



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**PRUEBA DE UNA CELDA MICROBIANA DE ELECTRÓLISIS
PARA LA RECUPERACIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE
DIGESTATO PROVENIENTE DE UN PROCESO
DE DIGESTIÓN ANAEROBIA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A

CYNTHIA CRISTEL CABAÑAS DE LA ROSA



MÉXICO, D.F. a

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez

VOCAL: Dr. Néstor Noé López Castillo

SECRETARIO: Dr. Alfonso Durán Moreno

1er. SUPLENTE: Dr. José Agustín García Reynoso

2° SUPLENTE: M en C Alejandra Mendoza Campos

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Unidad de Proyectos y de Investigación en Ingeniería Ambiental,
Laboratorio 301, Conjunto E de la Facultad de Química de la UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Alfonso Durán Moreno

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en I. Gonzalo Cuauhtémoc López Ojeda

SUSTENTANTE:

Cynthia Cristel Cabañas De La Rosa

Índice

Índice de tablas	IV
Índice de figuras	IV
Índice de gráficas	VI
Anexos.	VI
Resumen	1
1. Introducción	3
1.1 Objetivo	6
1.2 Alcances	6
2. Fundamentos	7
2.1 Hidrógeno	7
2.2 Sistemas Bioelectroquímicos	14
2.3 Celdas Microbianas de Combustible (MFC)	15
2.4 Celdas Microbianas de Electrólisis (MEC)	17
2.4.1 Factores que intervienen en el funcionamiento de una MEC	21
• Inóculo	21
• Bacterias exoelectrógenas	21
• Membranas de intercambio iónico	24
• pH... ..	28
• Temperatura	29
• Ciclos de tiempo	30
• Fuente externa de electricidad	31
• Sustratos	34
• Electroquímica	38
2.4.2 Eficiencia y rendimiento de la MEC	41
2.5 Digestión Anaerobia	46
2.6 Digestato	51
3. Metodología.....	53
3.1 Estrategia experimental	53
3.2 Diagrama de flujo.....	53
3.3 Monitoreo de operación del sistema.	55
4. Resultados	57
4.1 Construcción de la MEC	57
4.2 Funcionamiento y monitoreo de la MEC	65
5. Conclusiones.....	89
6. Bibliografía	92
7. Anexos	96

Índice de tablas

Tabla 1. Densidades de energía de varios combustibles (Américo Peretti, 2014).	9
Tabla 2. Diferentes métodos para la producción de hidrógeno (Chaubey, et al., 2013).	11
Tabla 3. Tipos de sustratos empleados en MEC, y sus condiciones de operación (Abudukeremu, et al., 2014).	37
Tabla 4. Estudios realizados sobre MECs con y sin membrana.	44
Tabla 5. Principales técnicas empleadas para el monitoreo de operación de una MEC.	55
Tabla 6. Técnicas empleadas para la caracterización del inóculo y digestato.	56
Tabla 7. Propiedades de la fibra de carbono (Brunssen de Occidente, S. A. de C. V.).	57
Tabla 8. Caracterización del inóculo.	62
Tabla 9. Caracterización del digestato.	62
Tabla 10. Parámetros independientes y dependientes de la MEC.	66
Tabla 11. Numero de ciclos y su duración durante el funcionamiento de la MEC.	68
Tabla 12. Resultados del ciclo de 14 días.	71
Tabla 13. Resultados de un ciclo de 7 días.	72
Tabla 14. Resultados de un ciclo de 2 días.	73
Tabla 15. Cantidad de acetato y digestato a alimentar para cada porcentaje de digestato.	75
Tabla 16. Volumen de gas y porcentaje de disminución del valor de DQO para cada porcentaje de digestato alimentado en ciclos de 7 días.	76
Tabla 17. Resultados de un ciclo de 7 días.	78
Tabla 18. Resumen de los valores de los parámetros monitoreados en la MEC.	79

Índice de figuras

Figura 1. Esquema representativo del funcionamiento de una Celda Microbiana de Electrólisis (MEC) (Logan, et al., 2008).	4
Figura 2. Fuentes de hidrógeno (Chaubey, et al., 2013).	7
Figura 3. Consumidores de hidrógeno en el mundo (Chaubey, et al., 2013).	8
Figura 4. Diagrama esquemático de una Celda Microbiana de Combustible (Minghua, et al., 2014).	16
Figura 5. Principios de operación de una Celda Microbiana de Electrólisis (MEC) (Lee, et al., 2010).	18
Figura 6. Numero de publicaciones sobre MEC. A) Distribución de artículos sobre MEC por país. B) Numero de artículos publicados en base al buscador de	

	la palabra clave “microbial electrolysis cell” en enero de 2014 (Zhang & Angelidaki, 2014).....	20
Figura 7.	Mecanismos propuestos para la transferencia de electrones al ánodo en una MEC. 1) Transferencia de electrones a largo alcance vía lanzadora de electrones (hexágono amarillo). 2) Transferencia directa de electrones vía citocromo de la membrana externa (círculos rojos). 3) Transferencia de electrones a largo alcance vía “nanocables microbianos” (barras naranjas) (Wrana, et al., 2010).	24
Figura 8.	Destinos del acetato e hidrógeno en una MEC de cámara simple (Lee, et al., 2010).....	27
Figura 9.	Eficiencia Coulombica, concentración de gas (H ₂ y CH ₄) y el tiempo necesario para un ciclo completo en función de diferentes voltajes aplicados (Wang, et al., 2009).	31
Figura 10.	Producción de gas en una MEC, usando diferentes cátodos de níquel y acero inoxidable, comparados con un electrodo de platino, a un voltaje de 0.6 V (Selembova, et al., 2009).	41
Figura 11.	Esquema del proceso de digestión anaerobia (Silvestre, 2014).	46
Figura 12.	Distintas alternativas para el tratamiento del digestato de un proceso de digestión anaerobia (Villegas, 2015).	52
Figura 13.	Fibra de carbono.	58
Figura 14.	Malla de titanio usada como soporte.....	58
Figura 15.	Electrodeposición de cloruro de rutenio (izquierda) y fibra de carbono cocida a la malla de titanio, ambas recubiertas con RuO ₂ (derecha).	59
Figura 16.	Solución de Níquel (atrás) y fibra de carbono cocida a la malla de titanio, ambas recubiertas con Níquel.	60
Figura 17.	Electrodos montados en la tapa del reactor, con 5 cm de separación.61	
Figura 18.	Digestato proveniente de FORSU.....	63
Figura 19.	Celda Microbiana de Electrólisis: celda (derecha), probeta invertida para medición de gas (en medio) y fuente de poder (izquierda).....	64
Figura 20.	Biopelícula formada en el ánodo (izquierda) y en el cátodo (derecha).	65
Figura 21.	Imágenes de SEM a 5 µm de la biopelícula formada en el ánodo (izquierda) y en el cátodo (derecha).	66
Figura 22.	Cromatograma del cuarto día de un ciclo de 7 días.	73
Figura 23.	Soluciones de KI a diferentes concentraciones conocidas.....	96
Figura 24.	Determinación de ST y SVT	98
Figura 25.	Preparación de las muestras para ser analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido	99
Figura 26.	Balace de hidrógeno utilizado como estándar.....	101
Figura 27.	Cromatograma de la muestra estándar.....	101

Índice de gráficos

Gráfica 1. Volumen de gas normalizado acumulado en función del tiempo	69
Gráfica 2. Volumen de gas normalizado en función del tiempo.....	69
Gráfica 3. DQO en función del tiempo.....	70
Gráfica 4. Volumen de gas y porcentaje de remoción de materia orgánica medido en términos de DQO a cada porcentaje de digestato alimentado en ciclos de 7 días.....	76
Gráfica 5. Composición de gas por ciclo	83
Gráfica 6. Generación, composición de gas y porcentaje de remoción de materia orgánica medida en términos de DQO por ciclo.....	85
Gráfica 7. Generación, composición de gas y porcentaje de remoción de Sólidos Totales y Sólidos Totales Volátiles por ciclo.....	86
Gráfica 8. Cambio de pH en la MEC durante su operación.....	88
Gráfica 9. Curva de DQO	97

Anexos

Anexo 1. Demanda Química de Oxígeno.....	96
Anexo 2. Sólidos Totales y Sólidos Totales Volátiles	97
Anexo 3. Carbono Orgánico Total	98
Anexo 4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	98
Anexo 5. Cromatografía de gases.....	99

Resumen

En el presente trabajo se planteó el uso de una Celda Microbiana de Electrólisis (MEC, por sus siglas en inglés, *Microbial Electrolysis Cell*) para la producción de hidrógeno usando como sustrato digestato, el cual es un subproducto proveniente de un proceso de digestión anaerobia de la Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos Urbanos (FORSU). Las MEC's son una tecnología reciente que además de producir un combustible limpio como es el hidrógeno, también permite el tratamiento de residuos orgánicos, aguas residuales u otro tipo de efluentes.

Para este fin se construyó una MEC de una sola cámara, sin membrana de separación entre electrodos, de 1 L de capacidad, operada a una diferencia de potencial de 1.1 V. Los electrodos utilizados se elaboraron con fibra de carbono y se empleó malla de titanio como soporte físico; el ánodo se recubrió con óxido de rutenio y el cátodo con níquel metálico por medio de electrodeposición catódica; como inóculo se usaron lodos anaerobios, el sistema se mantuvo a 35 °C con un baño de agua.

Para probar el funcionamiento de la MEC, se empleó, en una primera etapa acetato de sodio como sustrato ideal. Los resultados mostraron que a mayores intervalos de tiempo entre cada alimentación (>2 días), se favorece la formación de metano, y que en intervalos cortos de tiempo (<2 días), se favorece la formación de hidrógeno. En cuanto a la producción de gas, se observó una mayor producción los primeros 4 días después de cada alimentación. Una vez lograda la estabilidad del sistema; se comenzó a modificar el sustrato alimentado con digestato con una mezcla inicial al 20% hasta llegar a una sustitución total (100%) con puro digestato. La generación de gas ocurrió en mayor tiempo debido a la difícil degradación de este sustrato; en ciclos cortos de alimentación (<4 días) se logró la mayor producción de hidrógeno. A pesar de que la MEC pudo operar con 100% digestato, los resultados mostraron una baja producción de hidrógeno Q_{H_2} ($m^3 H_2/m^3$ día) y una baja eficiencia de hidrógeno Y_{H_2} (mol H_2 /mol sustrato); así como menores porcentajes de disminución en el valor de Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Totales (ST) y Sólidos Volátiles Totales (SVT), comparada con otros trabajos en la literatura donde se alimentó un sustrato real.

Esta baja eficiencia pudo deberse a la baja degradabilidad del digestato, esto es, si la materia orgánica no está bien digerida o degradada durante el proceso de digestión anaerobia, el digestato resultante puede contener aun moléculas y compuestos grandes y complejos (proteínas, aminoácidos, grasas, aceites, carbohidratos, etcétera) que no son posible degradar por acción de las bacterias presentes en el ánodo de la MEC; además de otras sustancias de tipo inorgánico que limitaron la degradación del digestato y pudieron afectar la vida del catalizador (níquel), así como otros posibles efectos como una deficiente agitación en el sistema.

1. Introducción

Hoy en día, el constante aumento de la contaminación ambiental por el uso de combustibles fósiles, así como la creciente generación de Residuos Sólidos Urbanos (RSU) provenientes de diversas fuentes, hacen necesario encontrar tecnologías eficientes que permitan, por una parte, darle un tratamiento a los RSU para que puedan ser reaprovechados o descargados, cumpliendo los requerimientos establecidos en la normatividad mexicana, y por otro lado, obtener fuentes alternas de energía de una manera limpia (Ruiz, 2010).

En este sentido, se ha observado que el hidrógeno tiene un alto potencial como combustible y fuente de energía. Emplear hidrógeno no contribuye a la emisión de gases de efecto invernadero, a la lluvia ácida o a la reducción de la capa de ozono, ya que el producto generado al oxidarlo o “quemarlo” es agua. También el hidrógeno es altamente eficiente, de todos los combustibles gaseosos que se conocen, el hidrógeno tiene el contenido energético por unidad de peso más alto que se conoce: 120 MJ/kg H₂ (comparado con la gasolina que tiene 44 MJ/kg H₂) (Abudukeremu, et al., 2014).

Prácticamente hoy en día todo el hidrógeno es producido a partir del reformado de combustibles fósiles, sin embargo, es posible su producción biológica (*BioH₂*) a partir de una variedad de residuos orgánicos, lo que lo hace limpio, sustentable y renovable. La producción biológica de hidrógeno se puede alcanzar de tres maneras principales: por fotosíntesis, fermentación o por medio de Celdas Microbianas de Electrólisis. Estos 3 procesos trabajan con microorganismos que son capaces de generar protones (H⁺), los cuales, para el caso de las Celdas Microbianas de Electrólisis se reducen para formar hidrógeno: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (Lee, et al., 2010).

Una MEC simple está compuesta por una cámara, dos electrodos y un circuito eléctrico (figura 1), en la cual microorganismos electroquímicamente activos (denominadas bacterias *exoelectrógenas*) crecen en la superficie del ánodo, oxidando la materia orgánica presente en CO₂, electrones (e⁻) y protones (H⁺).

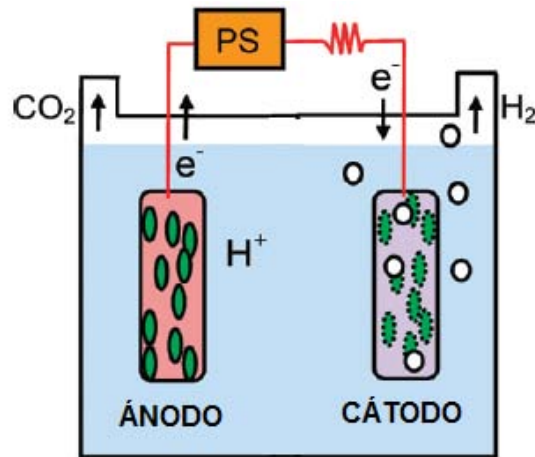


Figura 1. Esquema representativo del funcionamiento de una Celda Microbiana de Electrólisis (MEC) (Logan, et al., 2008)

Los protones son liberados a la solución, mientras que los electrones viajan a través del circuito externo hacia el cátodo, donde en presencia de un catalizador, los electrones y protones son electroquímicamente reducidos para formar hidrógeno; este proceso es llamado *electrohidrogenesis* (Wrana, et al., 2010).

La reacción de reducción de los iones H^+ (protones) para transformarlos a H_2 en el cátodo, tiene un potencial redox menor que el ánodo, de manera que los electrones no pueden fluir de manera espontánea por el circuito. Esto hace necesario aplicar un voltaje adicional para que la reacción proceda. Para el caso donde se emplea acetato como sustrato en una MEC, las reacciones involucradas son las siguientes:

Reacción anódica:



Reacción catódica:



Estas dos reacciones ocurren a condiciones biológicas estándar de presión, temperatura y pH ($P= 1 \text{ atm}$, $T= 25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$), respectivamente (Abudukeremu, et al., 2014).

El sustrato es importante para el sistema porque sirve como fuente de carbono (nutriente o sustrato) para las bacterias exoelectrógenas. El hidrógeno puede ser

producido en una MEC a partir de diferentes tipos de sustratos. En los primeros años de desarrollo de este tipo de celdas, sustratos simples como el acetato de sodio y la glucosa fueron usados principalmente, pero en años recientes, algunas investigaciones han reportado el uso de sustratos poco convencionales como aguas residuales, con el objetivo de tratar la biomasa y el agua residual por un lado, y por otro lado, obtener el beneficio de producir hidrógeno.

Alimentar un sustrato complejo a una MEC ayuda en la estabilidad de la comunidad microbiana electroquímicamente activa. Entre algunos sustratos utilizados que han presentado una alta producción de hidrógeno se encuentran aguas residuales provenientes de la industria tales como: destilerías, metanol, alimentos procesados, vino, papa, lácteos, así como aguas residuales de refinerías, aguas domésticas e incluso de estiércol de animales; estas últimas son ricas en materia orgánica y se producen en grandes cantidades (Abudukeremu, et al., 2014).

La digestión anaerobia es un proceso biológico en el que la materia orgánica, en ausencia de oxígeno, y mediante la acción de un grupo de bacterias específicas, se descompone en productos gaseosos o “biogás” (principalmente una mezcla de CH_4 , CO_2 , H_2 y H_2S), y en digestato, que es un residuo semi-líquido con productos minerales (N, P, K, Ca, etc.) y compuestos con carbono. El digestato tiene un uso potencial como fertilizante orgánico. Puede aplicarse de forma directa, o previa separación en dos fracciones, sólida y líquida. De ahí que se evalúe su utilización posterior, ya sea para mejorar su calidad agronómica, recuperación de nutrientes o proporcionar soluciones prácticas que aumenten la rentabilidad de los proyectos de biogás (Energía, 2007).

Hay que prestar atención a la relación entre la calidad de la materia prima y la calidad del digestato. El digestato contendrá todo el material que no ha sido degradado y convertido en biogás dentro del proceso de digestión anaerobia, por lo tanto, cualquier contaminante en el material de alimentación permanecerán en el digestato. Una buena calidad de la materia prima producirá una buena degradación durante el proceso de la digestión anaerobia y, por lo tanto, un digestato de buena calidad (Frischmann, 2012).

1.1 Objetivo

Construir y probar una Celda Microbiana de Electrólisis (MEC) empleando acetato de sodio como sustrato inicial durante la etapa de arranque, después modificar el sustrato por digestato proveniente de un proceso de digestión anaerobia de la Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos Urbanos (FORSU) con el fin de generar hidrógeno.

1.2 Alcances

- Construir una MEC con materiales comercialmente disponibles y económicos.
- Probar el funcionamiento de la MEC con un sustrato ideal, e identificar los parámetros importantes que permiten una mayor eficiencia.
- Medir la eficiencia de la MEC al utilizar digestato como sustrato en cuanto a la producción de hidrógeno (Q_{H_2}), el rendimiento de hidrógeno (Y_{H_2}) y la disminución del valor de Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Totales (ST) y Sólidos Totales Volátiles (SVT).

2. Fundamentos

2.1 Hidrógeno

El hidrógeno es considerado como el combustible más importante y más prometedor del futuro, ya que tiene una enorme capacidad para reducir la contaminación ambiental. Por ejemplo, se considera que los vehículos operados con hidrógeno pueden reducir dramáticamente la dependencia con los combustibles fósiles y reducir significativamente sus emisiones. Así, el uso del hidrógeno como combustible, es un potencial descubrimiento para almacenar y entregar energía a partir de abundantes recursos disponibles a nivel nacional, mientras se reduce la huella de carbono.

Por otro lado, se ha observado una transición de combustibles sólidos como carbón o madera a combustibles líquidos y gaseosos como mejores fuentes de energía. Se han proporcionado muchos financiamientos en la investigación sobre la producción, distribución, almacenamiento y uso de hidrógeno, especialmente en países como Estados Unidos, la Unión Europea y Japón. Las ventajas de usar hidrógeno son su disponibilidad abundante, la utilización de una gran variedad de materias primas y diferentes tecnologías para su producción. (Chaubey, et al., 2013). En la figura 2 se pueden apreciar las distintas fuentes de obtención de hidrógeno.



Figura 2. Fuentes de hidrógeno (Chaubey, et al., 2013).

El hidrógeno no sólo es un vector energético, también tiene otros usos: en la industria química por ejemplo, es utilizado para la reacción de hidrogenación de muchos productos, incluyendo aceites pesados; en la producción de gasolina,

alimentos y amoníaco para fertilizante. El hidrógeno también es el donador de electrones ideal para reducir nitratos, percloratos y otros contaminantes del agua. Debido a sus muchos usos, producir hidrógeno se vuelve económicamente factible, por ejemplo, $1 \times 10^8 \text{ m}^3$ (a 1 atm) de H_2 es vendido en Estados Unidos cada año (Lee, et al., 2010).

De acuerdo a la figura 3, dentro de las industrias con mayor demanda de hidrógeno están las que sintetizan amoníaco (54%), compuesto que se emplea para producir abonos para suelos. La segunda industria de mayor demanda son las refinerías de petróleo (35%) cuyos requerimientos están en continuo aumento ya que desde hace más de una década se utiliza el hidrógeno para producir fracciones de petróleo más limpias y ligeras, a partir de hidrocarburos pesados. El consumo de hidrógeno restante se reparte en las industrias farmacéutica, alimenticia, electrónica, principalmente (Moreno, 2013).

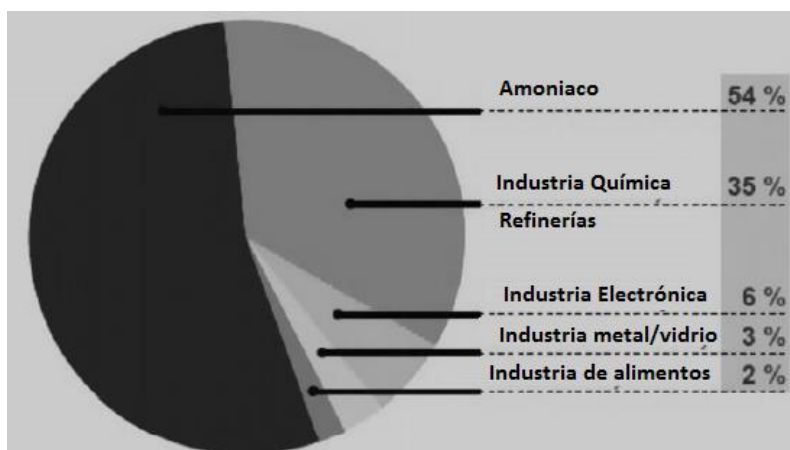


Figura 3. Consumidores de hidrógeno en el mundo (Chaubey, et al., 2013).

Estados Unidos, Japón y la Unión Europea apuestan firmemente por un desarrollo social y tecnológico basado en la energía del hidrógeno, teniendo en cuenta las razones siguientes:

Reducción de la dependencia energética. El hidrógeno no es una fuente de energía, sino un portador de la misma (un vector energético), como la electricidad o la gasolina. Puesto que el hidrógeno no se encuentra prácticamente en estado libre sino combinado formando agua, biomasa y petróleo, debe obtenerse

necesariamente a partir de fuentes de energía primaria. Las fuentes de energía primaria son muy variadas, entre las que se pueden mencionar las no renovables como: carbón, petróleo, gas natural y energía nuclear; y las energías renovables. Las energías no renovables presentan una distribución geográfica no homogénea, de forma que su disponibilidad y distribución no están totalmente garantizadas. Solamente unos pocos países son los que poseen las reservas de petróleo, gas natural y minerales de uranio, mientras que los grandes consumidores apenas disponen de estos recursos.

Elevada eficiencia energética. La energía química del hidrógeno almacenada en el enlace H-H puede convertirse directamente en electricidad, sin necesidad de emplear un ciclo termodinámico intermedio, lo que representa una gran ventaja frente a la limitación del ciclo de Carnot. Esta transformación directa se lleva a cabo en las celdas de combustible, que si bien no son la única forma de aprovechar el hidrógeno, poseen la ventaja de alcanzar eficiencias muy superiores a las de los motores de combustión interna. Desde el punto de vista energético, el hidrógeno es, de todos los combustibles, el que tiene la máxima relación energía/peso, como se puede apreciar en la tabla 1.

	Combustible	Energía específica (kWh/kg)	Densidad de Energía (kWh/L)
	Hidrógeno (L) (20 K)	33,33	2,359
	Hidrógeno (g) (150 atm)	33,33	0,4490
Gases (CNPT)	Hidrógeno	33,33	0,002993
	Metano	11,39	0,00997
	Gas Natural (82 - 93 % CH₄)	10,6 - 13,1	0,0088 – 0,0104
	Etano	14,42	0,02024
	Propano	12,88	0,02589
	Butano	12,7	0,03439
Líquidos	Gasolina	≈ 12,0	≈ 8,8
	Benceno	11,75	10,33
	Etanol	8,251	6,510
	Metanol	5,47	4,44
	Amoníaco (L)	5,706	3,41
Sólidos	Carbón	8,717	≈ (15 - 20)
	Madera	4,756	≈ (2,8 - 5,6)

Tabla 1. Densidades de energía de varios combustibles (Américo Peretti, 2014).

Contrariamente, siendo el hidrógeno un gas, y además, el más liviano de los elementos, su relación energía/volumen es la mínima. (Américo Peretti, 2014).

Si bien desde el punto de vista energético, entre todos los combustibles el hidrógeno es el que posee la máxima relación energía/peso, la densidad del hidrógeno como gas di-atómico en condiciones estándar de presión y temperatura (1 bar y 0 °C) es 0.0898 g/L, lo cual significa que 1 kg de hidrógeno en las condiciones ambientales normales ocupa 11.135 m³. Resulta entonces que el hidrógeno, con relación al volumen, almacena menor cantidad de energía comparado con otros portadores de energía, como por ejemplo, el gas natural o la nafta. El metano, por ejemplo, que es el principal componente del gas natural, tiene una densidad de 0.7167 g/L, por lo cual el volumen ocupado por 1 kg se reduce a 1.40 m³.

El volumen que ocupa un combustible es un factor importante para su almacenamiento y transporte. Es preciso que la energía consumida en estos procesos sea mínima, de los cuales el almacenamiento es probablemente el más significativo. Se requiere entonces emplear un método que densifique al hidrógeno y que permita transportarlo en forma segura y poco costosa, para poder ser llevado sin dificultades a bordo de los vehículos y evitando agregar peso adicional excesivo. De los métodos de almacenamiento de hidrógeno ya utilizados, tanto en forma masiva como en prototipos o programas demostrativos, incluyen disponerlo como gas comprimido, como líquido criogénico o absorbido en un sólido como hidruro metálico (Américo Peretti, 2014).

Ausencia de emisiones de CO₂. El hidrógeno, como portador de energía, permite llevar al transporte energías limpias hasta ahora impensables, como la solar y la eólica. También puede hacer lo mismo con otras energías renovables y la nuclear que tampoco emiten CO₂. De esta manera, sería posible eliminar las emisiones de CO₂ en el transporte, responsable en la actualidad del 23% de las mismas (CYTED, 2010).

Debido a la alta reactividad natural del hidrógeno, no existe en estado libre en la naturaleza, por lo que siempre se encuentra combinado con otros elementos. El hidrógeno se encuentra altamente disponible en la naturaleza en fuentes naturales

como hidrocarburos, agua y biomasa. El proceso de extracción y producción de hidrógeno involucra procesos químicos y un aporte de energía. De lo anterior, los métodos de producción de hidrógeno más conocidos se pueden resumir en la tabla 2, y estos son clasificados en cuatro categorías: termoquímico, electroquímico, fotocátalisis y biológico.

Método Primario	Proceso	Materia prima	Técnica
Termoquímico	Oxidativo	Hidrocarburos líquidos y gaseosos	Reformado de metano con vapor Reformado autotérmico Oxidación parcial Reformado combinado Proceso hierro-vapor Reformado de metano con CO ₂ Reformado de plasma Conversión fotocatalítica
		Carbón Biomasa	Gasificación Pirólisis Gasificación
	No oxidativo	Hidrocarburos líquidos y gaseosos	Descomposición térmica Descomposición catalítica Procesos de refinería Plasma Pirólisis
		Biomasa Agua	Separación termoquímica de agua Electricidad
Electroquímico	Electrólisis	Agua	Luz solar directa
Fotocátalisis		Agua	Luz solar directa
Biológico	Fotobiológico	Agua y algas	Luz solar directa
	Digestión anaerobia	Biomasa	Calor de alta temperatura
	Microorganismos fermentativos	Biomasa	Calor de alta temperatura

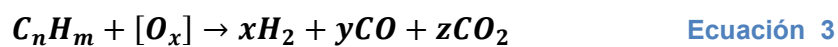
Tabla 2. Diferentes métodos para la producción de hidrógeno (Chaubey, et al., 2013).

Métodos termoquímicos

Los métodos termoquímicos consisten en reacciones químicas que separan el hidrógeno a partir de su materia prima, los cuales son llevados a cabo por un aporte de energía calórico generada externa o internamente, llevándose a cabo reacciones oxidativas o reacciones no oxidativas.

Procesos oxidativos

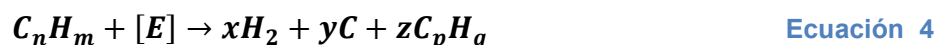
Este proceso involucra la degradación de la materia prima a altas temperaturas (>700 °C) en presencia de oxidantes como oxígeno/aire, vapor, CO₂, o una combinación de dos o más oxidantes. La conversión oxidativa de hidrocarburos a hidrógeno es representada por la siguiente ecuación química:



Donde C_nH_m es un hidrocarburo y $[O_x]$ es un oxidante como el oxígeno, agua y dióxido de carbono. El proceso oxidativo para la producción de hidrógeno incluye tecnologías industriales bien establecidas como la reformación de vapor de metano (SMR), oxidación parcial (PO_x), reformado autotérmico (ATR), proceso hierro-vapor (SIP) y reformado de metano con CO_2 .

Procesos no oxidativos

Aquí la degradación de materia prima involucra la ruptura directa de los enlaces C-H bajo la influencia de diversas fuentes de energía como calor, plasma, radiación, etc. La ecuación química que describe este proceso es:



Donde C_nH_m es un hidrocarburo proveniente de la materia prima, C_pH_q representa los productos estables del cracking de la materia prima; en muchos casos C_pH_q es metano (CH_4) o acetileno (C_2H_2) y $[E]$ es un aporte de energía.

Métodos electroquímicos.

Este método está acompañado por el paso de una corriente eléctrica, dando lugar a la aparición de una reacción química de tipo redox a través de la liberación o absorción de energía. El método principalmente conocido es la electrólisis:

Involucra el rompimiento de moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno al pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos, resultando en una reacción química debido a la separación y material de los electrodos. Esta podría ser la tecnología más limpia pero este método cuesta alrededor del 80% de los costos de operación para la producción de hidrógeno, resultando muy cara.

Método por fotocatalisis

En este proceso la energía se deriva de fotones proveniente de, por ejemplo, la energía solar (en la cual existe la radiación UV), que es convertida en energía química en forma de hidrógeno. Ocurre la ruptura del agua en hidrógeno y oxígeno usando semiconductores y luz UV, donde los diferentes semiconductores trabajan a diferentes longitudes de onda. Esta tecnología es una de las más prometedoras

para la producción de hidrógeno, es amigable con el medio ambiente y puede llevarse a cabo a pequeña y gran escala.

Métodos biológicos

El hidrógeno es producido a partir de fuentes renovables, ya sea biológica o foto-biológicamente, por la acción de microorganismos de tipo anaerobio y fotosintético, usando materia prima rica en carbohidratos. Bajo condiciones anaerobias, el hidrógeno se produce como subproducto durante la conversión de residuos orgánicos en ácidos orgánicos, los cuales son usados para la generación de metano. La fase acidogénica de la digestión anaerobia de residuos, se puede manipular para mejorar la producción de hidrógeno. Los procesos fotosintéticos incluyen algas, las cuales utilizan el CO_2 y el agua para la producción de hidrógeno gas. Algunas bacterias foto-heterotróficas usan ácidos orgánicos como ácido acético, láctico y butírico para producir H_2 y CO_2 . Una conversión exitosa de biomasa a hidrógeno depende del procesamiento de la materia prima, la cual puede ser fermentada por microorganismos. El método biológico es considerado como un método alternativo para la producción de hidrógeno, ya que implica baja contaminación y alta eficiencia.

El hidrógeno puede producirse por diferentes caminos biológicos que pueden dividirse en dos grupos: los que dependen de la luz y los que son independientes de ella. Los primeros incluyen la fotólisis del agua y la foto-fermentación de sustratos orgánicos mediante microorganismos, mientras que el principal proceso independiente de la luz es la fermentación oscura.

Mediante la fermentación oscura se genera hidrógeno en la primera etapa de un proceso anaerobio que utiliza varios sustratos orgánicos. Este H_2 es un metabolito intermedio que es utilizado como donador de electrones por las arqueas generadoras de metano en una segunda etapa de la fermentación. No obstante, se puede inhibir la etapa de metanogénesis y otras reacciones bioquímicas que consuman H_2 . Esto se hace mediante varias medidas: regular los cultivos a un pH bajo, con tiempos de residencia hidráulica cortos, o bien al inactivar los organismos consumidores de hidrógeno con tratamientos térmicos o con

inhibidores químicos. Durante la fermentación oscura, los carbohidratos se convierten en H₂ gaseoso, ácidos grasos volátiles y alcoholes. La naturaleza de dichos productos propicia que el efluente del reactor de fermentación reciba también un tratamiento biológico posterior mediante otros procesos.

Una segunda etapa puede ser entonces la foto-fermentación, la digestión anaerobia para generación de metano, el uso de sistemas bioelectroquímicos, como las celdas microbianas de combustible, las cuales pueden producir una corriente eléctrica, o las celdas microbianas de electrólisis, las cuales son capaces de generar hidrógeno con adición de un pequeño valor de diferencia de potencial y la conversión de los productos de la fermentación (Rivera, 2014).

2.2 Sistemas Bioelectroquímicos

La primera conexión entre electricidad y biología, fue descubierta en 1771 por Luigi Galvani, quien observó que las patas de una rana se contraían cuando sus músculos y terminaciones nerviosas eran conectados a un generador de energía estática. Al mismo tiempo, el concepto de celda de combustible fue desarrollado por W. R. Grove quien produjo exitosamente corriente eléctrica y agua combinando hidrógeno con oxígeno. Sorpresivamente la primera relación entre una media celda y microorganismos no fue hecha sino hasta 1911, cuando M. C. Potter observó que pequeñas cantidades de electricidad podrían estar derivadas de comunidades microbianas, introduciendo la posibilidad de qué bacterias fueran capaces de generar una corriente eléctrica. Este descubrimiento trajo consigo el uso de los Sistemas Bioelectroquímicos (BES por sus siglas en inglés *bio-electrochemical system*), en los cuales, las reacciones catódicas y/o anódicas son biológicamente catalizadas por microorganismos. Cuando la electricidad es producida en una BES, se trata entonces de una Celda de Combustible Microbiana (MFC por sus siglas en inglés *Microbial Fuel Cell*). Sin embargo, el término Celda Microbiana de Electrólisis (MEC por sus siglas en inglés *Microbial Electrolysis Cell*), es empleado cuando electricidad es consumida para llevar a cabo reacciones bio-electroquímicas para obtener un producto (Wrana, et al., 2010).

En una MFC, las bacterias oxidan la materia orgánica y liberan dióxido de carbono y protones en la solución, de modo tal que los electrones se transfieren hacia un electródo (ánodo). Los electrones fluyen del ánodo, a través de un circuito eléctrico, hacia el cátodo, de manera espontánea, donde son consumidos en la reducción del oxígeno. Cuando el oxígeno está presente en el cátodo, se produce corriente, pero sin oxígeno, la generación de corriente es no espontánea.

Por el otro lado, si la generación de corriente es forzada al aplicar un pequeño voltaje ($V < 1.2 V$ en la práctica) entre el ánodo y el cátodo, se produce hidrógeno gas en el cátodo a través de la reducción de protones. A este proceso se le llama electrohidrogenesis o electrólisis microbiana para enfatizar que un aporte de electricidad conduce al proceso de evolución de hidrógeno, las bacterias son exoelectrógenas cuando ellas liberan electrones en lugar de hidrógeno en este proceso, y los reactores son llamados Celdas Microbianas de Electrólisis (MEC), aunque también se conocen como Celdas de Electrólisis Biocatalizadas (BEC) o Reactores Microbianos Bioelectroquímicamente Asistidos (BEAMR) (Logan, et al., 2008).

Los sistemas bioelectroquímicos son dispositivos capaces de utilizar el metabolismo biológico para facilitar la generación de energía eléctrica, combustibles o productos químicos, empleando una amplia gama de materiales orgánicos. Son una generación de tecnología bioenergética joven que posee un alto potencial para el tratamiento simultáneo de aguas residuales y la generación de energía eléctrica o incluso la producción de químicos valiosos.

2.3 Celdas Microbianas de Combustible (MFC)

Recientemente, las MFC han sido muy investigadas debido a que son una tecnología muy prometedora para la producción de bioenergía a partir de fuentes orgánicas de carbono como aguas residuales, lodos y biomasa celulósica. Se presenta un esquema de estos sistemas en la figura 4.

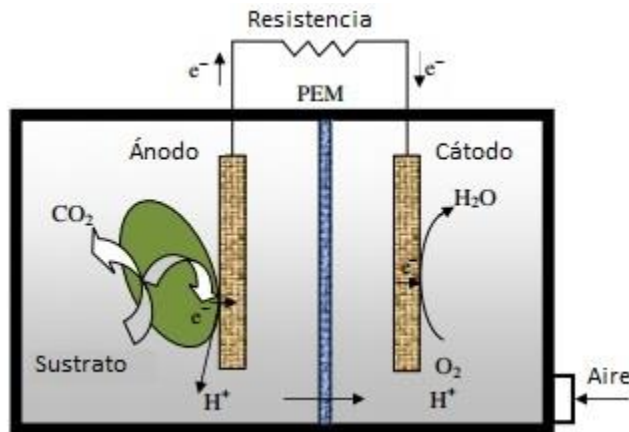


Figura 4. Diagrama esquemático de una Celda Microbiana de Combustible (Minghua, et al., 2014).

En una MFC típica, los microorganismos que forman una biopelícula en el ánodo oxidan los sustratos (materia orgánica) a través de la respiración anaerobia, liberando electrones y protones, dado que los electrones no pueden migrar libremente en la solución acuosa, la reacción de oxidación debe ocurrir en una biopelícula que sea capaz de transferir los electrones hacia el ánodo. En ausencia de un oxidante adecuado en la cámara anódica para absorber los electrones, estos serán transferidos al ánodo por medio de esta biopelícula. Los electrones viajarán hacia el cátodo por medio de un circuito externo que une al ánodo y al cátodo; simultáneamente, los protones en la solución viajan a través de una membrana de intercambio de protones (PEM) y alcanzan el cátodo, donde los electrones son usados para reducir un oxidante como el oxígeno. De este modo, la electricidad se genera convirtiendo la energía almacenada en los enlaces químicos de la materia orgánica. Así, una MFC produce bioelectricidad directamente en lugar de un biocombustible por el proceso de degradación de materia orgánica.

Para mantener la electroneutralidad, los protones deben llevar una cantidad de cargas positivas igual, desde la cámara anódica hasta la cámara catódica, a través de una PEM. Una migración ineficiente de protones resultará en una acumulación que causa una acidez en la cámara anódica. La filtración de oxígeno en la cámara anódica por aire o por difusión desde la cámara catódica, reduce la eficiencia del

sistema al no permitir la oxidación total de la materia orgánica en el ánodo (Minghua, et al., 2014).

2.4 Celdas Microbianas de Electrólisis (MEC)

En la figura 5 se presenta un esquema de un sistema de este tipo. La MEC es una tecnología que combina el metabolismo de las bacterias con la electroquímica para lograr la producción de hidrógeno. Los microorganismos (por ejemplo, *Geobacter*, *Shewanella*, *Pseudomonas*, *Clostridium*, *Desulfuromonas*, *Escherichia* y *Klebsiella*) se adhieren al ánodo donde oxidan compuestos orgánicos (por ejemplo, acetato, etanol, lactato, butarato y propianato) produciendo dióxido de carbono, electrones y protones; los protones son liberados a la solución, mientras que los electrones son transferidos a un conductor sólido y viajan a través de un circuito eléctrico externo hasta el cátodo, donde reaccionan con los protones libres de la solución para formar hidrógeno. Un suplemento de energía es necesario para promover la reducción del hidrógeno en el cátodo. El potencial estándar del donador de electrones ($E^{\circ}_{\text{acetato}} = -0.28 \text{ V}$) es más positivo que el potencial estándar del hidrógeno ($E^{\circ}_{\text{H}_2} = -0.41 \text{ V}$), por lo que es necesaria la aplicación de una diferencia de potencial para la producción de hidrógeno, la cual es $\sim 0.13 \text{ V}$, el cual es un valor mucho menor que el requerido para la electrólisis del agua ($E^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} = +0.82 \text{ V}$). Sin embargo debido a las pérdidas de energía ocurridas en la MEC, el voltaje real aplicado debe ser mayor a 0.13 V y este típicamente se encuentra en un rango de $0.6\text{-}1.2 \text{ V}$ (Lee, et al., 2010).

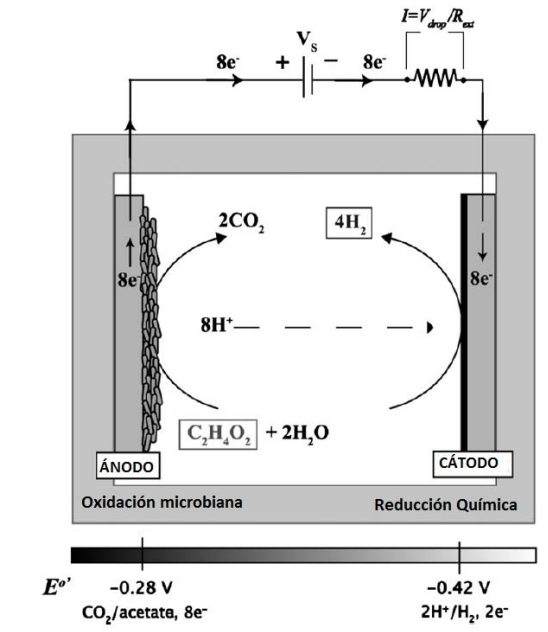


Figura 5. Principios de operación de una Celda Microbiana de Electrólisis (MEC) (Lee, et al., 2010).

En un estudio se encontró que cuando el voltaje aplicado a la celda decrecía de 1.3 V a 0.5 V, había una rápida disminución en la concentración de hidrógeno en el biogás y simultáneamente un incremento en la concentración de metano, cuando el voltaje fue cambiado a 0.7 V, la rapidez de producción de hidrógeno fue restablecido a sus niveles anteriores (Wang, et al., 2009). La producción de metano puede ser evitada *incrementando el voltaje aplicado* y operando el reactor bajo ciclos cortos de tiempo. También se ha observado que voltajes mayores a 0.8 V incrementa la rapidez de tratamiento del efluente. Típicamente, voltajes de 1 V o menos se usan para asegurar una buena rapidez y una recuperación razonable de energía (Tenca, et al., 2013).

La principal ventaja de una MEC es que puede alcanzar grandes producciones de hidrógeno, con una eficiencia de captura de hidrógeno en el rango de 67 a 91% con diversos sustratos donadores (por ejemplo celulosa, glucosa, lactato, etanol o acetato). La alta producción de hidrógeno ofrece un beneficio doble al maximizar la energía de salida en términos de hidrógeno producido y al reducir la Demanda Química de Oxígeno del efluente. Esta ventaja, por encima de la fermentación

oscura, es posible porque los microorganismos adheridos al ánodo pueden oxidar completamente los compuestos orgánicos en CO₂, vía ciclo aerobio del ácido cítrico (el ciclo de Krebs o ciclo del ácido cítrico es parte de la vía catabólica que realiza la oxidación de glúcidos, ácidos grasos y aminoácidos hasta producir CO₂, liberando energía en forma utilizable). Una segunda ventaja es que puede acoplarse con la fermentación oscura, la cual genera productos orgánicos simples a partir de sustratos complejos, así la combinación de la fermentación oscura con la MEC, puede alcanzar un mayor rendimiento de hidrógeno que una MEC sola cuando la entrada de biomasa contiene compuestos orgánicos complejos que no son degradados por los microorganismos adheridos al ánodo. Algunas industrias, como la de alimentos y bebidas producen efluentes fermentativos que podrían ser perfectamente alimentados a una MEC para la producción de hidrógeno (Lee, et al., 2010).

En cuanto a su construcción escala laboratorio se tiene varias ventajas como:

- El reactor puede ser construido con materiales de bajo costo que se encuentran disponibles comercialmente.
- El pequeño espaciamiento y separación entre los electrodos de la MEC, reduce la resistencia interna del sistema.
- Si no se emplea membrana de intercambio iónico para separar los electrodos, se evitan los gradientes de pH.
- Se pueden llevar a gran escala.

En los últimos años ha habido un incremento considerable de publicaciones sobre esta tema; 284 hasta enero de 2013 y solo un artículo de México hasta esa fecha (Zhang & Angelidaki, 2014).

Una referencia a esto puede verse en la figura 6, la cual muestra el número de publicaciones realizadas en el tema así como su distribución por país.

2.4.1 Factores que intervienen en el funcionamiento de una MEC

Inóculo

La mayoría de los estudios de MEC han usado mezclas de inóculo enriquecidos de sedimentos o aguas residuales, sin embargo algunos otros estudios han usado culturas puras empleando *Geobacter sulfurreducens* únicamente. Los resultados mostraron una velocidad de producción similar de hidrógeno y recuperaciones parecidas para ambas configuraciones, estos perfiles taxonómicos sugieren que la mayoría de la población en el ánodo es enriquecida con microorganismos de la *Geobacter sp.* Las ventajas de usar mezclas de microorganismos, incluyen:

- a) Aumentar la versatilidad de degradación con respecto al sustrato utilizado.
- b) Se incrementa la robustez de sistema debido a la diversidad biológica.
- c) Practicidad, ya que el tratamiento de aguas residuales, por ejemplo, nunca será un proceso puro (esto es, los efluentes a degradar siempre serán mezclas de componentes y no solo un compuesto único).

Sin embargo, una gran desventaja por usar un consorcio, es la presencia indeseada de las arqueas metanogénicas. Las metanógenas combinan el CO₂ producido por las exoelectrógenas con el hidrógeno generado vía electrohidrogenesis para producir metano (CH₄), reduciendo la producción de hidrógeno (Wrana, et al., 2010).

Bacterias exoelectrógenas

Es esencial entender el principio de la transferencia de electrones entre los microorganismos y el electrodo para la optimización de la transferencia de corriente en cualquier Sistema Bioelectroquímico. Entender este mecanismo puede influenciar en la selección del material del electrodo para mejorar la conexión eléctrica entre los microorganismos y el electrodo. Los perfiles taxonómicos de las comunidades microbianas de numerosos sistemas de MEC han sido reportados en diversos estudios. Las comunidades bacterianas que se encontraron mostraron gran diversidad y típicamente dependieron de las condiciones de enriquecimiento para colonizar la superficie del electrodo. La bacteria *phylum Proteobacteria* domina en las comunidades del ánodo. De

acuerdo a un estudio dirigido por Aelterman y colaboradores en el 2008, se compararon ocho sistemas, y el 64% de la población anódica pertenecía a la clase α -, β -, γ - o δ -*Proteobacteria*, las más estudiadas pertenecen a la familia *Shewanella* y *Geobacteraceae*.

Aunque el mecanismo exacto de la transferencia de electrones no está del todo claro, 3 métodos han sido propuestos:

- Transferencia de electrones de largo alcance vía lanzadores de electrones.
- Transferencia directa de electrones vía superficie externa del citocromo.
- Transferencia de electrones a largo alcance vía “nanocables microbianos”

Transportadores de electrones

Ciertos microorganismos producen mediadores exógenos solubles que transportan a los electrones de la célula a componentes insolubles vía difusión. Este fenómeno fue primero identificado en especies mutantes de *Shewanella putrificans* y después demostrada en MFC inoculadas con *S. oneidensis MR-1*. Los resultados mostraron que la mitad de las células *S. oneidensis* eran planctónicas, sugiriendo la oxidación de un sustrato y al mismo tiempo una generación de corriente acoplados a lanzadores de electrones a largo alcance. Algunas técnicas para detectar la actividad redox de la molécula identificaron la secreción de la riboflavina como el mecanismo de transferencia extracelular de electrones en la *Shewanella sp.* Desafortunadamente, a pesar de las ventajas de la interacción a larga distancia con un electrodo, el transporte de electrones es un proceso muy agotador en la parte energética y no puede ser el sistema más deseable para la bacteria.

Contacto directo vía citocromo de la membrana externa.

Un contacto directo entre la célula y el ánodo puede ser posible gracias a los citocromos de la membrana externa. En el mismo estudio realizado por Lanthier et al (2008), la otra mitad de las células *S. Oneidensis* que no fueron planctónicas, se

adhirieron a la superficie del ánodo. Esto sugiere que existen estrategias múltiples para la transferencia de electrones.

Transferencia de electrones vía nanocables microbianos.

De acuerdo a Reguere (2009), los nanocables de *G. sulfurreducens* son proteínas de filamentos compuestas de unidades simples repetitivas de *PilA*. Estas son clasificadas como del tipo IV, pero difieren de estas por su tamaño, (4-5 nm en diámetro y 20µm de longitud) y su función. Los nanocables son conductos eléctricos que mejoran la comunicación célula - célula. Ellas son responsables de maximizar la salud de la biopelícula coordinándose con una comunidad cooperativa electrónica, agregando e interconectando células dentro de una red capaz de una distribución efectiva y disipación de electrones. Los nanocables son los responsables de la alta producción de corriente y potencia en las MEC, mejorando la participación activa de las células localizadas no sólo en la superficie del electrodo sino también en los bordes externos de la biopelícula (Wrana, et al., 2010).

En la figura 7 se muestra una descripción de los mecanismos antes mencionados.

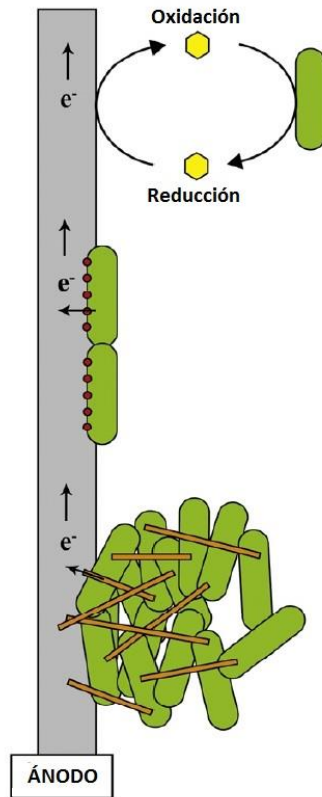


Figura 7. Mecanismos propuestos para la transferencia de electrones al ánodo en una MEC.

- 1) Transferencia de electrones a largo alcance vía lanzadora de electrones (hexágono amarillo).
- 2) Transferencia directa de electrones vía citocromo de la membrana externa (círculos rojos).
- 3) Transferencia de electrones a largo alcance vía “nanocables microbianos” (barras naranjas) (Wrana, et al., 2010).

Membranas de intercambio iónico

Los primeros diseños de MEC fueron construidos con una membrana de intercambio de protones, formando una cámara anódica y una cámara catódica. Esta membrana es usada para crear una cámara donde los microorganismos puedan degradar un sustrato y mantenerlos separado del cátodo de modo que ocurra la evolución del hidrógeno sin interferencias. Esta configuración en principio minimiza la pérdida de hidrógeno, ya que evita que el hidrógeno formado sea empleado con el dióxido de carbono, también formado en el ánodo, por las bacterias para formar metano.

Las membranas han sido usadas para asegurar la obtención de altas concentraciones de hidrógeno y eliminar la utilización de este por parte de los microorganismos en la cámara anódica. Sin embargo algunas investigaciones han demostrado que aún con el uso de la membrana, el hidrógeno producido en el cátodo se contamina con otros gases (como el mismo dióxido de carbono) producidos en el ánodo. El uso de esta membrana tampoco impide la difusión de hidrógeno hacia la cámara anódica, de hecho, en otro estudio, la baja recuperación de energía fue atribuida a la difusión de hidrógeno hacia la cámara anódica (43% de pérdida). La membrana también dificulta la difusión de los protones entre los electrodos y puede crear una gran diferencia de pH entre ambas cámaras (Call & Logan, 2008). Por lo tanto, remover la membrana reduce la resistencia óhmica y ayuda a reducir el gradiente de pH en el bulto del líquido (Logan, et al., 2008).

El diseñar una MEC sin membrana de intercambio puede permitir altas recuperaciones de hidrógeno y presenta además las siguientes ventajas:

- No se produce oxígeno en una MEC como en los electrolizadores de agua, por lo tanto, no es necesario tratar de mantener separado el gas hidrógeno producido en el cátodo.
- Si la velocidad de producción de hidrógeno es suficientemente alta, entonces su baja solubilidad evitará que sea consumido por los microorganismos, escapando del líquido y permitiendo su recuperación.
- Existe una reducción significativa del costo total del sistema al no usar una membrana, además de permitir crear una arquitectura más simple para el reactor (Call & Logan, 2008).

Cabe señalar que se han utilizado otro tipo de membranas como son: membrana de intercambio de aniones, membrana bipolar y membrana plasmática. Con el uso de una membrana de intercambio aniónico, se alcanzó un sustancial incremento en el rendimiento de la MEC, al permitir el transporte de cargas negativas del buffer usado, como fosfatos y bicarbonatos a través de la membrana; este transporte resultó en un cambio de pH en ambas cámaras (Logan, et al., 2008).

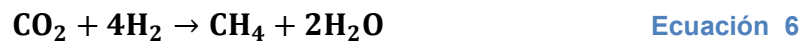
Sin embargo, puede existir un incremento en la pérdida de hidrógeno en MEC sin membrana por parte de reacciones microbianas indeseadas.

La producción de metano y/ o acetato en una MEC puede ocurrir por tres rutas en presencia de acetato, dióxido de carbono e hidrógeno:

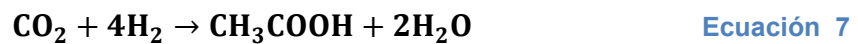
Metanogénesis acetoclástica



Metanogénesis hidrogenotrófica



Homoacetogénesis



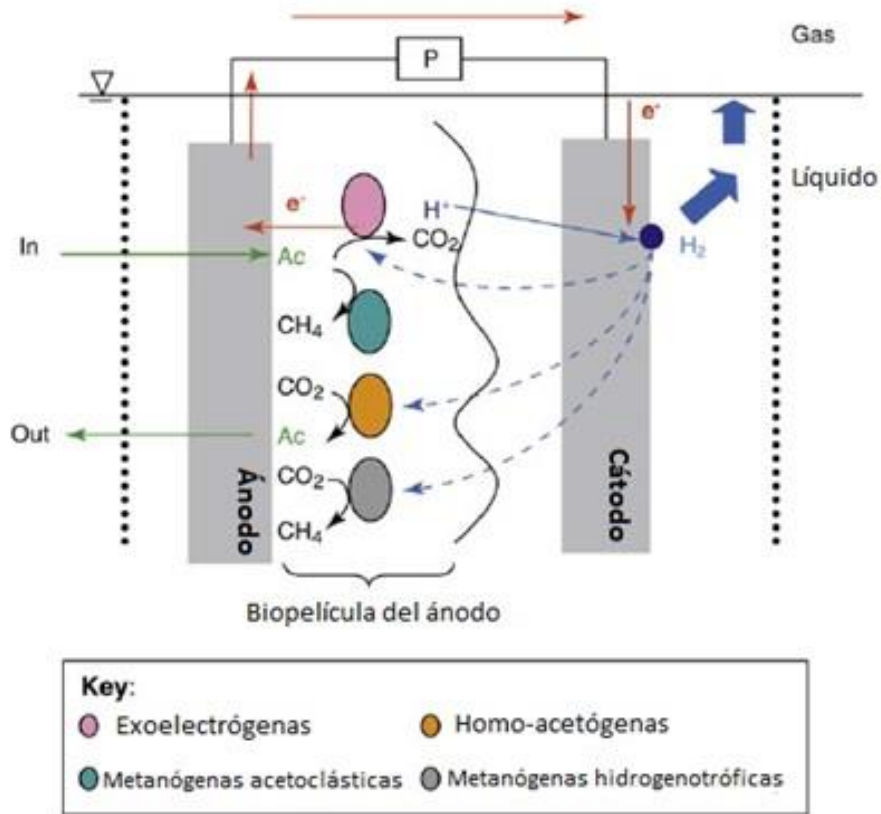
Las bacterias exoelectrógenas oxidan el acetato y transfieren los electrones del acetato al ánodo, Los electrones viajan hacia el cátodo para generar H₂. Parte de este hidrógeno es liberado en forma de gas, mientras otra parte se difunde de regreso hacia la biopelícula del ánodo, este hidrógeno transportado de nuevo hacia la cámara anódica puede ser oxidado por tres tipos de microorganismos: las exoelectrógenas, las homo-acetógenas y las metanógenas hidrogenotróficas.

Las exoelectrógenas vuelven a oxidar este H₂ y transfieren los electrones hacia el ánodo, los electrones reaccionan con los protones en el cátodo, produciendo hidrógeno de nuevo, haciendo un ciclo de electrones interno.

Las homoacetógenas también pueden causar un ciclo interno de electrones vía acetato, ya que ellos convierten los electrones del H₂ en acetato, y este acetato es oxidado de nuevo por las exoelectrógenas. Las metanógenas hidrogenotróficas pueden transformar los electrones del hidrogeno en CH₄, lo cual trae consigo un descenso en la producción de hidrógeno. Por otro lado, las metanógenas acetoclásticas transforman el acetato en CH₄, lo cual hace que también decrezca la producción de H₂.

Como se puede observar en la figura 8, las exoelectrógenas tienen una velocidad de crecimiento mayor que los demás microorganismos, sin embargo, pueden seguir compitiendo con las metanogénicas acetoclásticas y su presencia en el

ánodo puede disminuir la producción de hidrógeno debido a su largo tiempo de retención dentro de la biopelícula (Lee, et al., 2010).



Tipo de bacteria	Donador de electrones	TEA	μ_{max}^a (d)
Exoelectrógenas	Acetato	Ánodo	3.2
Metanógenas acetoclásticas	H ₂	Ánodo	-
	Acetato	-	0.28
Homo-acetógenas	H ₂	CO ₂	0.576
Metanógenas hidrogenotróficas	H ₂	CO ₂	0.77

^a Rapidez de crecimiento máximo específico

Figura 8. Destinos del acetato e hidrógeno en una MEC de cámara simple (Lee, et al., 2010).

La exposición al oxígeno es un método usado para la inhibición de la metanogénesis. Logan (2008) demostró que en una MEC sin membrana, al aplicar

un voltaje de 0.6 V y al exponer los electrodos al aire entre cada ciclo batch, se reduce la concentración de metano a <1% en el gas obtenido, y no se afecta la densidad de corriente. Por otro lado, una falta de exposición al aire, al mismo voltaje aplicado, resultó en una concentración de metano de 3.4%. Los ciclos largos de operación a voltajes bajos ($E_{ap} = 0.2$ V) también estimulan la producción de metano (concentración de metano >28%) y resultan en una eficiencia baja de producción de hidrógeno. La exposición de la biopelícula al aire puede ser útil en algunos casos, pero condiciones estrictamente anaerobias pueden ser necesarias para ciertos sustratos (por ejemplo, celulosa). Otras técnicas para controlar el crecimiento de las metanógenas son disminuir el valor de pH, el calentamiento del inóculo y la operación a cortos tiempos de retención (Logan, et al., 2008).

pH

La operación continua de una MEC con membrana causa una acidificación en las cercanías del ánodo como resultado de una acumulación de protones producida por la degradación de la materia orgánica, debido a una baja e incompleta difusión de protones en la membrana; por otro lado, una alcalización se observa en el cátodo debido al alto consumo de protones para su generación de hidrógeno. Estos fenómenos crean un gradiente de pH que limita en gran medida la eficiencia de una MEC (Oliveira, et al., 2013). El no usar una membrana evita este problema, ya que todo el sistema se mantiene generalmente a un mismo valor de pH.

También se ha observado que las bacterias requieren un pH cercano a 7 para su óptimo crecimiento, de modo que las bacterias responden a cambios internos y externos de pH ajustando su actividad. Dependiendo de los microorganismos y las condiciones de crecimiento, un cambio de pH puede alterar en diferentes formas sus parámetros fisiológicos, como la concentración de iones, el potencial de membrana (en caso de que exista), la movilidad de los protones y la formación de la biopelícula. El pH en el ánodo es uno de los parámetros más importantes porque puede influir sobre la actividad metabólica del sustrato y afectar el mecanismo de generación de electrones y protones. Un ánodo acidificado puede decrecer la actividad bacteriana y consecuentemente afectar la eficiencia y estabilidad de la biopelícula.

Se ha demostrado que el crecimiento y desarrollo de la biopelícula puede darse en un rango de pH 6 a 9. También se ha observado que cada unidad de pH diferente entre el ánodo y el cátodo incrementa el E_{eq} a 0.06 V, lo cual corresponde a un requerimiento adicional de energía (Logan, et al., 2008). Para rectificar este problema, se requiere la adición de un buffer químico (por ejemplo, de fosfato o bicarbonato) para mantener un pH constante en el bulto de la solución y en la biopelícula, además de mantener un pH adecuado para el crecimiento de los microorganismos. Cabe mencionar que Rozendal et al (2008) encontró que usar un buffer de bicarbonato incentiva el crecimiento de metanógenas hidrogenotróficas, ya que éstas usan el buffer como fuente de carbono (Logan, et al., 2008). Los buffer de fosfato son los más comúnmente usados, sin embargo, estos resultan ser muy costosos y por su composición podrían dañar al medio ambiente.

A pesar de los diferentes tipos de buffers usados en las MEC y sus ventajas en la operación y eficiencia de una MFC, el uso de un buffer químico no es práctico para aplicaciones reales, ya que representan un costo significativo. Para reducir el pH en una MEC, se han probado otro tipo de amortiguadores, tales como dióxido de carbono, este es un ácido que se combina con el ion hidróxido en el cátodo para producir bicarbonato y carbonato, creando un buffer dióxido de carbono/carbonato o bicarbonato. Los resultados muestran un incremento en la densidad de corriente y una disminución en el valor de pH (Oliveira, et al., 2013).

Temperatura

Una MEC está fuertemente influenciada por la temperatura, ya que un cambio de temperatura afecta la cinética y la transferencia de masa (energía de activación, coeficiente de transferencia de masa, y conductividad de la solución), la termodinámica (energía libre de Gibbs y el potencial del electrodo) y la naturaleza y distribución de la comunidad microbiana (diferentes especies tienen diferentes temperaturas óptimas de crecimiento). Se ha observado que la remoción de materia orgánica medida en términos de DQO se incrementa con un aumento de temperatura. El incremento en la densidad de corriente al incrementar la temperatura puede estar relacionada a un mejoramiento del metabolismo

microbiano, y a la reducción de la resistencia óhmica entre los electrodos debido a la alta conductividad de la solución. Esta actividad microbiana es analizada en términos del desarrollo de la biopelícula en el ánodo lo cual tiene un impacto sobre la actividad biocatalítica anódica. Otros estudios demuestran que la temperatura inicial de una MEC, tiene un impacto importante sobre la formación de la biopelícula y sobre el tiempo de arranque de la celda. El usar temperaturas mesofílicas conduce a la formación de una biopelícula estable y ciclos de operación más cortos, y consecuentemente, una alta eficiencia. Se ha encontrado que la máxima actividad biocatalítica en MEC se encuentra a una temperatura de entre 30°C y 45°C (Oliveira, et al., 2013).

Operar a temperaturas más altas o más bajas a este rango, decrece la eficiencia de la película debido a la baja actividad del metabolismo o al proceso de desnaturalización irreversible que inactiva la actividad metabólica de los microorganismos presentes en la biopelícula. Puesto que diferentes bacterias exoelectrogénicas crecen y se desarrollan a diferentes temperaturas, controlar la temperatura desde la fase de inoculación y formación de la biopelícula es muy importante para determinar la abundancia de las diferentes especies presentes en ésta. Una vez que la biopelícula esté formada, las especies microbianas son capaces de ajustar el funcionamiento de su metabolismo a diferentes temperaturas.

Ciclos de tiempo

Los ciclos de tiempo en una MEC se refieren al tiempo desde que los microorganismos son alimentados con un sustrato, degradando el material orgánico y hasta su siguiente alimentación. Los ciclos de tiempo son muy importantes para controlar la formación de metano en el sistema. Se sabe que un incremento en el tiempo de reacción, incrementa la producción de metano, por lo tanto, el tiempo del ciclo total en un modo de operación por lotes o batch afecta el rendimiento final de hidrógeno.

En un estudio (figura 9) se demostró que operar un reactor batch a 24 horas producía una cantidad de hidrógeno igual que si se detenía la operación de la

celda después de 12 horas, sugiriendo que la misma cantidad de hidrógeno se produce en ciclos de 12 a 24 horas. Sin embargo, si el ciclo se incrementaba a 72 horas, había un decremento importante en la concentración de hidrógeno, bajando su concentración hasta 4 veces. En este mismo estudio se encontró que cuando el voltaje aplicado a la celda decrecía de 1.3 V a 0.5 V había un rápido decremento en la concentración de hidrógeno en el gas y simultáneamente un incremento en la concentración de metano; sin embargo, cuando el voltaje fue cambiado a 0.7 V, la rapidez de producción de hidrógeno fue restablecido a sus niveles anteriores (Wang, et al., 2009). La producción de metano puede ser evitada incrementando el voltaje aplicado y operando la celda bajo ciclos cortos de tiempo.

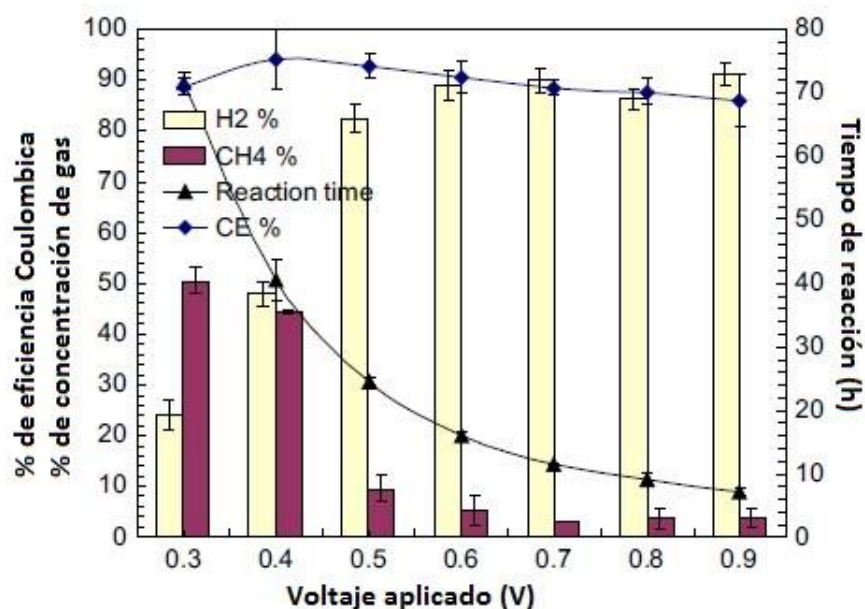


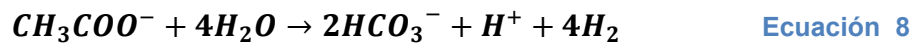
Figura 9. Eficiencia Coulombica, concentración de gas (H₂ y CH₄) y el tiempo necesario para un ciclo completo en función de diferentes voltajes aplicados (Wang, et al., 2009).

Fuente externa de electricidad

Muchos compuestos orgánicos son inadecuados para ser utilizados como sustratos para la producción fermentativa de hidrógeno debido a sus limitaciones termodinámicas, sin embargo, estos compuestos pueden ser usados para la producción de hidrógeno en una MEC. La fermentación de la glucosa y la celulosa generan productos como por ácidos grasos volátiles como butarato y propionato,

solventes como butanol y etanol, que no se siguen degradando para producir hidrógeno porque la bacteria no es capaz de seguirlos oxidando.

Para cualquier reacción que ocurre espontáneamente, la energía libre de Gibbs de la reacción (ΔG_r) debe ser negativa; así que la conversión de muchos de estos compuestos orgánicos tienen un ΔG_r positivo. Por ejemplo, bajo condiciones biológicas estándar ($T=25^\circ\text{C}$, $P=1$ bar, $\text{pH}=7$), la energía libre de Gibbs para la reacción de oxidación del acetato a hidrógeno es la siguiente:



$$\Delta G_r^\circ = +104.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Esta reacción tiene un ΔG_r° positivo, por lo que el acetato no puede ser convertido en hidrógeno, y se hace necesaria la adición de energía al sistema para superar este límite termodinámico para la evolución de hidrógeno. En una MEC, esta energía extra es suministrada agregando una diferencia de potencial o voltaje.

Para llevar a cabo el proceso de electrohidrogenesis es necesario aplicar un voltaje mayor a

$$\frac{\Delta G_r^\circ}{nF}$$

Donde n es la cantidad de electrones involucrados en la reacción y F es la constante de Faraday, $F=96\,485$ C/mol e^-

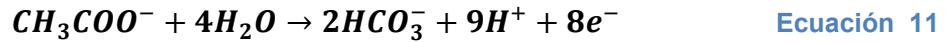
Este valor es referido como un voltaje al equilibrio, E_{eq} , el cual para el acetato bajo condiciones biológicas estándar es:

$$E_{eq} = \frac{\Delta G_r^\circ}{nF} = -\frac{104600}{8 \times 96485} = -0.14 \text{ V} \quad \text{Ecuación 9}$$

El signo negativo indica que la reacción es no espontánea y que un voltaje debe ser suministrado para que la reacción proceda. E_{eq} también puede ser calculada a partir de los potenciales teóricos del ánodo (E_{an}) y del cátodo (E_{cat}):

$$E_{eq} = E_{cat} - E_{an} \quad \text{Ecuación 10}$$

Estos potenciales pueden ser calculados de valores tabulados en condiciones estándar utilizando la ecuación de Nerst. Logan et al (2008) describe la reacción anódica con acetato, con una concentración de 1 g/L (16.9 mM) y una concentración de HCO_3^- 5 mM:



$$E_{an} = E_{an}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[CH_3COO^-]}{[HCO_3^-]^2 [H^+]^9} \quad \text{Ecuación 12}$$

Con $E_{an}^\circ = 0.187 \text{ V}$, $R = 8.314 \text{ J/molK}$, $n = 8$ y $F = 96485 \text{ C/mol}$ (constante de Faraday). Bajo condiciones biológicas estándar ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ bar}$, $\text{pH} = 7$), el potencial de ánodo es -0.279 V

$$E_{an} = 0.187 \text{ V} - \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} * 298.15 \text{ K}}{8 * 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \ln \frac{[0.00169]}{[0.005]^2 [10^{-7}]^9} = -0.298 \text{ V} \quad \text{Ecuación 13}$$

El potencial del cátodo es determinado también de la ecuación de Nerst como sigue:



$$E_{cat} = E_{cat}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2} \quad \text{Ecuación 15}$$

$$E_{cat} = 0 - \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} * 298.15 \text{ K}}{2 * 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} \ln \frac{1}{[10^{-7}]^2} = -0.414 \text{ V} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde P_{H_2} es la presión parcial de hidrógeno. Por lo que el potencial de equilibrio queda de la siguiente forma (Logan, et al., 2008):

$$E_{eq} = E_{cat} - E_{an} = -0.414 \text{ V} - (-0.298 \text{ V}) = -0.116 \text{ V} \quad \text{Ecuación 17}$$

Bajo las condiciones de operación, el voltaje aplicado (E_{ap}) debe ser siempre más grande que E_{eq} , debido a las pérdidas internas del sistema (Logan, et al., 2008). Las pruebas en las MEC llevadas a cabo bajo ciclos batch pueden ser operados a bajo voltaje constante con una fuente de poder o bajo una corriente constante con un galvanostato. La operación bajo condiciones galvanostáticas mejora la corriente constante y la velocidad de generación de hidrógeno en el cátodo.

Sin embargo pueden surgir problemas en el ánodo. Cuando el sustrato se agota en el ánodo al final de cada ciclo batch, la fuente de poder continúa pasando corriente desde el ánodo, forzando otras reacciones termodinámicamente menos favorables, como lo es la oxidación del mismo electrodo (disolución), lo cual resulta en un incremento de voltaje y destrucción de la actividad de la biopelícula. Para evitar estas reacciones desfavorables, es preferible operar bajo un valor de voltaje constante (Ivanov, 2013; Joo-Youn, et al., 2011).

A pesar del bajo consumo de energía en estos sistemas, dicha energía es todavía muy alta si se consideran largos tiempos de operación, así que se han estudiado diferentes alternativas como fuentes de energía para hacer funcionar las MEC:

- I. Energía proveniente de una MFC: el voltaje producido por una MFC es generalmente 0.8 V, lo cual sería teóricamente suficiente para mantener la energía eléctrica requerida de una MEC. Sin embargo, una limitante podría ser la interacción de estos dos sistemas, lo cual involucra pérdidas por efectos de resistencia interna entre las celdas, haciendo al sistema global inestable y por tanto la obtención de un bajo rendimiento.
- II. Energía solar: se han diseñado las celdas llamadas *Dye sensitized solar cells (DSSC)* que funcionan con energía solar para proveer de energía a una MEC. Este sistema fue probado para producir hidrógeno a un voltaje de 0.6 V, se probó la sustitución de cátodos con platino por cátodos hechos de fibra de carbono, se observó un resultado similar o incluso mejor usando electrodos recubiertos con fibra de carbono. Incluso se menciona el posible uso de este tipo de celda para almacenamiento de combustibles (metano, hidrógeno) para futuros usos.
- III. Otras alternativas: fuentes de energía renovables como el viento, el calor perdido, la energía geotérmica y la energía del océano; sin embargo, algunas de ellas muestran algunos inconvenientes como lo son su instalación en áreas remotas, su construcción y almacenamiento (Zhang & Angelidaki, 2014).

Sustratos

Se han utilizado diferentes tipos de sustratos en las MEC, haciendo difícil su comparación debido a que todas operan bajo condiciones diferentes, usan diferentes electrodos y diferentes voltajes aplicados. Algunos sustratos que se han utilizado son los siguientes:

1. *Compuestos orgánicos no fermentables*: incluyen el ácido acético, ácido butírico, ácido láctico, ácido propiónico y glucosa; el más ampliamente

utilizado es el acetato de sodio debido a que es el producto final de la digestión anaerobia y de la fermentación oscura. Las mejores eficiencias en una MEC se han alcanzado usando acetato como sustrato. También se ha demostrado la obtención de hidrógeno a partir de glucosa, por fermentación a temperaturas mesofílicas y a bajas temperaturas.

2. *Orgánicos fermentables* (biomasa lignocelulósica): es la materia prima más abundante y disponible sobre el planeta para la producción de biocombustibles, principalmente bio-etanol. Se compone de polímeros de carbohidratos como celulosa, hemicelulosa y un polímero aromático (lignina). Estos polímeros de carbohidrato contienen diferentes monómeros de azúcar y están fuertemente unidos con enlaces de lignina. La abundancia de los materiales lingocelulósicos provenientes de los residuos de la agricultura es una fuente prometedora de sustrato para las MEC; sin embargo esta biomasa no puede ser directamente utilizada por los microorganismos para la generar hidrógeno, ya que primero tiene que ser convertida a monosacáridos o a otros compuestos de bajo peso molecular. Es por eso que un proceso de fermentación oscura de dos etapas y un proceso de electrohidrogenesis por medio de una MEC fue probada para convertir este material lignocelulósico en hidrógeno, obteniéndose altas velocidades de producción de hidrógeno. Otros sustratos fermentables como la celulosa ha sido probada, obteniéndose sin embargo una baja eficiencia en la producción de hidrógeno.
3. *Aguas residuales domésticas*: en muchas investigaciones se ha evaluado la posibilidad de usar aguas residuales domésticas como sustratos para las MEC, los resultados generales muestran que este sustrato es eficiente en cuanto a la remoción de materia orgánica medida en términos de DQO, DBO y COT, sin embargo presenta eficiencias bajas en cuanto a la recuperación y velocidad de producción de hidrógeno.
4. *Efluentes fermentativos*: los efluentes de procesos fermentativos contienen productos como acetato, butirato, lactato y formiato, estos productos podrían ser todavía recuperados para seguir produciendo hidrógeno. Se

han realizado pruebas en MEC usando estos efluentes como sustratos, obteniéndose altas eficiencias en cuanto a la recuperación de hidrógeno.

5. *Aguas residuales de refinerías*: este tipo de sustrato fue probado por primera vez en el año 2013; se recolectaron muestras de diferentes puntos del efluente de la refinería, y se probaron diferentes sistemas con diferentes cantidades de muestras, así como una combinación entre ellas, los resultados fueron muy similares a los obtenidos con aguas residuales domésticas.
6. *Agua residual industrial y agua de alimentos procesados*: mostraron resultados similares que el agua residual doméstica, es decir, se obtuvo una mejor eficiencia en cuanto a la remoción de materia orgánica medida en términos de DQO y DBO que con la producción de hidrógeno. Probando una MEC con catalizador de platino, más biogás fue recuperado a partir de agua residual industrial que de alimentos procesados (Abudukeremu, et al., 2014).

En la Tabla 3 se presenta un resumen de los diferentes tipos de sustratos utilizados para el funcionamiento y operación de algunas investigaciones sobre Celdas Microbianas de Electrólisis. La primera investigación que se observa corresponde a la mayor rapidez de producción de hidrógeno que se ha logrado; alimentado con acetato de sodio, fabricado con un ánodo de fibra de carbono y un cátodo de níquel y operado a 1 V.

Tabla 3. Tipos de sustratos empleados en MEC, y sus condiciones de operación (Abudukeremu, et al., 2014).

Tipo de electrodos						
Sustrato	Concentración (g/L)	Volumen MEC (ml)	Ánodo	Cátodo	Rapidez de producción H ₂ (m ³ H ₂ /m ³ dia)	Voltaje aplicado (V)
Acetato de sodio	2.72	40	fibra de grafito	Espuma de Níquel	50	1
Acetato de sodio	1	28	cepillo de grafito tratado con amoniaco	Tela de carbono / catalizador de Pt 0.5 mg/cm	1.99	0.6
Acetato de sodio	1	6600	Fibra de grafito	malla de Ti / catalizador de Pt 0.5 mg/cm	0.02	0.5
Acetato de sodio	2	500	tela de carbono	tela de carbono / catalizador de Pt 0.5mg/cm	0.53	0.6
Acetato de sodio	1	18	tela de carbono	tela de carbono / NiMo	2	0.6
Acetato de sodio	1		gránulos de grafito	fibra de carbono	0.57	1.06
Acetato de sodio	1	28	cepillo de grafito tratado con amoniaco	acero inoxidable	1.7	0.5
Acetato de sodio	1	28	cepillo de grafito tratado con amoniaco	aleación acero inoxidable A286	1.5	

Tabla 3 (Continuación) Tipos de sustratos empleados en MEC, y sus condiciones de operación (Abudukeremu, et al., 2014).

Sustrato	Concentración (g/L)	Volumen MEC (ml)	Tipo de electrodos		Rapidez de producción H ₂ (m ³ H ₂ /m ³ dia)	Voltaje aplicado (V)
			Ánodo	Cátodo		
Acetato de sodio	1	28	cepillo de grafito tratado con amoniaco	Ni 625	0.79	0.9
Acetato de sodio	1	48	cepillo de grafito	Acero inoxidable + Oxido de Níquel	0.76	0.6
Ácido acético	1	42	gránulos de grafito	tela de carbono / catalizador de Pt 0.5mg/cm	1.1	0.6
Glucosa	1	28	cepillo de grafito tratado con amoniaco	tela de carbono / catalizador de Pt	0.83	0.5
Agua residual domestica	0.2-0.48	584	papel de carbono	Papel de carbono / catalizador de Pt 0.5 mg/cm	0.154	0.5
Efluente fermentativo	1	26	cepillo de carbono	tela de carbono / catalizador de Pt 0.5mg/cm	1.41	0.6
Agua residual industrial	0.4	28	fibra de grafito tratada térmicamente	Acero inoxidable	0.12	0.7
Agua de alimentos procesados	1.9	28	cepillo de grafito	tela de carbono / catalizador de Pt	0.5	0.7

Electroquímica

Electrodos

El tipo de electrodos empleados en las MEC tienen que cumplir ciertas características, ya que de ellas depende su eficiencia; estos tienen que ser altamente conductores, no sufrir corrosión, poseer una alta área superficial específica, no ser caros, fáciles de fabricar y ser escalables. También, los microorganismos deben ser capaces de adherirse a su superficie, y al formar la bio-película, proveer de una buena conexión eléctrica. Es bien sabido que estas características son cumplidas por el carbono y el grafito; que no únicamente son materiales perfectos para el crecimiento de las bacterias, sino que al poseer una buena conductividad, biocompatibilidad, versatilidad en su morfología, bajos sobrepotenciales y bajo costo, los hacen candidatos para ser utilizados en las MEC. Como resultado, la mayoría de los experimentos han optado por implementar electrodos de carbono y grafito, particularmente en el ánodo (Wrana, et al., 2010)

Ánodo

Los materiales comunes en el laboratorio a ser usados como ánodos incluyen la tela de carbono, papel de carbono, fibra de carbono, gránulos de grafito o cepillos de grafito. Para incrementar la eficiencia del ánodo, estos materiales de carbono pueden ser pretratados térmicamente o con amoníaco:

- Pretratamiento con gas amoníaco a altas temperaturas: Resulta en una disminución del tiempo de arranque del sistema, de modo que se vuelve más rápido, además de crear un incremento en la densidad de corriente en las MEC; mejorando la transferencia de electrones en la superficie modificada químicamente. Este tratamiento se aplica a una gran variedad de materiales, sin embargo resulta en un proceso costoso y complejo.
- Pretratamiento térmico del material de carbono en una mufla a altas temperaturas (450°C por 30 min), resultando en un incremento en la eficiencia del sistema debido a un mejoramiento en sus propiedades físicas.

Recientemente se llevó a cabo una investigación (Zhisheng, et al., 2012), en la cual se realizó un pretratamiento con óxido de rutenio (RuO_2) a un electrodo de fibra de carbono, para mejorar su capacidad anódica y así obtener un mayor potencial de salida de una Celda Microbiana de Combustible (MFC); buscando mejorar la transferencia de electrones de los microorganismos al ánodo de la MFC. El óxido de rutenio es reconocido por ser un material con grandes aplicaciones electroquímicas, como oxidante de tipo catalítico, por presentar un comportamiento redox reversible, por su gran área superficial y su alta conductividad. Los resultados mostraron que el RuO_2 depositado sobre la superficie de la fibra de carbono, tiene un tamaño y estructura de partícula que hace que se incremente el área superficial del ánodo, mejorando notablemente las propiedades oxidantes de la fibra y por tanto, la eficiencia de la MFC, demostrando además que este compuesto no es tóxico para los microorganismos y no alteró su crecimiento. Finalmente, se observó que la resistencia anódica del electrodo recubierto de RuO_2 , fue significativamente más baja, facilitando la cinética de las reacciones bioelectroquímicas. Aunque la investigación anterior se realizó en una MFC, puede aplicarse sin ningún problema a una MEC, ya que se basan en el mismo principio de operación.

Cátodo

La producción de hidrógeno en una MEC ocurre en el cátodo. La reacción de evolución de hidrógeno sobre un electrodo simple de carbono es muy lenta, ya que requiere un alto sobrepotencial para llevar a cabo la producción de hidrógeno, es por eso que para reducir este sobrepotencial, se usa un catalizador como el platino. Sin embargo, el uso de éste tiene varias desventajas, como un alto costo y un impacto negativo al medio ambiente (durante su extracción).

En recientes investigaciones (Jeremiasse, et al., 2010) se probó sustituir el catalizador de platino por metales de transición, muy útiles debido a su estabilidad, abundancia en la naturaleza, bajo costo y baja toxicidad para el desarrollo de microorganismos. Los materiales más prometedores que se encontraron fueron aleaciones de níquel y acero inoxidable, debido a su bajo costo, fácil disponibilidad, bajo sobrepotencial y una alta estabilidad en soluciones alcalinas.

En un estudio realizado por (Selembo, et al., 2009), (figura 10) se probaron diferentes aleaciones de acero inoxidable y de níquel como cátodos en una MEC, sus resultados mostraron que el acero inoxidable A286 (SS A286) resultó ser la mejor aleación, seguida de la aleación de Níquel 625 en términos de la recuperación de hidrógeno, recuperación total de energía y volumen de hidrógeno producido, al aplicar un voltaje de 0.9 V. Al suministrar un voltaje de 0.6 V, los resultados mostraron que la mejor aleación fue la de Níquel 625, seguida de la aleación SS A286. En cuanto al voltaje aplicado con la aleación SS A286 hubo una mayor producción de hidrógeno al aplicar un voltaje de 0.9 V que un voltaje de 0.6 V (casi 4 veces más) y simultáneamente hubo una mayor producción de metano a 0.6 V que a un voltaje de 0.9 V (casi 3 veces más). Este incremento de metano puso ser causado por los grandes ciclos de tiempo (36-80 h) a 0.6 V que a cortos ciclos de tiempo (24 h) a 0.9 V. Los grandes ciclos de tiempo facilitan el crecimiento de las metanógenas, estos microorganismos convierten la materia orgánica a metano, pero crecen lentamente. Las aleaciones de acero inoxidable y níquel probados en estas investigaciones resultaron ser similares o incluso mejores que el platino para usarse como cátodos en una MEC. Aplicar un bajo voltaje resulta en largos ciclos de tiempo y una baja producción de hidrógeno.

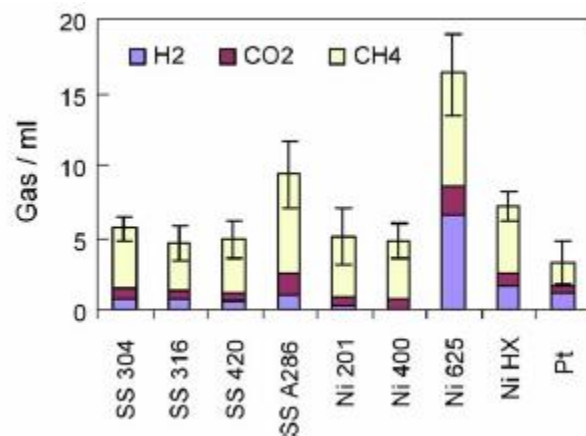


Figura 10. Producción de gas en una MEC, usando diferentes cátodos de níquel y acero inoxidable, comparados con un electrodo de platino, a un voltaje de 0.6 V (Selembo, et al., 2009).

2.4.2 Eficiencia y rendimiento de la MEC

Rendimiento de hidrógeno.

La cantidad de hidrógeno que se produce a partir del sustrato se conoce como el rendimiento de hidrógeno. Se calcula para compuestos específicos en base a una base molar, como

$$Y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_S} \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde n_{H_2} son los moles de hidrógeno producido y n_S son los moles de sustrato consumidos. Los moles de hidrógeno que se producen en un experimento se calculan de acuerdo a al volumen de hidrógeno producido y en base a la ley del gas ideal como

$$n_S = \frac{V_{H_2}P}{RT} \quad \text{Ecuación 19}$$

P es la presión atmosférica medida en el laboratorio y R es 0.08314 L bar/K mol. El rendimiento de hidrógeno para un sustrato específico con respecto a una base molar es:

$$Y_{H_2} \left[\frac{\text{molH}_2}{\text{mol S}} \right] = \frac{V_{H_2}P}{RT\Delta C_S} \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde ΔC_S (g) es el sustrato consumido después de un periodo de tiempo y Ms (g/mol) es el peso molecular del sustrato. Cuando una fuente compleja de materia orgánica se usa como sustrato, entonces es más útil referir este rendimiento a una base masa.

$$Y_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{m_S} \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde m_{H_2} es la masa total de hidrógeno producido y m_S es la masa de sustrato consumido. Para un cambio en la DQO después de un ciclo de operación batch, o después de un periodo de tiempo en experimentos a flujo continuo, la recuperación del hidrógeno en base a la DQO es:

$$Y_{H_2} \left[\frac{\text{gH}_2}{\text{g S}} \right] = \frac{V_{H_2}PM_{H_2}}{RT\Delta DQO} \quad \text{Ecuación 22}$$

Donde ΔDQO es el consumo de DQO después de un periodo de tiempo y M_{H_2} es el peso molecular del hidrógeno (2 g/mol). Este rendimiento también puede ser

comparado con la producción máxima teórica (n_{th}) de acuerdo a la siguiente formula:

$$Y_{H2} = \frac{n_{H2}}{n_{th}} \quad \text{Ecuación 23}$$

Donde el valor de n_{th} es igual al valor de los moles de sustrato convertidos n_s multiplicados por la producción estequiométrica de hidrógeno a partir de 1 mol de sustrato. La recuperación basada en la DQO se calcula de manera fácil porque cada mol de DQO removido puede producir 2 moles de hidrógeno, así;

$$n_{th} = \frac{2\Delta DQO}{M_{O2}} \quad \text{Ecuación 24}$$

M_{O2} es el peso molecular del oxígeno (32 g/mol). Este rendimiento también se puede evaluar en términos de la energía recuperada, y la velocidad de producción de hidrógeno (Logan, et al., 2008).

A continuación, en la tabla 4, se enumeran algunas investigaciones relacionadas al empleo de MEC's con y sin membranas. Se puede observar que no siempre el uso de una membrana conlleva a una alta producción y rendimiento de hidrógeno.

Tabla 4. Estudios realizados sobre MECs con y sin membrana.

	Estudio	Electrodos		Sustrato	Voltaje Aplicado (V)	Rendimiento de H ₂ Y _{H2} (%)	Producción de H ₂ Q _{H2} (m ³ /m ³ día)	Observaciones
		Ánodo	Cátodo					
Membrana de intercambio de protones o aniones	(Rozendal & Hamelers, 2007)	Fibra de grafito	Fibra de grafito con platino, soportada con malla de titanio	Acetato	1	23	0.3	Reactor continuo (4 ml/min); con un gradiente de pH por el uso de la membrana
	(Ditziga, et al., 2007)	Papel de carbono	Papel de carbono recubierto de platino	Agua residual doméstica	0.5	42	0.154	Reactor continuo, con altas remociones de materia orgánica medida en términos de DQO
	(Jeremiasse, et al., 2010)	Fibra de grafito	Espuma de níquel	Acetato	1		50	Reactor continuo. La eficiencia de la MEC decreció después de 32 días debido a un incremento en los sobrepotenciales de los electrodos
Sin membrana	(Logan, et al., 2008)	Cepillo de grafito tratado con amoniaco	Tela de carbono recubierta con platino	Acetato	0.8	93	3.12	Reactor batch, con una solución buffer de PSB
	(Logan, et al., 2008)	Cepillo de grafito tratado con amoniaco	Tela de carbono recubierta con platino	Acetato	0.6	84	1.99	Reactor batch, con una solución buffer de PSB

Tabla 4. (Continuación) Estudios realizados sobre MECs con y sin membrana.

	Estudio	Electrodos		Sustrato	Voltaje Aplicado (V)	Rendimiento de H ₂ Y _{H2} (%)	Producción de H ₂ Q _{H2} (m ³ /m ³ día)	Observaciones
		Ánodo	Cátodo					
Sin membrana	(Selemboa, et al., 2009)	Cepillo de grafito tratado con amoniaco	Aleación de acero inoxidable y níquel	Acetato	0.9	61	1.5	Reactor batch operado con un buffer de PSB
	(Wagner, et al., 2009)	Cepillo de grafito	Tela de carbono recubierta con platino	Agua residual porcina	0.5	77	0.9-1.0	También se produjo una cantidad significativa de metano (13%). En ciclos largos (184 h) hubo una mayor remoción de materia orgánica medida en términos de DQO que en ciclos cortos (20 h)
	(Lu, et al., 2009)	Cepillo de grafito	Tela de carbono recubierta con platino	Efluente de fermentación	0.6	83	1.41	Hubo una disminución en la producción de metano al exponer el cátodo al aire después de cada ciclo. La adición de un buffer (pH=4.5) fue crítico para el rendimiento de la MEC
	(Tencaa, et al., 2013)	Cepillo de grafito tratado térmicamente	Lámina de acero inoxidable con MoS ₂ . Tela de carbono recubierta con platino	Agua residual industrial Agua residual de alimentos procesados	0.7 0.7		0.8-1.8 0.08	El MoS ₂ resultó ser una gran alternativa para sustituir el platino en el cátodo. La recuperación de energía depende del agua residual específica.

2.5 Digestión Anaerobia

La digestión anaerobia es el proceso en el cual los microorganismos descomponen material biodegradable en ausencia de oxígeno. Este proceso genera diversos gases, entre los cuales el metano (50-70%) y dióxido de carbono (30-40%) son los más abundantes (dependiendo del material degradado). En los biodigestores se aprovecha esta liberación de gases para luego ser usados como combustible. La intensidad y duración del proceso anaerobio varían dependiendo de diversos factores, entre los que se destacan la temperatura y el pH del material biodegradado. La digestión anaerobia es un proceso muy complejo tanto por el número de reacciones bioquímicas que tienen lugar, como por la cantidad de grupo de bacterias involucradas en ellas. De hecho, muchas de estas reacciones ocurren de forma simultánea.

La digestión anaerobia está caracterizada por la existencia de varias fases consecutivas (figura 11) diferenciadas en el proceso de degradación del sustrato (término genérico para designar, en general, el alimento de los microorganismos), interviniendo cinco grandes poblaciones de microorganismos. Estas poblaciones se caracterizan por tener diferentes velocidades de crecimiento y diferente sensibilidad a cada compuesto intermedio como inhibidor (Energía, 2007).

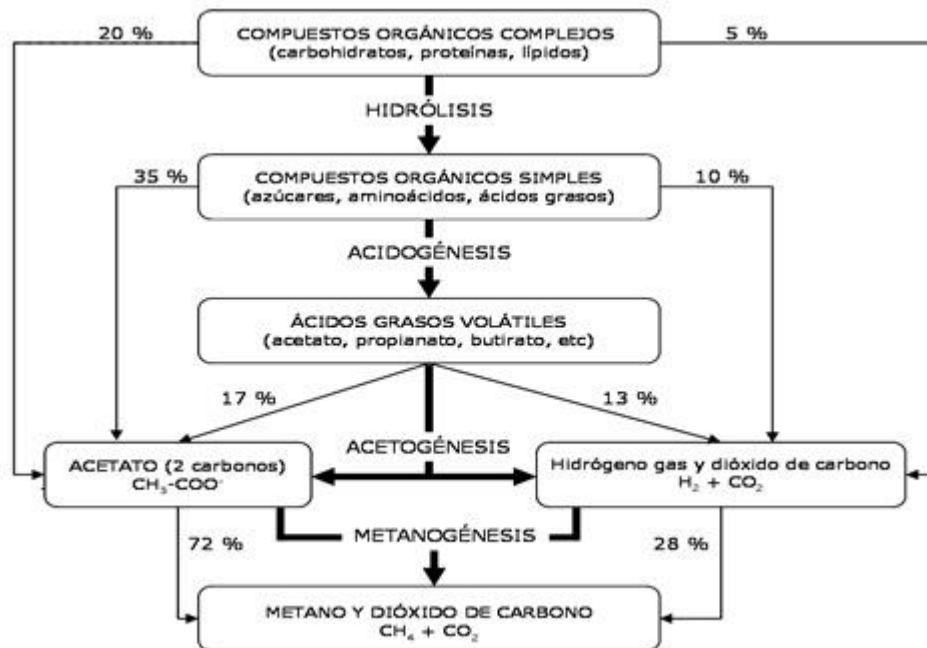


Figura 11. Esquema del proceso de digestión anaerobia (Silvestre, 2014).

a) Hidrólisis. Consiste en la degradación anaerobia de sustratos orgánicos complejos a compuestos solubles o monómeros, llevada a cabo por la acción de enzimas extracelulares producidas por los microorganismos hidrolíticos. Esta etapa puede ser el proceso limitante de la velocidad global del proceso, sobre todo cuando se tratan residuos con alto contenido en sólidos; esta etapa depende de la temperatura del proceso y del tiempo de retención hidráulica, de la composición del sustrato (porcentaje de lignina, carbohidratos, proteínas y grasas), del tamaño de partícula, del pH, de la concentración de NH_4^+ y de la concentración de los productos de la hidrólisis. Cualquier sustrato se compone de tres tipos básicos de macromoléculas: hidratos de carbono, proteínas y lípidos:

Las proteínas constituyen un sustrato muy importante en el proceso de digestión anaerobia, ya que además de ser fuente de carbono y energía, los aminoácidos derivados de su hidrólisis tienen un elevado valor nutricional. Las proteínas son hidrolizadas en péptidos y aminoácidos por la acción de enzimas proteolíticas llamadas proteasas. Parte de estos aminoácidos son utilizados directamente en la síntesis de nuevo material celular y el resto son degradados a ácidos grasos volátiles, dióxido de carbono, hidrogeno, amonio y sulfuro en posteriores etapas del proceso. La degradación de los lípidos en ambientes anaerobios comienza con la ruptura de las grasas por la acción de enzimas hidrolíticas denominadas lipasas produciendo ácidos grasos de cadena larga y glicerol.

La velocidad de degradación de los materiales lignocelulósicos, compuestos principalmente por lignina, celulosa y hemicelulosa, es tan lenta que suele ser la etapa limitante del proceso de hidrólisis y por tanto, de la degradación anaerobia de determinados sustratos. Esto es debido a que la lignina es muy resistente a la degradación por parte de los microorganismos anaerobios, afectando también a la biodegradabilidad de la celulosa, hemicelulosa y de otros hidratos de carbono. Los principales productos de la hidrólisis de la celulosa son celobiasa y glucosa, mientras que la hemicelulosa produce pentosas, hexosas y ácidos urónicos.

b) La etapa fermentativa o acidogénesis, la cual es controlada por microorganismos acidogénicos, consiste en la fermentación de las moléculas orgánicas solubles en compuestos que puedan ser utilizados directamente por las arqueas metanogénicas (acético, fórmico, hidrógeno) y compuestos orgánicos más reducidos (propiónico, butírico, valérico, láctico y etanol principalmente) que tienen que ser oxidados en la siguiente etapa del proceso. La fermentación de azúcares se realiza por diversos tipos de microorganismos. En función de cada organismo, la ruta metabólica y los productos finales son diferentes. Los principales microorganismos asociados a la degradación de la glucosa son del género *Clostridium* y convierte la glucosa en butírico, acético, CO₂ y H₂.

Los principales productos de la fermentación de aminoácidos y de otras moléculas hidrogenadas son ácidos grasos de cadena corta, succínicos, aminovalérico y H₂. Se considera un proceso rápido y que, en general, no limita la velocidad de degradación de compuestos proteicos. Los productos finales de la oxidación son NH₃, CO₂ y un ácido carboxílico con un átomo de carbono menos que el aminoácido oxidado (n-butírico y ácido isobutírico, isovalérico, etc.). Los ácidos grasos de cadena larga son oxidados a ácidos grasos de cadena corta por el mecanismo de β-oxidación. En condiciones anaerobias, este mecanismo es termodinámicamente desfavorable y muy dependiente de la presión parcial del hidrógeno, por lo que es de gran importancia la acción simbiótica de los microorganismos consumidores de hidrógeno para que se pueda producir.

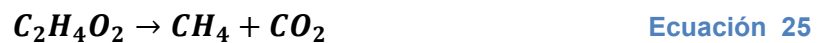
c) Etapa acetogénica. Mientras que algunos productos de la fermentación pueden ser metabolizados directamente por los organismos metanogénicos (H₂ y acético), otros (etanol, ácidos grasos volátiles como valerato, butirato, propionato, etc. Y algunos compuestos aromáticos) deben ser transformados en productos más sencillos, acetato y H₂, a través de las bacterias acetogénicas. Desde el punto de vista termodinámico, estas reacciones no son posibles porque en condiciones estándar, presentan energías libres de reacción positivas. Sin embargo, a presiones parciales de H₂ bajas, estas reacciones

pasan a ser termodinámicamente favorables y la variación de energía libre es suficiente para permitir la síntesis de ATP y el crecimiento bacteriano. Por tanto, el principal inhibidor de la acetogénesis es la acumulación de hidrógeno molecular. Un tipo especial de microorganismos acetogénicos, son los llamados homoacetogénicos; este tipo de bacterias son capaces de crecer heterotróficamente en presencia de azúcares o compuestos monocarbonados produciendo como único producto acetato. Al contrario que las bacterias acetogénicas, éstas no producen hidrógeno como resultado de su metabolismo, sino que lo consumen como sustrato. El resultado neto del metabolismo homoacetogénico, permite mantener bajas presiones parciales de hidrógeno y, por tanto, permite la actividad de las bacterias acidogénicas y acetogénicas.

- d) Etapa metanogénica. Los microorganismos metanogénicos completan el proceso de digestión anaerobia mediante la formación de metano a partir de sustratos monocarbonados o con dos átomos de carbono unidos por un enlace covalente: acetato, H_2/CO_2 , formato, metanol y algunas metilaminas. Los organismos metanogénicos se clasifican dentro del dominio *Archea* y tienen características comunes que los diferencian del resto de procariontes. Se pueden establecer dos grandes grupos de microorganismos, en función del sustrato principal que metabolizan: hidrogenotróficos, que consumen H_2/CO_2 y fórmico y acetoclásticos, que consumen acetato, metano y algunas aminas. Se ha demostrado que un 70% del metano producido en los reactores anaerobios se forma a partir del acetato a pesar de que, mientras todos los organismos metanogénicos son capaces de utilizar el H_2 como aceptor de electrones, solo dos géneros pueden utilizar acetato.

(Martí Ortega, 2006)

Las bacterias responsables de este proceso son anaeróbicas estrictas. Se distinguen dos tipos de microorganismos, los que degradan el ácido acético a metano y dióxido de carbono (arqueas metanogénicas acetoclásticas) y los que reducen el dióxido de carbono con hidrógeno a metano y agua (arqueas metanogénicas hidrogenotróficas) de acuerdo con las reacciones siguientes (Proceso Microbiológico y Bioquímico de Digestión Anaerobia, 2014).



Los principales beneficios de la digestión anaerobia son la producción de una fuente renovable de energía (metano), la reducción de la contaminación de agua, así como la preservación de recursos naturales al utilizar los productos finales como fertilizante. Junto con el biogás la digestión anaerobia produce un residuo llamado digestato, cuyo manejo adecuado o disposición debe abordarse para evitar cualquier obstáculo para el desarrollo del proceso de digestión anaerobia. En los países del norte de Europa como Dinamarca, Suecia, Escocia o Alemania han utilizado este digestato como fertilizante principalmente para la producción de cereales, resultando en un beneficio para la agricultura, sin embargo, este digestato debe cumplir ciertas características de calidad tales como estabilidad e higiene (libre de patógenos) para su utilización (Albuquerque, 2012).

El biogás contiene un alto porcentaje en metano (entre 50-70%), y dióxido de carbono (entre 30-50%), con pequeñas proporciones de otros componentes, cuya composición depende tanto de la materia prima como del proceso en sí; por lo que es susceptible de un aprovechamiento energético mediante su combustión en motores, en turbinas o en calderas, bien sólo o mezclado con otro combustible. El proceso controlado de digestión anaerobia es uno de los más idóneos para la reducción de emisiones de efecto invernadero, el aprovechamiento energético de los residuos orgánicos y el mantenimiento y mejora del valor fertilizante de los productos tratados. (Energía, 2007).

2.6 Digestato

Todo el nitrógeno, fósforo y potasio presente en la corriente de alimentación permanecerá en el digestato, ya que ninguno está presente en el biogás. Los valores típicos de nutrientes son:

Nitrógeno: 2.3 a 4.2 kg / tonelada

Fósforo: 0.2-1.5 kg / tonelada

Potasio: 1.3 a 5.2 kg / tonelada

En el digestato se preservan principalmente lípidos primarios y ligninas que son las responsables de su alta estabilidad biológica; como consecuencia, se incrementa el pH, teniendo un carácter alcalino; también ocurre un aumento en la cantidad de sales solubles que se pueden estimar midiendo la conductividad eléctrica al comparar los valores obtenidos al inicio de la digestión anaerobia con la salida en el digestato. La cantidad de fósforo y potasio total durante el proceso de la digestión anaerobia tiende a concentrarse en el digestato con valores entre el 1 y 2% en peso seco, los cuales son importantes para el uso agrónomo. El contenido total de estos elementos determina si puede ser usado como fertilizante. Las desventajas dependen del origen del sustrato utilizado en la digestión anaerobia, puesto que puede contener metales como plomo (en bajas concentraciones entre 20 y 30 mg/L), y otros metales pesados como zinc y cobre en altas concentraciones, el problema de estos metales es que a diferencia de otros compuestos o elementos, no son biodegradables y se pueden acumular llegando a concentraciones que los convierten en potencialmente tóxicos, aunque algunos de estos metales son parte de las enzimas esenciales utilizadas en numerosas reacciones anaerobias (Massaccesi, et al., 2013).

El digestato se puede utilizar directamente tomándolo desde el digestor, aunque también se puede separar en su parte líquida (contiene menos del 6% de materia seca) y su parte sólida. El digestato no es composta, aunque tiene algunas características similares (la composta se produce por microorganismos aerobios, requiriendo oxígeno del aire) (Anon., 2014).

Existen algunos otros tratamientos que se le dan al digestato dependiendo del efluente alimentado al digestor anaerobio, en algunos casos no puede ser utilizado como fertilizante o es demasiado caro su tratamiento, es por eso que han surgido otras alternativas como su destrucción total mediante algún proceso de oxidación avanzada o su utilización como material catalítico (pellet), etc.

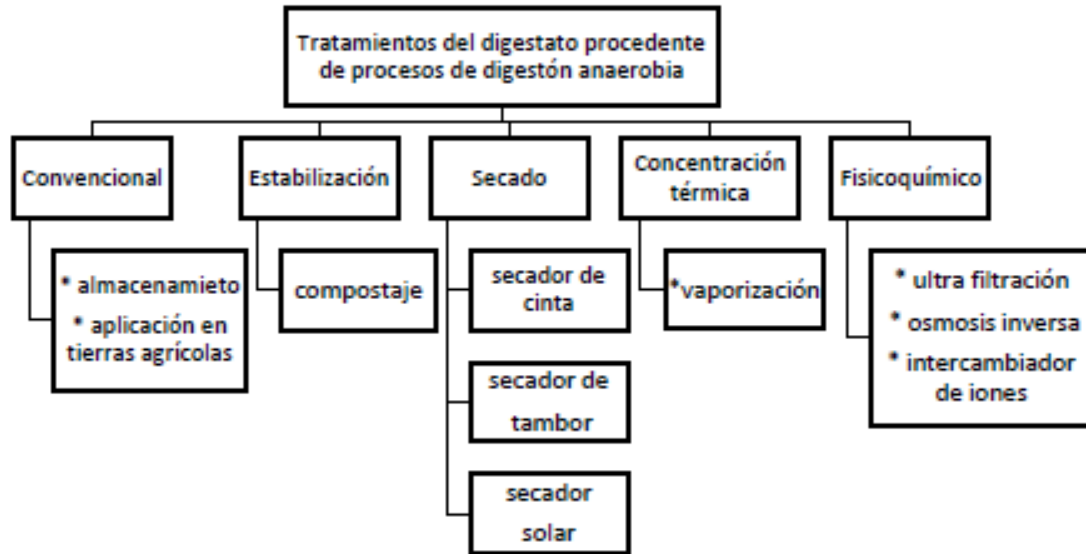
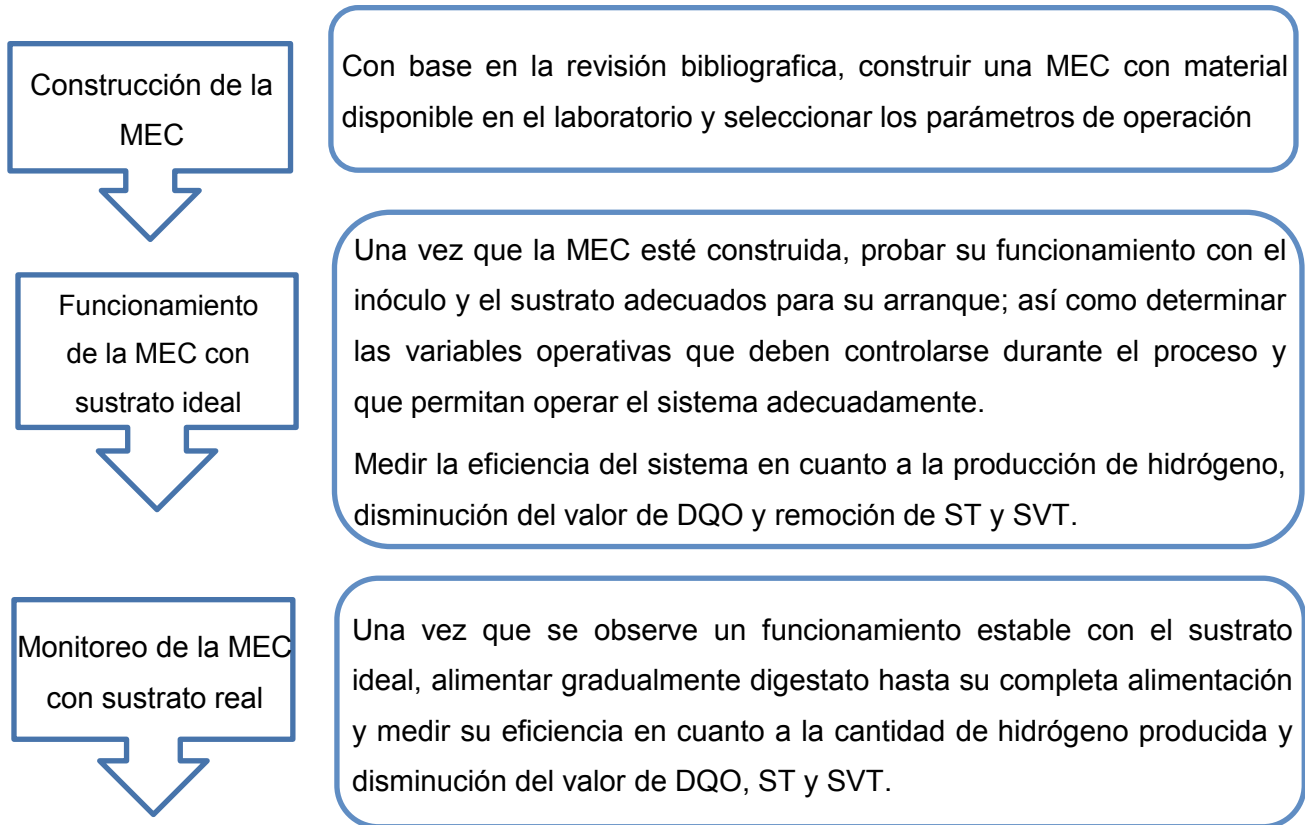


Figura 12. Distintas alternativas para el tratamiento del digestato de un proceso de digestión anaerobia (Villegas, 2015).

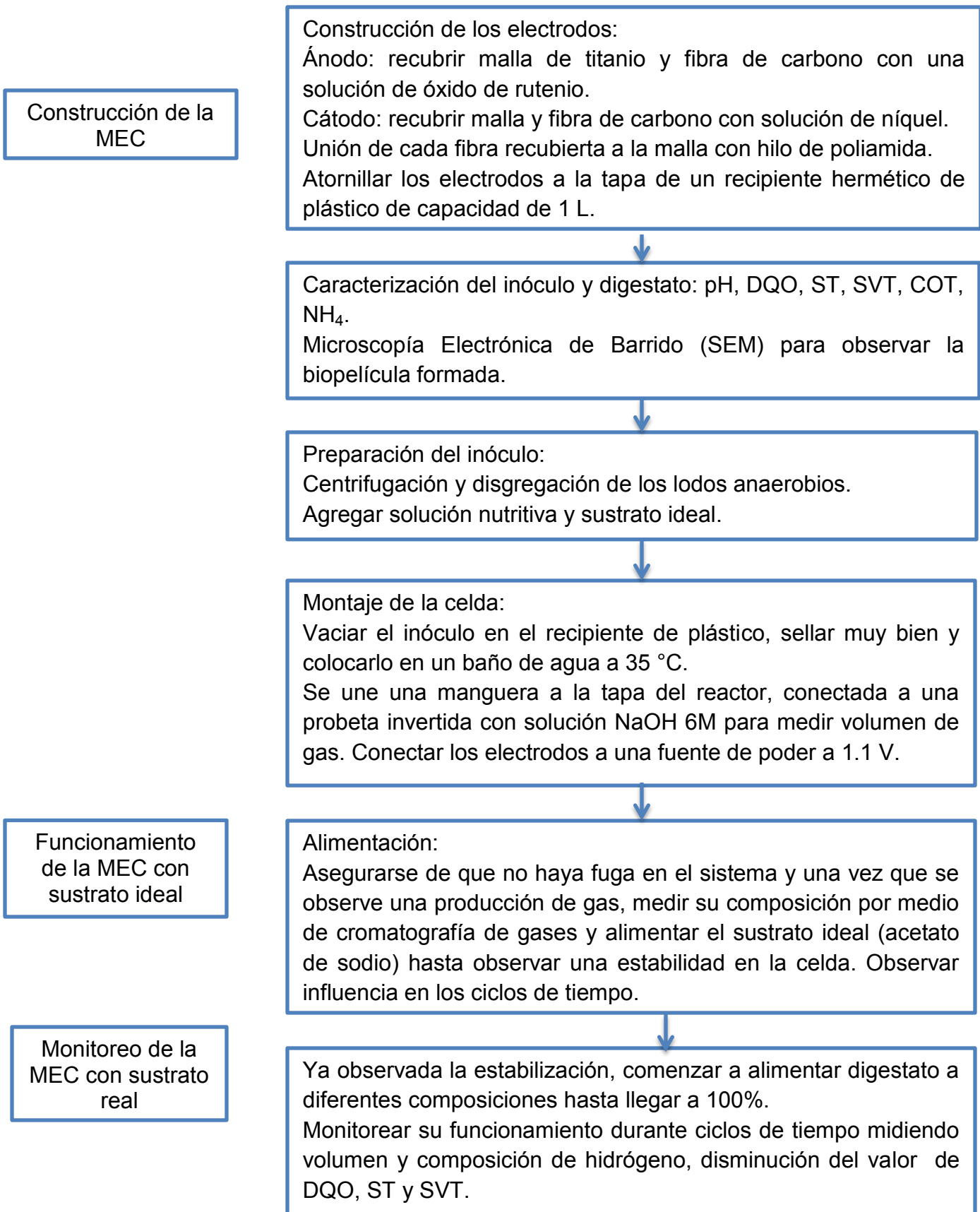
Para la selección del tratamiento del digestato (figura 12) se debe evaluar la demanda de energía primaria (recursos naturales disponibles en forma directa o indirecta que no sufren ninguna modificación química o física para su uso energético), el potencial de calentamiento global (define el efecto de calentamiento integrado a lo largo del tiempo, que produce hoy una liberación instantánea de 1kg de un gas de efecto invernadero, en comparación con el causado por el CO₂. De esta forma, se pueden tener en cuenta los efectos radiactivos de cada gas, así como sus diferentes periodos de permanencia en la atmósfera), el potencial de acidificación, además de la diferencia en composición, los distintos suministros de energía adicionales, las emisiones a la atmósfera y la logística con la finalidad de reducir el uso de recursos y el impacto ambiental en general. En este sentido, las opciones más adecuadas para el tratamiento del digestato procedente de una digestión anaerobia son: el secado solar, estabilización (compostaje) y los tratamientos fisicoquímicos (Villegas, 2015).

3. Metodología

3.1 Estrategia experimental



3.2 Diagrama de flujo



3.3 Monitoreo de operación del sistema.

Para el monitoreo de una Celda Microbiana de Electrólisis se pueden emplear los parámetros con los cuales se evalúa la calidad del agua, siendo tres indicadores principales: la Demanda Bioquímica de Oxígeno a cinco días (DBO_5), la Demanda Química de Oxígeno (DQO) y los Sólidos Totales (ST). La diferencia principal entre la DBO_5 y la DQO es que la primera mide la materia orgánica que es susceptible a degradarse por medios biológicos, es decir, que es biodegradable, mientras que la segunda mide la cantidad de materia orgánica que es degradada por medios químicos (CONAGUA, 2012).

Para fines prácticos de este trabajo, se eligieron y evaluaron 3 parámetros: Demanda Química de Oxígeno, Sólidos Totales (ST) y Sólidos Totales Volátiles (SVT), los cuales se realizaron de acuerdo a Normas Mexicanas (Tabla 5).

Tabla 5. Principales parámetros empleadas para el monitoreo de operación de una MEC.

Parámetro	Norma o Técnica empleada
Demanda química de oxígeno (DQO)	NMX-AA-030-SCFI-2001. Método de reflujo cerrado o Método espectrofotométrico para muestras de alta concentración.
Sólidos Totales(ST)	NMX-AA-034-SCFI-200. Análisis de agua - determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
Sólidos Totales Volátiles (SVT)	NMX-AA-034-SCFI-200. Análisis de agua - determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.
Composición de gas	Cromatografía de gases. Cromatógrafo Detector de Ionización de Llama (FID)
pH	NMX-AA-008-SCFI-2011. Análisis de agua. Determinación de pH.

Por otro lado, la caracterización del inóculo y del digestato se hizo por medio de los parámetros enlistados en la tabla 6.

Tabla 6. Técnicas empleadas para la caracterización del inóculo y digestato.

Parámetro	Norma o Técnica empleada
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	NMX-AA-030-SCFI-2001. Método de reflujo cerrado o Método espectrofotométrico para muestras de alta concentración. Ver Anexo 1
pH	NMX-AA-008-SCFI-2011. Análisis de agua. Determinación de pH
Sólidos Totales(ST)	NMX-AA-034-SCFI-200. Análisis de agua - determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Ver Anexo 2
Sólidos Volátiles Totales (SVT)	NMX-AA-034-SCFI-200. Análisis de agua - determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Ver Anexo 2
Humedad	NMX-AA-034-SCFI-200. Análisis de agua - determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Ver Anexo 2
Carbono Orgánico Total (COT)	Equipo de COT Shimadzu TOC V-SCN. Ver Anexo 3
Nitrógeno Total Kjeldahl (NT)	NMX-AA-026-SCFI-2001. Análisis de agua - determinación de nitrógeno total Kjeldahl en aguas naturales, residuales y residuales tratadas

4. Resultados

4.1 Construcción de la MEC

De acuerdo a la bibliografía consultada, la mayoría de las MEC fabricadas han sido de plástico (por ejemplo, acrílico) y vidrio, por lo que se decidió usar un recipiente de plástico de polipropileno con tapa hermética de 1 L de capacidad.

Fabricación de los electrodos

Se eligió usar fibra de carbono para ambos electrodos debido a sus propiedades antes descritas (Wrana, et al., 2010), la cual se muestra en la figura 13.

Se empleó fibra de carbono grado VDG (Brunsen de Occidente, S. A. de C. V., Guadalajara, Jalisco, México), la cual puede usarse en aplicaciones de baja temperatura donde la pureza química no es importante. Algunas de las propiedades de esta fibra se enlistan en la tabla 7; soporta temperaturas hasta de 1400 °C, está compuesta de 99% de carbón, es resistente a la deformación y al encogimiento, mantiene un adecuado calor específico que permite el crecimiento de los microorganismos, entre otras.

Tabla 7. Propiedades de la fibra de carbono (Brunsen de Occidente, S. A. de C. V.).

PROPIEDAD	Unidades	Determinada a °C	Filtro de Carbón VDG
Densidad	Lb/cu ft.	20	5.5
Esf. a la Tensión.	Lb/in.	20	2
Esf. a la Compresión. (10% de deformación)	Lb/sq. in.	20	0.3 - 1.0
Encogimiento, lineal.	%	3000	1
Absorción de Agua. (90% Humedad Relativa)	% Peso	20	1
Contenido de Carbón.	%		99
Ceniza.	%		0.25
Calor Especifico.	BTU/lb/°F	20	0.17
Calor Especifico Medio.	BTU/lb/°F	1400	0.4
Temp. Sublimación.	°C		3600
Area Supeficial. (Via Nitrógeno)	Sq. In/g.	20	0.6
Cond. Térmica.	BTU/in/hr/sqft/°F	1000 1400 2270	1.75 2.98 1
Presión de Vapor.	Microns	2440 2620	10 100
Temp. Min. Proceso.	°C		1400



Figura 13. Fibra de carbono.

Soporte

Como soporte para ambos electrodos se utilizó una malla de titanio. Este tipo de material se caracteriza por su resistencia a la corrosión, su biocompatibilidad y su bajo costo. El titanio y sus aleaciones se caracterizan por su ligereza y su resistencia a la corrosión. La malla de titanio se muestra en la figura 14.



Figura 14. Malla de titanio usada como soporte.

Ánodo

Tomando como referencia trabajos anteriores descritos en la bibliografía, se decidió hacer una combinación de 2 pretratamientos descritos en el marco teórico, es decir, electrodepositar rutenio en la superficie de un electrodo de fibra de carbono usado como ánodo, utilizando cloruro de rutenio como solución precursora, y darle un tratamiento térmico con una mufla a 450 °C para así obtener el óxido de rutenio. Para preparar el ánodo, primero se cortó un pedazo de fibra de carbono de 12 x 5 cm, después se preparó una solución de RuCl_3 0.05 M. Una vez preparada la solución

(con un característico color negro), se procedió a electrodepositar el rutenio tanto en la fibra de carbono como en la malla de titanio, usando una lámina de titanio como ánodo y un voltaje de 8 V durante 10 min, pasado este tiempo, se procedió a llevarlos a la mufla a 450 °C durante 30 minutos para la activación y formación del RuO₂. Posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente. Finalmente, la fibra fue cocida a la malla de titanio con hilo de poliamida (marca Araty, Brasil; este hilo es resistente a la degradación por parte de los microorganismos y soporta bajos sobrepotenciales eléctricos) (Zhisheng, et al., 2012). En la figura 15 se observa la fibra de carbono cocida a la malla de titanio y la solución utilizada para hacer la electrodeposición con óxido de rutenio.



Figura 15. Electrodeposición de cloruro de rutenio (izquierda) y fibra de carbono cocida a la malla de titanio, ambas recubiertas con RuO₂ (derecha).

Cátodo

Se decidió trabajar con níquel para el cátodo debido a que en el trabajo de Jeremiase (2010), se alcanzó una muy alta producción de hidrógeno usando un cátodo de espuma de níquel. Este elemento presenta varias ventajas entre las que destacan una buena actividad catalítica, bajo precio (como el acero inoxidable) y por su gran disponibilidad en el mercado comparado con el platino. Para su fabricación, primero se cortó un pedazo de fibra de carbono de 12 x 5 cm, después se preparó una solución de níquel compuesta de los siguientes reactivos: NiSO₄•7H₂O 150 mM, NiCl₂•6H₂O 25 mM y H₃BO₃ 500mM. (Hrapovic, et al., 2010). Una vez preparada la solución (con un

distintivo color verde), se hizo una electrodeposición similar a la que se hizo con el ánodo: la fibra se colocó en la solución y se aplicó un voltaje de 8 V durante 10 min, al término de este tiempo se observó la formación de una capa de color gris sobre la superficie de la fibra, después se hizo lo mismo para la malla de titanio y se dejaron secar a temperatura ambiente. No se empleó tratamiento térmico con una mufla ya que el níquel metálico podría pasar a óxido de níquel por efecto de oxidación térmica, el cual no tiene las mismas características para la evolución de hidrógeno que el elemento puro. Después se procedió a unir la fibra de carbono a la malla de titanio con hilo de poliamida. En la figura 16, se puede observar la fibra de carbono cocida a la malla de titanio y la solución utilizada para hacer la electrodeposición.

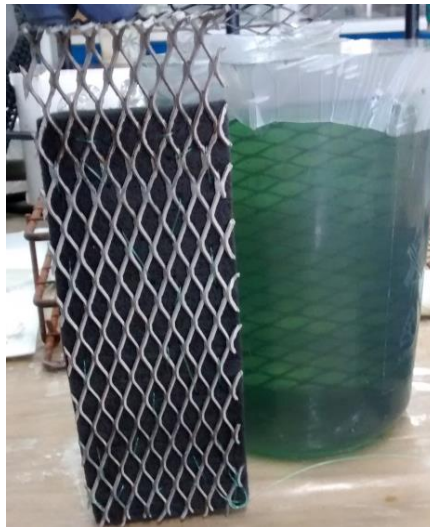


Figura 16. Solución de Níquel (atrás) y fibra de carbono cocida a la malla de titanio, ambas recubiertas con Níquel.

Los electrodos ya terminados se atornillaron a la tapa del recipiente para mantenerlos sujetos y que no se tocan, la separación entre ambos electrodos fue de 5 cm. La posición de los electrodos se muestra en la figura 17.



Figura 17. Electroodos montados en la tapa del reactor, con 5 cm de separación.

Caracterización del inóculo

Para la inoculación de la celda se empleó lodo anaerobio proveniente de una industria cervecera, extraído de un reactor de flujo ascendente empleado en procesos de tratamiento de aguas por digestión anaerobia. A estos lodos se les hizo el siguiente tratamiento: primero se centrifugaron aproximadamente 300 mL de lodos para separar la parte líquida de la parte sólida. Como estos lodos tenían una consistencia granular, se disgregaron con ayuda de una batidora de inmersión (marca Molinex) con el fin de romper la capa formada en el gránulo, finalmente se les agregó 1 mL de una solución nutritiva compuesta de lo siguiente: 50 mg/L H_3BO_3 , 30 mg/L CuCl_2 , 50 mg/L $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 50 mg/L $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 50 mg/L AlCl_3 , 50 mg/L $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 50 mg/L NiCl_2 , 50 mg/L ZnCl_2 (Angelidaki y Sanders, 2004).

A estos lodos ya preparados se les agregó agua destilada hasta llenar un volumen efectivo de 750 mL, se vaciaron al recipiente de plástico de 1 L para posteriormente llevar a cabo su caracterización. Los resultados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8. Caracterización del inóculo.

Parámetro	Valor	
DQO	10 370	mg/L
COT	1 911	mg/L
pH	8.47	
Humedad	98.1	%
ST	18 500	mg/L
SVT	14 213	mg/L
N-NH ₄ ⁺	46 660	mg/L

Como se puede observar en la tabla anterior, el valor de DQO resultó alto, reflejando la gran cantidad de materia orgánica disponible para ser degradada, reflejado también en la cantidad de Sólidos Totales y Sólidos Totales Volátiles: 18 500 mg/L y 14 213 mg/L, respectivamente; así mismo se observa la poca presencia de carbono orgánico total en comparación con la cantidad de nitrógeno. El pH fue dejado tal cual, se decidió no usar una solución buffer debido a que no se empleó una membrana de intercambio iónico para la separación de los electrodos.

Caracterización del digestato

Los resultados de caracterización se presentan en la Tabla 9.

Este resultó ser agua en su mayoría (96.7% de humedad). Presentó una alta cantidad de Carbono Orgánico Total, este valor de COT resultó suficiente para ser propuesto como sustrato para la MEC. Sin embargo, también tuvo una alta cantidad de nitrógeno, que de acuerdo a la literatura no afecta su valor como digestato.

Tabla 9. Caracterización del digestato.

Parámetro	Valor	
DQO	16 107	mg/L
COT	17 160	mg/L
pH	8.32	
Humedad	96.7	%
ST	65 510	mg/L
SVT	45 620	mg/L
N-NH ₄ ⁺	93 333	mg/L

El digestato no se sometió a ningún tratamiento, ya que de acuerdo a la literatura, el consorcio microbiano de la mayoría de las MEC pertenece a la clase α -, β -, γ - o δ - *Proteobacteria*, la mayoría de la familia *Shewanella* y *Geobacteraceae*, microorganismos que pueden vivir en cualquier tipo de ambiente con o sin oxígeno contaminado con metales pesados, y que pueden sobrevivir en presencia de sulfatos, nitratos y cromatos cuando crecen en un ambiente anaerobio. Debido a la consistencia espesa del digestato se decidió agregar 100 mL de agua por cada 100 mL de digestato para facilitar la agitación; en un estudio (Wagner, et al., 2009) se hicieron pruebas en MEC usando como sustrato aguas residuales porcinas, y encontraron una disminución del valor de DQO similar al diluir y al no diluir estas aguas residuales, tanto en ciclos largos como en ciclos cortos de alimentación, de modo que en principio el diluir el digestato no afecta su valor como sustrato. En la figura 18 se observa el digestato ya diluido.



Figura 18. Digestato proveniente de FORSU.

En cuanto a los ST y SVT, estos también resultaron altos; 65 510 mg/L y 45 620 mg/L, respectivamente.

Montaje de la MEC

Para el montaje de la Celda Microbiana de Electrólisis, se realizó lo siguiente: la tapa con los electrodos previamente elaborados se selló con gel de silicón para evitar fugas de gas. Se hicieron dos perforaciones a la tapa, una para tomar muestra y evaluar los parámetros a medir y otra para la conexión a una manguera, de captura del gas generado; el otro extremo de la manguera se conectó a una probeta invertida llena de una solución 6 M de NaOH con indicador de timoftaleína como trampa para el CO₂ formado en la celda; la solución presentó una coloración azul, su decoloración indicó la captura de CO₂. El desplazamiento de la solución en la probeta es función del volumen de gas generado. Este reactor se sumergió en un baño de agua para mantener una temperatura interior dentro de la celda de 30 - 35°C (Oliveira, et al., 2013). Finalmente, se conectaron ambos electrodos a una fuente de poder de marca Extech 382275, y se aplicó un voltaje de 1.1 V (Wang, et al., 2009).

En la figura 19 se muestra el sistema completo montado; la Celda Microbiana de Electrólisis conectada a la fuente de poder y a la probeta para la medición de gas.



Figura 19. Celda Microbiana de Electrólisis: celda (derecha), probeta invertida para medición de gas (en medio) y fuente de poder (izquierda).

4.2 Funcionamiento y monitoreo de la MEC

Una vez montado el sistema, se mantuvo encendida la fuente de poder las 24 horas del día de manera ininterrumpida. Se decidió usar acetato de sodio como sustrato ideal para el arranque y funcionamiento de la celda, porque este es típicamente utilizado como fuente de carbono, ya que es el último producto de la digestión anaerobia y de la fermentación oscura, lo que facilita su degradación por parte de las bacterias exoelectrógenas, particularmente de la *G. sulfurreducens*. Con este sustrato se han observado las más altas recuperaciones de hidrógeno (91%) y una alta rapidez de producción de hidrógeno ($1.1 \text{ m}^3 \text{ H}_2 / \text{m}^3 \text{ reactor día}$), dado que teóricamente se producen $4 \text{ mol H}_2 / \text{mol acetato}$, haciéndolo un candidato ideal para la etapa de arranque del reactor (Wrana, et al., 2010). Se alimentaron para cada ciclo de tiempo 3.4 g de acetato de sodio. Al cabo de tres días y medio después se comenzó a observar un desplazamiento de solución en la probeta, señal de que la generación de gas comenzó en el sistema.

Microscopia Electrónica de Barrido

Una vez que se observó la formación de gas, se abrió el reactor para observar la formación de la biopelícula sobre el ánodo y el cátodo, en la figura 20 del lado izquierdo se observa la formación de la biopelícula sobre el ánodo y del lado derecho su pobre formación en el cátodo.



Figura 20. Biopelícula formada en el ánodo (izquierda) y en el cátodo (derecha).

La figura 21 es una prueba de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) (Anexo 4) que se hizo a la biopelícula para corroborar lo observado.

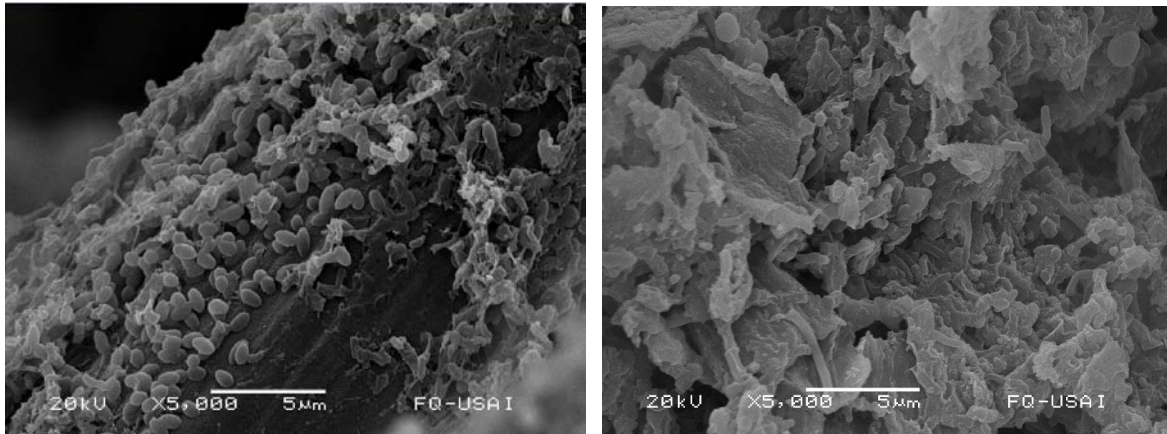


Figura 21. Imágenes de SEM a 5 µm de la biopelícula formada en el ánodo (izquierda) y en el cátodo (derecha).

La imagen del lado izquierdo de la figura 21, perteneciente al ánodo, muestra una alta cantidad de microorganismos adheridos a la superficie de la fibra de carbono, mientras que la imagen del lado derecho, perteneciente al cátodo, muestra que casi no hay presencia de microorganismos, en su lugar, se observa una superficie rugosa, los cuales pueden ser cristales de níquel electrodepositado o incluso restos del sustrato no degradado.

Para el monitoreo del sistema se midieron los parámetros de volumen de gas generado, composición del gas generado, remoción de materia orgánica medida en términos de DQO, ST y SVT usando las técnicas descritas en la metodología. La composición del gas (H_2 , CH_4 , CO_2) se determinó mediante cromatografía de gases. Los parámetros de la MEC se resumen en la tabla 10.

Tabla 10. Parámetros independientes y dependientes de la MEC.

Parámetros independientes	Parámetros dependientes
Volumen de la MEC: 1 L	DQO
Cantidad de inóculo: 350 ml	ST
Sustrato alimentado: Acetato: 3.4 g Digestato: 58.2 ml*	SVT
Voltaje: 1.1 V	Composición de gas
Electrodos: Ánodo: fibra de carbono recubierta con RuO_2 Cátodo: fibra de carbono recubierta con Ni	Producción de hidrógeno Q_{H_2} (m^3H_2/m^3 día)

Área: 60 cm ²	Rendimiento de hidrógeno Y _{H2} (mol H ₂ /mol sustrato)
Temperatura: 35 °C	
Ciclos de alimentación: 7 días 2 días	

*Volumen de digestato alimentado al 100%

Un ciclo de alimentación comienza desde que se alimenta una cantidad determinada de sustrato y hasta antes de alimentar la siguiente cantidad.

Desde que se conectó la MEC a la fuente de poder y hasta que se desmontó transcurrieron 106 días, las cuales se dividieron en 19 ciclos: los primeros 12 fueron alimentados con acetato de sodio en 3 diferentes intervalos de tiempo: 1 ciclo de catorce días, 5 ciclos de siete días, 4 ciclos de dos días y 2 ciclos de tres días; haciendo un total de 63 días.

Los 7 ciclos restantes fueron alimentadas con digestato; 5 ciclos de 7 días cada uno, los cuales fueron alimentadas con un porcentaje gradual de 20% de digestato hasta llegar a una alimentación total de 100%, los 2 ciclos restantes duraron cada uno 4 días; haciendo un total de 43 días. Se debe de recordar que un ciclo es la duración desde que se alimenta con sustrato a los microorganismos y se deja degradar hasta la siguiente alimentación; es decir, en total, se alimentó 19 veces la MEC. En la tabla 11 se muestran los ciclos y su duración.

El volumen de gas generado se normalizó con base en la siguiente ecuación:

$$V_N = \frac{V \cdot P \cdot T_N}{T \cdot P_N} \quad \text{Ecuación 27}$$

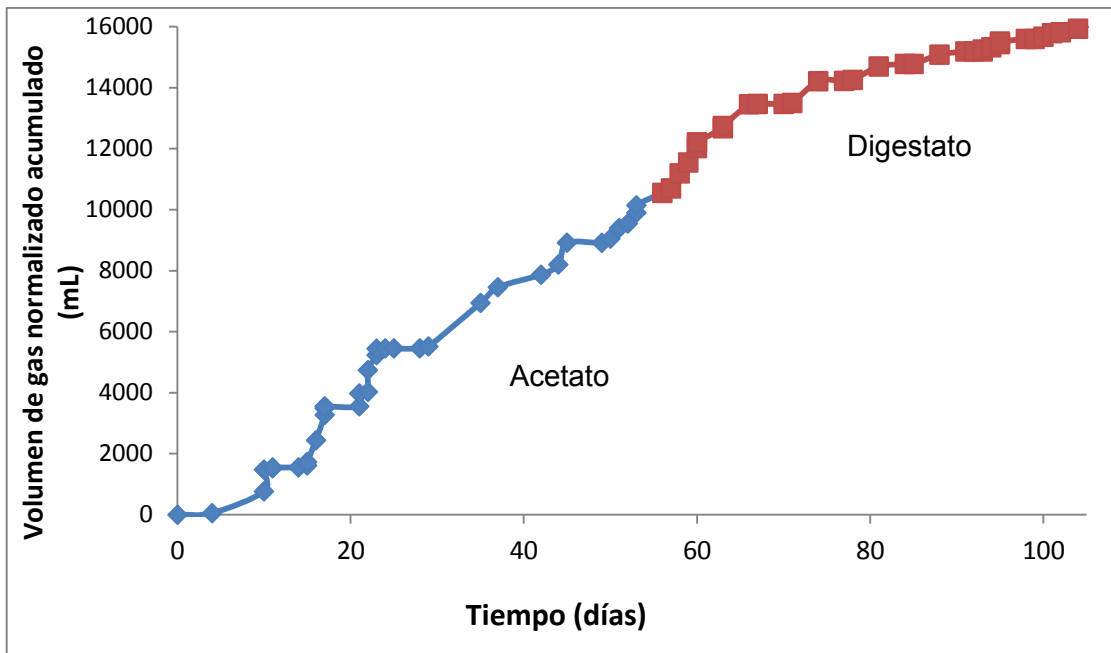
Donde V fue el volumen medido, P = 0.77 atm y T=295.15, que son la presión atmosférica y la temperatura ambiente de la Ciudad de México. T_N y P_N, son la temperatura y la presión a condiciones estándar, 1 atm y 298.15 K, respectivamente.

Tabla 11. Numero de ciclos y su duración durante el funcionamiento de la MEC.

Sustrato	No. ciclo	Duración (días)	
Acetato de sodio	1*	14	
	2	7	
	3	7	
	4	7	
	5*	7	
	6	7	
	7	2	
	8	2	
	9	3	
	10	2	
	11*	2	
	12*	3	
Digestato	13	7	20%
	14	7	40%
	15	7	60%
	16	7	80%
	17*	7	100%
	18*	4	100%
	19	4	100%
Total		106	

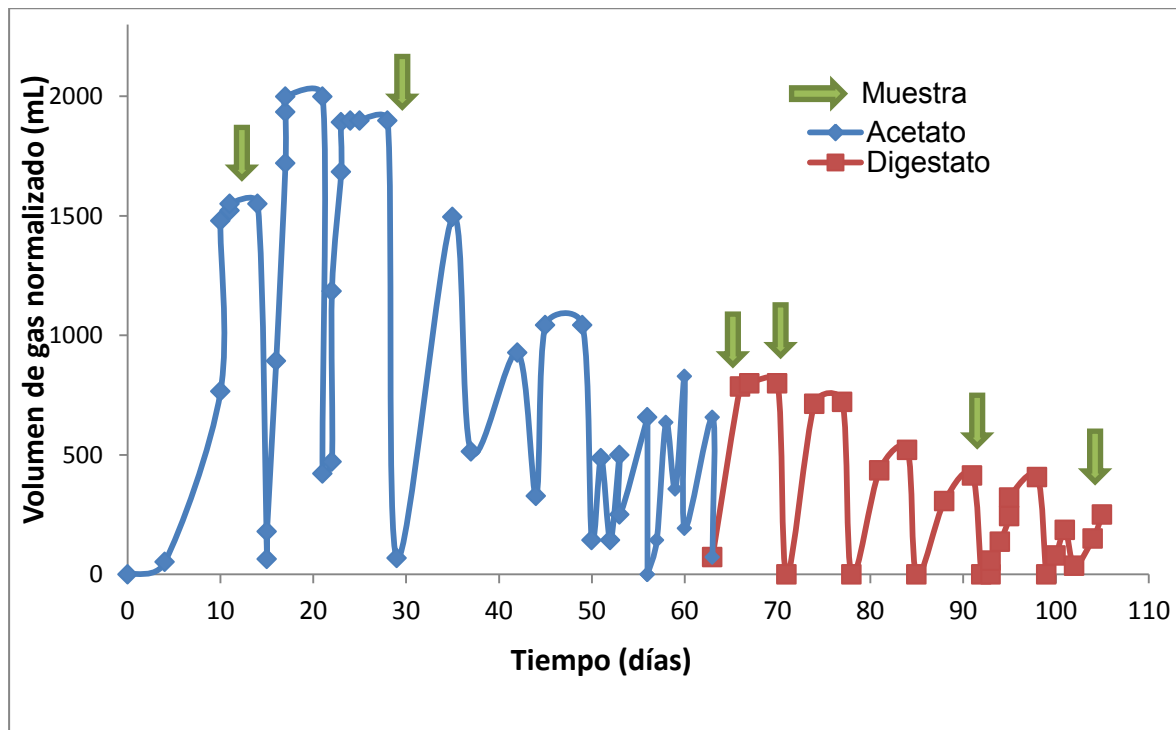
*Ciclo en que se tomó y analizó muestra de gas.

Durante los primeros doce ciclos (67 días), donde se alimentó acetato de sodio como sustrato, se produjeron 12.67 litros de gas normalizado; mientras que los 7 ciclos restantes (43 días) alimentadas con digestato, se produjeron 3.50 litros de gas normalizado. En la siguiente gráfica se puede observar el volumen de gas normalizado acumulado durante los 106 días de monitoreo de la MEC: se produjeron 16.17 litros de gas en total.



Gráfica 1. Volumen de gas normalizado acumulado en función del tiempo.

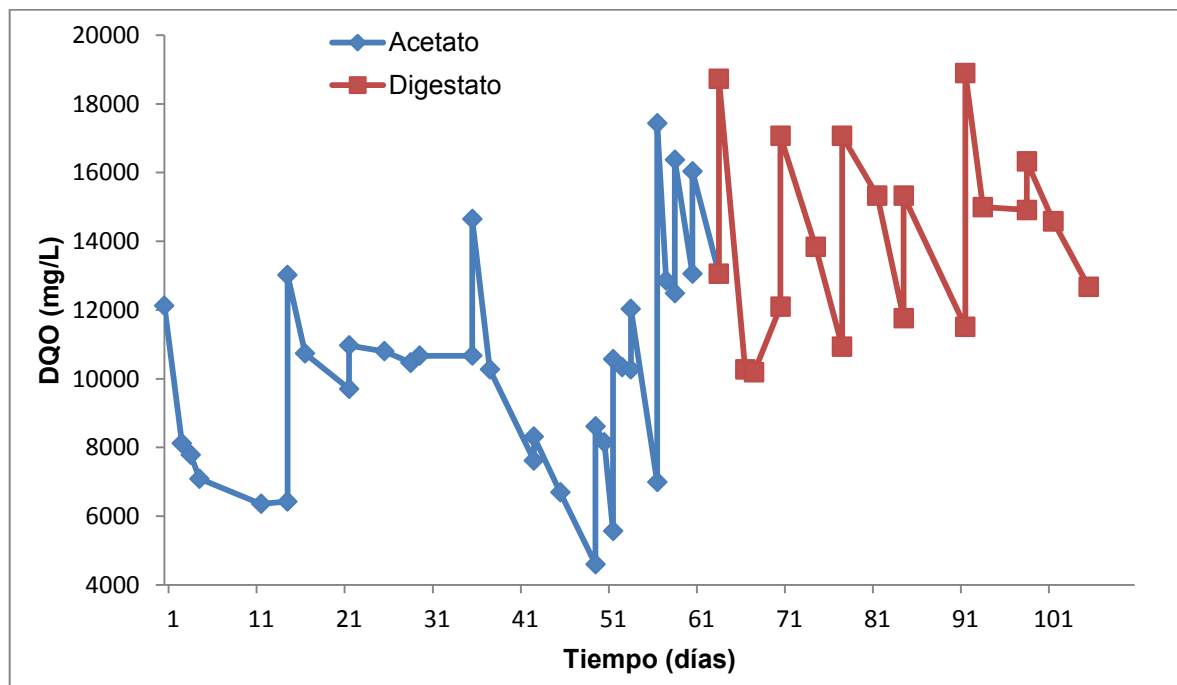
Debido a que en la gráfica anterior no se observa de manera clara la cantidad de gas generado en cada ciclo, la gráfica 2 muestra la variación de generación de gas a través del tiempo de operación.



Gráfica 2. Volumen de gas normalizado en función del tiempo.

La gráfica 2 presenta 19 picos, las cuales corresponden a las 19 veces que se alimentó la MEC, las flechas verdes indican el día que se tomó muestra de gas para ser analizado por cromatografía de gases. Lo primero que resalta es que se redujo significativamente la cantidad de gas producido al alimentar digestato como sustrato, así como cuando se cambió la duración de cada ciclo.

Dado que la producción de gas está relacionada directamente con la remoción de materia oxidable, medida en la disminución del valor de DQO, se observa en la gráfica 3 que su valor aumenta cuando se alimenta y va disminuyendo a través del tiempo, señal de existe una degradación por parte de los microorganismos. Cuando se comienza a alimentar digestato como sustrato se observa un aumento en el valor de DQO inicial, debido a la gran cantidad de materia orgánica presente, sin embargo se observa una disminución del volumen de gas generado para cada ciclo de alimentación subsecuente.



Gráfica 3. DQO en función del tiempo.

A continuación se analizaran los parámetros monitoreados por cada ciclo de alimentación.

Ciclo de 14 días con acetato de sodio como sustrato.

Inicialmente la MEC se dejó funcionando y se evaluaron los parámetros de operación hasta 2 semanas después, es decir un ciclo de 14 días; los primeros 10 días a partir del día que se montó, fue cuando más volumen de gas se generó en la MEC (hay que recordar que los primeros 3 días no hubo generación de gas debido a la formación de la biopelícula), hasta el día 11 fue cuando se registró la mayor producción, a continuación esta fue disminuyendo hasta que prácticamente en el día 14 ya no generó.

A continuación en la tabla 12 se muestran los resultados de este primer ciclo.

Tabla 12. Resultados del ciclo de 14 días.

Día	Volumen acumulado (ml)	% Disminución del valor de DQO	% Remoción ST	% Remoción SVT
1	0.0	0.0	0	0
5	51.4	35.8		
8	764.9	41.6		
10	1478.4	45.3		
11	1521.2	45.5		
12	1549.8	47.6		
14	1549.8	47.0	30.31	23.74

Al analizar el porcentaje de remoción de materia orgánica medida en términos de DQO, se observó que durante los primeros días se logró la mayor remoción, hasta llegar a un valor constante de 47.0% en los últimos días del ciclo, es decir, cuando ya no hubo generación de gas. En cuanto al valor de los ST y SVT, estos solo se midieron al inicio y al final del ciclo, resultando en porcentajes de remoción similares a los de DQO. En cuanto a la composición del gas al final del ciclo, los resultados mostraron que lo que se obtuvo en mayor proporción fue metano (92.7%) y muy poca cantidad hidrógeno (6.7%). Siendo estos valores similares a los observados en la literatura, donde se menciona que en ciclos largos de tiempo se favorece una mayor formación de metano.

Ciclo de 7 días con acetato de sodio como sustrato.

De acuerdo a lo analizado en el ciclo de 14 días, se decidió reducir la duración de cada ciclo, ya que de acuerdo a los valores de la tabla 12, en los primeros 7 días fue cuando se generó la mayor cantidad de gas (sin considerar los 3 días que tardó la formación de la biopelícula), muchos autores coinciden en que acortar los ciclos aumenta la producción de hidrógeno. Para este ciclo se decidió acortar el tiempo a 7 días.

Se alimentaron 5 ciclos de 7 días cada uno (ciclos 2, 3, 4, 5 y 6), y se midieron los parámetros de uno de ellos (ciclo 6). Los resultados se muestran a continuación en la tabla 13.

Tabla 13. Resultados de un ciclo de 7 días.

Día	Volumen acumulado (ml)	% Disminución del valor de DQO	% Remoción ST	% Remoción SVT
1	67.79	-	-	-
7	1494.85	48.0	46.5	47.6

En este ciclo, la mayor producción de gas se produjo en los primeros 4 días a partir de que se alimentó el sustrato, esta cantidad de volumen fue muy similar a la obtenida en el ciclo de 14 días; confirmando que la producción de gas se da en los primeros días de alimentación. Esta producción de gas comparado con el ciclo de 14 días pudo deberse al crecimiento de microorganismos en el sistema o a su adaptación al sistema, esto último se confirma con los datos de remoción de materia orgánica medida en términos de DQO, ST y SVT, ya que comparado con el ciclo anterior de 14 días hubo una mayor remoción de estos 2 últimos parámetros, es decir, una mayor degradación del sustrato por parte de los microorganismos, en cuanto a la DQO, ésta se mantuvo por encima del valor del ciclo de 14 días.

Se tomó una muestra de gas en el tercer día del ciclo, y se observó que se redujo significativamente la cantidad de metano (27.8%) y aumento la proporción de hidrógeno (65.3%) confirmando que un ciclo más corto promueve la formación de hidrógeno y un ciclo más largo promueve la formación de metano. Se encontró también la presencia de dióxido de carbono pero su proporción no fue significativa (4.9%); esta cantidad de CO₂ no se encontró en el ciclo de 14 días porque

probablemente todo fue consumido junto con el hidrógeno para formar metano por medio de la reacción de metanogénesis hidrogenotrófica o para generar acetato de acuerdo a la reacción de homoacetogénesis, sin embargo en este cuarto día del ciclo, este CO₂ no había sido transformado aún. También se volvió a tomar otra muestra de gas al final de séptimo día, es decir, al final del ciclo, y se observó una cantidad de metano e hidrógeno similar al del ciclo de 14 días, 85.3% metano y 13.1% hidrógeno.

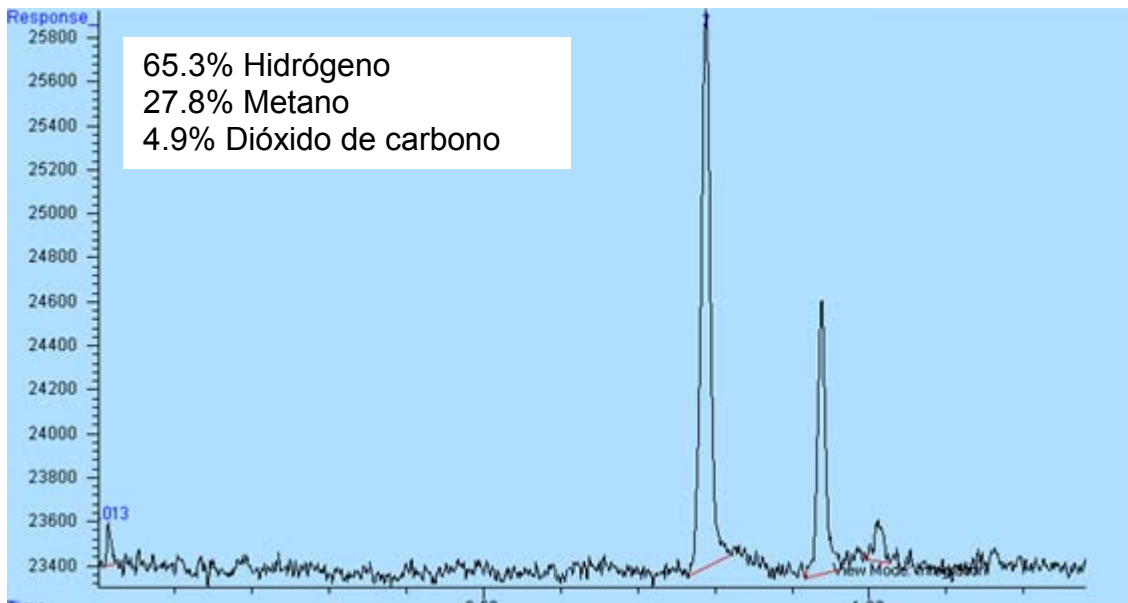


Figura 22. Cromatograma del cuarto día de un ciclo de 7 días.

Ciclo de 2 días con acetato de sodio como sustrato.

Observando los valores obtenidos por el cromatógrafo en el ciclo de 7 días, la cantidad de metano presente en la MEC fue aún significativa, por lo que para incrementar la producción de hidrógeno se decidió a cortar el ciclo de alimentación cada 2 días. Se monitorearon 4 ciclos de 2 días cada uno, y 2 ciclos de 3 días cada uno. Los resultados se muestran a continuación en la tabla 14 para el ciclo 11.

Tabla 14. Resultados de un ciclo de 2 días.

Día	Volumen acumulado (ml)	% Disminución del valor de DQO	% Remoción ST	% Remoción SVT
1	356.77	24.1		
2	827.70	32.4	32.6	34.2

Como puede observarse en la tabla anterior, se generó una producción de gas cercana a un ciclo de 7 días, además en el primer días después de alimentar se produjo una alta cantidad de gas, esto es porque se alimentó la misma cantidad de acetato de sodio, por lo que al alimentar en un periodo tan corto y no haber disminuido la cantidad de sustrato, hizo que se generará mucho más gas proveniente del ciclo anterior, no dando tiempo a su degradación total.

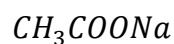
Esta observación se apoya también en los valores de remoción de materia orgánica medido en términos de DQO, ST y SVT; estos disminuyeron en comparación con el ciclo de 7 días debido a que en un ciclo tan corto, a los microorganismos no les da tiempo de degradar todo el sustrato. El análisis por cromatografía al final del ciclo indicó que el hidrógeno se obtuvo en mayor proporción (88.3%), mientras que de metano solo se obtuvo una pequeña cantidad (8.6%).

Alimentación de digestato como sustrato.

Una vez que se logró el objetivo de producir hidrógeno en ciclos de 2 días con acetato de sodio como sustrato, se procedió a cambiarlo por digestato. De acuerdo a los valores de caracterización del digestato, este resultó ser una buena fuente de carbono. La alimentación de la MEC se hizo gradualmente, es decir, se comenzó alimentando un cierto porcentaje de acetato de sodio y el resto de digestato. Se escogieron porcentajes de 20%.

Para hacer el cálculo de la relación acetato/digestato se partió de lo siguiente:

1 mol de acetato de sodio tiene dos átomos de carbonos:



El peso molecular del acetato es 82 g/gmol, y el peso molecular de cada carbono es 12 g/gmol; por lo que el acetato contiene 29.27% de carbono:

$$24 \frac{g}{gmol} * \left(\frac{100\%}{\frac{82g}{gmol}} \right) = 29.27\% \quad \text{Ecuación 28}$$

Si se toma como calculo base 1 g de acetato, entonces este tendrá 0.2927 g de carbono.

En seguida se calcula la cantidad de carbono que hay en 3.41 g de acetato de sodio, que es lo que se alimenta en cada ciclo:

$$3.41 \text{ g acetato} \left(\frac{0.2927 \text{ g carbono}}{1 \text{ g acetato}} \right) = 0.9980 \text{ g carbono} \quad \text{Ecuación 29}$$

Eso significa que se alimenta a la celda 0.9980 g de carbono total. En seguida se procedió a calcular la cantidad de carbono alimentada para cada porcentaje deseado; por ejemplo, para la relación acetato/digestato 80:20, se hizo el siguiente cálculo:

$$0.9980 \text{ g carbono} * 0.2 = 0.1996 \text{ g carbono} \quad \text{Ecuación 30}$$

Esos 0.1996 g de carbono se tienen que sustituir por digestato, el valor medido de Carbono Orgánico Total del digestato fue de 17160 mg C/L, por lo que

$$0.1996 \text{ g carbono} * \left(\frac{1 \text{ L}}{17160 \text{ mg}} \right) * \left(\frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} \right) * \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) = 11.63 \text{ ml de digestato} \quad \text{Ecuación 31}$$

Lo que significa que para una relación 80:20 se deben alimentar 2.73 g de acetato y 11.63 ml de digestato.

En la tabla 15 se muestra la cantidad de acetato de sodio y la cantidad de digestato que hubo que alimentar para cada alimentación gradual de digestato.

Tabla 15. Cantidad de acetato y digestato a alimentar para cada porcentaje de digestato.

% Digestato	g acetato	ml digestato
20	2.73	11.63
40	2.05	23.26
60	1.36	34.90
80	0.68	46.53
100	0.00	58.16

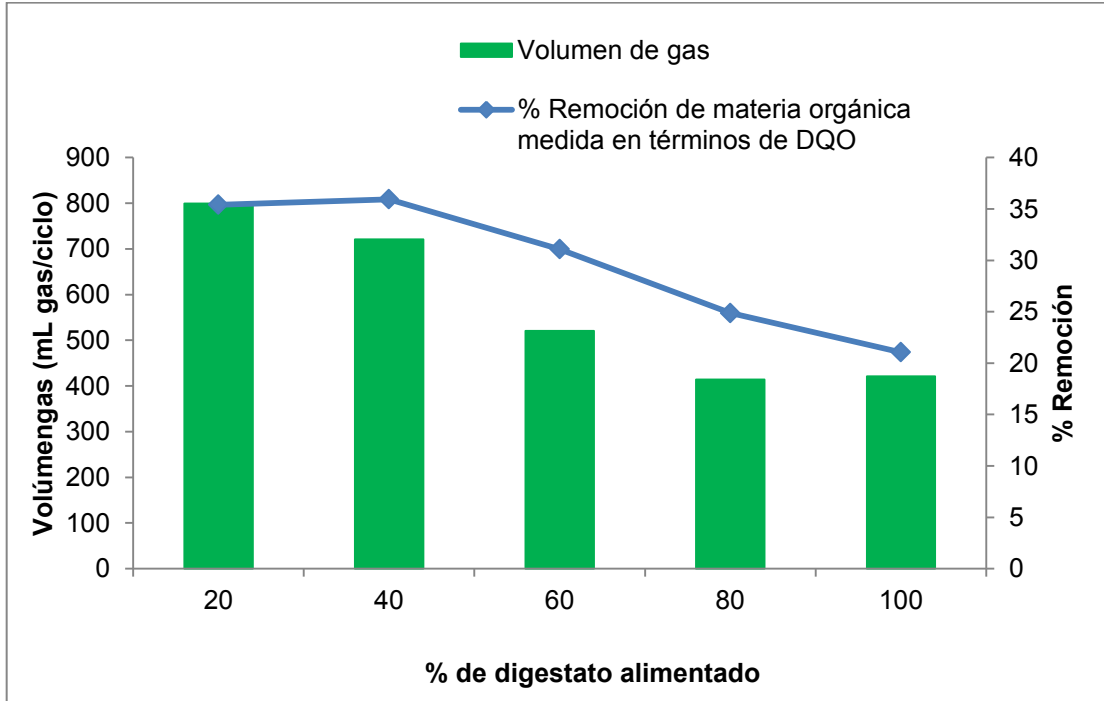
Ciclo de 7 días con digestato como sustrato.

Se decidió alimentar cada volumen de digestato en ciclos de 7 días, esto con el objetivo de ir adaptando a los microorganismos a la presencia del digestato, solo se evaluaron los parámetros de volumen de gas generado y de disminución del valor de DQO. En la tabla 16 se muestran los valores para cada porcentaje de digestato alimentado.

Tabla 16. Volumen de gas y porcentaje de remoción de materia orgánica medida en términos de DQO para cada porcentaje de digestato alimentado en ciclos de 7 días.

% Digestato	Volumen de gas (ml)	% Disminución del valor de DQO
20	799.2	35.41
40	720.7	35.94
60	520.9	31.08
80	413.8	24.88
100	421.0	21.06

En la gráfica 4 se observa mejor este comportamiento.



Gráfica 4. Volumen de gas y porcentaje de remoción de materia orgánica medida en términos de DQO a cada porcentaje de digestato alimentado en ciclos de 7 días.

Al analizar los resultados de la tabla 16 y de la gráfica 4, se observa que los volúmenes de gas generado al empezar a alimentar 20% y 40% de digestato fueron muy similares a los alcanzados con acetato para ciclos de 7 días, sin embargo, su producción fue decayendo a medida que se iba alimentando una mayor cantidad de digestato, indicando que posiblemente la degradación del digestato fue difícil para los microorganismos. Esta última observación es similar con la obtención de menores porcentajes de disminución del valor de DQO a medida que se iba alimentando el sustrato hasta llegar a un valor de 21% de remoción al alimentar 100% digestato. Estos valores de remoción muy bajos a comparación de los encontrados por (Wagner, et al., 2009) al alimentar aguas residuales provenientes de la industria porcina; de 8 a 29% de remoción en ciclos de 1 día y de 69 a 75% en ciclos de 7 días, y el porcentaje de hidrógeno generado fue de 77% y de metano de 13%. En cuanto a la remoción de ST y SVT resultaron en valores de 35.9% y 30.4%, respectivamente; estos valores de remoción fueron mayores que en el ciclo de 7 días alimentado con acetato, se esperaba que con una menor generación de gas y una menor disminución del valor de DQO también hubiese una menor remoción de estos dos parámetros, sin embargo no fue así. Las causas de esto son varias, por ejemplo, que al agregar el digestato a la celda, se haya formado un medio muy espeso causando una agitación deficiente.

En este ciclo, con el 100% de digestato como sustrato, se encontró que todavía en el séptimo día aún se generaba una importante cantidad de gas, aproximadamente 120 ml, reflejando su dificultad de degradación y asimilación (hay que recordar que al alimentar acetato como sustrato, al final del cuarto día ya no se observaba generación de gas). Al analizar la composición del gas, esta resultó en su mayoría metano (95.7%) y el resto hidrógeno (4.31%), no se observó la presencia de dióxido de carbono debido probablemente a su consumo total para la formación de metano y/o acetato de acuerdo a las reacciones de metanogénesis hidrogenotrófica y homoacetogénesis.

En la tabla 17 se observa la dicho anteriormente, la difícil degradación del digestato hizo que durante todo el ciclo se generara gas.

Tabla 17. Resultados de un ciclo de 7 días.

Día	Volumen acumulado (ml)	% Disminución del valor de DQO	% Remoción ST	% Remoción SVT
1	0	-	-	-
2	14.27			
3	71.35			
4	149.84			
7	420.98	21.1	35.9	30.4

Ciclo de 4 días con digestato como sustrato.

De acuerdo a lo observado en la tabla 17, el gas no se genera sino hasta el segundo día de alimentación, de modo que acortar el ciclo a 2 días no sería favorable, así que se probó reducir el ciclo a 4 días; durante este periodo se generó un volumen de gas de 250 ml, una disminución del valor de DQO del 13.1%, remociones de ST y SVT de 17.4% y 19.5%, respectivamente. Estos valores de remoción son coherentes con el tiempo de duración del ciclo. En cuanto a la composición del gas, esta resultó en su mayoría hidrógeno (70.06%), seguida de metano (14.07%) y dióxido de carbono (11.72%), esta generación de dióxido de carbono fue muy alta debido probablemente a que aún no era transformado en hidrógeno o acetato.

Comparación entre ambos sustratos.

Los resultados obtenidos se pueden resumir en tabla 18, donde se incluyen todos los parámetros medidos para cada ciclo representativo con diferente duración y tanto para aquellos alimentados con acetato de sodio como aquellos alimentados con digestato. Se incluyen los parámetros de pH, producción de hidrógeno Q_{H_2} , que es el volumen de hidrógeno expresado en metros cúbicos producido en un metro cúbico de reactor por día, así como el rendimiento de hidrógeno Y_{H_2} , que son los moles de hidrógeno producidos por mol de sustrato alimentado y su respectivo porcentaje de equivalencia.

Tabla 18. Resumen de los valores de los parámetros monitoreados en la MEC.

No. de ciclos	Duración de cada ciclo	Sustrato	Volumen gas (ml)	% Disminución del valor de DQO	% Remoción ST	% Remoción SVT	pH	Composición gas (%)			Volumen H ₂ (ml)	Q _{H₂} (m ³ H ₂ /m ³ día)	Y _{H₂} (mol H ₂ /mol sustrato)	Y _{H₂} (%)
								H ₂	CH ₄	CO ₂				
1	14 días	acetato	1549.8	47.0	30.3	23.7	8.8	6.7	92.7	0.6	103.8	0.007	0.078	1.94
5	7 días	acetato	1898.0	48.0	46.5	47.6	8.8	13.1	85.3	1.6	248.6	0.036	0.186	4.64
11	2 días	acetato	656.4	28.3	32.6	34.2	9.0	88.3	8.6	3.1	579.6	0.290	0.433	10.82
17	7 días	digestato	421.0	21.1	35.9	30.4	8.9	4.3	95.7	0.0	18.1	0.003	0.0003	0.007
18	4 días	digestato	235.5	13.1	17.4	19.5	9.1	70.1	14.1	15.9	165.0	0.024	0.005	0.134

De acuerdo a la tabla 18, utilizando la configuración de electrodos seleccionada con base en la bibliografía y a experimentos preliminares realizados con otras configuraciones, alimentando acetato de sodio como sustrato, y omitiendo el uso de una membrana en el sistema, se obtuvo una generación promedio de gas de $1.9 \text{ L}_{\text{Gas}}/\text{ciclo}/\text{L}_{\text{reactor}}$ para un ciclo de 7 días; y un promedio de $0.66 \text{ L}_{\text{Gas}}/\text{ciclo}/\text{L}_{\text{reactor}}$ para un ciclo de 2 días. Así mismo, se obtuvo una composición de 13.1% de hidrógeno, 85.3% de metano y 1.6% de dióxido de carbono en un ciclo de 7 días y 88.3% de hidrógeno, 8.6% de metano y 3.1% de metano para un ciclo de 2 días. Así, para un ciclo de 7 días se produjeron $0.007 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3\text{día}$ y para un ciclo de 2 días se obtuvo una producción de $0.036 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3\text{día}$. Se alcanzan mayores producciones de hidrógeno en ciclos más cortos de tiempo (2 días) y producciones mayores de metano a ciclos largos de tiempo (7 días), esto debido a que la reacción electroquímica es más rápida que la reacción biológica, las bacterias exoelectrógenas tienen una velocidad de crecimiento mayor que los demás tipos de microorganismos que también están presentes en el medio (arqueas metanogénicas hidrogenotróficas y arqueas metanogénicas acetoclásticas) (Lee, et al., 2010).

Estos valores de producción de hidrógeno fueron bajos comparados con otros estudios en la literatura, por ejemplo, (Selembo, et al., 2009) probaron una MEC sin membrana con un ánodo de grafito y un cátodo de níquel a 0.9 V, alimentado con acetato y produjeron $1.5 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3 \text{ día}$. Cabe mencionar que esta baja producción también pudo deberse a posibles fugas del gas no detectadas en el sistema.

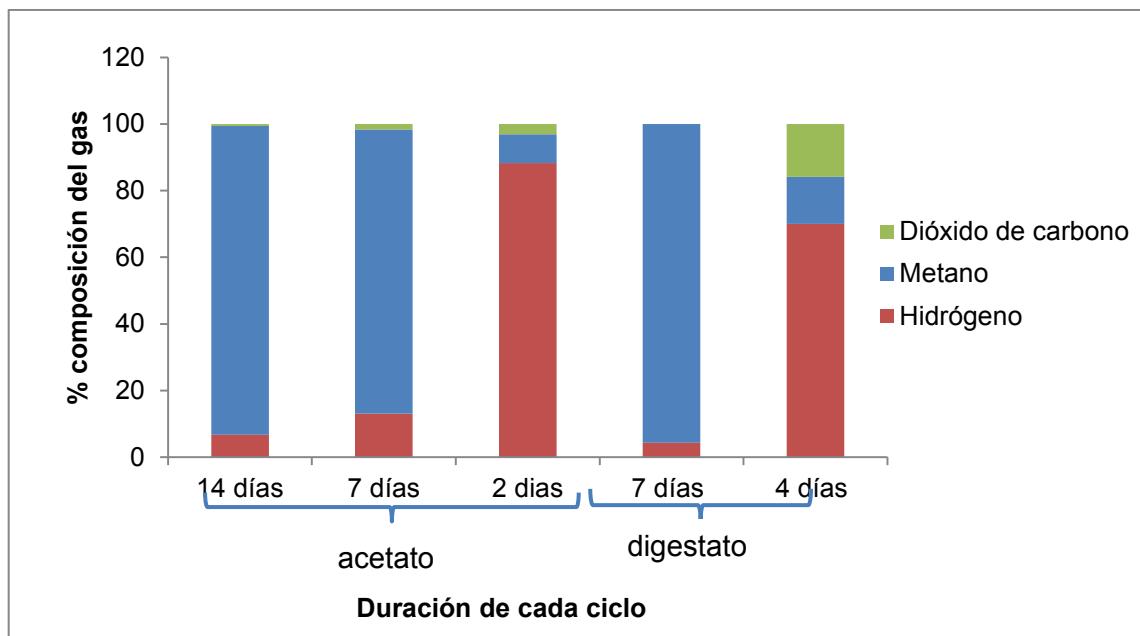
Se observa también que durante los primeros 4 días de un ciclo es cuando se observa la mayor producción de gas, señal de que el sustrato era consumido por las bacterias exoelectrógenas y demás microorganismos, ya que después de ese tiempo ya no se observaba generación de gas. Se sabe también que un alto voltaje ayuda a la producción de hidrógeno (Wang, et al., 2009). Dado que la densidad de corriente incrementa con el voltaje aplicado, esto podría explicar su alta producción al inicio de cada ciclo; esta fue de $1667 \text{ A}/\text{m}^3$ al aplicar un voltaje de 1.1 V; comparado con la literatura este valor resultó alto: $292 \text{ A}/\text{m}^3$ al aplicar un voltaje de 0.8 V en el estudio de Call & Logan (2008).

En cuanto al rendimiento de hidrógeno Y_{H_2} , este resultó de $0.186 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{\text{acetato}}$ en un ciclo de 7 días y $0.433 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{\text{acetato}}$ para el ciclo de 2 días, representando un 4.64% y 10.82%, respectivamente de recuperación de hidrógeno, valores demasiado bajos comparados con el máximo producido en la práctica a partir de acetato: $3.7 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{\text{acetato}}$ al aplicar un voltaje de 0.8 V, es decir un 92.5% de recuperación lo alcanzó Call & Logan (2008) siendo $4 \text{ mol}_{H_2}/\text{mol}_{\text{acetato}}$ el valor teórico (Wrana, et al., 2010). Por otra parte, Selemboa et al (2009) quienes probaron una MEC sin membrana con un ánodo de grafito y un cátodo de níquel a 0.9 V, alimentado con acetato, obtuvieron una recuperación de 61%. Estas bajas velocidades de producción de hidrógeno así como su baja recuperación se vieron reflejadas en la remoción de materia orgánica medida en términos de DQO: 48.0 % en un ciclo de 7 días y 28.3% en un ciclo de 2 días, estos valores reflejan que no todo el acetato alimentado estaba siendo transformado en gas, las causas de esto pudieron ser que no se tenía una buena agitación que permitiera la transferencia del sustrato hacia la superficie del electrodo (Martí Ortega, 2006). Lograr una buena agitación es importante porque permite: Poner en contacto el sustrato fresco con la población bacteriana; proporcionar una densidad uniforme de población bacteriana en la biopelícula; prevenir la formación de espuma y la sedimentación en el reactor; prevenir la formación de espacios muertos que reducirían el volumen efectivo del reactor y la formación de caminos preferenciales y mantener una temperatura uniforme en todo el reactor.

En cuanto al porcentaje de remoción de ST y SVT, estos resultaron similares para ambos ciclos de tiempo, indicando que hubo un consumo de materia orgánica; para un ciclo de 7 días, la remoción de ST fue de 46.5% y la de SVT de 47.6%, mientras que para un ciclo de 2 días la remoción de ST fue de 32.6% y la de SVT de 34.2%; estas bajas remociones se debieron probablemente a los efectos por una agitación deficiente para la transferencia del sustrato hacia la superficie del electrodo.

Al comenzar a alimentar un 20% de digestato como sustrato, al final del ciclo (todas las alimentaciones de digestato se hicieron en ciclos de 7 días) se observó una disminución considerable en la generación de gas (421 ml), comparada con la generación de gas en un mismo ciclo alimentado con acetato (1898 ml). A medida que se fue alimentando gradualmente digestato se observó una disminución en la cantidad

de gas producido. Esta cantidad de gas fue producido a lo largo de casi todo el ciclo indicando su difícil degradación por parte de los microorganismos (hay que recordar que alimentando acetato como sustrato, todo este era consumido los primeros 4 días del ciclo). Al analizar la composición del gas al final de este ciclo de 7 días con el 100% de digestato alimentado, se observó un 95.7% de metano y 4.3% de hidrógeno, una mayor cantidad de metano comparada con la producida con acetato, esto se debió posiblemente a que el digestato contiene aun diferentes tipos de consorcios microbianos, entre los que destacan las arqueas metanogénicas hidrogenotróficas y las arqueas metanogénicas acetoclásticas, las cuales, al quedar inmersas en el medio del reactor acrecentaron la producción de metano. Para evitar esto se acortó el ciclo a 4 días y los resultados arrojaron una composición de 70.1% de hidrógeno, 14.1% de metano y 15.9% de dióxido de carbono, logrando así la producción de hidrógeno, la cantidad de metano fue alta debido a lo expuesto anteriormente: el digestato presenta diferentes tipos de consorcios microbianos, entre los que destacan las arqueas metanogénicas hidrogenotróficas y las arqueas metanogénicas acetoclásticas, que acrecentaron la producción de metano. De acuerdo a la gráfica 5, la presencia de dióxido de carbono solo se presentó en ciclos cortos de tiempo, alimentando tanto acetato como digestato debido a que este aún no había sido transformado en metano por medio de la reacción de metanogénesis hidrogenotrófica o para formar acetato de acuerdo a la reacción de homoacetogénesis. En ciclos largos no se observó su presencia debido a que todo este fue consumido. Cabe aclarar que la muestra de gas fue tomada a la salida de la celda, por eso se cuantificó la cantidad de dióxido de carbono producida, al analizar la misma muestra después de la trampa de NaOH para atrapar el CO₂ no se detectó su presencia. Estas observaciones anteriores se muestran en la gráfica 5.



Gráfica 5. Composición de gas por ciclo.

Se alcanzó una producción de $0.003 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3 \text{ día}$ para el ciclo de 7 días y de $0.024 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3 \text{ día}$ en un ciclo de 4 días, estos resultados fueron bajas comparadas con lo citado en otros artículos, donde la menor producción de hidrógeno la reporta (Tencaa, et al., 2013) con $0.08 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3 \text{ día}$ en una MEC sin membrana alimentada con agua residual de alimentos procesados y trabajando con 0.7 V.

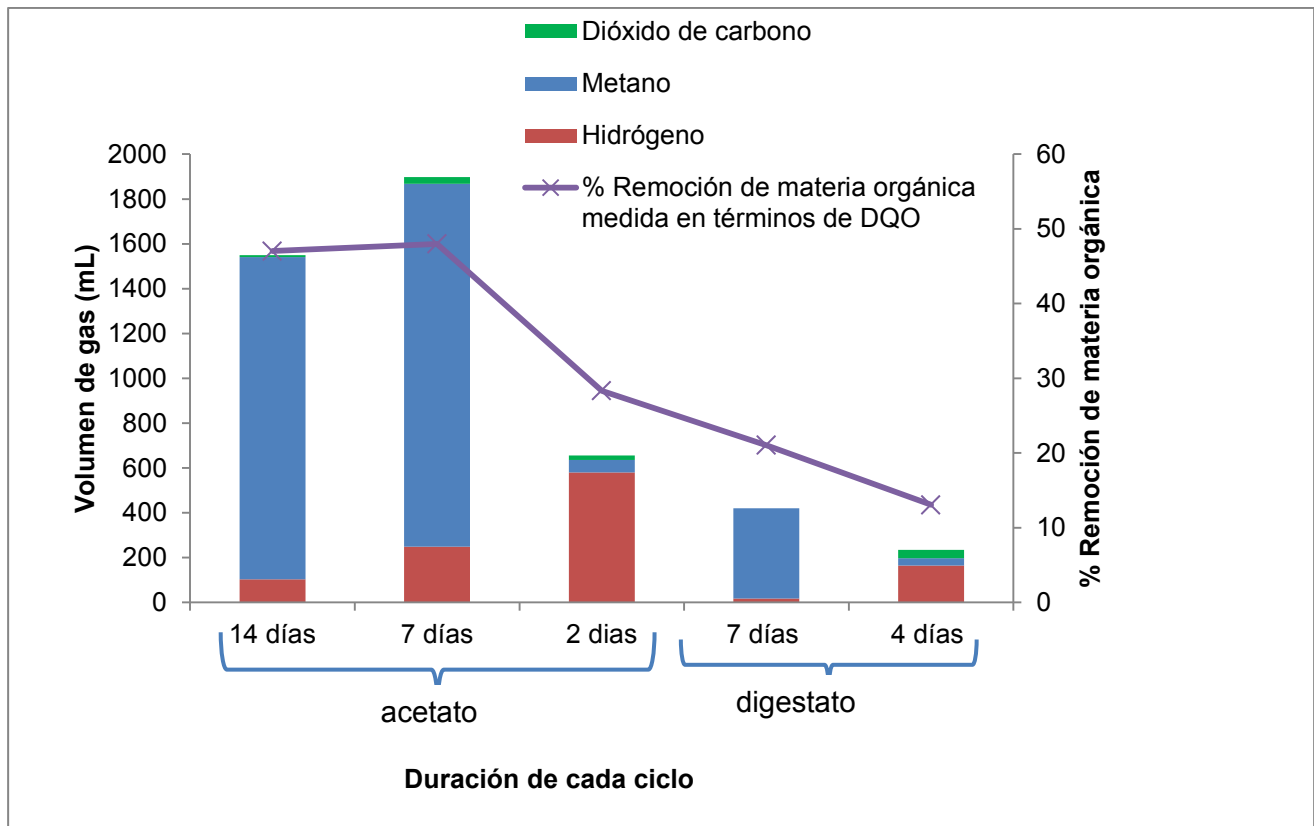
En cuanto a la densidad de corriente, esta fue de 166 A/m^2 al aplicar un voltaje de 1.1 V, resultando un valor alto para favorecer la producción de hidrógeno, comparado con otros estudios: 2.1 A/m^2 al aplicar un voltaje de 0.7 V en el estudio de (Tencaa, et al., 2013). En cuanto al rendimiento de hidrógeno Y_{H_2} , este fue de $0.0003 \text{ mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{digestato}}$ para un ciclo de 7 días y de $0.005 \text{ mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{digestato}}$ para el ciclo de 4 días, es decir 0.007% y 0.134% de recuperación, respectivamente. Estos valores son directamente proporcionales a la disminución del valor de DQO, y ya que se obtuvo una muy baja remoción de materia orgánica, afectando el rendimiento de hidrógeno.

Los valores bajos de producción y rendimiento se debieron probablemente a que el digestato contenía aun una gran cantidad de materia orgánica que no fue posible degradar por acción de las bacterias presentes en el ánodo de la MEC; debido a que si la materia orgánica no está bien digerida o degradada durante el proceso de digestión anaerobia, el digestato resultante puede contener aun moléculas y

compuestos grandes y complejos (proteínas, aminoácidos, grasas, aceites, carbohidratos, etcétera) (Tencaa, et al., 2013). Esta baja degradabilidad se refleja en la disminución del valor de DQO: 21.1% en el ciclo de 7 días y 13.1% en el ciclo de 2 días (gráfica 6). Estos valores de remoción de materia orgánica medidos en términos de DQO son muy bajos comparados a los encontrados por Wagner et al (2009) al alimentar aguas residuales provenientes de la industria porcina; 8 a 29% de remoción en ciclos de 1 día y de 69 a 75% en ciclos de 7 días, y el porcentaje de hidrógeno generado fue de 77% y de metano de 13%.

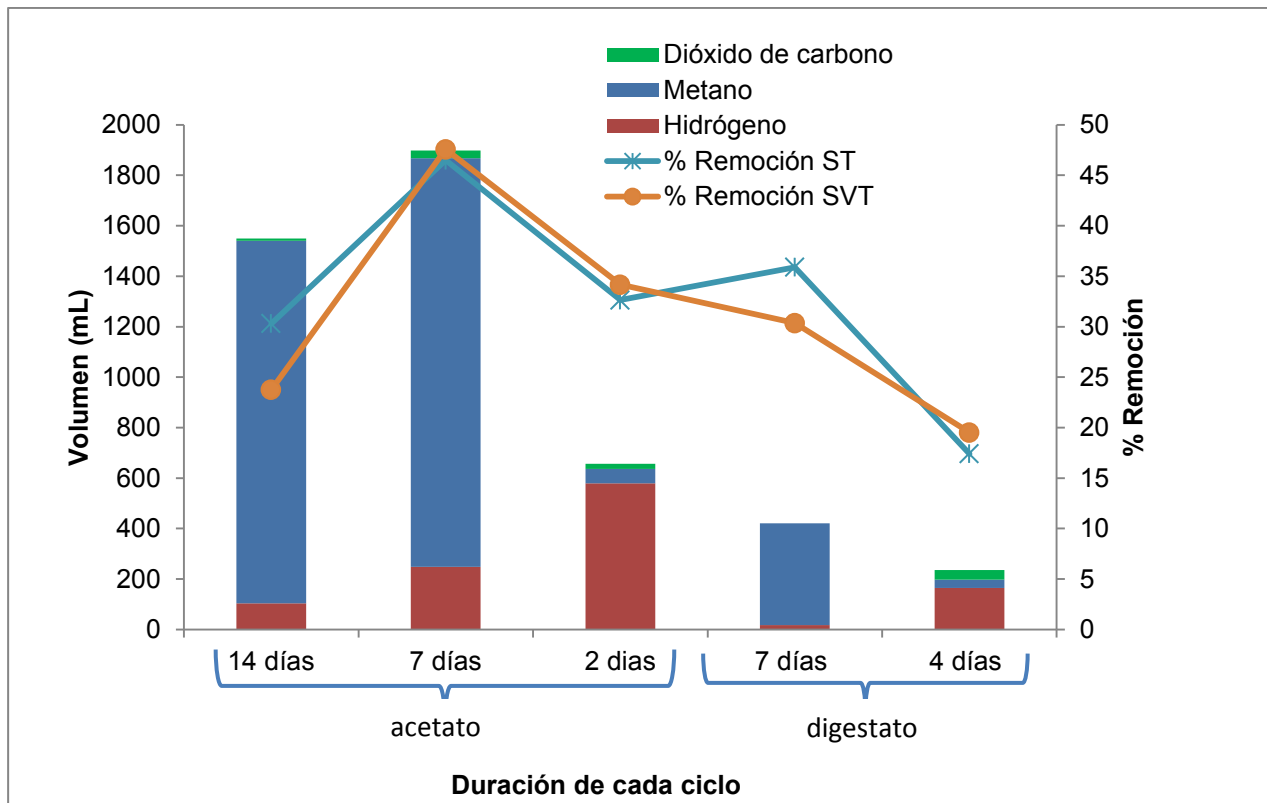
En cuanto a la remoción de ST y SVT resultaron en valores de 35.9% y 30.4% para el ciclo de 7 días y 17.4% y 19.5%, respectivamente para el ciclo de 4 días (gráfica 7). Estos valores de remoción fueron mayores que en el ciclo de 7 días alimentado con acetato, se hubiera esperado que con una menor generación de gas y una menor remoción de materia orgánica medida en términos de DQO también hubiese una menor remoción de estos dos parámetros, sin embargo no fue así debido probablemente a que no se tomó una muestra representativa..

En la gráfica 6 se resume lo anteriormente dicho, se observa el volumen total de gas producido para cada ciclo representativo de acuerdo al tipo de sustrato alimentado, así como su correspondiente composición, se observa de manera clara que en un ciclo corto de tiempo hay más producción de hidrógeno, además se observa la baja producción de gas al cambiar de sustrato, del otro lado del eje tenemos el porcentaje de remoción de materia orgánica medida en términos de DQO y como éste va disminuyendo a medida que se acorta un ciclo y se alimenta digestato.



Gráfica 6. Generación, composición de gas y porcentaje de remoción de materia orgánica medida en términos de DQO por ciclo.

En la gráfica 7 se puede observar la misma información que la gráfica 6, solo que en lugar del porcentaje de remoción de materia orgánica medido en términos de DQO, se presenta el porcentaje de remoción de ST y SVT; se muestra el mismo comportamiento: a medida que se acorta el ciclo y se alimenta digestato, va disminuyendo su valor. El ciclo inicial de 14 días presenta una remoción menor debido probablemente a un error experimental.



Gráfica 7. Generación, composición de gas y porcentaje de remoción de Sólidos Totales y Sólidos Totales Volátiles por ciclo.

La baja producción de gas en el sistema también se pudo deber a la gran cantidad de nitrógeno presente en el digestato. (Wagner, et al., 2009) reportaron que la concentración de amoníaco presente en las aguas residuales utilizadas en su estudio no afectaron sus pruebas ya que presentaron valores de 2000 mg/L y al diluir este valor disminuyó a la mitad, por lo que estas bajas concentraciones no son suficientes para inhibir la producción o rendimiento de hidrógeno. Este valor resultó 20 veces menor comparado con el del digestato utilizado, lo que podría ser otra causa de una posible inhibición al sistema. También se sabe que durante el proceso anaerobio, el nitrógeno orgánico es hidrolizado, dando lugar a formas amoniacales. Aunque el nitrógeno amoniacal es un nutriente importante para el crecimiento bacteriano, una concentración excesiva puede limitar su crecimiento. El nitrógeno amoniacal es la suma del ion amonio (NH_4^+) y del amoníaco (NH_3). Ambas especies se encuentran en equilibrio químico, y la concentración relativa de cada una depende del pH, tal y como indica la ecuación de equilibrio:

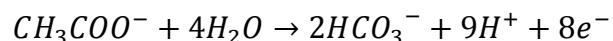


Ecuación 32

De las dos especies, la que parece inhibir el proceso es el amoniaco libre, ya que se ha comprobado experimentalmente que el efecto inhibitorio por amonio aumenta a pH alcalinos. Además del pH, la cantidad de amoniaco libre depende de la concentración del sustrato, de la relación C/N, de la capacidad amortiguante del pH del medio y de la temperatura de digestión (Martí Ortega, 2006). Otra causa probable por esta baja producción y recuperación de hidrógeno se pudo deber al catalizador, en este caso el níquel para la evolución de hidrógeno. Tencaa et al (2013) mencionan que los componentes orgánicos e inorgánicos presentes en las aguas residuales utilizadas en su estudio, pueden afectar no únicamente la eficiencia del catalizador, sino también la longevidad del catalizador, porque estos se pueden adsorber irreversiblemente sobre el catalizador y conducir a su envenenamiento o pasivación. La remoción de materia orgánica medida en términos de DQO también depende del catalizador. (Tencaa, et al., 2013) compararon el desempeño de 3 diferentes catalizadores en el cátodo y encontraron que con platino existió una remoción de 2.8 kgDQO/m³ día, con MoS₂, la remoción fue de 2.3 kgDQO/m³ día, mientras que con acero inoxidable como catalizador hubo una remoción de 1.8 kgDQO/m³ día; las remociones de materia orgánica medidas en términos de DQO decrecieron de 67% con platino a 49% con acero inoxidable.

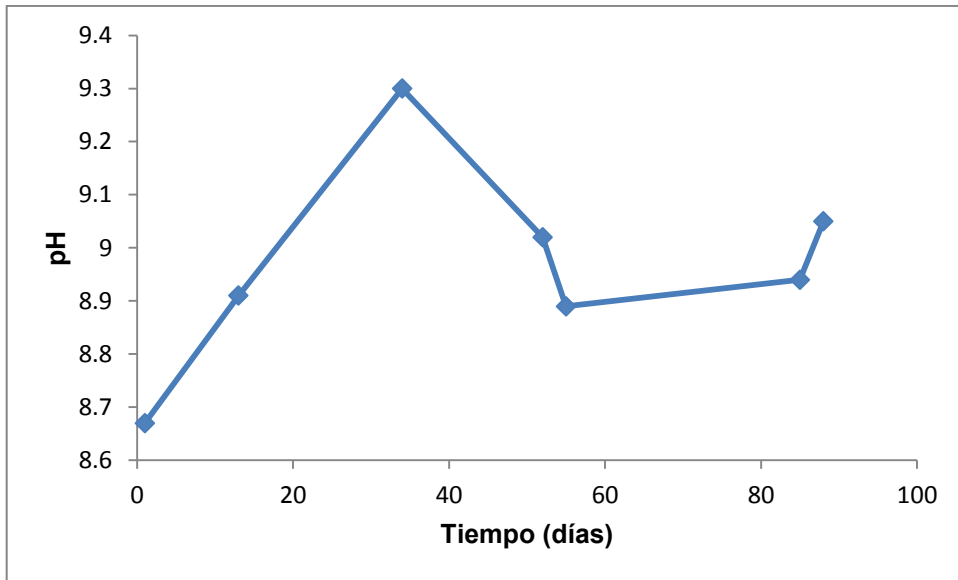
Al exponer los electrodos y el medio al aire entre cada ciclo de alimentación, se confirmó que las bacterias exoelectrógenas son anaerobios facultativos debido a que pueden soportar la presencia de oxígeno, y así soportar la presencia de arqueas metanogénicas.

El pH se mantuvo en todos los casos cercanos a 9. El incremento de pH se debe a una disminución de protones disponibles (H⁺) que son utilizados para producir hidrógeno, y a una posible generación de bicarbonatos. La presencia de carbonato puede ser un indicador de la generación de hidrógeno.



Ecuación 33

En la gráfica 8 se muestra el dicho cambio pH de la celda durante todo el tiempo de operación.



Gráfica 8. Cambio de pH en la MEC en función del tiempo durante su operación.

5. Conclusiones

En este trabajo se construyó y probó una Celda Microbiana de Electrólisis (MEC) funcionando en una primera etapa, con acetato de sodio como sustrato ideal, para después aprovechar como sustrato el digestato proveniente de la digestión anaerobia de la Fracción Orgánica de los Residuos Sólidos Urbanos (FORSU) para generar hidrógeno y metano.

Se observó que utilizando la configuración de electrodos seleccionada con base a la bibliografía y a experimentos preliminares realizados con otras configuraciones, se puede construir un sistema simple sin membrana con materiales disponibles comercialmente.

Se alimentó acetato de sodio como sustrato para el arranque de la MEC, se logró medir su eficiencia en cuanto a la producción de hidrógeno (Q_{H_2}), rendimiento de hidrógeno (Y_{H_2}) y la remoción de materia orgánica medida en términos de la Demanda Química de Oxígeno (DQO), Sólidos Totales (ST) y Sólidos Totales Volátiles (SVT) para cada ciclo de tiempo de 14, 7 y 2 días; para un ciclo de 7 días se observó una producción de hidrógeno Q_{H_2} de $0.036 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3 \text{ día}$ y $0.290 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3 \text{ día}$ en un ciclo de 2 días, por otro lado, los porcentajes de rendimiento de hidrógeno Y_{H_2} resultaron de 4.64% y 10.82% para un ciclo de 7 días y 2 días, respectivamente. Los porcentajes de disminución del valor de DQO, ST y SVT resultaron muy bajos, el máximo porcentaje de remoción de materia orgánica medida en términos de la DQO fue de 48% en el ciclo de 7 días. Se pudo obtener así una mayor producción de hidrógeno en ciclos cortos de tiempo (2 días) y una mayor producción de metano en largos ciclos de tiempo (7 días).

Al alimentar digestato como sustrato, bajó significativamente la producción y rendimiento de hidrógeno; $0.003 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3 \text{ día}$ para un ciclo de 7 días y $0.024\% \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3 \text{ día}$ para un ciclo de 4 días y de rendimiento 0.007% y 0.134%, para un ciclo de 7 y 4 días, respectivamente. Los porcentajes de disminución del valor de DQO, ST y SVT resultaron más bajos que los observados al alimentar acetato de sodio, mostrando un valor máximo de remoción de materia orgánica medida en términos de DQO de 21.1%.

A pesar de que la MEC pudo funcionar con 100% digestato como sustrato, su eficiencia resultó baja a comparación de otros estudios en la literatura que usaron un sustrato real como sustrato y que trabajaron en condiciones parecidas (cátodo de níquel, sin membrana y un alto voltaje). Esta baja eficiencia y una baja disminución en el valor de DQO, ST y SVT se pudieron deber de acuerdo a la literatura a lo siguiente:

- La baja degradabilidad del digestato, esto es, si la materia orgánica no está bien degradada durante el proceso de digestión anaerobia, el digestato resultante puede contener aun moléculas y compuestos grandes y complejos (proteínas, aminoácidos, grasas, aceites, carbohidratos, etcétera) que son difíciles de degradar por la acción de las bacterias presentes en el ánodo de la MEC. Derivado de la anterior, pudo también ser difícil la degradación del digestato a causa de su alto contenido de compuestos inorgánicos.
- No hubo una buena agitación en el sistema que permitiera la correcta transferencia del sustrato hacia la superficie del electrodo para poner en contacto el sustrato con la población bacteriana y proporcionar una densidad uniforme.
- Aunque el nitrógeno amoniacal es un nutriente importante para el crecimiento bacteriano, su concentración excesiva pudo limitar su crecimiento.
- Los componentes orgánicos e inorgánicos presentes en el digestato pudieron afectar no únicamente la eficiencia del catalizador (níquel), sino también su longevidad, cuando estos se pueden adsorber irreversiblemente sobre el catalizador y conducir a su envenenamiento.

Para trabajos futuros se recomienda utilizar otro material para la construcción de la MEC, donde se pueda observar el comportamiento interno del sistema y se pueda mantener una buena agitación en el sistema, también hacer pruebas iniciales y finales en el cátodo y ánodo para observar si hay un desgaste significativo que permita saber si se debe cambiarlos o volverlos a recubrir. Finalmente utilizar otro tipo de sustrato real, en la literatura se opta por el uso de aguas residuales debido a una alta eficiencia observada.

Este tipo de tecnología es muy reciente y promete ser una fuente importante para la generación de un combustible limpio como lo es el hidrógeno, y al mismo tiempo para el tratamiento de aguas residuales u otro tipo de efluentes. Aún falta investigar más sobre este tipo de tecnología y evaluar su rentabilidad. Sin embargo esta investigación da una pauta a seguir trabajando con este tipo de tecnología.

6. Bibliografía

- Abudukeremu, K., Yibatihan, S. & Mohd, S., 2014. A review of the substrates used in microbial electrolysis cells (MECs). *Renewable Energy*, Volume 71, pp. 466-472.
- Albuquerque, J. A. e. a., 2012. Agricultural use of digestate for horticultural crop production and improvement. *European Journal of Agronomy*, Volume 43, pp. 119-128.
- Américo Peretti, H., 2014. Hidrógeno, combustible del futuro: ¿por qué, cómo y dónde?. *Comisión Nacional de Energía Atómica*.
- Call, D. & Logan, B. E., 2008. Hydrogen Production in a Single Chamber Microbial Electrolysis Cell Lacking a Membrane. *Environment Science Technology*, Volume 42, pp. 3401-3406.
- Chaubey, R., Sahu, S. & James, O., 2013. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable source. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 443-462.
- Clauwaert, P. & Verstraete, W., 2008. Methanogenesis in membraneless microbial electrolysis cell. *Appl Microbiol Biotechnnology*, Volume 82, pp. 836-842.
- CONAGUA, 2012. *Atlas Digital del Agua México 2012*. [Online] Available at: <http://www.conagua.gob.mx/atlas/ciclo24.html> [Accessed 15 septiembre 2014].
- Croese, E. et al., 2014. Influence of setup and carbon source on the bacterial community of biocathodes in microbial electrolysis cells. *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 61-62, pp. 67-75.
- CYTED, 2010. *Potencialidades del hidrógeno como vector de energía en Iberoamérica*, s.l.: s.n.
- DeSilva Munoz, L., Erable, B., Etcheverry, L. & Riess, J., 2010. Combining phosphate species and stainless steel cathode to enhance hydrogen. *Electrochemistry Communications*, Volume 12, pp. 183-186.
- Ditziga, J., Liua, H. & Logan, B., 2007. Production of hydrogen from domestic wastewater using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (BEAMR). *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 2296-2304.
- Energía, I. p. I. D. y. A. d. I., 2007. *Biomasa: Digestores anaerobios*, Madrid: s.n.
- Frischmann, P., 2012. *Enhancement and treatment of digestates from anaerobic digestion*, s.l.: s.n.

- Guo, K., Tang, X., Du, Z. & Li, H., 2010. Hydrogen production from acetate in a cathode-on-top single-chamber microbial electrolysis cell with a mipor cathode. *Biochemical Engineering Journal*, Volume 51, pp. 48-52.
- Guo, X., Liu, J. & Xiao, B., 2013. Bioelectrochemical enhancement of hydrogen and methane production from the anaerobic digestion of sewage sludge in single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 38, pp. 1342-1347.
- Gutiérrez Jodra, L., 2005. El hidrógeno, combustible del futuro. *Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.*, 99(1), pp. 49-67.
- Hong, L. & y otros, 2010. Microbial electrolysis : novel technology for hydrogen production from biomass. *Future Science Group*, Volume 1, pp. 129-142.
- Hrapovic, S., M., M., Luong, J. & B., T., 2010. Electrodeposition of nickel particles on a gas diffusion cathode for hydrogen production in a microbial electrolysis cell. *International journal of hydrogen energy*, Volume 35, pp. 7313-7320.
- Hu, H., Fan, Y. & Liu, H., 2008. Hydrogen production using single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells. *Water Research*, Volume 42, pp. 4172-4178.
- Ivanov, I., 2013. A quantitative method to evaluate Microbial Electrolysis Cell effectiveness for energy recovery and wastewater treatment. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 38, pp. 13135-13142.
- Jeremiasse, A., Hamelers, H. & Buisman, C., 2010. Microbial electrolysis cell with a microbial biocathode. *Bioelectrochemistry*, Volume 78, pp. 39-43.
- Jeremiasse, A., Hamelers, H., M, S. & Buisman, C., 2010. Ni foam cathode enables high volumetric H₂ production in a Microbial Electrolysis Cell. *International Journal Hydrogen Energy*, Volume 35, pp. 12716-12723.
- Jeremiasse, A. W., Hamelers, H. & Buisman, C., 2009. Microbial electrolysis cell with microbial biocathode. *ElServier*.
- Joo-Youn, N., Justin, T. & Logan, B., 2011. Comparison of microbial electrolysis cells operated with added voltage or by setting the anode potential. *International journal of hydrogen energy*, Volume 36, pp. 10550-10556.
- Kim, J., Oh, B., Chun, Y. & Kim, S., 2006. Effects of temperature and hydraulic retention time on anaerobic digestion of food waste. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, pp. 328-332.
- Kuroda, M. & Watanabe, T., 1995. CO₂ Reduction to methane and acetate using a bio-electroreactor with immobilized methanogens and homoacetogens on electrodes. *Pergamon*, Volume 36, pp. 6-9.
- Lee, H.-S., Vermms, W. & Rittmann, B., 2010. Biological hydrogen production: prospects and challenges. *Trends in Biotechnology*, pp. 262-271.
- Logan, B. et al., 2008. Microbial Electrolysis Cells for high yield hydrogen gas production from organic matter. *Environmental Science and Technology*, 42(23), pp. 8630-8640.

- Lu, L., Rena, N., Xinga, D. & Logan, B., 2009. Hydrogen production with effluent from an ethanol–H₂-coproducing fermentation reactor using a single-chamber microbial electrolysis cell. *Biosensors and Bioelectronics*, pp. 3055-3060.
- Martí Ortega, N., 2006. *Phosphorus Precipitation in Anaerobic Digestion Process*, USA: s.n.
- Massaccesi, L., Sordi, A., Micale, C. & Cucina, M., 2013. Chemical characterisation of percolate and digestate during the hybrid solid anaerobic digestion batch process. *Process Biochemistry*, pp. 1361-1367.
- Minghua, Z., Yang, J., Wang, H. & Jin, T., 2014. Bioelectrochemistry of Microbial Fuel Cells and their potential applications in bioenergy.
- Moreno Alcalá, D., 2013. *Análisis de decisión para evaluar la sustentabilidad de los procesos de producción de hidrógeno*. Facultad de Ingeniería UNAM: s.n.
- Nam, J.-Y., Tokash, J. C. & Logan, B. E., 2011. Comparison of microbial electrolysis cells operated with added voltage or by setting the anode potential. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, pp. 10550-10556.
- Oliveira, V. B., Simoes, M., Melo, L. F. & Pinto, A. M., 2013. Overview on the developments of microbial fuel cells. *Biochemical Engineering Journal*, pp. 53-64.
- Pavlostathis, S. & Giraldo-Gómez, E., 1991. Kinetics of Anaerobic treatment. *Water Science and Technology*, 24(8), pp. 35-39.
- Revelo, D. M., Hurtado, N. N. & Ruíz, J. O., 2013. Microbial fuel cells (MFCS): a challenge for the removal of organic matter and electricity generation. *Scielo Chile, Scientific electronic Library Online*, Volume 24.
- Rivera Álvarez, I., 2014. *Generación de hidrógeno en una celda de electrólisis microbiana alimentada con ácidos grasos volátiles*. Facultad de Ingeniería UNAM: s.n.
- Rozendal, R. A., 2007. *Tesis Doctorado: Hydrogen production through biocatalyzed electrolysis*. Wageningen, Países Bajos: Wageningen University.
- Rozendal, R. & Hamelers, H., 2007. Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. *Water Research*, pp. 1984-1994.
- Rozendal, R., Hamelers, H. V. M., Molenkamp, R. J. & Buisman, C. J. N., 2008. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. *Trends Biotechnol*, Volume 26 (8), pp. 450-459.
- Ruiz, V., 2010. *Celdas Electrolíticas Microbianas, una nueva opción para el tratamiento de aguas residuales y la generación de hidrógeno*. Unidad Académica campus Juriquilla(Querétaro): UNAM.
- Selembo, P., Merrill, M. & Logan, B., 2009. The use of stainless steel and nickel alloys as low-cost cathodes in microbial. *Journal of Power Sources*, Volume 190, pp. 271-278.
- Silvestre, G., 2014. *Eco-innovación y sostenibilidad*. [Online]
Available at: <http://comunidad.ainia.es/web/ainiacomunidad/blogs/sostenibilidad/>

/articulos/2vMk/content/por-que-la-fermentacion-oscura-puede-ser-una-alternativa-sostenible-para-valorizar-residuos
[Accessed enero 2015].

- Tencaa, A. et al., 2013. Evaluation of low cost cathode materials for treatment of industrial and food processing wastewater using microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, pp. 1859-1865.
- Tice, R. C. & Younggy, K., 2014. Methanogenesis control by electrolytic oxygen production in microbial electrolysis cells. *Hydrogen Energy*, Volume 39, pp. 3079-3086.
- Turner, J., 2004. Sustainable Hydrogen Production. *Science Magazine*, Volume 305, pp. 972-974.
- Verma, S., 2002. *Anaerobic digestion of biodegradable organics in municipal solid wastes*, s.l.: Columbia University.
- Villegas, L. A., 2015. *Tesis licenciatura: Tratamiento electroquímico del efluente líquido de un digestor anaerobio utilizado para el procesamiento de residuos sólidos urbanos*, s.l.: s.n.
- Wagner, R., Regan, J., Oh, S.-E. & Logan, B., 2009. Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells. *Water Research*, pp. 1480-1488.
- Wang, A., Liu, W. & Shao, C., 2009. Source of methane and methods to control its formation in single chamber microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 34, pp. 3653-3658.
- Wrana, N., Sparling, R., Cicek, N. & Levin, D. B., 2010. Hydrogen gas production in a microbial electrolysis cell by electrohydrogenesis. *Journal of Cleaner Production*, Volume 18, pp. S105-S111.
- Xuesong, G., Junxin, L. & Benyi, X., 2013. Bioelectrochemical enhancement of hydrogen and methane production from the anaerobic digestion of sewage sludge in single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 38, pp. 1342-1347.
- Zhang, Y. & Angelidaki, I., 2014. Microbial Electrolysis Cells turning to be versatile technology. Recent advances and future challenges. *Water Research*, Volumen 56, pp. 11-25.
- Zhisheng, L. et al., 2012. Ruthenium oxide-coated carbon felt electrode: A highly active anode for microbial fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, Volume 210, pp. 26-31.

7. Anexos

Anexo 1. Demanda Química de Oxígeno.

La determinación de DQO proporciona la cantidad de oxígeno requerida para oxidar bajo condiciones específicas, la materia orgánica susceptible de oxidarse, contenida en una muestra de agua. Se expresa en mg/L de oxígeno y proporciona una medida de la cantidad de sustancias, bajo las condiciones en las que se efectúa esta prueba. La medición se basa en la oxidación química de la materia orgánica e inorgánica, presente en las muestras de agua, con dicromato de potasio y ácido sulfúrico a punto de ebullición. La cantidad de materia oxidable se mide como oxígeno equivalente y es proporcional al oxígeno consumido.

El método para determinar DQO se realizó con base a la NMX-AA-030-SCFI-2001, en el cual se lleva a cabo una oxidación enérgica de la materia orgánica e inorgánica en un medio fuertemente ácido (H_2SO_4) con una solución valorada de dicromato de potasio a $140^\circ C$. Posteriormente se cuantifica el dicromato remanente espectrofotométricamente mediante una curva de calibración hecha con diferentes soluciones de KI a diferentes concentraciones conocidas, estas se leían en un espectrofotómetro a 600 nm y se leían sus respectivas absorbancias.

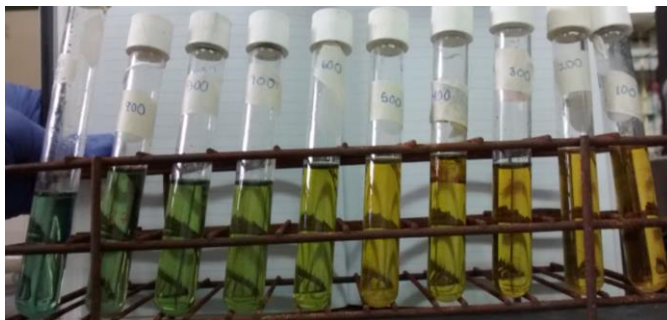
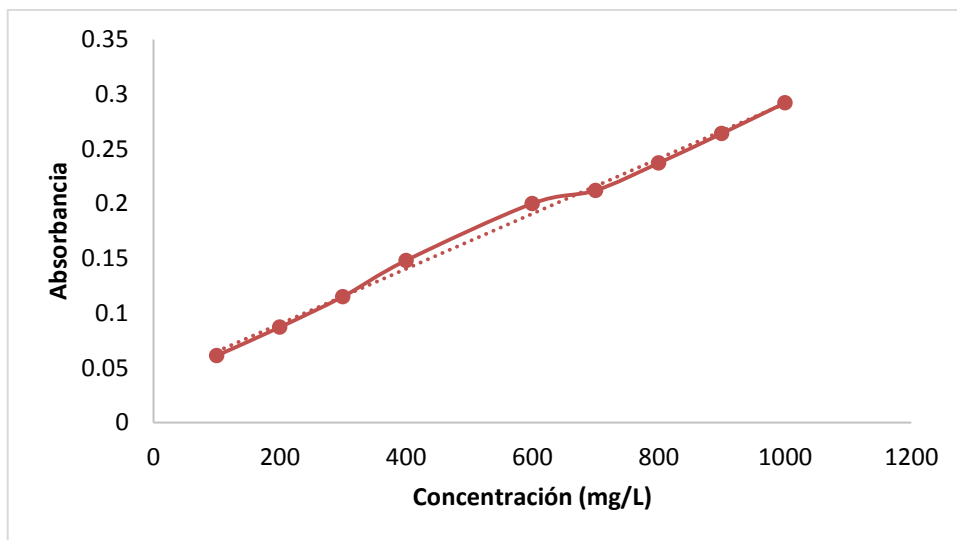


Figura 23. Soluciones de KI a diferentes concentraciones conocidas.

La ecuación obtenida para la curva de calibración fue la siguiente:

$$DQO \left(\frac{mg}{L} \right) = (3315.7 * Absorbancia) - 7.704$$



Gráfica 9. Curva de DQO

Anexo 2. Sólidos Totales y Sólidos Totales Volátiles

Los Sólidos Totales (ST) y los Sólidos Totales Volátiles (SVT) se determinaron con base en la NMX-AA-034-SCFI-2001.

Sólidos Totales (ST)

El principio de este método se basa en la medición cuantitativa de los sólidos y sales disueltas así como la cantidad de materia orgánica contenidos en aguas naturales y residuales, mediante la evaporación y calcinación de la muestra filtrada o no, en su caso, a temperaturas específicas, en donde los residuos son pesados y sirven de base para el cálculo del contenido de estos. Se denominan Sólidos Totales (ST) a la suma de los Sólidos Suspendedos Totales (sólidos constituidos por sólidos sedimentables, sólidos y materia orgánica en suspensión y/o coloidal, que son retenidas en el elemento filtrante), Sales Disueltas (sustancias orgánicas e inorgánicas solubles en agua y que no son retenidas en el material filtrante) y materia orgánica.

Sólidos Totales Volátiles (SVT)

Cantidad de materia orgánica (incluidos aquellos inorgánicos) capaz de volatilizarse por el efecto de la calcinación a $550^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ en un tiempo de 15 min a 20 min.



Figura 24. Determinación de ST y SVT

El porcentaje de humedad se calculó con la siguiente fórmula:

$$\% \text{Humedad} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} * 100 \quad \text{Ecuación 34}$$

m_1 = peso de la cápsula con la muestra húmeda

m_2 = peso de la cápsula con la muestra seca (después de secarse en la estufa)

m_3 = peso de la capsula

Anexo 3. Carbono Orgánico Total

El Carbono Orgánico Total (COT) se determinó con un equipo Shimadzu TOC V-SCN con una curva de calibración de 0 a 1000 mg/L. El principio de operación del analizador de COT es la combustión de la materia orgánica para finalmente obtener dióxido de carbono y agua, los gases de combustión se hacen pasar a través de un analizador de infrarrojo sensibilizado para dióxido de carbono y la respuesta se recoge en un registrador. La dilución para determinar el COT fue 1:1000.

Anexo 4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La realización de esta técnica se hizo con base al artículo (Croese, et al., 2014). Primero se cortó una pequeña muestra de cada una de las fibra de carbono de los electrodos con la biopelícula; estas muestras fueron fijadas en 2.5% en peso de glutaraldehído durante dos horas a temperatura ambiente y lavadas dos veces con 10 X PBS (solución compuesta de los siguientes reactivos: 80.06 g de NaCl, 2.013 g de KCl, 11.52 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1.93 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, llevada a un pH de 7.3 con ayuda de ácido clorhídrico, esta además se diluyó 1:10). Posteriormente, las muestras se deshidrataron en una serie gradual de etanol (10%, 25%, 50%, 75%, 90% y dos

veces al 100% durante 20 minutos para cada paso) y secadas a punto crítico (Departamento de Microscopía Electrónica de Barrido, Instituto de Biología, UNAM) en un desecador. Las muestras se recubrieron con oro y fueron examinadas en un microscopio electrónico de barrido.

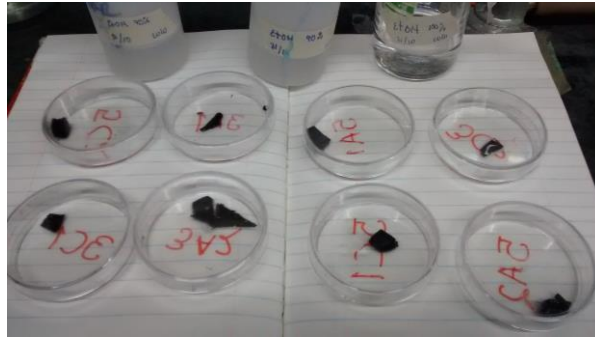


Figura 25. Preparación de las muestras para ser analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido

Anexo 5. Cromatografía de gases.

Para poder tomar la muestra de gas generado por la celda, se hizo un orificio en la tapa de la probeta invertida y se tapó con silicón para poder así introducir una jeringa de 3 ml de capacidad. Así mismo, se preparó una solución saturada de NaCl (300 g/L), la cual se llevó a un pH=2 con ácido clorhídrico, y se agregó una pequeña cantidad de indicador rojo de metilo para obtener una solución de coloración roja-rosada, con esta solución se llenaron hasta su máxima capacidad tubos Vacutainer Serum Sterile de tapa roja BD F con capacidad de 6 ml, una vez llenos y tapados estos tubos con la solución, se inyectaron aproximadamente 3 ml de gas con ayuda de dos jeringas, desplazando la solución líquida por la introducción del gas.

Una vez contenida la muestra en los tubos Vacutainer, se tomó una pequeña cantidad de muestra con una jeringa para gases (10 μ L): La válvula de esta jeringa debe girarse hasta su apertura (color verde); posteriormente, se bombea tres veces en la jeringa (introduciendo y retirando el embolo de la jeringa) para desplazar el aire contenido y dejando el embolo completamente introducido en la jeringa. Posteriormente la jeringa se introduce en el recipiente contenedor del gas y se extrae el volumen de muestra de los tubos preparados con la solución.

Inyección de la muestra

La inyección de la muestra se realizó en forma manual, de la siguiente manera: se introdujo en la septa de inyección del cromatógrafo de gases (con la válvula cerrada), posteriormente el embolo de la jeringa se debió desplazar hacia dentro de la misma a fin de comprimir el gas(es)-objetivo (s) contenido, esta se colocó en posición de apertura y finalmente se inyectó la muestra y se oprimió el botón de START en el panel de control del cromatógrafo, inmediatamente después de retirar la jeringa del inyector.

Condiciones del cromatógrafo Detector de Ionización de Llama (FID)

En la tabla siguiente se muestran las condiciones que se emplearon en el cromatógrafo, para la determinación de la composición del gas, incluyendo las condiciones del horno, del inyector y del detector.

Sistema Integral GC-MS	Parámetro	Valor
Horno	Temperatura isotérmica (°C)	60
	Tiempo de corrida (min)	2
	Columna	GS- GasPro, Capilar
	Características de la Columna	Longitud de 30 m I. D. 0.320 mm
	Gas acarreador	Helio
	Flujo del gas acarreador (ml/min)	1.0
Inyector	Modo de inyección	Split
	Split	20
	Forma de inyección	Manual
	Volumen de Inyección (µL)	100
	Temperatura del Inyector (°C)	230
FID	Temperatura del Detector (°C)	250

Para determinar la composición del gas producido en las MEC, se utilizó un estándar (INFRA), para que pudiera generar su respectivo cromatograma y así saber los tiempos de retención de cada elemento.



Figura 26. Balance de hidrógeno utilizado como estándar

El cromatograma generado presentó 3 picos principales, de acuerdo al estándar, el primero en aparecer fue el hidrógeno con un tiempo de retención de 0.825, en seguida apareció el metano, con un tiempo de retención de 0.901, y finalmente con una muy baja concentración, dióxido de carbono, con un tiempo de retención de 1.052. Aunque las concentraciones no conuerdan del todo con el estándar, estos se pueden diferenciar claramente.

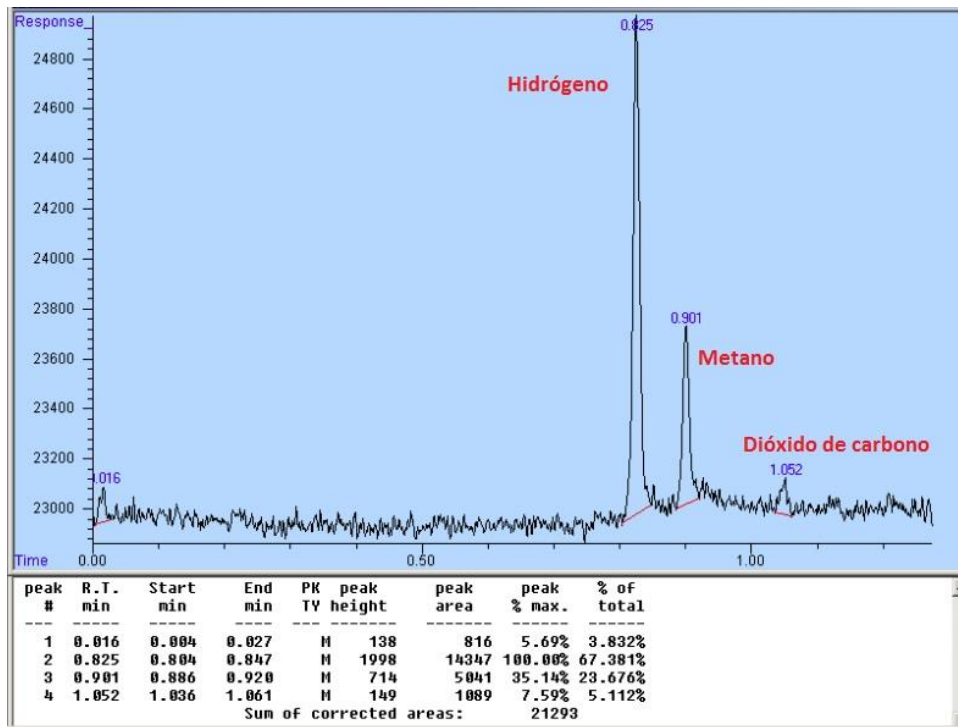


Figura 27. Cromatograma de la muestra estándar.