidrógeno producido durante los 48 días de operación en cada una de las celdas, se muestra en la Figura 4.31. Se puede observar que el mayor volumen fue producido en la C2 con una cantidad de 155 mL, así también, se puede ver que hubo una producción constante desde la etapa de aclimatación.

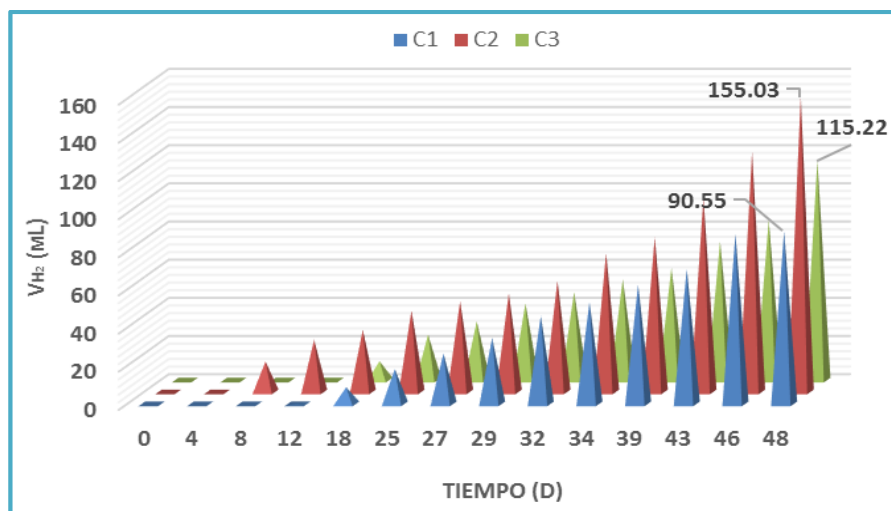


Figura 4.31. Volumen acumulado de hidrógeno

De igual forma la mayor composición de hidrógeno (Figura 4.32) se obtuvo con la C2, con un valor del 64 %. Se puede observar que tanto en la C2 como en la C3 se obtuvo una concentración de hidrógeno mayor al 50 %.

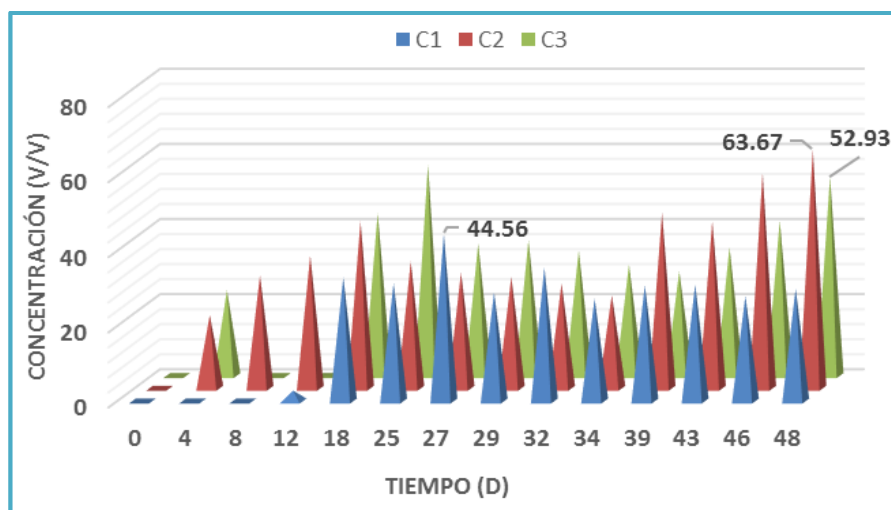


Figura 4.32. Concentración de H₂ producido por ciclo

En la Tabla 4.7 se puede apreciar de forma resumida los valores obtenidos al final de la experimentación, datos del porcentaje de remoción de la DQO, el volumen acumulado de hidrógeno y la composición alcanzada en cada celda. A partir de estos datos se pudieron calcular los índices de rendimiento de las celdas.

Tabla 4.7 Resultados obtenidos por MEC

MEC	DQO (%)	V _{H₂}	C _{H₂} (v/v)
C1	14	90.55	44.56
C2	11	155.03	63.67
C3	24	115.22	52.93

La Tabla 4.8 contiene los índices de rendimiento representativos de las MEC, donde se puede ver que la CE alcanza un 95 % para la C2, mientras que en la eficiencia catódica se obtiene un valor máximo de 0.82 en la C1. La rapidez de producción de hidrógeno resulta de valores similares en las C2 y C3 con un valor de 0.2 m^3 de $\text{H}_2/\text{m}^3 \text{ d}$.

Tabla 4.8 Índices de rendimiento de las MEC

MEC	CE (%)	r_{CAT}	Q_{H_2} ($\text{m}^3/\text{m}^3 \text{ d}$)
C1	89.91	0.82	0.15
C2	95.1	0.72	0.24
C3	84.5	0.65	0.26

4.4.3. Voltamperometría cíclica

Se realizaron voltamperometrías cíclicas de cada una de las MEC, utilizando como electrodo de trabajo el ánodo de la celda, como electrodo auxiliar el cátodo de la celda y como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl .

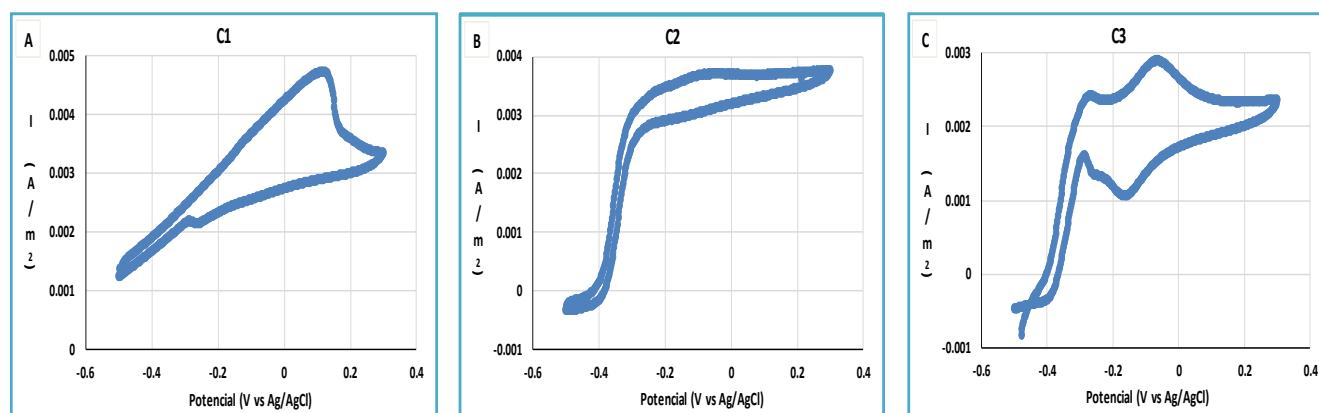


Figura 4.33. Voltamperometría cíclica. (A) Celda 1. (B) Celda 2. (C) Celda 3. Condiciones: Medio de agua residual de cervecía; velocidad de barrido de 1 mV/s , 1 ciclo

En la Figura 4.33 se muestran los voltamperogramas de las tres MEC operadas. En la Figura 4.33 (A) se muestra el voltamperograma de la C1 donde en el intervalo de 0.15 a -0.1 V se observa un pico que puede indicar la oxidación de la materia orgánica, así también se puede ver que la densidad de corriente se desarrolla en el intervalo entre 0.002 a 0.005 A/m^2 .

En la Figura 4.33 (B) se puede ver el comportamiento de la C2, esta celda se desarrolla en un intervalo de densidad de corriente más pequeño que la C1 siendo este entre 0.0028 a 0.004 A/m^2 . También se puede ver un pequeño pico a un intervalo de potencial entre 0 y -0.2 V , el cual es indicativo de la oxidación de materia orgánica.

En la Figura 4.33 (C) se tiene un gráfico simétrico, lo cual significa que lo que se oxida o adsorbe de igual forma se reduce o desorbe al invertir el voltaje aplicado. En esta celda la densidad de corriente oscila entre 0.001 y 0.003 A/m^2 . De igual forma se observa un pico en el intervalo de potencial entre 0 y -0.2 V .

Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones

- ❖ Operando el sistema en un modo semi-continuo, se pudieron lograr remociones de hasta el 96% operando con el flujo volumétrico de 2 mL/min, sin embargo, se obtuvieron resultados bajos en cuanto a la producción y composición de hidrógeno, por lo cual no es conveniente operar bajo esta condición.
- ❖ Los mejores resultados obtenidos en este trabajo fueron con una operación de $Q = 5$ mL/min y $C_s = 10$ g/L, pudiendo obtener remociones de hasta el 65% del COT. El volumen de biogás producido durante el periodo de operación (12 días) fue de 37.6 L, el cual alcanzó una concentración de hidrógeno del 86% resultando en un volumen de 6 L. Así también la rapidez de producción de hidrógeno fue la más alta, siendo de $0.47 \text{ m}^3 \text{ de H}_2 / \text{m}^3 \text{ d}$, un valor comparable con trabajos reportados en literatura operando plantas piloto.
- ❖ Realizado un análisis de varianza de dos factores, los resultados muestran que el flujo volumétrico al que se opere el sistema es el factor determinante para obtener la mejor eficiencia de este. Así también se obtuvo que la concentración inicial de sustrato impacta en el desempeño, pero no es determinante para una mayor eficiencia del sistema.
- ❖ Al modificar la fibra de carbono con Óxido de Rutenio, resulta en el aumento de propiedades electroquímicas en el material tanto en la densidad de corriente como en la apertura electroquímica respecto a solo utilizar la fibra de carbono, así también se observa en un determinado rango de potencial la presencia de una respuesta electroquímica que habría de corroborarse con un estudio posterior. Con la presencia de biopelícula también hay aumento en la densidad de corriente y por tanto un mayor flujo de electrones, y que la respuesta observada anteriormente ya no está presente con Acetato de Sodio.
- ❖ En el caso del cátodo, se pudo observar el aumento en la densidad de corriente al modificar el material con Níquel metálico y que la reacción de evolución de hidrógeno se presenta a un $E < 0$. Así también se puede observar una respuesta de oxidación en el intervalo entre -0.4 a -0.2, la cual se atribuye a los microorganismos que puedan estar presentes en el cátodo.
- ❖ Durante la estancia de investigación realizada se pudo trabajar con agua residual de cervecría como fuente de sustrato y probar tres MEC con diferente inóculo. Como resultado de esto la MEC con la que

mejores resultados se obtuvieron fue la inoculada con un consorcio mixto de microorganismos exoelectrógenos de alta resistencia- lodo anaerobio (C2), alcanzando valores de intensidad de corriente cercanos a los 2 mA, un volumen acumulado de H_2 de hasta 155 mL y concentración de un 64% de H_2 .

- ❖ Con los índices calculados se puede notar que, trabajando con un consorcio mixto se puede alcanzar una velocidad de producción de hidrogeno de $0.2 \text{ m}^3 \text{ de } H_2/\text{m}^3 \text{ d.}$ Esto se puede sustentar observando los datos obtenidos entre las celdas operadas con los consorcios mixtos cuyo comportamiento es similar, al contrario de trabajar con un solo inóculo.

• Recomendaciones

De los resultados obtenidos en este trabajo, resultan algunas recomendaciones para futuros trabajos.

- ❖ Inocular la celda con una adición inicial de biomasa y dejar posteriormente operar el sistema solamente con la biopelícula que se forme en el ánodo como resultado de la inoculación, ya que, si se sigue realizando la adición de biomasa al sistema, hay un enriquecimiento y reposición de microorganismos no deseables en el sistema, como pueden ser microorganismos metanogénicos u homoacetogénicos. Incluso con la presencia de microorganismos homoacetogénicos, se corre el riesgo de que suceda el fenómeno del reciclaje de hidrógeno.
- ❖ Se sugiere probar el sistema a diferentes temperaturas ya que este puede ser un factor de impacto para la mejor operación del sistema, y cabe señalar la posibilidad de poder trabajar a temperatura ambiente. Esto debido a que se pudo observar, que una disminución de temperatura en 5°C tuvo un efecto positivo en la eficiencia del sistema.
- ❖ Otros puntos de interés para la evolución de las MEC son: la optimización, control del proceso y monitoreo del mismo.



Capítulo 6. Bibliografía

- Adris (2009). On the reported attempts to radically improve the performance of the steam methane reforming reactor. The canadian journal of chemical engineering. Vol. 74, No. 2. pp. 177 - 186.
- Aelterman P., Versichele M., Marzorati M., Boon N. y Verstraete W. (2008). Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three- dimensional anodes. Bioresource Technology. Vol. 99. pp. 8895 – 8902.
- Akikusa J. y Khan S. (2002). Photoelectrolysis of water in p-sic/pt and p-sic/n-tio₂ cells. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 27, no. 9. pp. 863 – 870.
- Ambler J. y Logan B. (2011). Evaluation of stainless steel cathodes and a bicarbonate buffer for hydrogen production in microbial electrolysis cells using a new method for measuring gas production. International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 36. pp. 160 – 166.
- Angelidaki I. y Sanders W. (2004). Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. Vol. 4. pp. 117 – 129.
- Baez V. y González W. (2002). Estado del arte de las celdas de combustible: fuente energética del futuro. Departamento de tecnología de materiales y centro de información técnica de petrolera de Venezuela S. A. de C. V.
- Bond D., Holmes D., Tender L. y Lovley D. (2002). Electrode-reducing microorganisms harvesting energy from marine sediments. Science. Vol. 295, No. 5554. pp. 483 – 485.
- Burgos R. (2015). Evaluación electroquímica de materiales anódicos y su aplicación en celdas de combustible microbianas. Tesis de licenciatura. Universidad de Yucatán. Facultad de Ingeniería Química. Mérida, Yucatán.
- Call D. y Logan B. (2008). Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell (MEC) lacking a membrane. Environmental Science Technology. Vol. 42, No. 9. pp. 3401 - 3406.
- Cervantes C. (2011). Biodegradación de aguas residuales y producción de electricidad en una celda de combustible microbiana. Tesis de maestría. Instituto de Ingeniería, UNAM.



- Chen H., Chang S., Guo Q., Hong Y. y Wu P. (2016). Brewery wastewater treatment using an anaerobic membrane bioreactor. *Biochemical Engineering Journal*. Vol. 105. pp 321 – 331.
- Cheng S., Liu H. y Logan B. (2006). Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells. *Environmental Science Technology*. Vol. 40, No. 1. pp. 364 – 369.
- Cheng S. y Logan B.E. (2011). Increasing power generation for scaling up single chamber air cathode microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. Vol. 102. pp. 4468 – 4473.
- Cusick R., Bryan B., Parker D., Merrill M., Mehanna M., Kiely P., Liu G. y Logan B. (2011). Performance of a pilot-scale continuous flow microbial electrolysis cell fed winery wastewater. *Applied Microbiology Biotechnology*. Vol. 89. pp 2053 - 2063.
- Depo J.K. et al. (1994). Preparation of modified Raney alloys for water electrolysis production of hydrogen. *Canadian Metallurgical Quarterly*. Vol. 33, No. 4. pp. 369-376.
- Ditzig J., Liu H. y Logan B. (2007). Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR). *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 32, No. 13. 2296 - 2304.
- Du Z., Li H. y Gu T. (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology Advances*. Vol. 25. pp 464 - 482.
- Environmental Protection Agency (EPA). Departamento de Energía. Recuperado el 31 de enero del 2015, de: <http://www.fueleconomy.gov/feg/escurrent.shtml>
- Escapa A., San Martin M. y Moran A. (2014). Potential use of microbial electrolysis cells (MECs) in domestic wastewater treatment plants for energy recovery. *Fuel Cells*. Vol. 2, No. 19.
- Escapa A., San Martin M., Mateos R. y Moran A. (2015). Scaling-up of membraneless microbial electrolysis cells (MECs) for domestic wastewater treatment: Bottlenecks and limitations. *Bioresource Technology*. Vol. 180. pp. 72 – 78.
- Feng Y., Wang X., Logan B. y Lee H. (2008). Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology*. Vol. 78. pp. 873 – 880.
- Fernández B. (2004). Cambio climático: Una visión desde México. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Instituto Nacional de Ecología.
- Frers C. (2010). El avance de las energías alternativas.url: <http://waste.ideal.es>.
- Gershenson A., (2003). El problema del gas natural y las alternativas. *El Cotidiano*. Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco. Vol. 19 No. 117, pp. 68 – 74.
- González A. y Castañeda Y. (2008). Biocombustibles, biotecnología y alimentos. Impactos sociales para México. *Argumentos*. Vol. 21, No. 57. pp. 55 – 83.
- Hu H., Fan Y. y Liu H. (2008). Hydrogen production using single-chamber membrane free microbial electrolysis cells. *Water Research*. Vol. 30. pp 4172 - 4178.



- Hu H., Fan Y. y Liu H. (2009). Hydrogen production in single-chamber tubular microbial electrolysis cells using non-precious metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 34. pp. 8535 - 8542.
- Hu W. (2000). Electrocatalytic properties of new electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 25, No. 2. pp. 111-118.
- Huitzil T. (2010). Generación de electricidad empleando *geobacter sulfurreducens*. Tesis de licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Ieropoulos I., Winfield J. y Greenman J. (2010). Effects of flow-rate, inoculum and time on the internal resistance of microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. Vol. 101. pp. 3520 – 3525.
- Jeremiasse A., Hamelers H., Saakes M. y Buisman C. (2010). Ni foam cathode enables high volumetric H₂ production in a microbial electrolysis cell. *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 35. pp 12716 - 12723.
- Jin B., Van Leeuwen H., Patel B. y Yu Q. (1998). Utilization of starch processing wastewater for production of microbial biomass protein and fungal -amylase by *Aspergillus oryzae*. *Bioresource Technology*. Vol. 66, No. 3. pp. 201 – 206.
- Juodkasis K., Juodkazyté J., Vilkauskaitė R. y Jasulaitienė V. (2008). Nickel surface anodic oxidation and electrocatalysis of oxygen evolution. *Journal Solid State Electrochemistry*. Vol. 12. pp. 1469 – 1479.
- Kadier A., Simayi Y., Sahaid M., Abdeslahian P. y Abdul A. (2014). A review of the substrates used in microbial electrolysis cells (MECs) for producing sustainable and clean hydrogen gas. *Renewable Energy*. Vol. 71. pp. 466 – 472.
- Kargi F. y Eker S. (2007). Electricity generation with simultaneous wastewater treatment by a microbial fuel cell (CCM) with Cu and Cu-Au electrodes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 82. pp. 658 – 662.
- Kiely P., Regan J. y Logan B. (2011). The electric picnic: synergistic requirements for exoelectrogenic microbial communities. *Current Opinion in Biotechnology*. Vol. 22. pp. 378 – 385.
- Larry West (2012). Top eight alternative fuels. *Clean Technica News*. Artículo tomado de: cleantechnica.com y www.thoughtco.com.
- Lee HS., Torres Cl., Parameswaran P. y Rittmann BE. (2009). Fate of H₂ in an upflow single-chamber microbial electrolysis cell using a metal-catalyst-free cathode. *Environmental Science Technology*. Vol. 43, No. 20. pp. 7971 - 7976.
- Licht S. (2003). Solar water splitting to generate hydrogen fuel a photothermal electrochemical analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 30, No. 5. pp. 459 – 470.
- Logan B. (2007) *Microbial fuel cells*. John Wiley & sons publication. E. U.



- Logan B., Hamelers B., Rozendal R., Schroder U., Keller J., Freguia S., Aelterman P., Verstraete W. y Rabaey K. (2006) Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science and Technology*. Vol. 17. pp. 5181-5192.
- Logan B. y Regan J. (2006). Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends in Microbiology*. Vol. 14. pp. 512 - 518.
- Logan B., Call D., Cheng S., Hamelers H., Sleutels T., Jeremiasse A. y Rozendal R. (2008). Microbial electrolysis cells for high yield hydrogen gas production from organic matter. *Environmental Science & Technology*. Vol. 42, No. 23. pp. 8639 - 8640.
- Logan S. (2003). Fuel cell technology: applications and perspectives. Presentado en DOE DER Road Show, Clemson University.
- Lorenzo M. D., Scott K., Curtis T. P. y Head I. M. (2010). Effect of increasing anode surface area on the performance of a single chamber microbial fuel cell. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 156. pp. 40 – 48.
- Lovley D., Holmes D. y Nevin K. (2004). Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) reduction. *Advances in Microbial Physiology*. pp. 219 – 286.
- Lu L., Ren N., Xing D. y Logan B. (2009). Hydrogen production with effluent from an ethanol-H₂ coproducing fermentation reactor using a single-chamber microbial electrolysis cell. *Biosensors Bioelectronics*. Vol. 24, No. 10. pp. 3055 - 3060.
- Norbeck J. (1996). Hydrogen fuel for surface transportation. Warrendale, PA. Society of automotive engineers.
- Oliveira V. B., Simoes M., Melo L. F. y Pinto A. M. (2013). Overview on the developments of microbial fuel cells. *Biochemical Engineering Journal*. Vol. 73. pp. 53 – 64.
- Owen W. F., Stuckey D. C., Healy J. B, JR., Young L. Y. y McCaig P. L. (1978). Bioassay for monitoring biochemical methane potential and anaerobic toxicity. *Water research*. Vol. 13. pp. 485 – 492.
- Rabaey K., Angenent L., Schröder U. y Keller J. (2009). Bioelectrochemical systems: from extracellular electron transfer to biotechnological application. IWA Publishing. London. pp. 524.
- Rajeshwar K., McConnell R. y Licht S. (2008). Solar hydrogen generation. *Toward a Renewable Energy Future*. Springer Science. Boston, E. U. pp. 178 – 183.
- Ramírez N. (2004) La tecnología de celdas de combustible y su interfase electrónica de potencia para aplicaciones domésticas e industriales. Tesis de maestría. Centro Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CENIDET). Cuernavaca, Morelos.
- Redondo F. (2014). Producción de biogás a partir de residuos sólidos orgánicos provenientes de diferentes fuentes generadoras. Tesis de licenciatura. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM.



- Rivera I. (2014). Generación de hidrógeno en una celda de electrólisis microbiana alimentada con ácidos grasos volátiles. Tesis de maestría. Instituto de Ingeniería, UNAM.
- Romano L. (2015). Tratamiento de electrometanogénesis de la fracción líquida del digestato de un sistema de tratamiento de digestión anaerobia de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos por medio de una celda de electrólisis microbiana. Tesis de maestría. Facultad de ingeniería, UNAM.
- Rozendal R., Hamelers H., Euverink G., Metz S. y Buisman C. (2006). Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 31, No. 12. pp. 1632 - 1640.
- Rozendal R. (2007). Hydrogen production through biocatalyzed electrolysis. Tesis de doctorado. Universidad de Wageningen, Países Bajos.
- Ruiz Y. (2015). Scale- up opportunities of microbial electrolysis cells for hydrogen production from wastewater. Tesis de doctorado. Escuela de Ingeniería, UAB.
- Salaet S. y Roca J. (2010). Agotamiento de los combustibles fósiles y emisiones de CO₂: algunos posibles escenarios futuros de emisiones. *Revista galena de economía*. Vol. 19, No. 1. pp. 1 – 19.
- Scampini A. (2010). Upflow anaerobic sludge blanket reactors for treatment of wastewater from the brewery industry. Tesis de maestría. Massachusetts Institute of Technology.
- Sharma M., Bajracharya S., Gildemyn S., Patil A., Alvarez Y., Pant D., Rabaey K. y Dominguez X. (2014). A critical revisit of the key parameters used to describe microbial electrochemical systems. *Electrochimica Acta*. Vol. 140. pp. 191 – 208.
- Tani T., Sekiguchi N., Sakai M. y Ohta D. (2000). Optimization of solar hydrogen systems based on hydrogen production cost. *Solar Energy*. Vol. 68, No. 2. pp. 143- 149.
- Tenca A., Cusick R., Schievano A., Oberti R. y Logan B. (2013). Evaluation of low cost cathode materials for treatment of industrial and food processing wastewater using microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. 38, No. 4. pp. 1859 - 1865.
- Torres C. (2014). On the importance of identifying, characterizing, and predicting fundamental phenomena towards microbial electrochemistry applications. *Current Opinion in Biotechnology*. Vol. 27. pp. 107 – 114.
- Vereá L. (2014). Caracterización y optimización de una celda de electrólisis microbiana para la producción de hidrógeno. Tesis de doctorado. Instituto de Energías Renovables, UNAM.
- Yuan Y., Ahmed J. y Kim S., (2011). Polyaniline/carbon black composite-supported iron phthalocyanine as an oxygen reduction catalyst for microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*. Vol. 196. pp 1103 – 1106.
- Wall J., Harwood C. y Demain A. (2008). *Bioenergy*. 1a. edición. ASM Press.



-
- Zehnder A., Huser B.; Brock T. y Wuhrmann K. (1979). Characterization of an Acetate-Decarboxylating, Non-Hydrogen-Oxidizing Methane Bacterium. Archives of Microbiology. Vol. 124. pp. 1 – 11.

ANEXO 1

Solución de nutrientes (Owen, 1978; Angelidaki y Sanders, 2004; Redondo, 2014)

Tabla A.1 Composición de la solución nutritiva utilizada en las MEC

Reactivo	Concentración (mg/L)
$\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2000
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2000
$\text{MnCl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	500
$\text{CuCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	30
ZnCl_2	50
H_3BO_3	50
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	90
$\text{NaSeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50
EDTA	1000
HCl 36%	1
Resarzurina	500

ANEXO 2

Procedimiento de recubrimiento del ánodo con Platino (Cheng, 2006).

1. Pesar la cantidad necesaria del 10 % Pt/C correspondiente a 0.5 mg Pt/ cm^2 del área superficial.
2. Colocar la cantidad de Pt/C dentro de un vial de plástico, agregar gota a gota $0.83 \text{ }\mu\text{L}$ de agua desionizada por cada 1 mg de Pt/C junto con 6 u 8 esferas de vidrio, tapar el vial y agitar con ayuda de un vortex por unos segundos. Esto es para el tratamiento del Platino.
3. Agregar al vial con ayuda de una micropipeta, $6.67 \text{ }\mu\text{L}$ de solución de Nafion[®] y $3.33 \text{ }\mu\text{L}$ de isopropanol por cada 1 mg de Pt/C. Agitar en el vortex, la mezcla debe parecer pasta.
4. Pintar con un pincel en una cara, manteniendo uniforme y homogénea la pasta como sea posible. Usar un cartón para evitar pintar otra superficie.
5. Dejar secar el recubrimiento al menos 24 horas. También se puede usar una secadora de pelo a baja temperatura. NOTA: Si se seca a alta temperatura podría dañarse la cubierta de Pt y Nafion[®].

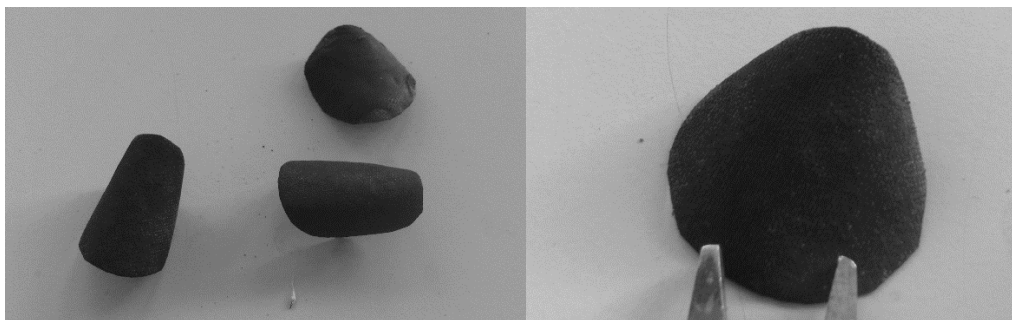


Figura A.1. Cátodos con recubrimiento de Pt

ANEXO 3

A. Preparación y composición de agua residual sintética (Zehnder et al, 1979; Scampini, 2010; Chen et al, 2015)

Tabla A.2 Composición del agua residual sintética de industria cervecera

Reactivo	Concentración (g/L)
Cerveza (Damm)	27.54
Extracto de levadura	1.5
K ₂ HPO ₄	0.24
Ácido acético glacial (mL/L)	10
NH ₄ Cl	0.38
MgSO ₄	0.11
Ácido propiónico glacial (mL/L)	7.8
Medio mineral (mL)	51.4

1. Agregar el ácido propiónico y el acético en agua de la llave.
2. Ajustar pH a 5.1 con NaOH al 50 %.
3. Adicionar la cerveza, medio mineral, extracto de levadura, NH₄Cl, K₂HPO₄ y MgSO₄.
4. Aforar y mantener a 4 °C.

B. Composición del medio sintético (Ruiz, 2015)

Se preparó una solución que servía como medio para la alimentación de las celdas. Dicha solución contiene BES (2- Bromoetansulfonato) para la inhibición metanogénica.

Tabla A.3 Medio utilizado en las MEC

Reactivo	Concentración (mL/L)
PBS	172
NH ₄ Cl	9.75
FeCl ₂	1
Na ₂ S	1.5
Micronutrientes	5
BES (mM)	50



Figura A.2. Soluciones del medio sintético

El buffer salino de fosfatos contiene 12.04 g/L de Na₂HPO₄ y 2.06 g/L de KH₂PO₄. La composición de los micronutrientes es la siguiente:

Tabla A.4 Composición de la solución de micronutrientes

Reactivo	Concentración (g/L)
EDTA	1
CoCl ₂ · 6H ₂ O	0.164
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	0.228
H ₃ BO ₃	0.02
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0.04
NaSeO ₃	0.002
Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	0.02
NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.04
MgCl	2.32
MnCl ₂ · 4H ₂ O	1.18
ZnCl ₂	0.1
CuSO ₄ · 5 H ₂ O	0.02
AlK(SO ₄) ₂	0.02

ANEXO 4

Método de la bolsa de gas (Ambler y Logan, 2011)

Se realiza el análisis del biogás contenido en la bolsa de muestreo por medio de cromatografía de gases. Posteriormente se inyecta un volumen de nitrógeno (3 mL) y se vuelve a medir la composición contenida en la bolsa.

El volumen inicial de nitrógeno en la bolsa de muestreo ($V_{T,b,i}$) puede ser calculado como el producto de la fracción molar inicial en la bolsa ($X_{T,b,i}$) y el volumen total inicial de gas en la bolsa ($V_{b,i}$) como se muestra en la ecuación 4.1.

$$V_{T,b,i} = X_{T,b,i} \cdot V_{b,i} \quad (4.1)$$

Después de analizar la composición inicial del gas y la adición de un determinado volumen de nitrógeno, la fracción molar de nitrógeno puede ser calculada con la ecuación 4.2:

$$X_{T,b,f} = \frac{V_{T,b,i} + V_{T,b,a} - V_L \cdot X_{T,b,i}}{V_{b,i} + V_{T,b,a} - V_L} \quad (4.2)$$

Donde $X_{T,b,f}$ es la fracción molar de nitrógeno después de agregar el volumen conocido ($V_{T,b,a}$) y V_L es el volumen total de gas perdido de la bolsa debido al análisis.

Combinando las ecuaciones (4.1) y (4.2) y reorganizando términos, el volumen inicial de gas en la bolsa puede ser calculado de los datos obtenidos en ambos análisis.

$$V_{b,i} = \frac{-V_{T,b,a} + V_L \cdot X_{T,b,i} + V_{T,b,a} \cdot X_{T,b,f} - V_L \cdot X_{T,b,f}}{X_{T,b,i} - X_{T,b,f}} = V_L \cdot V_{T,b,a} \frac{1 - X_{T,b,f}}{X_{T,b,f} - X_{T,b,i}} \quad (4.3)$$

El volumen total de hidrógeno y metano puede ser calculado como el producto de su fracción molar inicial y los volúmenes de gas en la bolsa y el volumen libre de la celda:

$$V_{H_2} = X_{H_2,b,i} \cdot (V_{b,i} + V_h) \quad (4.4)$$

Donde V_{H_2} es el volumen producido de hidrógeno, V_h es el volumen del espacio libre en la celda y $X_{H_2,b,i}$ es la fracción molar inicial de hidrógeno en la bolsa.

$$V_{CH_4} = X_{CH_4,b,i} \cdot (V_{b,i} + V_h) \quad (4.5)$$



Donde V_{CH_4} es el volumen producido de metano y $X_{CH_4,b,i}$ es la fracción molar inicial de metano en la bolsa.

El volumen de hidrógeno y metano correspondientes a ese volumen, fueron calculados asumiendo la presión de 1 atm en la celda- bolsa de muestreo y a temperatura ambiente.

ANEXO 5

Gráfico de remoción de DQO, del sistema en continuo.

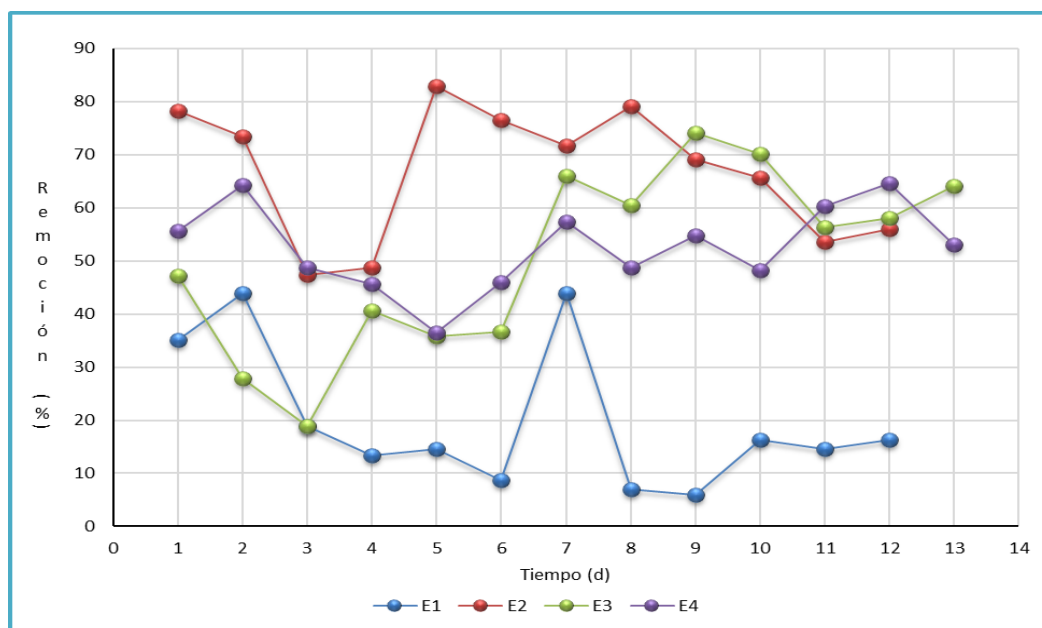


Figura A.3. Remoción de DQO del sistema de MECs

En el gráfico se puede observar que la remoción de DQO fue variable durante la operación del sistema, el experimento donde se pudieron obtener mayores remociones fue con E2 siendo estas entre el 70 y 80 %.

Mientras que, operando a un flujo de 2 mL/min se obtuvieron remociones entre el 50 y 70 % solamente.

ANEXO 6

Resultados obtenidos del análisis de varianza ANOVA

Tabla A.5 Resultados ocupados para el análisis de varianza

Concentración		
Flujo	5 g/L	10 g/L
0.3	60	65
0.1	93	96

Tabla A.6 Tabla de resultados obtenida del análisis ANOVA

ANÁLISIS DE VARIANZA						
Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F_c	Probabilidad	Valor crítico para F_α
Flujo	1024	1	1024	1024	0.0198	161.44
Concentración	16	1	16	16	0.1559	161.44
Error	1	1	1			
Total	1041	3				

ANEXO 7

Gráficos de la voltamperometría realizada en las cinco muestras de electrodo

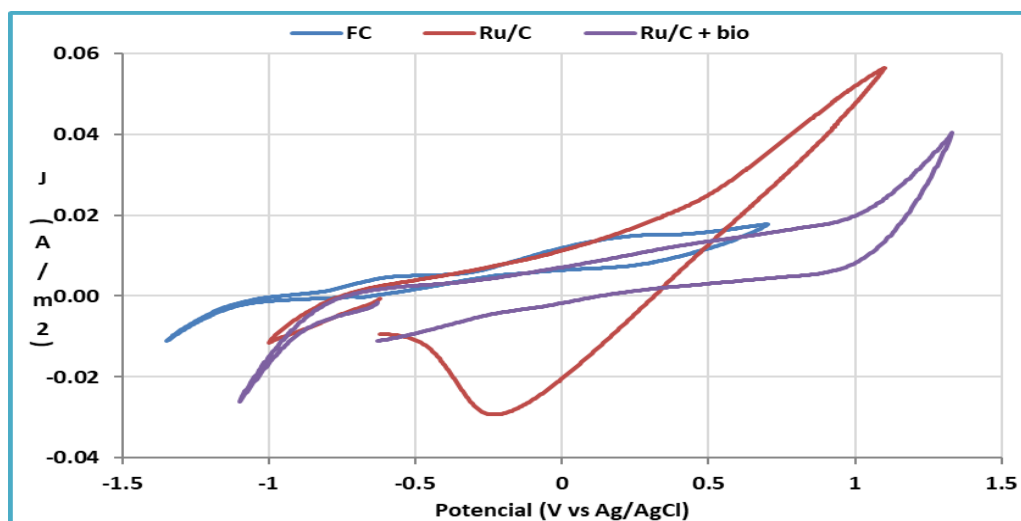


Figura A.4. Voltamperometría cíclica del electrodo de rutenio. Condiciones: Solución 1M de Na_2SO_4 , velocidad de barrido de 50 mV/s, 1 ciclo

Se puede observar que el electrodo modificado con óxido de rutenio presenta un comportamiento reductor en el intervalo de 0.3 a -0.5 V. Así también, se observa el notable aumento en la densidad de corriente al modificar el material de soporte, fibra de carbono.

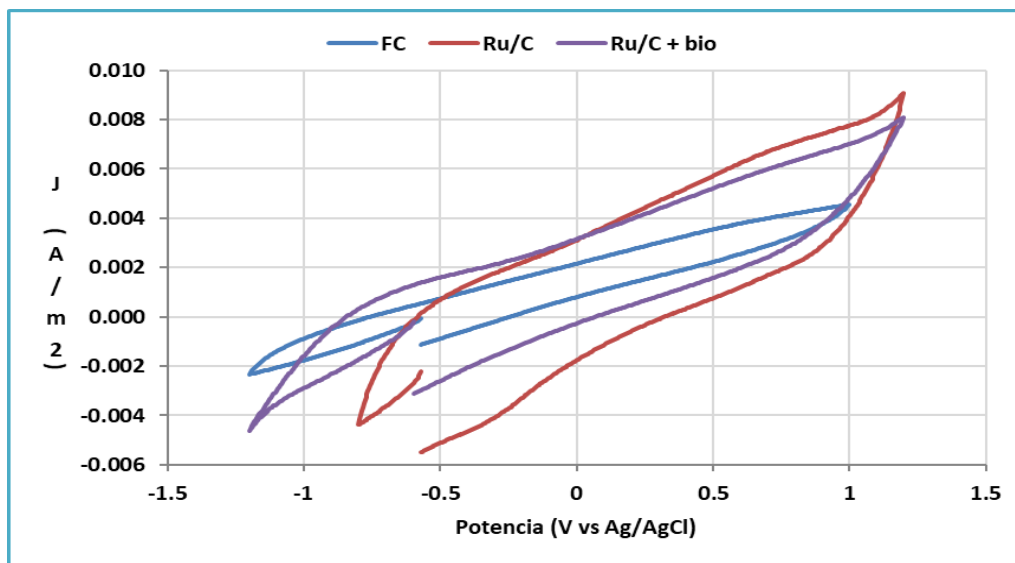


Figura A.5. Voltamperometría cíclica del electrodo de rutenio. Condiciones: Solución 5 g/L de Acetato de Sodio, velocidad de barrido de 50 mV/s, 1 ciclo

En este gráfico se puede notar que, al modificar la fibra de carbono con óxido de rutenio la densidad de corriente es mayor y por lo tanto también sus propiedades conductoras.

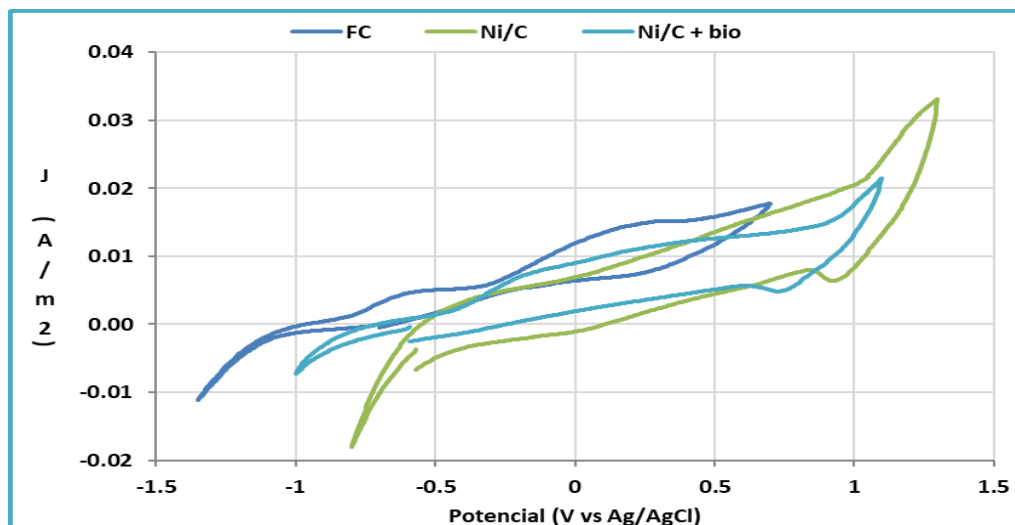


Figura A.6. Voltamperometría cíclica del electrodo de níquel. Condiciones: Solución 1M de Na_2SO_4 , velocidad de barrido de 50 mV/s, 1 ciclo

Se puede observar que al modificar el electrodo de fibra de carbono con níquel metálico aumenta la densidad de corriente del electrodo. Se puede ver que en el electrodo con níquel en el intervalo entre 0.9 y 1.1 V el electrodo presenta una respuesta electroquímica, la cual se le atribuye a la reducción de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ según Juodkazis et al (2008). Así también, cabe resaltar que la reacción de evolución de hidrógeno tiene lugar a $E < 0$ y es cuando se presenta la activación de la superficie del electrodo.

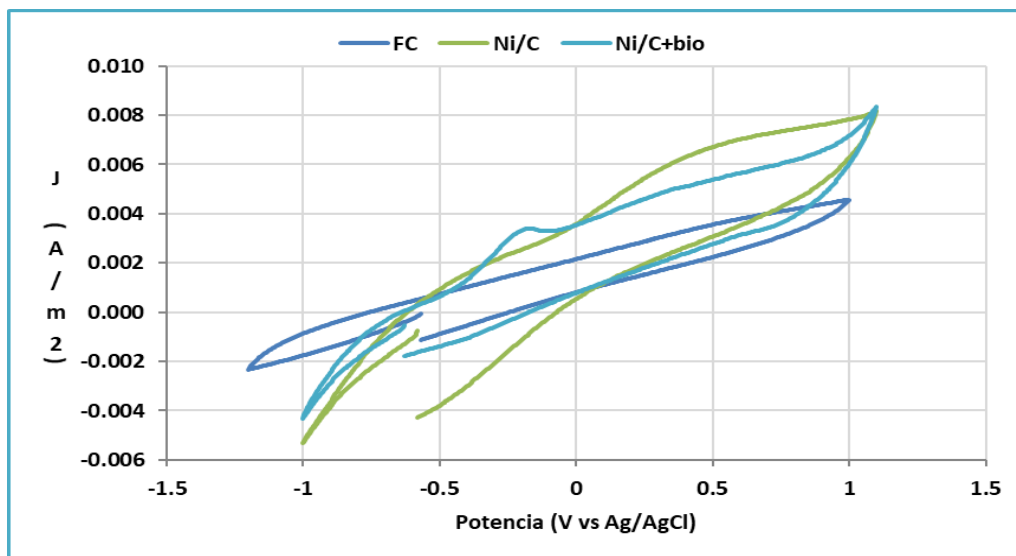


Figura A.7. Voltamperometría cíclica del electrodo de níquel. Condiciones: Solución 5 g/L de Acetato de Sodio, velocidad de barrido de 50 mV/s, 1 ciclo

Al modificar el fieltro de carbono con níquel metálico, del gráfico se puede ver que la densidad de corriente aumenta. De la curva del cátodo utilizado en la celda, se puede observar un pico entre -0.3 y -0.1 V, lo cual se le puede atribuir a los microorganismos que estén presentes en la superficie del cátodo o a la oxidación del níquel metálico presente en la superficie del material (Juodkazis et al, 2008). Así también se puede apreciar que la reacción de evolución de hidrógeno se lleva a cabo a un $E < 0$.

ANEXO 8

Gráfico de remoción de DQO en las MEC operadas durante la estancia de investigación

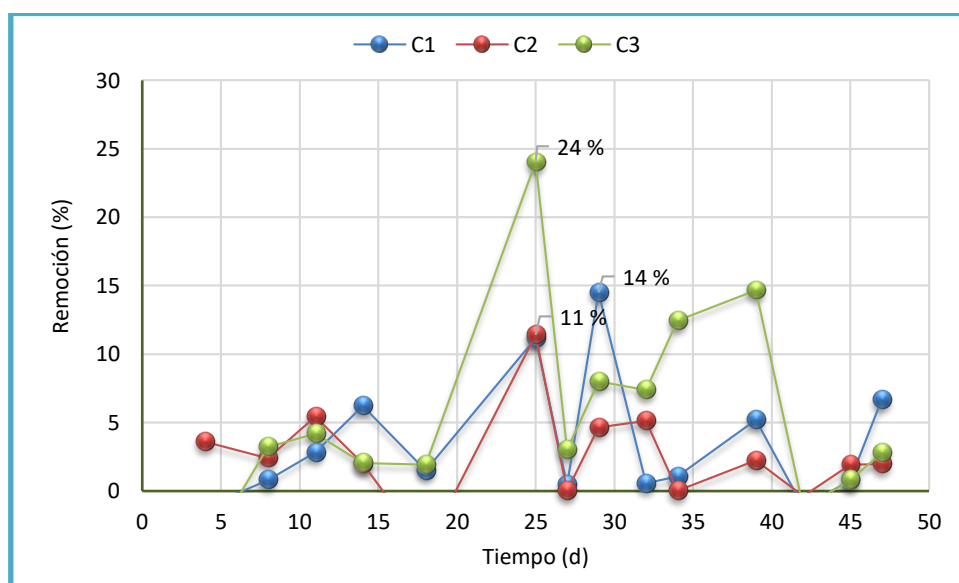


Figura A.8. Remoción de DQO de las tres MEC operadas durante la estancia

Del gráfico se puede observar que la mayor remoción fue registrada en la C3 con un 24 %, las bajas remociones se atribuyen a compuestos que no pueden ser degradados por la biomasa presente en las MEC.