



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIAS AMBIENTALES

Escuela Nacional de Estudios Superiores,
Unidad Morelia

Efecto de la temperatura sobre la producción
de hidrógeno en celdas de electrólisis microbianas

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADA EN CIENCIAS AMBIENTALES

P R E S E N T A

SARAI EUNICE RODRÍGUEZ HERNÁNDEZ

DIRECTORES DE TESIS: DR. GERMÁN BUITRÓN MENDEZ

DR. RENÉ CARDEÑA DÁVILA

MORELIA, MICHOACÁN

AGOSTO, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES, UNIDAD MORELIA
SECRETARÍA GENERAL
SERVICIOS ESCOLARES

MTRA. IVONNE RAMÍREZ WENCE
DIRECTORA
DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
PRESENTE

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 14** del **Comité Académico de la Licenciatura en Ciencias Ambientales** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia celebrada el día **10 de diciembre del 2018**, acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional del alumno (a) **Saraí Eunice Rodríguez Hernández** de la Licenciatura en **Ciencias Ambientales**, con número de cuenta **312188418**, con el trabajo profesional titulado: **"Efecto de la temperatura sobre la producción de hidrógeno en celdas de electrólisis microbianas"**, bajo la dirección como **tutor** del Dr. Germán Buitrón Méndez y como **co-tutor** el Dr. René Cardeña Dávila.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente: Dra. Cynthia Armendáriz Arnez
Vocal: Dra. Karina Suárez Alcántara
Secretario: Dr. René Cardeña Dávila
Suplente 1: Dr. Ricardo Musule Lagunes
Suplente 2: Mtra. Rosa María Gallardo Álvarez

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Morelia, Michoacán a, 05 de agosto del 2019.


DR. VÍCTOR HUGO ANAYA MUÑOZ
SECRETARIO GENERAL

CAMPUS MORELIA
Antigua Carretera a Pátzcuaro N° 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta
58190, Morelia, Michoacán, México. Tel: (443)689.3500 y (55)56.23.73.00, Extensión Red UNAM: 80614
www.enesmorelia.unam.mx

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Durante sus estudios la autora recibió la beca Manutención UNAM-2014-2018

Esta investigación fue financiada por el Fondo de Sustentabilidad Energética SENER-CONACYT por el proyecto **247006** del Clúster de Biocombustibles Gaseosos

Durante la realización del trabajo la autora recibió una beca académica del CONACyT como Ayudante de Investigador Nacional Nivel III del Sistema Nacional de Investigadores. Así como la beca para la Titulación de Egresados de Alto Rendimiento 2018-2019

Agradezco infinitamente a mi alma máter la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Licenciatura en Ciencias Ambientales por brindarme los conocimientos y los interminables cuestionamientos. A los profesores que compartieron su tiempo y saber para sembrar en mí la semilla de querer aportar algo a este mundo. Así como a los apoyos económicos que recibí durante mis estudios y la realización de este trabajo.

Agradezco especialmente a mis tutores el Dr. Buitrón y el Dr. Cardeña por el acompañamiento durante este proceso, por las enseñanzas y aportaciones a mi formación personal y profesional.

Agradezco a los miembros del jurado que dedicaron su tiempo y conocimientos a contribuir a la mejora de este trabajo Dra. Cynthia Armendáriz Arnez, Dra. Karina Suárez Alcántara, Dr. Ricardo Musule Lagunes y Mtra. Rosa María Gallardo Álvarez.

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

A mis padres Vic y Oli, por enseñarme los principios rectores de mi vida, por amorosamente ser ejemplo de constancia y dedicación. Por el apoyo en cada etapa de mi desarrollo, por impulsarme a conseguir mis sueños, por estar en los momentos de lejanía y cercanía, porque la distancia nos recordó que somos familia a pesar de las circunstancias.

A Mimi y Leo, hermanos de sangre y que escogería en cualquier otra vida, por ser mi ejemplo a seguir, por el cariño y el apoyo que siempre muestran, porque en la lejanía reforzamos el amor que nos tenemos y que estaremos el uno para el otro a pesar de todo.

A Eduardo Ronces por el apoyo y el cariño en los últimos años de mi vida, por estar siempre dispuesto a involucrarte y brindarme consejos que aprecio enormemente.

Al resto de mi familia Rodríguez y Hernández, por estar conmigo y apoyarme en la decisión de estar lejos. Esther Cervantes, fuiste ejemplo y motivación, Mari e Itzi, fueron oído y acompañamiento.

A Jacobo Chairez, el amor que elegí y que elijo día con día, a ti te agradezco por tu apoyo incondicional, por la motivación y el acompañamiento en este proceso, pero en especial por ser mi compañero de experiencias y de aprendizajes. Porque la universidad me formó académicamente, pero a tu lado aprendí cosas de la vida que agradezco infinitamente, por el amor y el cariño en tus acciones conmigo... Siempre, gracias.

A Marlen Santacruz, por ser mi mejor amiga y estar presente en cada etapa de mi vida desde hace 8 años, por ayudarme a no olvidar que puedo lograr lo que me propongo y por ser ese oído que necesité en los altibajos de la vida.

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

A mis hermanas morelianas, Dianita, Sam, Mitzi, Eli y Vika por ser amigas y compañeras de sueños e impulsoras para ser mejores humanas cada día, por las noches de estudio y baile, por las interminables risas y el apoyo siempre amoroso. Sin ustedes nada de esta etapa hubiera sido tan gozoso y llevadero, las llevo en mi corazón siempre.

A Majo y Mati, la vida nos juntó para sanarnos y crecer juntos, por ser amigos y hermanos en las circunstancias de la vida, por recordarme siempre que la vida es maravillosa, por acompañarme en este proceso e impulsarme para concluirlo.

A Paco, Julio y Hurán, por compartir conmigo un pedacito de su vida y por entablar una amistad que estoy segura perdurará. Gracias pulpos.

A quienes se integraron a mi vida más recientemente durante la investigación en laboratorio. René, por ser tutor y amigo, porque de ti aprendí tantas cosas que un agradecimiento no engloba lo grata que fue la experiencia de tenerte como mentor y poder ser amigos; a Sharon y Mary J por ser mis hermanitas queretanas en la austeridad y en los días de estrés por las arepas y quesadillas, a Gamita por el apoyo constante y brindarme información de primera mano. A Darío por ser mi compañero de laboratorio y por brindarme tu amistad. A Marisol por ser tú y siempre estar para mí, a todos ustedes por los aprendizajes que con cariño compartieron y por su agradable compañía dentro y fuera del laboratorio.

Índice

Índice	6
Índice de Figuras	8
Resumen	9
Abstract.....	10
Introducción.....	11
Justificación	13
Capítulo I Objetivos	14
<i>Objetivo general</i>	14
<i>Objetivos específicos</i>	14
Capítulo II Marco Teórico	15
2.1 Importancia de la energía.....	15
2.1.2 Consumo energético mundial.....	15
2.1.3 Emisiones de CO ₂ de los combustibles fósiles.....	17
2.1.4 CO ₂ y aumento de las temperaturas.....	17
2.1.5 Fuentes alternativas de energía	19
2.2. Hidrógeno	20
2.2.1 Disponibilidad de tecnologías de hidrógeno	20
2.2.2 Retos a los que se enfrenta el hidrógeno como fuente energética alterna.....	21
2.2.3 Procesos biológicos para la generación de hidrógeno.....	21
2.3 Aguas Residuales	22
2.3.1 Aguas residuales como fuente de productos de valor agregado.....	23
2.3.2 Aguas residuales como materia prima para generación de biohidrógeno	24

ÍNDICE

2.4 Celdas de Electrólisis Microbianas.....	24
2.4.1 Bacterias electroactivas.....	28
2.4.2 Cronoamperometría.....	29
2.4.3 Aplicaciones de CEM con variaciones de temperatura.....	30
Capítulo III. Metodología.....	32
3.1 Arreglo experimental.....	33
3.1.1 Inóculo.....	35
3.1.2 Cámara catódica.....	35
3.1.3 Cámara anódica.....	36
3.2 Etapas metodológicas.....	37
3.2.1 Estabilización de la temperatura.....	38
3.2.2 Técnicas analíticas.....	39
3.2.3 Biología Molecular.....	41
3.2.4 Cálculos.....	41
Capítulo IV. Resultados y Discusión.....	45
4.1 Colonización del ánodo.....	45
4.2 Eficiencia de las celdas en fase operacional.....	46
4.3 Producción de hidrógeno.....	50
4.4 Eficiencia energética.....	51
4.5 Biología molecular.....	53
4.6 Ácidos grasos volátiles.....	56
Capítulo V. Conclusiones.....	58
5.1 Alcances y Limitaciones.....	58
Referencias.....	60

Índice de Figuras

Figura 1. Fuentes de suministro energético mundial para el año 2016. Tomado de la Agencia Internacional de Energía, 2018	16
Figura 2. Consumo final de energía total por sector para el año 2016. Tomado de la Agencia Internacional de Energía, 2018.	16
Figura 3. Emisiones de CO ₂ de los combustibles fósiles en los últimos 46 años (IEA, 2018).	17
Figura 4. Cambios en la temperatura global anual histórica y proyecciones en diferentes escenarios de cambio climático (Collins, 2013).	19
Figura 5. Esquema de una CEM (Cardeña, 2018).	25
Figura 6. Tren de tratamiento acoplado fermentación oscura y sistemas bioelectroquímicos. (Cardeña, 2018).	27
Figura 7. Tipos de transferencia extracelular Bacteria-Electrodo. Modificado de Sydow, Krieg, Mayer et al, 2014.	29
Figura 8. Arquitectura de las CEM usadas para la experimentación. Tomada de Cardeña, 2018	33
Figura 9. Arreglo Experimental	34
Figura 10. Celda con electrolitos e inóculo. Tomada de Cardeña, 2018	37
Figura 11. Etapas metodológicas	38
Figura 12. Ejemplo de cronoamperometría obtenida durante la actividad experimental	46
Figura 13. Eficiencia de remoción de DQO (DQO_{rem}), eficiencia coulombica (E_c), recuperación de hidrógeno en el cátodo (r_{cat}) y recuperación de hidrógeno total (r_{H_2}). A 35°C n=14, 30 °C n=14 y 25 °c n=12.	47
Figura 14. Rendimiento de hidrógeno (Y_{H_2}) y tasa de producción de hidrógeno (Q).	50
Figura 15. Eficiencia energética para cada condición probada	52
Figura 16. Abundancia relativa de la biopelícula formada a 30°C.	54
Figura 17. Composición de la comunidad microbiana del inóculo inicial proveniente de la industria cervecera. Tomada de Cardeña, 2018.	55
Figura 18. Porcentaje de remoción de ácidos grasos volátiles en fase líquida.	56

Resumen

Las celdas de electrólisis microbianas (CEM) son sistemas bioelectroquímicos capaces de producir hidrógeno a partir de la energía contenida en la materia orgánica. Las bacterias electroactivas forman una biopelícula sobre la superficie del ánodo y aprovechan los ácidos grasos volátiles como sustrato para generar electrones, los cuales viajan a través de un circuito hacia el cátodo donde son utilizados para la formación de hidrógeno. Los efluentes de los procesos de la fermentación oscura están compuestos principalmente por ácidos grasos volátiles por lo cual tienen un alto potencial como materia prima para este proceso. Uno de los factores que incide en el desempeño de la CEM es la temperatura. La temperatura influye en la transferencia de masa, las reacciones óxido-reducción, así como en el metabolismo de los microorganismos. El objetivo del presente estudio fue evaluar el efecto de la temperatura sobre la producción de hidrógeno en celdas de electrólisis microbianas. Se evaluaron tres temperaturas (25°C, 30°C y 35°C) usando ácidos grasos volátiles como sustrato. Se encontró que la remoción de materia orgánica en las tres condiciones alcanzó casi el 50 %. Por otro lado, la eficiencia coulombica aumentó al incrementar la temperatura, teniendo una eficiencia del 68% a 35°C. La recuperación de hidrógeno en el cátodo tuvo eficiencias de alrededor del 90% para las tres condiciones, lo cual se atribuye al buen desempeño de la espuma de níquel, pues es un material que acelera las reacciones y en específico aumenta la velocidad de reducción del agua a hidrógeno. Las mayores tasas de productividad y de rendimiento de hidrógeno fueron a 30 y 35 °C. No se encontró diferencia significativa entre ambas temperaturas y el valor promedio para la tasa de producción fue de 1225 ± 5 mL H₂/L/d y de 875 ± 10 mL H₂/g DQO para el rendimiento. Sin embargo, la mayor eficiencia energética se ubicó en la condición de 30 °C (160 %) por lo cual se concluye que esta es la temperatura óptima con relación a las otras temperaturas probadas. La caracterización de la comunidad microbiana a 30°C mostró una abundancia relativa del 96% del género *Geobacter* sp., el cual se ha reportado como género con capacidad de transferir electrones. Además, se encontraron los géneros *Clostridium*, *Bacteroides* y *Rhodopseudomonas* con menor abundancia, sin embargo, también se ha reportado que contribuyen a la producción de hidrógeno mediante otras vías.

Abstract

Microbial electrolysis cells (MEC) are bioelectrochemical systems that produce hydrogen using the energy contained in organic matter. A biofilm grows on the anode surface mainly composed exoelectrogenic bacteria, these take advantage of the volatile fatty acids as a substrate to generate electrons; these travel through a circuit to the cathode where electrons used for water reduction and hydrogen formation. The effluents from the dark fermentation processes are mainly composed of volatile fatty acids, so they can be used as raw material for hydrogen production in MEC. Temperature influences mass transfer, oxidation-reduction reactions, as well as metabolism of microorganisms impacting on the MEC performance. Therefore, the objective of the present study was to evaluate the effect of temperature on hydrogen production in microbial electrolysis cells. Three temperatures (25 ° C, 30 ° C and 35 ° C) were evaluated using volatile fatty acids as substrate. It was found that the removal of organic matter in all three conditions reached almost 50%. The coulombic efficiency increased when the temperature was 35 °C (68 %). The cathodic hydrogen recovery had efficiencies of around 90% for the three conditions, this performance is attributed to the nickel foam used as a cathode. The highest hydrogen production rate and hydrogen yield was obtained for 30 °C and 35 °C. No significant differences were observed for these two temperatures and an average hydrogen production rate of 1225 ± 5 mL H₂/L/d and 875 ± 10 mL H₂/g COD for hydrogen yield were obtained. However, the highest energy efficiency was at 30 ° C (65%) which is why it is concluded that this is the optimum temperature. The characterization of the microbial community at 30 ° C showed a relative abundance of 96% of the genus *Geobacter* sp., which has been reported as a genus capable of transferring electrons.

Introducción

En el panorama mundial actual, las fuentes fósiles para producción de energía son cada vez menores. Se estima que continuando con el patrón de consumo que se ha tenido en los últimos años, hay una reserva de petróleo y gas natural que durará un periodo de 35 años (Shafiee y Topal, 2009). En el contexto nacional, el llamado pico petrolero, hace referencia al punto donde el petróleo de mejor calidad, más abundante y con mayor facilidad de extracción ha sido superado, este fue alcanzado en el año 2004. Lo cual implica que el costo de la extracción de petróleo ha incrementado desde entonces, y cada vez hay menos fuentes y de menor calidad (Ferrari, 2013).

Por ello, se ha vuelto imprescindible la investigación y aplicación de fuentes renovables de energía. El hidrógeno ha sido considerado por las ventajas que ofrece como portador energético, así como su rendimiento energético mayor al de los combustibles fósiles. Sin embargo, una de las formas más comunes de obtención de este combustible es el reformado de metano, este proceso se realiza a partir de fuentes fósiles como lo es el vapor de metano o el gas natural, sin embargo, este proceso es altamente contaminante. Es por esto, que se ha incursionado en los procesos biológicos que podrían ser aprovechados para la obtención de biohidrógeno, la ventaja de dichos procesos es una disminución en las emisiones de CO₂, así como el aprovechamiento de residuos que pueden ser usados como sustrato (Kruse, Grinna y Buch, 2002; (Mohan y Pandey, 2013). La vía mediante la cual se ha preferido la generación de biohidrógeno es la fermentación oscura debido a que su generación es rápida, la posibilidad de usar biomasa o aguas residuales como sustrato y los diseños de reactor son fácilmente construibles. Sin embargo, las eficiencias de generación práctica son menores al 15%, por ello, se ha propuesto acoplar distintas tecnologías que puedan aprovechar el efluente acidogénico que la fermentación oscura genera (Ghimire *et al.*, 2015; Guwy *et al.*, 2011).

Por otro lado, de acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura (UNESCO) en 2017, el 80% de las aguas residuales generadas a nivel mundial, retornaron a los ecosistemas sin tener un tratamiento previo. En México la Comisión Nacional del Agua, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (CONAGUA y SEMARNAT, 2014), informa que el porcentaje era el mismo para el 2012 en las zonas

INTRODUCCIÓN

urbanas, en estas zonas se generaron 229.73 m³/s de aguas residuales, de las cuales, el 80% no recibió tratamiento alguno (Gomorra, 2014). El 20% restante, se direccionó a plantas de tratamiento de aguas residuales, donde se remueve la materia orgánica mediante procesos físicos químicos y biológicos. Estos últimos son de gran importancia debido a que es posible obtener productos de valor agregado. Por lo anterior, las aguas residuales han sido consideradas como sustrato para la obtención de hidrógeno, en gran medida por su alto valor energético 7.6 kJ/L (Heidrich, Curtis y Dolfing, 2015).

Las celdas de electrólisis microbianas (CEM) son una de las tecnologías que produce hidrógeno, su funcionamiento se da a partir del uso de bacterias electroactivas que por su metabolismo generan electrones al oxidar la materia orgánica y añadiendo una diferencia de potencial extra se genera hidrógeno a partir de la reducción del agua. La configuración a escala laboratorio es generalmente de dos cámaras, una perteneciente al ánodo, donde se encuentran adheridos al material seleccionado los microorganismos, quienes oxidan la materia orgánica presente en el anolito; en la segunda cámara se da la reducción del agua a hidrógeno utilizando un cátodo como electrodo que suele ser un material metálico. Se han encontrado diversas bacterias con la capacidad de oxidar la materia orgánica y liberar extracelularmente electrones, destacando *Geobacter* y *Shewanella* (Cotterill, Heidrich y Curtis, 2015). La ventaja de la utilización de esta tecnología es la calidad del hidrógeno, puesto que alcanza purezas que llegan a ser del 100%, lo cual implica menores o nulos costos en la purificación del hidrógeno producido. El funcionamiento adecuado de las CEM se da bajo una serie de parámetros que en su mayoría se han investigado. Aunque algunos estudios hablan sobre la temperatura, no se ha estudiado de manera directa el efecto que esta tiene sobre la producción de hidrógeno. Por ello, el objetivo general de este estudio fue evaluar el efecto de la temperatura sobre el desempeño de celdas de electrólisis microbianas para la producción de hidrógeno utilizando ácidos grasos volátiles (AGVs) como sustrato.

Justificación

La Agencia Internacional de Energía reportó que ha incrementado más del doble del consumo energético en los últimos 45 años. Se pasó de consumir en el año 1971, 4244 millones de toneladas de petróleo equivalente (Mtoe) a 9555 Mtoe en el año 2016. Aunado a estos datos, se asume que la demanda energética mundial continúa incrementando cerca del 2-2.5% cada año. La demanda actual se cubre principalmente con fuente fósiles como el petróleo, el carbón y el gas natural, en el 2018 estas fuentes ocuparon el 81% del suministro energético, el resto fue aportado por energías renovables y otras fuentes energéticas. Entre los problemas asociados a las fuentes fósiles, las emisiones de dióxido de carbono contribuyen al cambio climático, se ha estimado que en los últimos 46 años se han duplicado las emisiones de CO₂ y se ha encontrado una correlación entre estas emisiones y el incremento de la temperatura mundial.

Aunado a esta problemática, a nivel mundial la demanda de recursos hídricos ha incrementado, lo cual en algunos casos ha complicado satisfacer la demanda de dichos recursos puesto que una parte del agua dulce tiene una calidad que impide su uso por los humanos, además el alto porcentaje de aguas residuales que no son tratadas y son vertidas sin tratamiento alguno a los cuerpos de agua, genera procesos de eutrofización en los mismos. Por ello, se ha vuelto imprescindible la valorización de las aguas residuales para generar plantas de tratamiento de agua que a su vez generen subproductos de valor agregado que puedan impulsar tanto la economía como la sostenibilidad del tratamiento de las aguas.

Se ha considerado al hidrógeno como una fuente energética alternativa por su alto contenido energético, y por ser menos contaminante en su proceso de combustión. Los procesos biológicos para obtención de hidrógeno a menudo no obtienen biogás con altas purezas y por ello se acoplan a sistemas de purificación de biogás. Las celdas de electrólisis microbianas ofrecen la ventaja de purezas del 90% H₂ o superiores, sin embargo, para que este porcentaje se cumpla es necesario optimizar y estandarizar las condiciones para la operación de estos sistemas. Por ello se propone evaluar la temperatura con el objetivo de incrementar la eficiencia de los procesos de obtención de biogás a partir de CEM. Considerar la temperatura en estos dispositivos ofrece además la oportunidad de inferir qué zonas geográficas serían más aptas para adoptar esta tecnología.

Capítulo I Objetivos

Objetivo general

Evaluar el efecto de la temperatura sobre el desempeño de celdas de electrólisis microbianas para la producción de hidrógeno utilizando ácidos grasos volátiles como sustrato.

Objetivos específicos

- Evaluar la producción de hidrógeno a tres diferentes temperaturas (25°, 30° y 35°C) en CEM.
- Determinar el desempeño (eficiencia coulombica, eficiencia eléctrica, recuperación y rendimiento de hidrógeno) de los reactores bioelectroquímicos productores de hidrógeno a las tres temperaturas de operación.
- Caracterizar la comunidad microbiana en la biopelícula electroactiva a la temperatura óptima.

Capítulo II Marco Teórico

2.1 Importancia de la energía

La energía es un recurso clave para los seres humanos, su uso en el sector residencial, industrial, para transporte y para la agricultura, la vuelve un factor indispensable para el sustento de las civilizaciones. Se tienen registros de que las fuentes fósiles han sido explotadas desde hace casi 7000 años, de las primeras fuentes que se aprovecharon fue el carbón, con el tiempo se fueron incluyendo el petróleo, el gas natural y el gas licuado de petróleo. La energía como recurso básico para las civilizaciones tiene implicaciones en relaciones políticas, económicas y sociales. Las fuentes fósiles, y en específico el petróleo está ligado estrechamente a la economía mundial (Ngô, 2010).

El acceso a los recursos energéticos no es equitativo, mientras un 20% de la población mundial consume el 80% de la energía, otro 60% consume el 19% y, por último, el restante 20% consumen únicamente el 1% de la energía. El porcentaje de personas que consumen mayores recursos energéticos tienen una esperanza de vida promedio de 75 años, mientras que para los que tienen menor acceso su esperanza de vida promedio es de 40 años (Ngô, 2010).

En términos generales, el acceso al recurso energético está ligado a la disponibilidad y cercanía con su respectiva fuente, por esta razón se ha señalado que el uso de energías renovables propicia un acceso más equitativo a la energía puesto que la implementación de estas tecnologías se distribuye de manera amplia y en diversas escalas, incluso a nivel doméstico (Ngô, 2010; Bielecki, 2002).

2.1.2 Consumo energético mundial

La alta demanda energética proveniente de fuentes fósiles representa una actual problemática que en términos prácticos se traduce en la emisión de altas tasas de gases de efecto invernadero desprendidos en los procesos de combustión.

Para el año 2016 el balance energético mundial mostró que las principales fuentes energéticas fueron el petróleo, el carbón y el gas natural (Figura 1), ocupando el 81% del suministro energético. El resto de las fuentes se distribuyó entre las renovables como biomasa, nuclear, e hidroeléctricas (IEA, 2018).

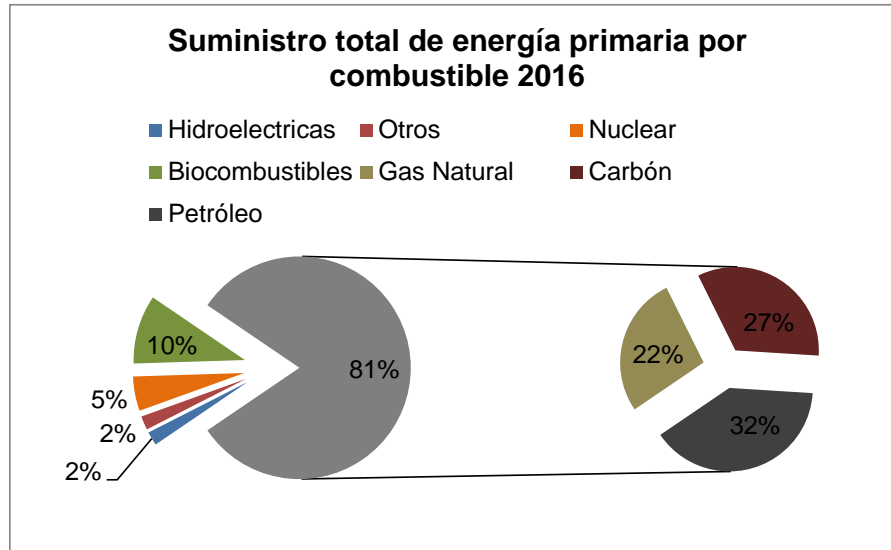


Figura 1. Fuentes de suministro energético mundial para el año 2016. Tomado de la Agencia Internacional de Energía, 2018

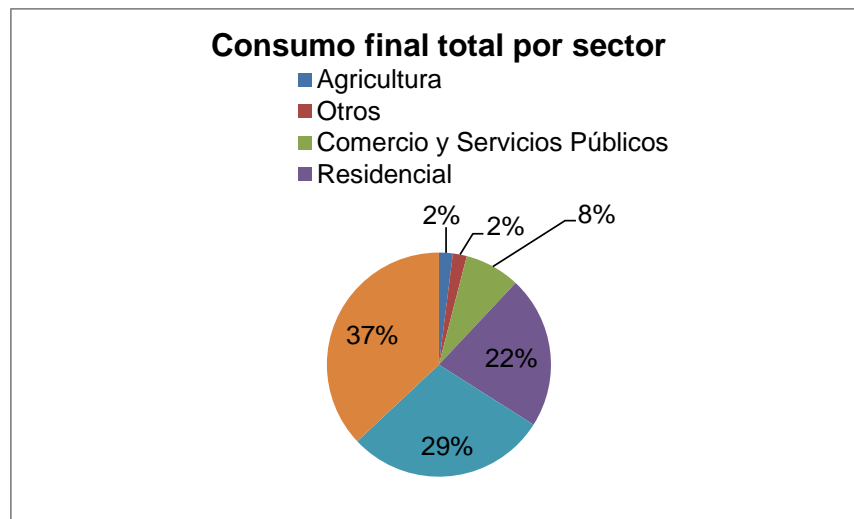


Figura 2. Consumo final de energía total por sector para el año 2016. Tomado de la Agencia Internacional de Energía, 2018.

Por otro lado, los combustibles fósiles han sido usados de manera desmedida lo cual está acompañado de un uso ineficiente del recurso asociado a pérdidas del recurso en el transcurso de su utilización, esto se ha dado en mayor medida debido a que los costos de la energía son accesibles. Influenciado por el crecimiento poblacional y los patrones de consumo que fuerzan a países en desarrollo a aspirar a un nivel de vida que requiere una alta demanda de energía. Este incremento vendrá acompañado de costos más altos para obtención y adquisición de los combustibles fósiles, por lo que se vuelve prescindible desarrollar y adoptar nuevas fuentes energéticas donde se tomen en cuenta los costos reales de la energía

lo cual incluye las externalidades como son las emisiones de CO₂, las cuales raramente son tomadas en consideración (Ngô, 2010).

2.1.3 Emisiones de CO₂ de los combustibles fósiles

Uno de los principales problemas de la utilización de los combustibles fósiles es la emisión de gases de efecto invernadero durante su proceso de combustión. Se estima que, de las emisiones, dos tercios del CO₂ equivalente corresponden al dióxido de carbono, dejando una tercera parte al resto de los gases de efecto invernadero. Por esta razón, los reportes se han centrado principalmente en las emisiones de CO₂ de los procesos de combustión.

Como se mencionó anteriormente, el uso de combustibles fósiles ha incrementado a lo largo de los años, esto implica que las emisiones de CO₂ han tenido el mismo patrón. La IEA (2018) emitió un reporte donde se señaló que durante los últimos 46 años ha habido un incremento del doble en las emisiones de CO₂ derivadas de los combustibles fósiles (Figura 3).

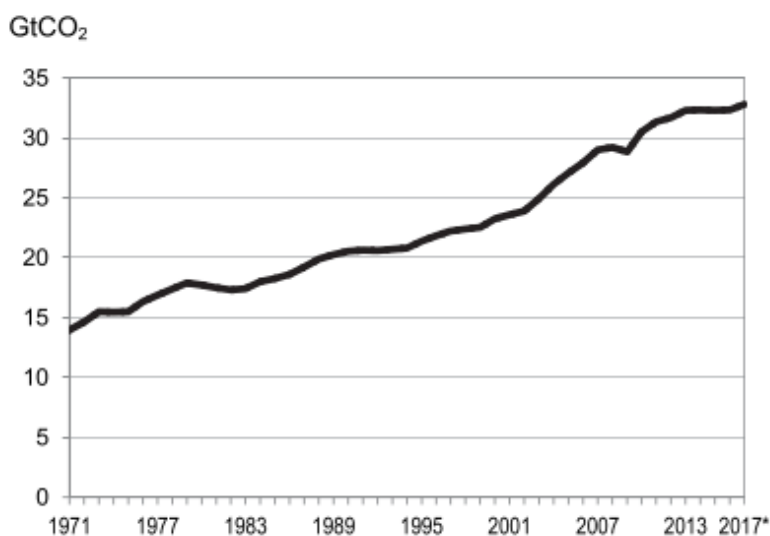


Figura 3. Emisiones de CO₂ de los combustibles fósiles en los últimos 46 años (IEA, 2018).

De las 32 Gigatoneladas de CO₂ emitidas por los combustibles fósiles, el 44% de ellas se le adjudican al carbón, el 35% al petróleo y el 20% al gas natural, estos datos corresponden al año 2016, los sectores que tuvieron más emisiones fueron el transporte y la industria (IEA, 2018).

2.1.4 CO₂ y aumento de las temperaturas

El incremento de CO₂ por acciones antropogénicas tiene amplias consecuencias, dentro de las cuales la más alarmante en los últimos años ha sido el incremento de la temperatura global. Un estudio realizado para el Panel Intergubernamental del Cambio Climático mostró

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

una correlación lineal entre las emisiones de CO₂ y la temperatura (Collins *et al*, 2013). Derivado de este estudio, se propuso el término respuesta climática transitoria a las emisiones acumuladas de carbono (TCRE por sus siglas en inglés) que se definió como el cambio global en la temperatura por teratón métrico de carbono emitido a la atmósfera (Leduc, Damon y De Elía, 2016).

Se ha registrado que a partir de la década de los 80's la temperatura ha ido incrementándose gradualmente, esto coincide con los inicios de la revolución industrial (Figura 4). De acuerdo con diferentes escenarios que se han desarrollado a partir de los patrones de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) entre otros factores socio ambientales, esta tendencia continuará en los años consecutivos. Los escenarios son claros, aunque las emisiones de GEI se detengan por completo, la temperatura seguirá aumentando de manera heterogénea a escala global. Los escenarios con mayor confianza prevén que aumente 1.5°C- 2°C, aunado a esto, se esperan eventos de temperatura extrema como olas de calor en escalas de tiempo variables. Las regiones dónde este fenómeno se verá agravado será en los océanos y la región ártica. Así mismo, se infiere que la troposfera tendrá un calentamiento mientras que la estratosfera tendrá el efecto contrario (Collins *et al*, 2013).

Estos cambios en la temperatura implican a su vez, una serie de eventos que en mayor medida serán poco favorables para los humanos y el resto de la vida en la tierra, dentro de los más estudiados, se encuentra la pérdida de biodiversidad, la desertificación, mayor número de incendios, pérdida de ecosistemas, propagación de enfermedades, entre otros (Chown, *et al*, 2015).

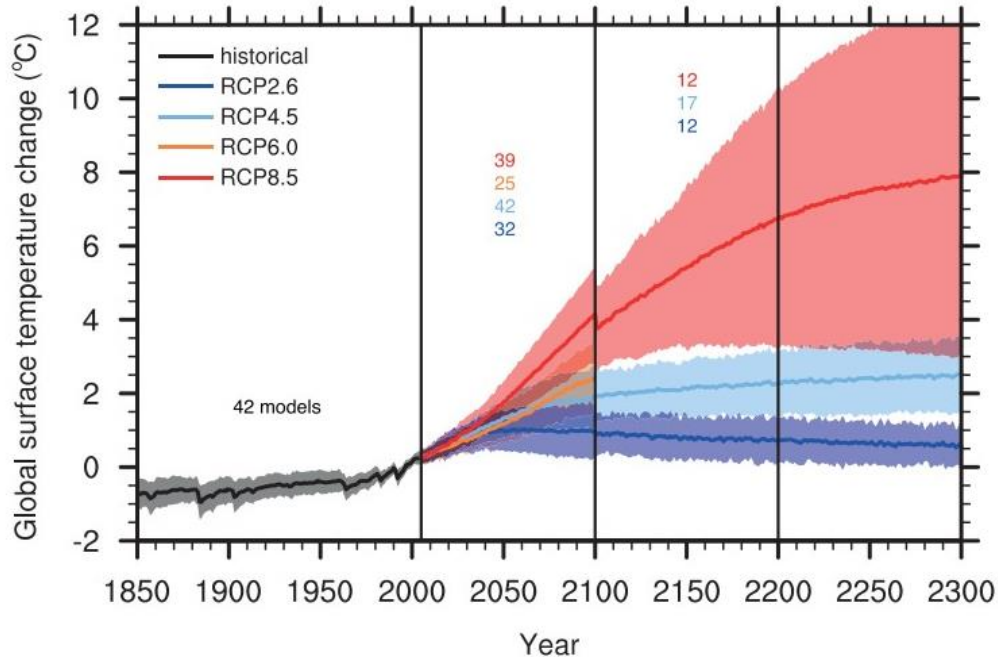


Figura 4. Cambios en la temperatura global anual histórica y proyecciones en diferentes escenarios de cambio climático (Collins, 2013).

2.1.5 Fuentes alternativas de energía

En busca de una transición energética hacia fuentes renovables se han desarrollado diversas tecnologías, siguiendo los principios de la sustentabilidad con la finalidad de complementar o sustituir el uso de los combustibles fósiles y disminuir los impactos negativos en el ambiente (Yahyaoui, 2018).

Las energías renovables contribuyen a garantizar la seguridad energética de muchas más poblaciones que las que pueden asegurarse con una única fuente de energía. En consecuencia, la creación de empleos y mercados de exportación derivado de las diversas energías renovables (Yahyaoui, 2018). Dentro de las energías renovables se sitúan la energía: solar, eólica, geotérmica, mareomotriz y biomasa.

Se requiere de acciones inmediatas para promover el uso de energía libre de emisiones de gases de efecto invernadero, como las fuentes de energía renovables, los combustibles alternativos para el transporte, así como hacer modificaciones que permitan aumentar la eficiencia energética de cualquiera de las fuentes energéticas (Asif y Turner, 2007).

2.2. Hidrógeno

El hidrógeno es un elemento abundante en el planeta, sin embargo, su explotación se da principalmente a partir de fuentes fósiles como lo es el metano o gas natural, esos procesos se complementan con electrólisis para entonces producir hidrógeno (H₂.) La descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno es un proceso que requiere energía. Se puede usar calor, electricidad, luz o energía química para este propósito. Al usar hidrocarburos como materia prima, la producción de hidrógeno conlleva emisiones de GEI, así como un alto gasto energético para su obtención (Kruse, Grinna y Buch, 2002; Mohan y Pandey, 2013).

Otra de las cualidades del gas hidrógeno es el alto rendimiento energético 122 kJ/L, esto es 2.75 veces mayor que el de los combustibles fósiles. Al pensar en Hidrógeno como combustible se piensa principalmente en usos estacionarios y relacionados con el transporte (Mohan *et al.*, 2013).

El hidrógeno es un portador de energía neutral. El beneficio ambiental de usar hidrógeno depende de cómo se produce el hidrógeno. Un sistema de energía renovable que utiliza hidrógeno como portador o para el almacenamiento de energía no produce la liberación de contaminantes nocivos al medio ambiente natural (Kruse, Grinna y Buch, 2002).

2.2.1 Disponibilidad de tecnologías de hidrógeno

Investigaciones previas han demostrado que la tecnología necesaria está disponible para alimentar infraestructura estacionaria a base de hidrógeno para la obtención de energía. La investigación y desarrollo del hidrógeno ha desarrollado formas de construir pilas de combustible económicamente viables en todas las escalas (Lovins y Cramer, 2002). Se requiere más investigación para abordar los problemas más críticos, como aumentar la eficiencia, reducir el costo de las tecnologías y garantizar que todos los problemas de seguridad relevantes se hayan abordado adecuadamente. Las pilas de combustible son ahora una tecnología viable que se puede aplicar fácilmente para la generación de hidrógeno a escala local o a gran escala para su uso como portador de energía. Las celdas de combustible de membrana de intercambio de protones (PEM) y las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) parecen ser áreas particularmente prometedoras del desarrollo de celdas de combustible (Kruse, Grinna y Buch, 2002).

2.2.2 Retos a los que se enfrenta el hidrógeno como fuente energética alterna.

A pesar de contar con una amplia variedad de ventajas, el hidrógeno como fuente energética alterna, sigue enfrentándose a una serie de retos como lo son:

- conseguir costos de producción que sean comparables a los de los combustibles fósiles,
- el desarrollo de una infraestructura que sea segura y eficiente para la distribución del hidrógeno,
- desarrollo de sistemas de almacenamiento de hidrógeno para vehículos o estaciones,
- desarrollo de una vía libre de GEI para la producción en masa de hidrógeno con costos competitivos (Mohan y Pandey, 2013).

2.2.3 Procesos biológicos para la generación de hidrógeno

En la actualidad, la producción de hidrógeno por procesos biológicos a partir de biomasa o residuos permite procesos con menores emisiones GEI y con la ventaja de utilizar residuos como materia prima. Además, se ha estudiado ampliamente debido a la gran variedad de procesos microbianos y sustratos que pueden usarse para la producción de hidrógeno (Hallenbeck, 2011).

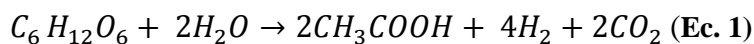
Los procesos biológicos para producción de hidrógeno pueden agruparse en 4 sistemas principalmente; la fermentación oscura, la fotofermentación por bacterias fotosintéticas, aquellos que dependen de la fotosíntesis que separa el agua y las celdas de electrólisis microbianas (Hallenbeck, 2013).

1.2.4.1 Fermentación Oscura

Debido a las ventajas que otorga esta vía, actualmente se usa la fermentación oscura para la generación de biohidrógeno a escala industrial, algunas de las principales ventajas de la utilización de este proceso son tasas de producción rápidas del biogás, diseños de reactor fácilmente construibles, además de que por esta vía se pueden usar residuos, la biomasa y las aguas residuales, como sustrato (Guwy *et al.*, 2011).

Las bacterias que permiten la producción de biohidrógeno mediante la fermentación oscura son anaerobias o anaerobias facultativas, dentro de los géneros que cuentan con estas características, se encuentran *Clostridium*, *Enterobacter* y *Bacillus*. Estos microorganismos usan monosacáridos, principalmente glucosa, almidón, xilosa y celulosa para la producción

de biohidrógeno mediante enzimas hidrogenasas (Guwy *et al.*, 2011). Como subproductos, se genera ácido acético, 4 moles de hidrógeno y dióxido de carbono por mol de glucosa (Ec. 1) (Blanco y Rodríguez, 2012).



De acuerdo con la reacción teórica, se pueden producir grandes cantidades de hidrógeno mediante esta vía. Sin embargo, los microorganismos aprovechan una parte de los monosacáridos para su crecimiento (Blanco y Rodríguez, 2012). Aunado a esto, existe un consumo del hidrógeno por la vía metanogénica, así como las limitaciones termodinámicas y los subproductos como los ácidos acético, propiónico y butírico. Por tanto, las eficiencias prácticas son menores a las teóricas, generalmente inferiores al 15% (Rozendal *et al.*, 2006). La generación de ácidos grasos volátiles (AGVs) en la fermentación oscura es de particular importancia debido a que se han planteado tecnologías secuenciales capaces de aprovechar este subproducto para la generación de biohidrógeno, lo cual incrementaría las eficiencias del proceso (Ghimire *et al.*, 2015).

2.3 Aguas Residuales

Los recursos hídricos a nivel global son abundantes, el 96.5% se encuentran distribuidos principalmente en los océanos, sin embargo, el agua en este reservorio es salina y por tanto no es posible su uso o consumo humano. Por su parte, la capa de hielo y el permafrost contienen cerca del 1.76%, en estado sólido, tampoco se considera agua disponible. El porcentaje de agua que puede ser utilizada por los humanos es menor al 1% y se encuentra en lagos ríos, y contenedores artificiales creados por el hombre (Prakash-Khedun *et al.*, 2014). Además de la cantidad de agua que hay en el mundo, la calidad es otro parámetro de importancia para considerar los recursos hídricos como disponibles. Generalmente, al hablar de contaminación del agua, se hace referencia al exceso de materia orgánica, microorganismos y sustancias que provocan daños en la salud humana, animal o que tengan un efecto negativo en las actividades humanas (Korn, s.f.; Jiménez, 2001). Este parámetro está definido a partir de los valores que el humano es capaz de tolerar en el agua. La calidad del agua está relacionada con la normatividad de cada país, así como a la actividad para la cual se vaya a destinar. Sin embargo, existen algunos parámetros comunes para determinar a grandes rasgos la calidad del agua, entre estos se encuentran; demanda biológica de oxígeno

(DBO₅), demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno, fósforo, oxígeno disuelto y coliformes (Gross, 1995).

Las aguas residuales son definidas como aquellas a las que su calidad ha sido alterada negativamente por actividades humanas, aumentando su carga orgánica, son consideradas como contaminantes debido a que, al llegar a los cuerpos de agua, son precursores de la eutrofización ya que exigen una demanda de oxígeno (Ramalho, 1996).

De acuerdo con la UNESCO (2017), las aguas residuales implican un problema a nivel mundial, del total de las aguas residuales producidas se trata únicamente el 8% en países con ingresos bajos y en países con ingresos altos cerca del 70%, esto implica que el resto de las aguas residuales sin tratamiento alguno llega a los cuerpos de agua con una alta carga de materia orgánica y genera desequilibrio en los ecosistemas.

En México la Comisión Nacional de Agua (2018), informó que para el año 2017 se generaron 234.9 m³/s de aguas residuales provenientes de centros urbanos y 218.1 m³/s provenientes de la industria, esto equivale a 12.32 millones de toneladas de DBO₅ anuales, de las cuales, únicamente se removió el 22% en las plantas de tratamiento.

Las aguas residuales son un reservorio de agua que puede reintegrarse al ciclo sin causar daños y proveyendo a más población del recurso hídrico siempre que se le dé un tratamiento adecuado previo a su reutilización.

2.3.1 Aguas residuales como fuente de productos de valor agregado

Alrededor del tratamiento de aguas residuales, se encuentran una serie de problemáticas que contribuyen a que un alto porcentaje no sea tratado. Estos problemas están relacionados con la visión de las aguas residuales como desecho sin valor, lo cual recientemente se ha intentado cambiar aprovechando la materia orgánica, nutrientes y su valor energético para generar productos de valor agregado que generen ganancias mientras el agua residual es tratada. Las ventajas del aprovechamiento de los subproductos del tratamiento de las aguas se centran en procesos más rentables y sostenibles.

Se ha propuesto la recuperación de los nutrientes presentes en las aguas residuales para generar biofertilizantes, la recuperación de la energía en forma de biogás para poder alimentar la misma planta de tratamiento. Además de las ventajas económicas de estas propuestas, se disminuyen los riesgos ambientales y asociados a la salud humana, generados por las aguas residuales vertidas en los cuerpos de agua (Dreschel, Qadir y Wichelns, 2015).

2.3.2 Aguas residuales como materia prima para generación de biohidrógeno

Usar aguas residuales como sustrato para la producción de hidrógeno tiene la ventaja asociada con la energía positiva neta presente en la fracción orgánica biodegradable. De acuerdo con Rittmann (2008) las aguas residuales cuentan con la energía suficiente para satisfacer una fracción de la demanda energética mundial, se estima que las aguas residuales domésticas tienen un valor energético de 7.6 kJ/L, mientras que la mezcla de aguas residuales domésticas e industriales podría llegar a tener el doble 16.8 kJ/L (Heidrich, Curtis y Dolfing, 2015).

2.4 Celdas de Electrólisis Microbianas

Las celdas de electrólisis microbianas (CEM) son una tecnología que surgió a partir de las celdas de combustible microbianas (CCM). Estas últimas han sido ampliamente estudiadas para la producción de energía. El proceso que se lleva a cabo en las CCM es la oxidación de la materia orgánica mediante bacterias electroactivas, de esta oxidación se liberan electrones que son transferidos al ánodo, estos electrones viajan a través de una resistencia externa al cátodo. De manera simultánea, se producen protones que fluyen a través de una membrana de intercambio catiónico hacia el cátodo, en esta cámara reaccionan con el oxígeno para la formación de agua (Logan *et al.*, 2008; Logan, Hamelers, Rozendal *et al.*, 2006).

En el 2005, en Estados Unidos y en Europa de manera simultánea, se vio la forma de adaptar las CCM a condiciones anaerobias y aplicando un voltaje mínimo que combinado con la energía producida por las bacterias electroactivas, se produce hidrógeno, que es el principal producto de esta tecnología, de esta forma surgieron las CEM, teniendo como principal ventaja teórica, usar únicamente un décimo de la energía requerida para realizar las reacciones de electrólisis (Cotterill, Heidrich y Curtis, 2015). La arquitectura de las CEM a escala laboratorio, consiste generalmente en dos cámaras: catódica y anódica, unidas por una membrana semipermeable, alimentadas por una fuente externa de poder, que funciona como suplemento a la energía producida por las bacterias electroactivas. A diferencia de las CCM, las CEM se operan de forma anaerobia, esta última característica, hace que las CEM requieran una ingeniería más simple y que de forma aplicada, algunas plantas de tratamiento anaerobias puedan ser acondicionadas como CEM, lo cual disminuye considerablemente los costos (Cotterill, Heidrich y Curtis, 2015).

El funcionamiento de las CEM puede explicarse de manera más sencilla, separando las reacciones que ocurren en cada cámara. La cámara anódica contiene un electrodo que debe ser de un material con alta porosidad con el objetivo de permitir la formación de una biopelícula de bacterias electroactivas. Estos microorganismos realizan la oxidación de la materia orgánica contenida en el electrolito, de esta oxidación resultan electrones y protones. Los electrones viajan a través de un circuito externo hacia la cámara catódica, los protones por su parte pasan a través de la membrana semipermeable que divide ambas cámaras (Figura 5).

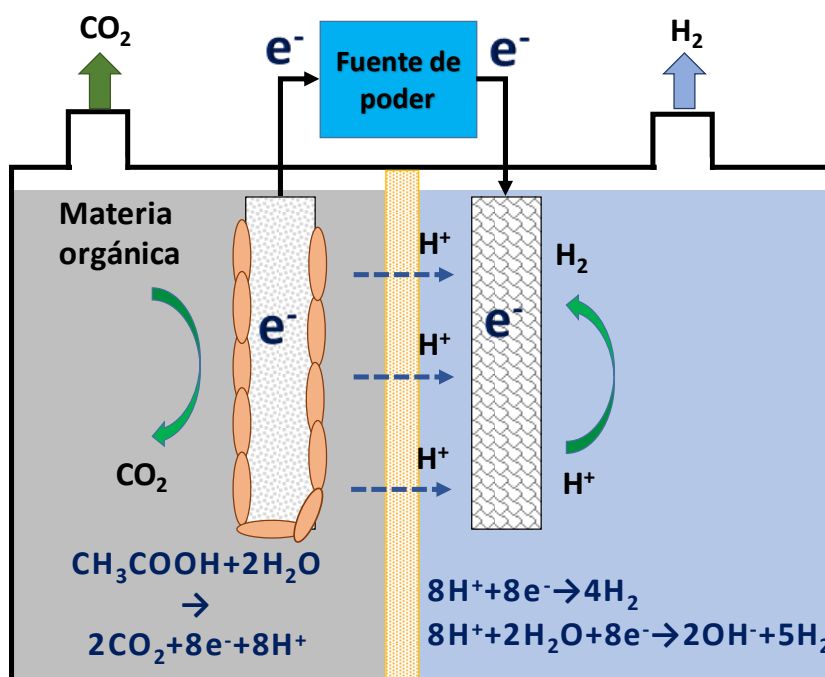


Figura 5. Esquema de una CEM (Cardeña, 2018).

El electrodo de la cámara catódica debe ser de un material que no requiera un alto sobrepotencial, lo cual a su vez implica que las tasas de recuperación de hidrógeno sean altas y de manera más rápida. Con anterioridad, se usaba el platino debido a que cumplía con las características antes mencionadas (Logan *et al.*, 2008; Call, Merrill, *et al.*, 2009). Sin embargo, el costo ambiental y económico de usar este material es realmente alto (Freguia *et al.*, 2007), por lo que algunos estudios también se han enfocado en proponer nuevos materiales que sean más rentables. Un ejemplo de propuestas alternativas a este material es el níquel, debido a su menor costo y a que cuenta con características similares al platino, bajos sobrepotenciales que permiten altas tasas de recuperación de hidrógeno. (Selembo,

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

Merrill y Logan., 2009; Kundu *et al.*, 2013). En la cámara catódica, se dan las reacciones de electrólisis, estas se producen gracias a la energía producida por las bacterias, más la energía suministrada por una fuente de poder externa. Teniendo como productos de esta serie de reacciones, hidrógeno de alta pureza y dióxido de carbono en bajas cantidades proveniente de la oxidación de la materia orgánica.

Una parte fundamental de las CEM es la membrana que divide las cámaras, existen dos variantes, la membrana de intercambio aniónico cuya función es permitir el paso de los protones e impedir el cruce del electrolito y de los gases generados en la cámara anódica a la cámara catódica. La segunda variante es la membrana de intercambio catiónico, cuyo funcionamiento está basado en el transporte de protones del ánodo al cátodo, la desventaja de esta última se encuentra principalmente en que, junto con los protones, también transporta otros cationes lo cual provoca una disminución del pH en la cámara anódica y un aumento del pH en el cátodo. La importancia de seleccionar una membrana adecuada radica justamente en que su presencia determina la pureza del biogás, además de prevenir que los microorganismos consuman el hidrógeno producido. Existen diversos tipos de membranas, membrana de intercambio de protones (MIP) la cual contiene óxido de azufre SO_3 este compuesto permite el paso de los protones libres hacia la cámara catódica. Se han probado membranas de intercambio aniónico (MIA), y membranas de intercambio catiónico (MIC) (Kadier *et al.*, 2016). Se han encontrado mejores desempeños usando MIA que los otros tipos de membranas mencionadas (Cheng y Logan, 2007; Rozendal *et al.*, 2007).

Algunas de las desventajas de las membranas son sus elevados costos, además de su disposición final derivado de los componentes que las constituyen. Sin embargo, algunos estudios se han centrado en la creación de membranas hechas a base de componentes más amigables con el ambiente, con costos competitivos y eficiencias similares (González-Pabón, Figueredo, Martínez-Casillas *et al.*, 2018).

Las CEM se han estudiado a escala laboratorio, para su posterior aplicación en procesos de tratamiento de agua, debido a que como se mencionó con anterioridad, las aguas residuales poseen un alto valor energético (7.6 kJ/L) (Escapa, Mateos, Martínez *et al.*, 2016). En este caso, se ha estudiado la posibilidad de hacer un tren de tratamiento para los efluentes provenientes de las industrias (Figura 6), generalmente se usa fermentación oscura, sin embargo, el efluente de este proceso sigue teniendo un alto contenido de ácidos grasos

volátiles (AGVs), los cuales se ha propuesto para ser aprovechados por las bacterias electroactivas presentes en las CEM (Lalaurette *et al.*, 2009; Cardeña, 2018). En varios estudios, se ha demostrado que por lo menos a escala laboratorio, la configuración de las CEM separando las cámaras, tiene como resultado una pureza del hidrógeno cercana al 100% (Kumar *et al.*, 2017), lo cual representa una ventaja al evitar procesos de purificación, y un efluente final con menor cantidad de materia orgánica.



Figura 6. Tren de tratamiento acoplando fermentación oscura y sistemas bioelectroquímicos. (Cardeña, 2018).

Se han realizado diversos estudios para optimizar las condiciones de operación a escala laboratorio, con la finalidad de poder obtener las condiciones que permitan la aplicabilidad de esta tecnología, las condiciones que se han estudiado, van desde los materiales, la arquitectura, el voltaje aplicado, la temperatura y la interacción entre estos parámetros. En la literatura, se han reportado con anterioridad un gradiente de temperatura en el cual las celdas pueden operar entre 10°C y 50°C (Mei, Xing, Yang, *et al.*, 2017; Wang, Zhang, Xu, *et al.*, 2017). Así mismo, se ha encontrado que las CEM tienen un mejor desempeño alrededor de los 30°C, ya que, a temperaturas menores, se reduce la densidad de corriente producida, y a temperaturas mayores cercanas a los 40°C, las bacterias electroactivas pueden inhibirse (Kyazze *et al.*, 2010).

2.4.1 Bacterias electroactivas

Las bacterias que permiten el funcionamiento de las CCM y CEM cuentan con la capacidad de transportar electrones a través de su membrana hacia su entorno extracelular; al grupo de bacterias que pueden realizar esto se les ha denominado electroactivas, su aplicación en las CCM y en las CEM consiste principalmente en la formación de una biopelícula sobre el material seleccionado como ánodo. La presencia de este electrodo facilita la generación y/o consumo de corriente eléctrica, el electrodo funge como aceptor o donador de electrones según sea el caso (Pentassuglia, Agostino y Tommasi, 2013).

Existen tres vías (Figura 7) mediante las cuales las bacterias electroactivas pueden realizar el intercambio de electrones con los electrodos; transferencia electrónica directa (TED), transferencia electrónica mediada (TEM) y por último transferencia electrónica indirecta (TEI) (Pentassuglia, Agostino y Tommasi, 2013).

En la TED, la transferencia de electrones se realiza de manera directa entre los citocromos unidos a la membrana celular de las bacterias electroactivas a la superficie del electrodo. Los citocromos son de tipo c y su composición consta de diversas proteínas, esta transferencia también puede llevarse a cabo por compuestos pilis. Las especies reportadas para este tipo de transferencia son *Geobacter sulfurreducens* y *Shewanella oneidensis* (Charbert, Amin Ali y Achouak, 2015).

En la TEM, la transferencia se realiza por mediadores redox. Estos mediadores pueden presentarse de dos formas, como exudados de las bacterias o pueden ser añadidos de manera artificial en forma de moléculas. Estos pueden ser usados incluso con bacterias con capacidad de transferencia directa cuando la distancia al electrodo es mayor, un ejemplo de este último caso es la flavina como mediador natural del transporte de electrones para *Shewanella sulfurreducens* (Charbert, Amin Ali y Achouak, 2015).

Por último, en la TEI o (IET) los donadores de electrones, así como los receptores son sintetizados y usados por las bacterias (Charbert, Amin Ali y Achouak, 2015).

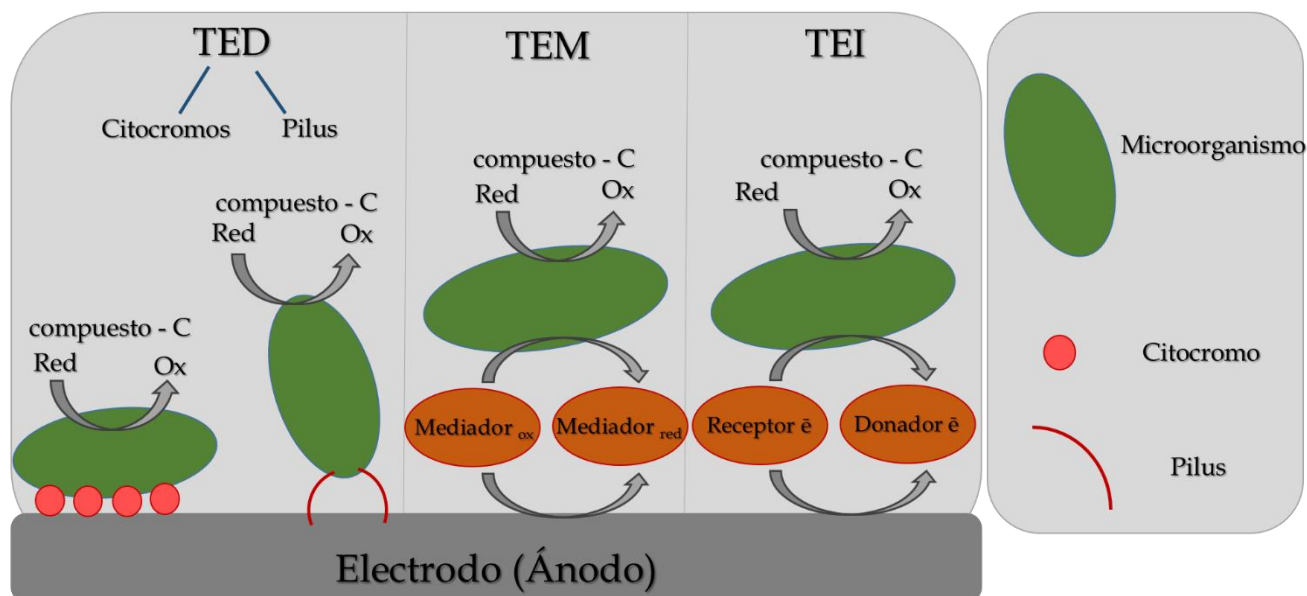


Figura 7. Tipos de transferencia extracelular Bacteria-Electrodo. Modificado de Sydow, Krieg, Mayer et al, 2014.

Se han comparado las densidades de corriente obtenidas con cultivos puros y con consorcios microbianos, de los cuales se han preferido los consorcios debido a que las densidades de corriente son mayores. Esto se debe principalmente a la posible simbiosis que hay entre organismos al descomponer lo contenido en las aguas residuales o en los electrolitos. Así mismo, al tener una mayor diversidad de microorganismos, los tipos de transferencia pueden ser diferentes causando una sinergia (Sydow, Krieg, Mayer *et al*, 2014).

2.4.2 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica electroanalítica que usa dos variables, el tiempo y la densidad de corriente, se aplica un potencial fijo al electrodo de trabajo, la corriente producida fluctúa con la difusión de un anolito, esta es medida en función del tiempo y varía dependiendo de la concentración del anolito (Guy y Walker, 2016).

Esta técnica se usa con regularidad para formar bioánodos en sistemas bioelectroquímicos, observando un incremento en la densidad de corriente al formarse la biopelícula. El periodo en el cual se establece la comunidad microbiana sobre el electrodo es conocido como fase de latencia y el género que ha sido reportado como el precursor de la colonización de los materiales es *Geobacter* (Rimboud *et al.*, 2014).

Al operar los sistemas bioelectroquímicos en lote, se observa una curva de densidad de corriente lo cual está asociado al establecimiento de una biopelícula, la disminución en la

densidad de corriente se debe a un agotamiento de sustrato. Al realizar el recambio de sustrato, se da una inactivación de las células, lo cual se ve reflejado en una recuperación de corriente que puede tomar un periodo de tiempo mayor en lo que las células se reactivan. La densidad de corriente también puede verse influenciada por la composición de la comunidad microbiana establecida en el electrodo, el material del electrodo y la temperatura operacional (Rimboud *et al.*, 2014).

2.4.3 Aplicaciones de CEM con variaciones de temperatura

A pesar de la cantidad de publicaciones en torno a las CEM, pocos estudios se han centrado en la influencia de la temperatura en el desempeño de estos sistemas. La tabla 1 muestra las temperaturas óptimas que han encontrado otros estudios

Tabla 1. Estudios que consideran la temperatura en CEM.

Temperatura °C	Sustrato	Q (mL H ₂ /L/d)	Volumen del reactor mL	Remoción DQO	Referencia
30	Acetato	200	326	32.5%	Kyazze <i>et al.</i> , 2010
30	Acetato	300	3000	-	Rozendal <i>et al.</i> , 2006
31	Acetato	-	320	36.2 mg/L/h	Omidi y Sathasivan, 2013

En el trabajo realizado por Kyazze y colaboradores (2010), se probaron celdas de electrólisis microbianas tubulares para indagar en la influencia de la temperatura y del pH en el catolito sobre la producción de hidrógeno. Como materiales se usó tela de carbono para ambos electrodos y una membrana de intercambio catódico. El ánodo se inoculó con lodo granular anaerobio de una planta de tratamiento. Como catolito se usó una solución amortiguadora de fosfatos 50 mM y como anolito una solución de acetato adicionada con sales minerales y vitaminas. Para la estrategia de arranque se aplicó un voltaje de 300 mV (con referencia a un electrodo Ag/AgCl). Se probó un rango de temperaturas desde los 18.9 °C hasta los 40°C. Como sustrato se usó acetato, hubo dos tratamientos para el voltaje aplicado (600mV y 850

CAPÍTULO II MARCO TEÓRICO

mV). Las conclusiones de este estudio fueron que la producción de hidrógeno mejoró con un catolito a pH 5, así como con un voltaje aplicado de 850 mV y a temperatura de 30°C.

En el estudio realizado por Rozendal y colaboradores (2006) se probaron diferentes voltajes para ver con cuál de ellos se obtenían mayores densidades de corriente. Sus mejores resultados fueron obtenidos al aplicar 0.5 V y obtuvieron producciones de 300 mL H₂/ L/d. Como materiales para el ánodo se utilizó fieltro de grafito, como cátodo una malla de titanio con recubrimiento de platino y usaron membrana Nafion. El inóculo que se usó fue el 3% del efluente de una CEM que había estado operando durante 5 meses previos a la experimentación reportada en este estudio, el sustrato que usaron fue una solución 10 mM de acetato previamente esterilizada en autoclave y con un pH 7. Durante toda la experimentación las celdas se mantuvieron a 30°C.

En el estudio de Omidi y Sathasivan (2013) se probaron diferentes temperaturas para encontrar cuál era la adecuada para los microorganismos en una CEM usando acetato como sustrato. Como materiales usaron una membrana de intercambio catiónico, ambos electrodos fueron de fieltro de grafito. Como electrolitos, se usaron para la cámara catódica una solución amortiguadora de fosfatos y para la cámara anódica se usó una solución con 800 mg/L de DQO. El inóculo usado fue obtenido de una planta de tratamiento de aguas residuales anaerobia de Australia y la biomasa fue previamente aclimatada en la misma solución usada como anolito por un periodo de dos semanas previas a la experimentación. Se probaron 25°C, 29°C, 30°C, 31°C y 35°C. Los resultados arrojaron que la temperatura óptima se encuentra a 31°C con una tasa de remoción de materia orgánica de 36.2 mg de DQO/L/h.

Capítulo III. Metodología

La investigación llevada a cabo tuvo un enfoque investigativo de corte cuantitativo, su diseño experimental fue de tipo exploratorio con una finalidad aplicada y una escala micro en laboratorio. El estudio se realizó en celdas de electrólisis microbiana (CEM) (Cardeña, 2018) por duplicado, operando a tres diferentes temperaturas, 25°, 30° y 35°C. El alcance temporal fue de 4 meses. De febrero a junio de 2018. Se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados para el Tratamiento de Aguas Unidad Académica Juriquilla, Instituto de Ingeniería, Querétaro, Qro.

El estudio se realizó utilizando CEM de dos cámaras, con capacidad de 400 mL por cámara. Cada condición se evaluó por duplicado. El funcionamiento de las CEM se realizó en ciclos discontinuos (lotes) y al final de cada ciclo se sustituyeron el anolito y el catolito. La arquitectura de las CEM consta de una cámara catódica (lado izquierdo de la figura 8) y una cámara anódica (lado derecho de la figura 8). La cámara anódica es la parte biológica del sistema. El ánodo es el electrodo usado como soporte para la formación de la biopelícula, utilizando un electrodo de referencia y potencióstato que permite fijar el potencial en un electrodo de trabajo (ánodo para este trabajo). La membrana de intercambio iónico se ubica en medio de ambas cámaras. Ambas cuentan con barras magnéticas que permiten la agitación (250 rpm). Cuenta con muestreadores de líquido en la parte superior, así como salidas de líquido en la parte inferior de cada cámara que permiten obtener el efluente después de cada ciclo. En la parte superior, están ubicados tres orificios, dos en la cámara anódica y uno en la cámara catódica, los cuales corresponden a los tapones de silicón donde se coloca el alambre de titanio para conectar los electrodos (Figura 8).

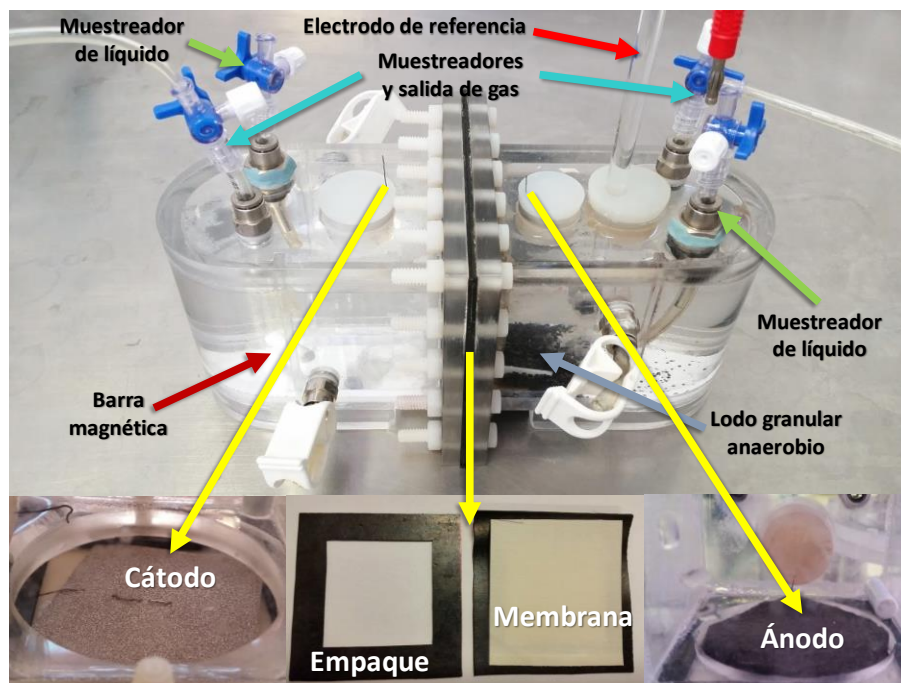


Figura 8. Arquitectura de las CEM usadas para la experimentación. Tomada de Cardeña, 2018

3.1 Arreglo experimental

El arreglo experimental se muestra en la figura 9. Se tuvieron las celdas en baños de agua con las temperaturas probadas (25°C, 30°C y 35°C), el control de esta variable se realizó mediante resistencias, corroborando que la temperatura se mantuviera durante todo el experimento. Las celdas se conectaron al potenciostato mediante electrodos (Figura 9), el fieltro de grafito fungió como el electrodo de trabajo en el cual el potencial se mantuvo estable, este se posicionó en la cámara anódica, el electrodo de referencia Ag/AgCl (3.0 M KCl, +210 mV vs SHE, Radiometer Analytical) se situó al centro de esta misma cámara, la espuma de níquel fue el contra electrodo. Las celdas se mantuvieron en agitación a 250 rpm.

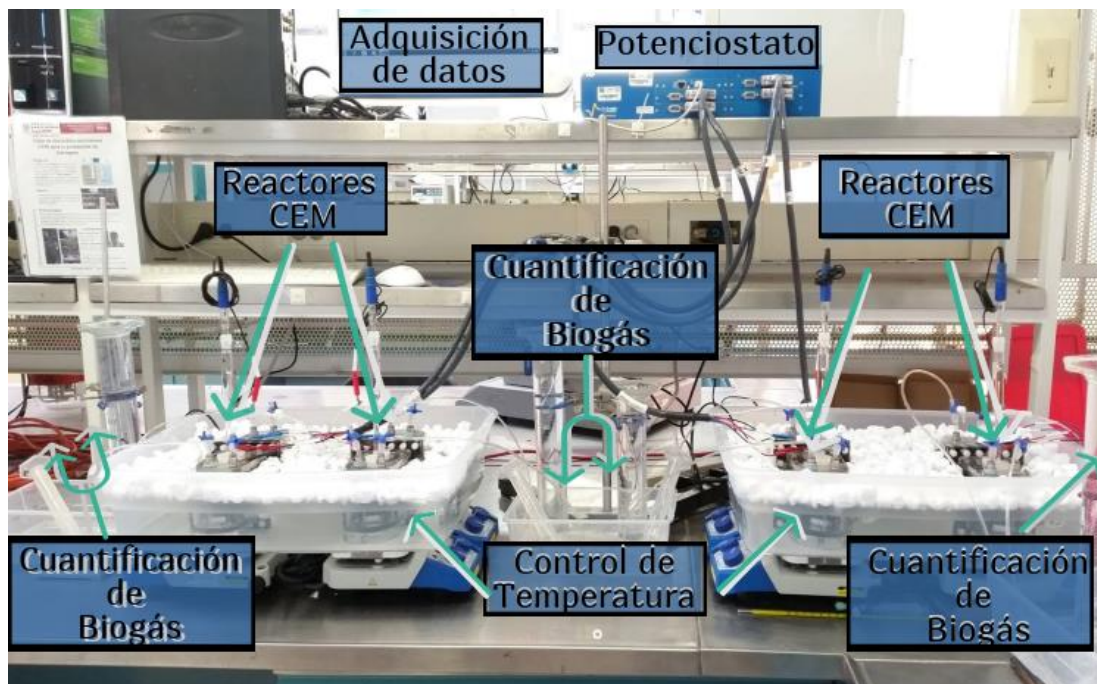


Figura 9. Arreglo Experimental

Se usó un potenciostato/galvanostato BioLogic Science France Instrument para realizar las técnicas analíticas de cronoamperometría. Este instrumento se usó para fijar el potencial anódico con referencia al electrodo de plata. El programa de este dispositivo EC-Lab Demo, también fue útil para la adquisición de datos relativos a las densidades de corrientes. Se realizó por duplicado en las celdas bicamerales de acrílico, con una arquitectura previamente optimizada (Cardeña, 2018)

Se montaron las CEM, con las condiciones optimizadas y los materiales usados en experimentaciones previas (Cardeña, 2018). Dichas condiciones se encuentran resumidas en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones y materiales usados en la experimentación

Concentración DQO inicial	Potencial Anódico Ean (V)	pH anolito	Catolito	Electrodos	
				Ánodo	Cátodo
1.5g/L	0.2	8.7	NaCl 150 mM	Filtro de Grafito	Espuma de Níquel

3.1.1 Inóculo

Se usó lodo granular anaerobio de un reactor UASB, (Upflow Anaerobic Sludge Blanket o Reactor Anaerobio de Lecho de Lodo con Flujo Ascendente) de una planta de tratamiento de aguas residuales de la industria cervecera. Este inóculo fue seleccionado debido a que en estudios previos se ha encontrado que *Geobacter*, organismo quimioorganótofo, está presente. Por otro lado, se ha asociado al género *Geobacter* con relaciones de comensalismo en los digestores anaerobios de agua residual, este género aporta directamente electrones a otras especies presentes en estos consorcios microbianos (Lovely *et al.*, 2011).

Se inoculó con 20 g/L en cada cámara anódica, y se pusieron en operación los reactores. El lodo granular anaerobio únicamente se dejó para la etapa de colonización del ánodo (Figura 9). Esta etapa se realizó con un control de temperatura a 30°C, cuando se observó que la densidad de corriente era similar en al menos tres ciclos continuos, se recuperó el lodo granular, ya que, se ha reportado la formación de biopelículas sobre el ánodo al observar dicho patrón (Carmona-Martínez *et al.*, 2015; Liu y Hu, 2012). Dado que el lodo cuenta con estructura granular, la recuperación de este no es complicada.

3.1.2 Cámara catódica

Se utilizó como catolito una solución de NaCl 150 mM sin ajuste de pH. El material que se usó para el electrodo en esta cámara fue espuma de níquel (Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri) con una pureza del 95%, con dimensiones de 5cm x 5cm y 1.6mm de grosor. Este material se seleccionó porque ha sido reportado como un buen sustituto del platino, entre otras ventajas por tener un costo menor (Selembo, Merill y Logan, 2009). Se demostró por Jeremiassé *et al.* (2010) que la espuma de níquel requiere un menor sobrepotencial para ser activado, así como que cuenta con una alta área superficial lo cual está asociado a obtener altas densidades de corriente. Aunado a estas características, el estudio realizado por Manuel *et al.* (2010) demostró que, al usar cátodos con aleaciones de Níquel en CEM, se obtenían eficiencias catódicas cercanas al 100%. Por lo que se considera un material que favorece la producción de hidrógeno por su gran actividad electrocatalítica (Cardeña, 2018)

3.1.3 Cámara anódica

Como anolito, se utilizó un sustrato sintético que consistió en una solución amortiguadora de fosfatos 50mM (0.3 g/L de KCl, 0.31 g/L de NH₄Cl, 4.58 g/L de Na₂HPO₄, 2.45 g/L de NaH₂PO₄H₂O) y una cantidad conocida de AGVs (0,957 g / L de C₂H₃NaO₂, 0.167 de C₃H₅NaO₂ y 0.588 de C₄H₇NaO₂). Adicionado con 10 mL/L de solución de oligoelementos ((g/L) MgSO₄ 3.0; MnSO₄·H₂O 0.5; NaCl 1.0; FeSO₄·7H₂O 0.1; CaCl₂·2H₂O 0.1; CoCl₂·6H₂O 0.1; ZnCl₂ 0.13; CuSO₄·5H₂O 0.01; AlK(SO₄)₂·12H₂O 0.01; H₃BO₃ 0.01; Na₂MoO₄ 0.025; NiCl₂·6H₂O 0.024; Na₂WO₄·2H₂O 0.025) y 5 mL/L de solución de vitaminas (mg/L) biotina 2.0; ácido fólico 2.0; clorhidrato de piridoxina 10.0; riboflavina 5.0; tiamina 5.0; ácido nicotínico 5.0; ácido pantoténico 5.0; B12 0.1; ácido p-aminobenzóico 5.0 y ácido tióctico 5.0) (Cheng *et al.*, 2009).

Como material para el electrodo de esta cámara se usó fieltro de grafito grado WDF (Brunssen de Guadalajara, México) con dimensiones de 5 cm x 5 cm, ya que posee un alto contenido de carbono (99.9 %) y alta área superficial que favorece la formación de la biopelícula.

Para separar las cámaras se usó una membrana de intercambio aniónico (MIA; AMI-7001, Membranes International, Glen Rock, NJ), el material de esta membrana es gel de poliestirenos reticulado con divinilbenceno, las características de ésta son grosor de 0.5 mm, resistencia eléctrica < 40 ohm·cm². La membrana se sometió a un pretratamiento de acuerdo con el fabricante, para permitir la hidratación y expansión de esta. Se sumergió en solución de NaCl 5% por 24 h. Las conexiones entre los electrodos y la fuente de poder se llevaron a cabo con alambre de titanio 99.99 % puro, Sigma Aldrich, St. Louis, MO.

Al inicio de cada ciclo se gasearon las soluciones con nitrógeno por 1 min, se vertieron las soluciones dentro de las cámaras, se cerraron y se gasearon nuevamente durante 15 segundos. Este proceso se realizó para mantener un ambiente anaerobio dentro de los reactores.

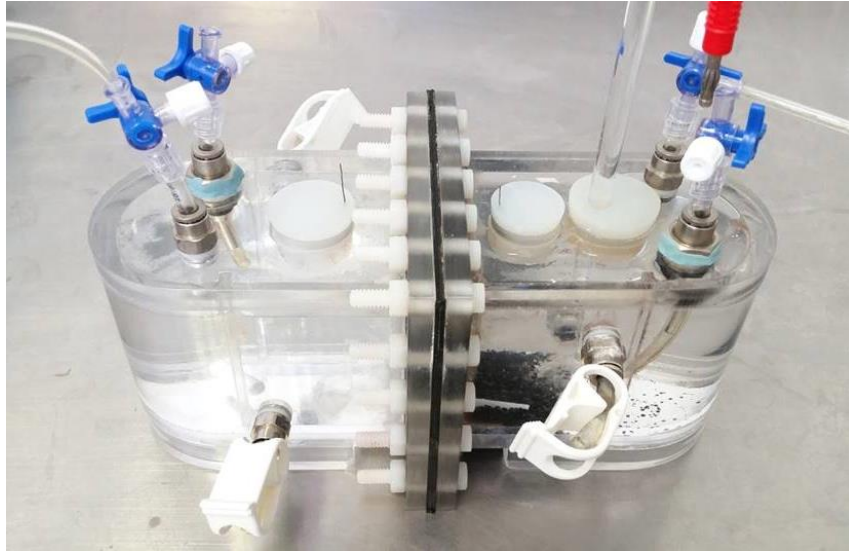


Figura 10. Celda con electrolitos e inóculo. Tomada de Cardeña, 2018

3.2 Etapas metodológicas

La metodología se dividió a su vez en 5 etapas (estabilización de la temperatura, colonización del ánodo, operación del experimento y análisis de datos), las etapas pueden observarse en la figura 11. A grandes rasgos, se comenzó con la estabilización de la temperatura con la finalidad de obtener datos confiables sustentados en esta variable, posteriormente se usó lodo granular para la colonización del ánodo, al observar que esta colonización se había dado de manera efectiva, se puso en operación el experimento para finalizar con el análisis de los datos obtenidos. En los siguientes apartados se explica a detalle cómo se llevó a cabo cada una de las etapas metodológicas.

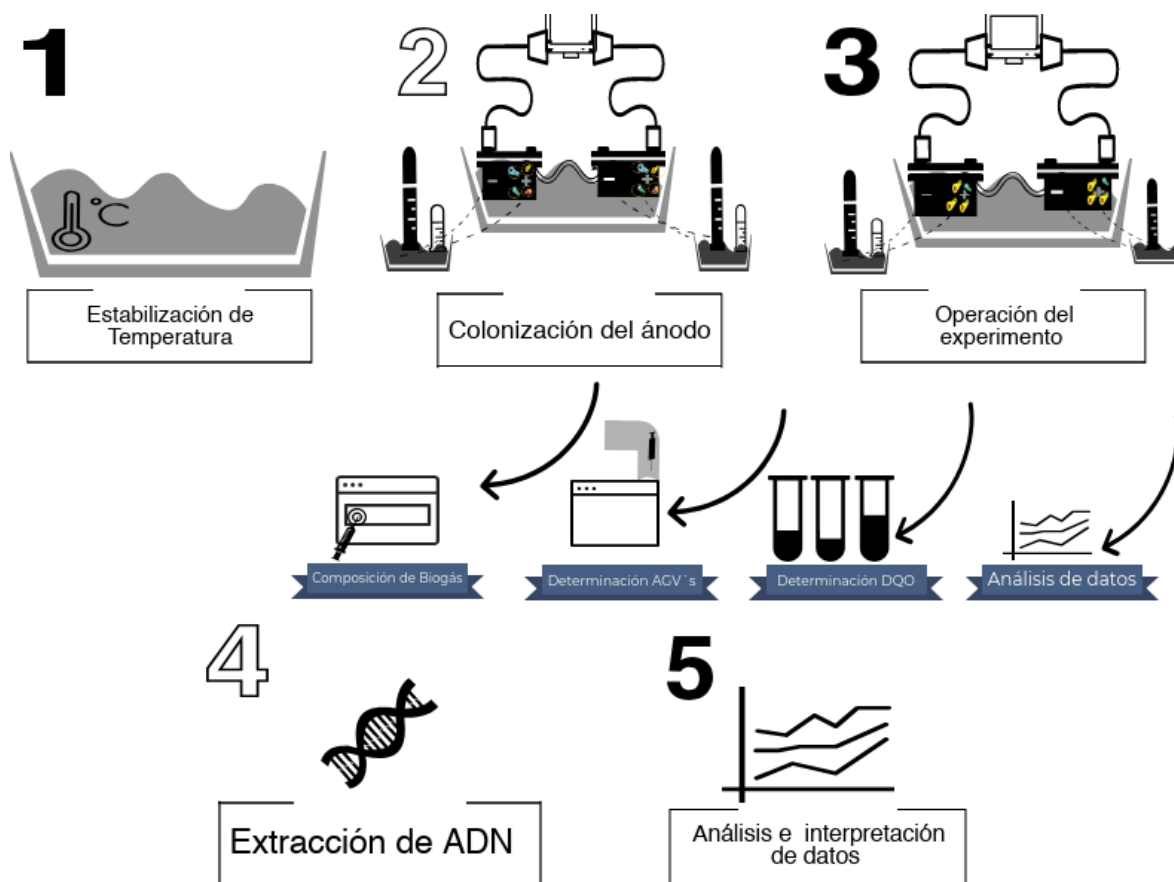


Figura 11. Etapas metodológicas

El experimento tuvo una duración de 49 días, de los cuales, los primeros 27 estuvieron destinados a la colonización del ánodo. El montaje inicial del experimento consistió en agregar a cada una de las cámaras, las soluciones descritas en el apartado anterior; para la cámara anódica, además del electrolito se adicionó el lodo granular anaerobio que únicamente se dejó para la etapa de colonización del ánodo. Los 24 días restantes, estuvieron destinados a la fase operacional de las CEM, en esta etapa se realizó el control de las temperaturas probadas (25°C, 30°C y 35°C)

3.2.1 Estabilización de la temperatura

Previo al inicio del experimento, se tuvo en calentamiento el agua durante aproximadamente tres días, durante este periodo se aseguró que la temperatura se mantuviera estable. Posterior a esta etapa, se pusieron las celdas en los baños de agua de 25 L. A lo largo de la

experimentación, se corroboró que la temperatura dentro de las celdas era la misma que la controlada por las resistencias.

La temperatura fue controlada mediante baños de agua con calentadores de la marca Aqueon, siguiendo su manual de usuario, para estabilizar la temperatura a 25°C y 30°C se usó el modelo AP50W, para lograr 35°C fue necesario usar el modelo AP100W (Tabla 3). Se usó poliestireno para evitar la evaporación de agua en grandes cantidades, además, éste fue de ayuda para alcanzar y mantener las temperaturas probadas.

Tabla 3. Watts necesarios para elevar la temperatura del agua

L de Agua	Diferencia entre temperatura ambiente y temperatura del agua		
	5°C	10°C	15°C
20 L	20 Watts	50 Watts	50 Watts
25 L	50 Watts	50 Watts	100 Watts
50 L	50 Watts	100 Watts	100 Watts
75 L	100 Watts	100 Watts	150 Watts

3.2.2 Técnicas analíticas

3.2.2.1 Determinación de biogás

La producción de biogás fue cuantificada por desplazamiento de probetas graduadas que contenían solución salina saturada (NaCl) y previamente acidificada a pH 2 para evitar la dilución del dióxido de carbono. Posteriormente, los datos obtenidos, correspondientes al volumen de hidrógeno, fueron normalizados a condiciones estándar (273.15 °K y 1 bar).

Para determinar la composición del biogás, se succionó y desplazó el gas tres veces con la finalidad de homogeneizar, para posteriormente tomar una muestra de 5 mL del biogás producido. La composición de los gases se cuantificó por medio de un cromatógrafo de gases (SRI8610C) (Cardeña, 2018). Este dispositivo usa una columna de sílica gel de 1.82 m y un tamiz molecular de 13 x 1.82m para la separación de los gases en la fase estacionaria, la cual

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

se realiza a 40°C durante 4 minutos, posteriormente incrementa la temperatura 20°C por minuto hasta alcanzar los 110°C, donde se mantiene por 1.30 minutos. El gas usado para la fase móvil es Nitrógeno grado cromatográfico. Al finalizar, los datos se compararon con el estándar para cada gas.

3.2.2.2 Determinación de Demanda Química de Oxígeno

La determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) se hizo por colorimetría en tubos HACH. Para los influentes se usaron tubos de rango alto (0-1500), se utilizó una dilución 1:4 y para los efluentes se usaron tubos de rango bajo (0-150), y dilución 1:10. Posteriormente, fueron digeridos durante 2 horas a una temperatura de 150°C. Al término de dicho periodo, se dejaron enfriar a temperatura ambiente y en la obscuridad, para después ser leídas en el espectrofotómetro HACH (HACH Company, 2011). Dentro de los tubos HACH, el dicromato de potasio actúa como agente oxidante, los compuestos orgánicos oxidables reaccionan y reducen el ion dicromato a ion crómico verde. En los tubos de rango bajo, se determina la cantidad de Cr⁶⁺ remanente, en los de rango alto, se determina la cantidad de Cr³⁺ (HACH Company, 2000)

DQO_{rem}: Demanda química de oxígeno removida, se expresa como porcentaje

$$DQO_{rem} = \frac{DQO_i - DQO_f}{DQO_i} * 100. \text{ (Ec. 2)}$$

Donde:

DQO_i: DQO inicial.

DQO_f: DQO final.

3.2.2.3 Determinación de Ácidos Grasos Volátiles en fase líquida

Este parámetro fue determinado mediante un cromatógrafo de gases Agilent 7890B, este equipo opera con una temperatura de inyección de 190°C, la temperatura correspondiente a la del detector fue de 275°C, el gas portador correspondió a Nitrógeno. Este equipo está equipado con un detector de ionización de flama FID y utiliza una columna DB-FFAP 15 m x 530 µm x 1 µm, Agilent (Cardeña, 2018).

AGVs rem: Remoción de ácidos grasos volátiles en fase líquida, este parámetro es expresado en porcentaje y hace referencia a la cantidad de AGVs que fueron degradados por las bacterias durante cada ciclo.

$$AGV's_{rem} = \frac{AGV's_i - AGV's_f}{AGV's_i} * 100. \text{ (Ec. 3)}$$

Donde:

$AGV's_i$: Cantidad de ácidos grasos volátiles al inicio del ciclo (en el influente).

$AGV's_f$: Cantidad de ácidos grasos volátiles al inicio del ciclo (en el efluente).

3.2.3 Biología Molecular

Se tomó una muestra de la celda que obtuvo mejores densidades de corriente y producción de hidrógeno, se tomó el fieltro de grafito usado durante la operación del experimento, con una espátula se raspó la biopelícula que estaba adherida. Posteriormente, se extrajo el ADN genómico usando el Power Soil DNA Extraction Kit® (Mo Bio Laboratories, Inc., Carlsbad, CA, EE. UU.). Posteriormente se ajustó la concentración de ADN a 20 ng/μL para poder realizar la amplificación y pirosecuenciación del material genético. La muestra fue enviada y analizada en el *Research y Testing Laboratory* (RTL, Lubbock, TX, EE. UU.).

3.2.4 Cálculos

El funcionamiento de las CEM fue evaluado en términos de eficiencia coulombica, recuperación de hidrógeno en el cátodo, recuperación de hidrógeno total, rendimiento de hidrógeno en el cátodo, tasa de producción de hidrógeno, eficiencia energética.

Ec: Eficiencia coulombica es expresada en porcentaje y está definida como la cantidad de coulombios recuperados en el cátodo de los coulombios disponibles en el sustrato (Cotterill, Heidrich y Curtis, 2015).

$$Ec = \frac{\text{Coulombios Recuperados}}{\text{Coulombios disponibles en sustrato}} \times 100\% . \text{ (Ec. 4)}$$

r_{cat} : Recuperación de hidrógeno en el cátodo se expresa en porcentaje y hace referencia a la cantidad de electrones colectados que fueron transferidos a hidrógeno (Logan *et al.*, 2008).

$$r_{cat} = \frac{n_{H_2}}{n_{EC}} . \text{ (Ec. 5)}$$

r_{H_2} : Recuperación de hidrógeno total, este parámetro hace referencia a la eficiencia global, es decir el porcentaje de sustrato que pasó efectivamente a ser hidrógeno (Logan *et al.*, 2008).

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

$$r_{H_2} = C_E * r_{cat} . \text{(Ec. 6)}$$

Donde:

C_E : eficiencia Coulómbica.

r_{cat} : recuperación de hidrógeno en el cátodo.

Y_{H_2} : Rendimiento de hidrógeno en el cátodo. Es también la cantidad de hidrógeno producido (Logan *et al.*, 2008).

$$Y_{H_2} = \frac{V_{H_2} P M_s}{RT \Delta C_s} . \text{(Ec. 7)}$$

Donde:

V_{H_2} : volumen de H_2 producido (L).

P : presión atmosférica (bar).

M_s : peso molecular del sustrato (g/mol).

R : constante de los gases ideales 0.08314 (L atm/K mol).

T : temperatura (K).

ΔC_s : sustrato consumido (g).

Q : Tasa de Producción de Hidrógeno. Es también la producción volumétrica de hidrógeno, se expresa en Q (mL H_2 /L_{cat}/d). Los datos obtenidos, correspondientes al volumen de hidrógeno, se normalizaron a condiciones estándar (273.15 °K y 1 bar) así como ajustados al modelo de Gompertz (Logan *et al.*, 2008).

$$H = H_{max} \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_{max} \times e}{H_{max}} (\lambda - t) + 1 \right] \right\} . \text{(Ec. 8)}$$

Donde:

H : producción acumulada de H_2 (ml).

H_{max} : producción acumulada máxima de H_2 en (mL).

λ : tiempo de retardo en (h) requerido para comenzar la evolución del H_2 .

R_{max} : tasa de producción máxima de H_2 en (mL/h).

t : tiempo del cultivo en (h).

P : Energía eléctrica, es la relación entre la potencia eléctrica consumida por un periodo de tiempo determinado y es expresada en Wh o KWh (Harper, 2005).

$$P = E * I * t . \text{(Ec. 9)}$$

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

Donde:

E: Voltaje.

t: tiempo.

I: Corriente.

Para calcular la energía eléctrica teórica de un dispositivo, se usa la multiplicación de la potencia por el tiempo de uso.

η_E : Eficiencia energética, al igual que en otros sistemas, es la relación de la energía de salida entre la energía de entrada. En los sistemas bioelectroquímicos, específicamente en las CEM, diferentes autores han definido este parámetro como la relación entre el hidrógeno producido y la energía de entrada en términos de energía eléctrica y sustrato (Logan *et al*, 2008; Cotterill, Heidrich y Curtis, 2015).

$$\eta_E = \frac{W_{H_2}}{W_E} = \frac{n\Delta G_{H_2}}{V \int_0^t I dt} . \text{(Ec. 10)}$$

Donde:

W_{H_2} : Energía recuperada como hidrógeno.

W_E : Energía eléctrica aplicada al sistema.

n : Moles de hidrógeno producidos en el tiempo t .

ΔG_{H_2} : Energía del hidrógeno basado en la oxidación por el oxígeno a agua (237.1 kJ/mol).

V : voltaje aplicado por la fuente de poder o potenciostato.

I : corriente generada al voltaje aplicado V .

(Hong Liu *et al.*, 2010; Cardeña, 2018).

Al realizar la revisión bibliográfica, no se encontró ninguna fórmula que incluyera la energía de entrada asociada a la temperatura, por lo cual se adicionó este parámetro a la fórmula de eficiencia energética antes mostrada, quedando de la siguiente forma.

$$\eta_E = \frac{W_{H_2}}{W_E} = \frac{n\Delta G_{H_2}}{V \int_0^t I dt + P} . \text{(Ec. 11)}$$

Donde:

P: Energía eléctrica asociada al mantenimiento de la temperatura de las CEM.

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

3.2.4.1 Análisis Estadístico

Se realizó un análisis de varianza ANOVA de un solo factor usando Minitab Statistical Software 18.1. Se determinó usar este análisis porque la $n=15$ por cada tratamiento. Se realizaron para cada uno de las variables de respuesta; las cuales fueron volumen de hidrógeno producido (mL), tasa de producción de hidrógeno (Q), rendimiento de hidrógeno (Y_{H_2}), eficiencia coulombica (E_c) y recuperación de hidrógeno global (r_{H_2}). Se usó un valor de significancia de (α) 0.05. El factor categórico que se consideró fue la temperatura en sus tres niveles probados (25°C, 30°C y 35°C).

Para éste análisis, se consideran los valores de p , al tener valores menores o iguales a α , se considera que la variable de respuesta se modificó con relación causal al factor categórico. Por otro lado, al encontrar valores mayores a α , se considera que las variables no fueron modificadas por la temperatura, sino por otro u otros factores.

Capítulo IV. Resultados y Discusión

4.1 Colonización del ánodo

Esta fase es considerada como una selección artificial del inóculo. El potencial aplicado al electrodo de trabajo permite el establecimiento de las especies con capacidad electroactiva. Este proceso puede variar de 20- 35 días (Cardeña, 2018; Wang *et al*, 2009), dentro de los cuáles las densidades de corriente son variables. Esta fase de colonización se da por concluida cuando se observaron curvas de densidad de corriente similares (3 ciclos mínimo) lo cual indica que las bacterias electroactivas se han establecido en la superficie del electrodo (Carmona-Martínez *et al.*, 2015).

Durante la fase de colonización del ánodo, los ciclos fueron variables, el primer ciclo duró aproximadamente 10 días con una producción máxima de 9 A/m^3 . La duración de los ciclos siguientes fue de 48 horas con producciones promedio de 21.5 A/m^3 . Al retirar el lodo granular, los ciclos de reacción se acortaron a 24 horas y hubo un incremento del 30% en la densidad corriente producida (Figura 12). Esto se debe a un incremento en la actividad electroactiva de los microorganismos. La fase de colonización del ánodo se encuentra dentro del periodo reportado en estudios previos, 24 días (Cardeña, 2018) y 35 días (Wang *et al*, 2009).

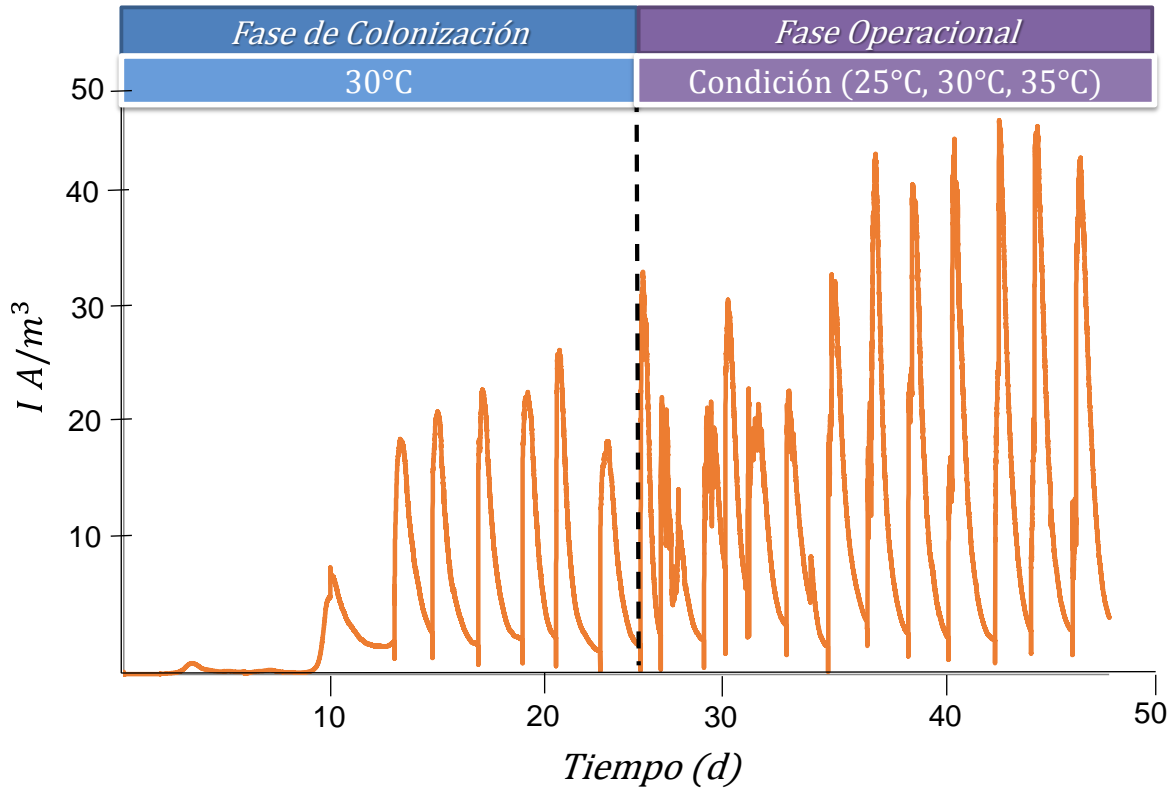


Figura 12. Ejemplo de cronoamperometría obtenida durante la actividad experimental

4.2 Eficiencia de las celdas en fase operacional

Como se muestra en la figura 13, la remoción de materia orgánica medida como DQO fue en las tres condiciones de temperatura, superior al 40%. Este porcentaje de remoción es parecido al obtenido en experimentos previos Cardeña, Moreno y Buitrón (2018) obtuvieron un 50% de remoción de DQO usando como sustrato residuos de comida y operando las CEM a 30 °C. Omidi y Sathasivan (2013) obtuvieron una tasa de remoción de 39 mg/L/h operando a 31°C. Kyazze *et al* (2010) obtuvieron un porcentaje de remoción del 32.5 %.

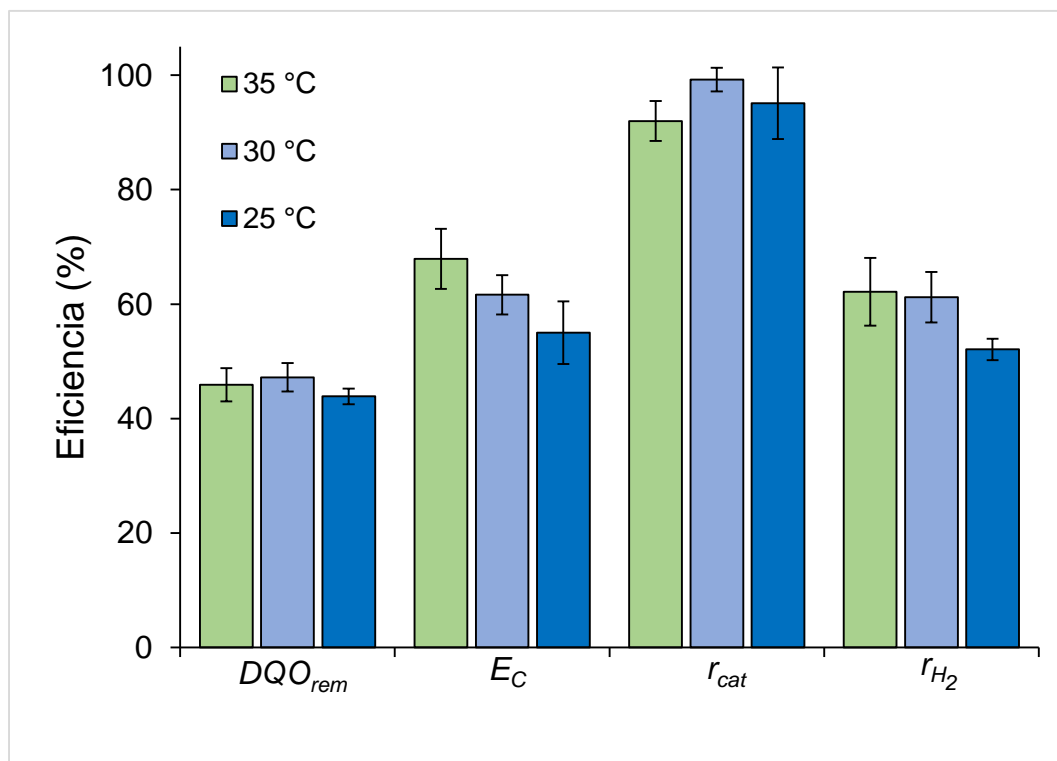


Figura 13. Eficiencia de remoción de DQO (DQO_{rem}), eficiencia coulombica (E_C), recuperación de hidrógeno en el cátodo (r_{cat}) y recuperación de hidrógeno total (r_{H_2}). A 35°C n=14, 30 °C n=14 y 25 °C n=12.

Por otro lado, las barras de error muestran que no hay una dispersión amplia de los datos de remoción de DQO a ninguna temperatura, esto implica que la remoción de materia orgánica se mantuvo estable a lo largo de la operación e independientemente de la temperatura probada. Esto significa un avance en comparación con el estudio realizado por Omidi y Sathasivan (2013), quienes concluyeron que la temperatura óptima para los microorganismos en celdas de electrólisis microbianas era 31°C, sin embargo, sus resultados también muestran que, a esta temperatura, las tasas de remoción de DQO no son estables. En los 7 días de operación, se obtuvo una tasa de 35 mg/L/h, en la segunda lectura tuvieron su mayor tasa que fue de 39 mg/L/h, y decreció a 35 mg/L/h, en los días consecutivos la tasa siguió disminuyendo hasta llegar aproximadamente a los 32 mg/L/h. En este mismo estudio, las tasas de remoción de DQO a 30°C tuvieron mayor estabilidad, en el periodo de operación siempre se registraron tasas alrededor de los 35 mg/L/h.

En cuanto a la eficiencia coulombica, aumenta con el incremento de la temperatura. Siendo 35°C la temperatura con la mayor eficiencia coulombica (70 %) esto puede deberse a que mayores temperaturas se favorece la actividad metabólica de los microorganismos, lo cual a su vez implica mayor oxidación de materia orgánica, en consecuencia, mayor liberación de

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

electrones y por ende un aumento en la eficiencia coulombica. El análisis estadístico mostró un modelo significativo para esta variable ($p= 0.049$). Las temperaturas probadas no alcanzaron los 40°C , temperatura a la cual se ha probado que las bacterias electroactivas son inhibidas (Kyazze, 2010). Por ello en este rango, de $25\text{-}35^{\circ}\text{C}$ se muestra una tendencia a incrementar, sin embargo, seguramente si el rango se ampliara de $25^{\circ}\text{C}\text{-}40^{\circ}\text{C}$, esta eficiencia decaería por la inhibición de estos microorganismos.

La recuperación de hidrógeno en el cátodo fue cercana al 100 % en los tres casos. Esto se debe principalmente al material del cátodo, ya que la espuma de níquel tiene una buena actividad electrocatalítica, es decir, que este material permite que las reacciones de reducción se lleven a cabo de manera más acelerada al facilitar la transferencia de electrones. Sin embargo, al compararlo con la recuperación total de hidrógeno, hay una disminución al 60%, y en los tres casos se muestra un comportamiento similar resultado de menores E_c . Esto se debe principalmente a que la recuperación de hidrógeno total está en función de dos variables (Ver Ec. 5) recuperación de hidrógeno en el cátodo y eficiencia coulombica. Al probar la variable r_{H_2} en el análisis estadístico, se encontró un valor significativo con relación a la temperatura ($p= 0.002$). Sin embargo, con relación a cada una de las categorías, a 30°C y 35°C no se encontró una diferencia significativa ($p<0.005$).

En la tabla 4 se muestra de forma resumida, las referencias con las que este estudio es comparable, es importante señalar que a pesar de que existen diversos estudios sobre CEM, las variables que se prueban son diferentes y específicas para cada estudio, lo cual dificulta la comparación de resultados.

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4. Comparación de resultados en este estudio con resultados en otros trabajos reportados en literatura

Temperatura	Sustrato	Q mL H₂/L/d	Volumen del reactor	Remoción de DQO	Referencia
30°C	Mezcla de AGVs	1225	400	47	Este trabajo
30°C	Acetato	200	326	32.5	Kyazze <i>et al</i> , 2010
30°C	Acetato	300	3000	-	Rozendal, 2008
30°C	Efluente de FO – Residuos de comida	973	400	50	Cardeña <i>et al</i> , 2018

Los resultados obtenidos por Kyazze y colaboradores (2010) en relación con este estudio son comparables debido a que el volumen de los reactores utilizados en ambos estudios es similar. Por otro lado, la producción de hidrógeno obtenida en este estudio supera en gran medida a lo obtenido por Kyazze y colaboradores esto puede deberse a diferentes factores, por ejemplo, materiales del cátodo y el voltaje aplicado (Tabla 4).

En términos de remoción de DQO, en este estudio fue 18% superior al obtenido por Kyazze y colaboradores (2010). El porcentaje es mayor, sin embargo, el sustrato es diferente para cada estudio, por lo cual puede haber interferencias asociadas a la comunidad microbiana, la cual no se especifica por los autores. Por otro lado, la eficiencia coulombica fue significativamente mayor al estudio realizado por Kyazze y colaboradores en 2010, en éste, se lograron eficiencias cercanas al 60% en su mejor condición, sin embargo, Kyazze y colaboradores (2010) no probaron una relación directa entre la E_c y la temperatura por lo cual ese valor está basado en 850 mV aplicados y a un pH 5, los autores no especifican a qué temperatura obtuvieron esa eficiencia coulombica.

Por su parte, el experimento de Rozendal y colaboradores en (2006) tuvo resultados por debajo de lo que éste estudio obtuvo. En este estudio, sin embargo, se concluye que, basado en los resultados obtenidos, se podrían alcanzar eficiencias del 90% y una disminución en los voltajes aplicados que rondaría entre los 0.3-0.4 V.

En las investigaciones realizadas por Cardeña y colaboradores (2018) los resultados son muy similares. La diferencia radicaría en que a pesar de que la temperatura se mantuvo a 30°C, no fue la variable en la que sus investigaciones se centraron, además de la diferencia en los

sustratos. Esto podría revelar que efectivamente al usar un sustrato sintético (cómo el usado en este estudio) aumentó la productividad de hidrógeno. Sin embargo, al usar un sustrato real, la producción no bajó drásticamente, únicamente en un 20%.

4.3 Producción de hidrógeno

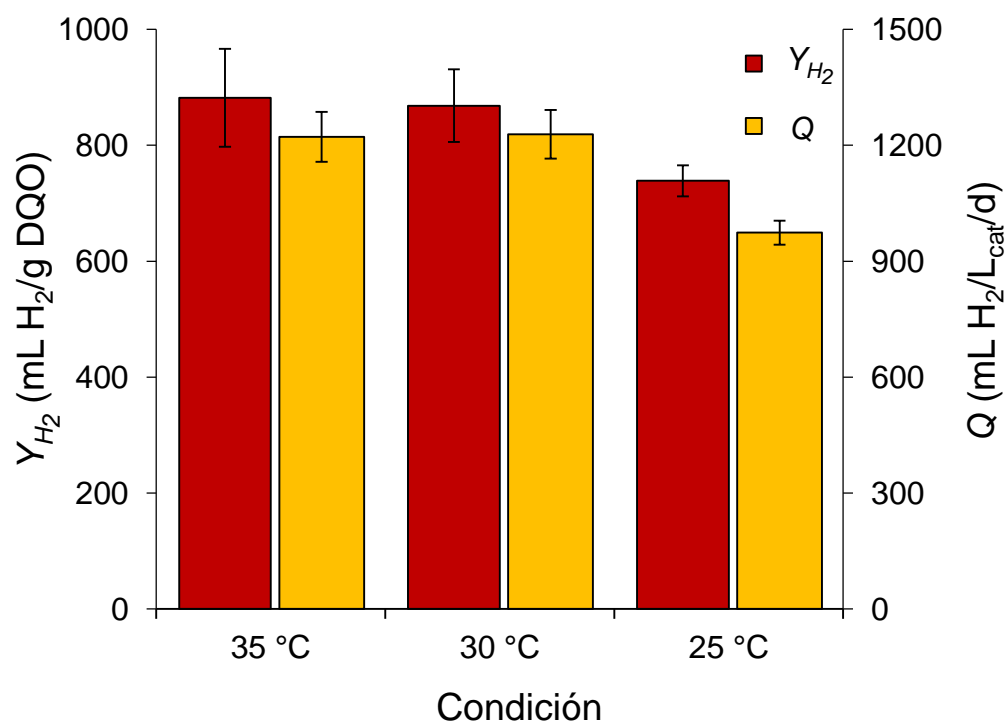


Figura 14. Rendimiento de hidrógeno (Y_{H₂}) y tasa de producción de hidrógeno (Q).

Por otro lado, la tasa de producción de hidrógeno y el rendimiento de hidrógeno fueron muy similares a 30°C y a 35°C, a estas temperaturas se favoreció la producción de hidrógeno de manera más rápida, contrastando con 25°C, se observa un menor desempeño (Figura 14). Además, las máximas densidades de corriente fueron en promedio de 7 A/m² y 86 A /m³ a 25 °C, 9 A/m² y 108 A/m³ a 30 °C, y 7 A/m² y 93 A/m³ a 35°C lo cual muestra de igual forma un desempeño similar a 30°C y 35°C. Esto está sumamente ligado al desempeño de las bacterias electroactivas, como se mencionó con anterioridad, Kyazze y colaboradores (2010) encontraron que, a temperaturas menores de 30°C, las bacterias producen una menor densidad de corriente, lo cual afecta a su vez la formación de hidrógeno puesto que hay menos electrones que puedan participar en la producción de H₂. Por otro lado, a temperaturas

mayores de 40°C, las bacterias electroactivas tienden a inhibirse (Kyazze *et al.*, 2010). Al probar 35°C no se observa una disminución en el desempeño de los reactores bioelectroquímicos.

Por otro lado, el análisis estadístico ANOVA, mostró un modelo significativo para estas dos variables Q ($p=0.000$) y Y_{H_2} (0.002). Estos resultados, son contrarios a los encontrados por Heidrich y colaboradores (2014) quienes usaron una CEM a escala planta piloto (100 L) en el Reino Unido y la operaron durante un año con las variaciones climáticas habituales en esta zona geográfica que tiene un rango de temperaturas de 1°C-22°C. En este estudio ellos realizaron de igual forma un análisis estadístico, en el cual no se encontró que hubiera un efecto significativo de la temperatura sobre el rendimiento de hidrógeno. Esto podría implicar que esta tecnología puede operar a bajas temperaturas, lo cual definitivamente no garantiza que haya una alta producción de hidrógeno. Garantiza el funcionamiento de las CEM, más no el funcionamiento óptimo, lo cual en términos energéticos puede significar mayor empleo de voltaje para sustituir la ralentización de las vías metabólicas de las bacterias electroactivas. En cuanto a la composición del biogás para la cámara catódica, a lo largo de toda la experimentación se presentó una pureza del 100% de hidrógeno. Esto es de suma importancia puesto que no es necesario acoplar tratamientos posteriores para el biogás, esto en consecuencia implica menores gastos y menor uso de energía al evitar este proceso. Para la cámara anódica, se presentaron trazas de CH_4 al operar los reactores a 35°C, lo cual podría ser indicador de la presencia de arqueas metanogénicas. Sin embargo, a 25°C y a 30°C, únicamente se detectó en esta cámara CO_2 que es lo esperado en estos sistemas debido a que los productos del metabolismo de los microorganismos electroactivos son electrones, protones y dióxido de carbono en pequeñas cantidades. La producción de este CO_2 no excedió los 15 mL en los ciclos de 24 horas.

4.4 Eficiencia energética

Al realizar el análisis de las eficiencias energéticas considerando la temperatura, se pudo observar que, a 30°C, la eficiencia energética es del 65%, siendo esta condición la que tiene una eficiencia mayor. Esto implica que de la energía que requiere el sistema, se genera un 65%. A 25°C se obtienen buenas eficiencias superiores al 50%, sin embargo, a 35°C la eficiencia disminuye considerablemente. En esta condición la energía que entra al sistema no

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

es recuperada por la energía de salida, esto es sinónimo de pérdidas energéticas, así como de un requerimiento energético mayor (Figura 15). Esto se debe principalmente a que elevar la temperatura a 35°C implica mucha más energía ya que la temperatura ambiente es casi 10°C menor que en las otras dos condiciones probadas.

Por otro lado, estos resultados podrían estar siendo favorecidos por los materiales usados, ya que para obtener la eficiencia energética (Ec. 9) se considera la pureza del hidrógeno como energía de salida, la cual en todos los casos fue del 100% y esta pureza se atribuye principalmente al uso de espuma de níquel como electrodo en la cámara catódica.

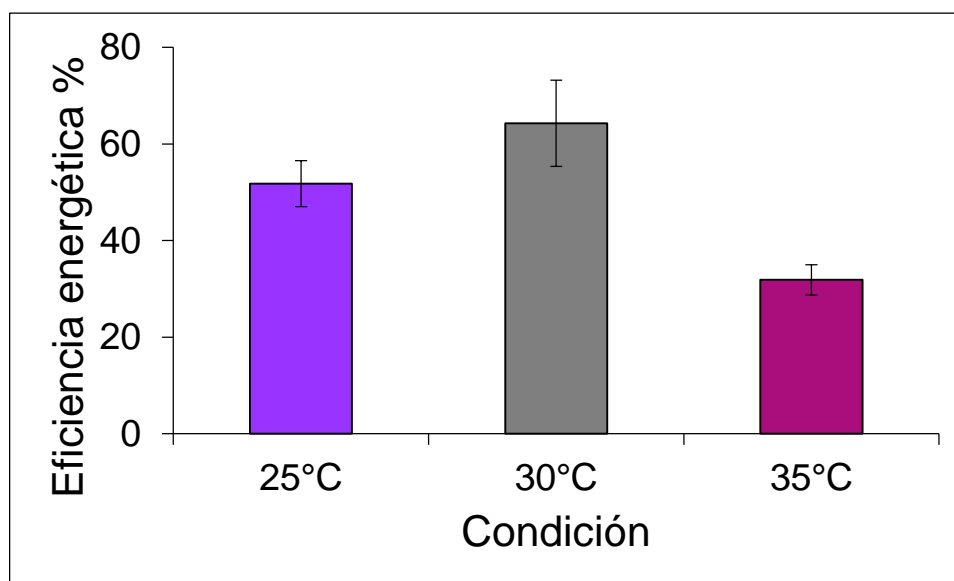


Figura 15. Eficiencia energética para cada condición probada

En comparación con otros experimentos, las eficiencias son parecidas a las calculadas para CEM por Beegle y Borole (2018), quienes obtuvieron eficiencias teóricas cercanas al 80% y prácticas del 20% únicamente. Sin embargo, como se mencionó con anterioridad, los estudios no consideran la energía requerida para mantener la temperatura de los reactores, por lo cual, al comparar con otras investigaciones, la eficiencia energética es menor en este estudio, no obstante, las eficiencias presentadas en otras investigaciones no representan completamente al sistema.

Es de importancia considerar, que los estudios de las CEM están centrados en su mayoría en optimizar condiciones que permitan escalar y aplicar estos reactores. En este sentido, se vuelve crítico mencionar la eficiencia energética real de estos sistemas ya que, al realizar la revisión bibliográfica, se encontró que se omiten muchos factores, resultando en valores muy altos que son poco realistas.

4.5 Biología molecular

Se tomó una muestra para realizar su análisis por biología molecular de la biopelícula formada a 30°C. Se seleccionó esta condición debido a sus altas producciones de hidrógeno y a su alta eficiencia energética. Los resultados obtenidos para esta etapa de la experimentación se muestran en la figura 16. El género que predominó en la comunidad microbiana es *Geobacter* sp., todas las especies reportadas para este género cuenta con la capacidad de transferir electrones extracelularmente (Lovely *et al*, 2011). Se ha encontrado que *Geobacter* tiene la capacidad de transferir electrones de manera directa a partir de una gran variedad de citocromos de tipo c contenidos en su genoma, se ha reportado que las especies pertenecientes a este género llegan a tener hasta 100 genes de citocromo tipo c en su genoma. Además, en algunas especies como *G. metallireducens* y *G. sulfurreducens* se ha encontrado que producen compuestos pili eléctricamente conductores los cuales facilitan la transferencia de electrones extracelular. Por las características que posee este género, se ha reportado con anterioridad en diversos estudios que *Geobacter* sp. es el género más abundante en colonizar los electrodos de CEM (Lovely *et al*, 2011), lo cual coincide con los resultados aquí encontrados.

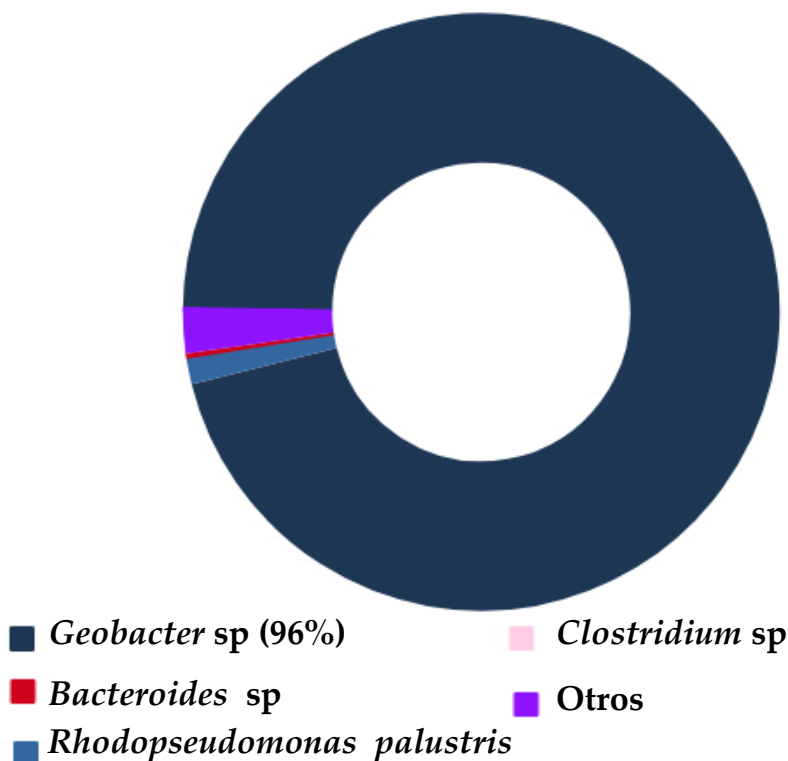


Figura 16. Abundancia relativa de la biopelícula formada a 30°C.

Los resultados de la biología molecular mostraron la presencia de *Rhodopseudomonas palustris*, esta es una bacteria púrpura no azufrada, con un crecimiento fotoheterótrofo, a partir de la energía presente en la luz y algunos compuestos orgánicos. Es una especie con la capacidad de generar H₂, esta conversión se lleva a cabo gracias a la enzima nitrogenasa, siempre que esté expresada, esta enzima es sintetizada únicamente en ausencia de una fuente de nitrógeno que pueda ser utilizada por la bacteria (McCully y McKinlat, 2016). La vía por la cual las bacterias púrpuras no del azufre producen H₂ es la fotofermentación, en ésta, se metabolizan los AGVs, para producir H₂, CO₂ y biomasa. La producción de H₂ se ve aumentada, bajo condiciones diazotróficas ya que, en este escenario, la enzima nitrogenasa únicamente se centra en la producción de hidrógeno. Una de las hipótesis sobre este comportamiento, es que cuando el nitrógeno es limitante, es necesario un equilibrio redox metabólico (Muzziotti *et al*, 2016).

El otro género encontrado en la comunidad microbiana fue *Clostridium*, este género es Gram positivo, y también cuenta con la capacidad de transferir electrones o recibirlos mediante su pared celular. Esta capacidad se ha asociado también a ciertas especies de arqueas, levaduras y microalgas (Sydow *et al*, 2014).

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

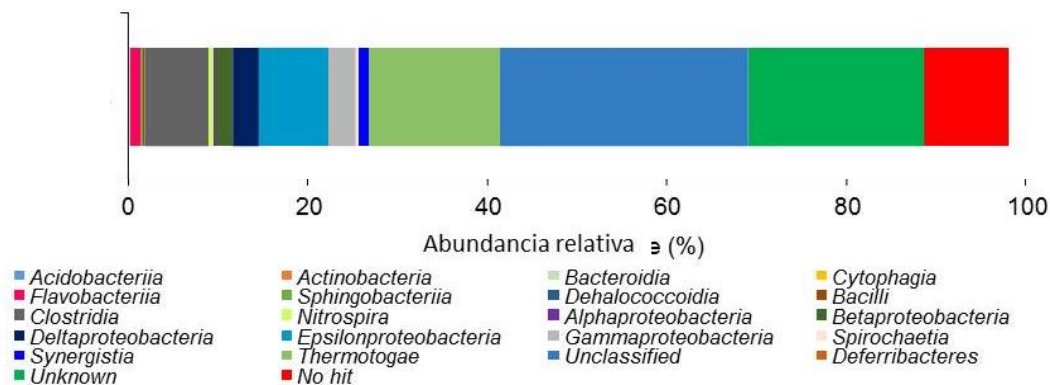


Figura 17. Composición de la comunidad microbiana del inóculo inicial proveniente de la industria cervecera. Tomada de Cardeña, 2018.

Con anterioridad, Cardeña (2018) realizó la biología molecular correspondiente al inóculo usado en este experimento. Al comparar la composición inicial del inóculo y la composición final de la biopelícula formada en el ánodo, mostrada en la figura 17, es posible apreciar, que la presión de selección dada por el potencial anódico fijado favoreció a la clase *Deltaproteobacteria*, dentro de los géneros que se ubican dentro de esta clase, se encuentra *Geobacter*.

La comparación de los resultados obtenidos para la composición de la comunidad microbiana en este estudio con los de otras investigaciones es limitada debido a que pocas investigaciones incorporan la caracterización de la biopelícula, y con las que se pudo comparar con anterioridad, incorporan la temperatura como factor, pero no el ensamblaje de la comunidad.

A pesar de esta limitante, el género *Geobacter* ha sido reportado con anterioridad en otras investigaciones. Heidrich y colaboradores (2014) encontraron que dicho género representó un 40-50% en la biopelícula formada en sus ánodos. En este estudio las temperaturas fueron muy variables (1°C-22°C) lo cual es interesante pues a pesar de los cambios en la temperatura y contrario a lo que se esperaría, *Geobacter* estuvo presente en temperaturas bajas. Por otro lado, y como se mencionó con anterioridad, la presencia de este género a estas temperaturas no implica que su metabolismo se esté llevando a cabo de manera óptima y por ende que pueda producir hidrógeno en cantidades considerables.

Los resultados reportados por Cardeña y colaboradores en (2018) presentaron una abundancia relativa del 92% del género *Geobacter*, el resto estuvo compuesto por *Citrobacter*, *Dysgonomas*, *Bacteroides*, *Geovibrio* y otros. La diferencia entre este estudio y

el realizado por estos autores radica en las variables probadas, pero además en el sustrato empleado. Esto es relevante debido a que, podemos inferir que aplicando el mismo voltaje (0.2V) se crea una presión de selección para favorecer al género *Geobacter*, pero el sustrato jugará un papel importante en el resto de la comunidad, lo cual a su vez determinará qué metabolitos serán asimilados y en qué cantidad.

4.6 Ácidos grasos volátiles

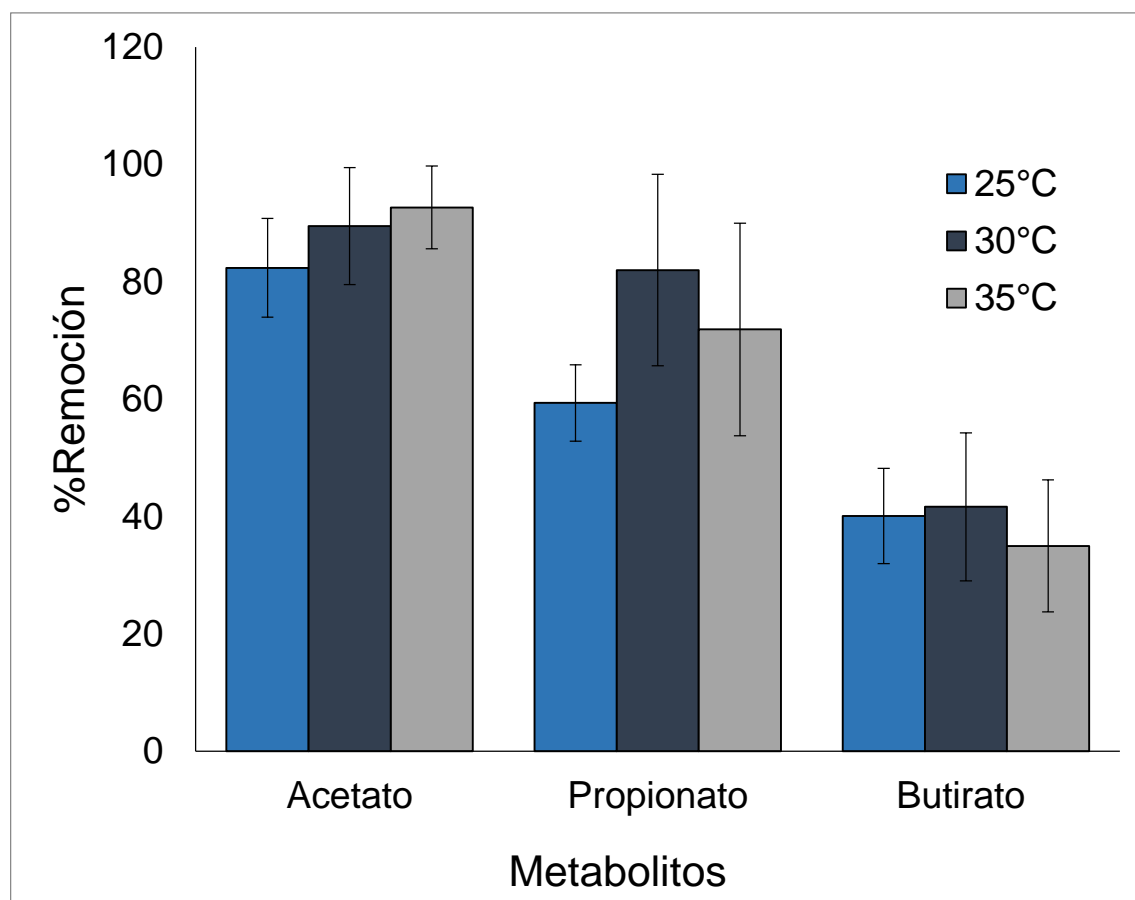


Figura 18. Porcentaje de remoción de ácidos grasos volátiles en fase líquida.

Al analizar los ácidos grasos volátiles en fase líquida, se observó que, para las tres condiciones probadas, el metabolito que fue removido en mayor cantidad fue el acetato, teniendo remociones entre el 80 y el 95% (Figura 18); por otro lado, el propionato tuvo una remoción del 60-70% y el butirato, fue en este caso, el metabolito que fue removido en menor porcentaje (30-40%). Esto está asociado, en gran medida con la composición de la comunidad formada en la biopelícula. La cual estuvo dominada por el género *Geobacter* sp. Este género usa el acetato como intermediario extracelular en la degradación de la materia orgánica bajo condiciones anaerobias, entra en su metabolismo y se oxida a través del ciclo de Krebs.

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Además, este metabolito estimula la actividad de las especies asociadas al género *Geobacter* sp. Se ha estudiado para especies puntuales, el metabolismo de otros ácidos grasos de cadena corta por otras vías, estos AGVs además del acetato, son donantes de electrones. Un ejemplo de ello es *G. metallireducens*, esta bacteria usa la vía 2- metilcitrato para metabolizar el propionato, en contraste, *G. bemidjiensis* usa la vía metilmalonil- CoA para metabolizar el mismo ácido (Lovely *et al*, 2011).

El propionato ha sido reportado como un ácido que se oxida con mayor facilidad que el butirato (Li *et al*, 2014), esto explica que el butirato haya sido el que menos fue consumido por la comunidad bacteriana. La abundancia del género *Geobacter* explica que tanto el propionato como el butirato no hayan sido removidos en gran cantidad. El propionato solamente puede ser asimilado por 4 especies de *Geobacter*, esto fue reportado por Röling (2014), con relación al butirato, se ha reportado que cerca de la mitad de las especies de *Geobacter* son capaces de metabolizar el butirato y otros metabolitos como el valerato y lactato.

Que existiera una comunidad dominada por un solo género, a pesar de que representa una gran cantidad de electrones producido por *Geobacter*, también representa una limitante, puesto que las relaciones de comensalismo son de gran importancia puesto que permiten que metabolitos más complejos se simplifiquen por otros géneros o especies presentes en la comunidad. Para términos de este estudio, la abundancia del 96% de *Geobacter* es beneficioso puesto que esto contribuyó en gran medida a obtener mejores producciones de biogás.

Capítulo V. Conclusiones

La producción de hidrógeno no mostró una diferencia significativa $p < 0.005$, a 30°C y a 35°C, en ambas temperaturas, la productividad fue de 1228 mLH₂/L_{cat}/d y 1222 mLH₂/L_{cat}/d, respectivamente. La eficiencia energética a 30°C es 50% más elevada que a 35°C y permite concluir que la temperatura óptima para operar las CEM es 30°C. Se descartaron las otras condiciones, debido a que a 25°C a pesar de que la eficiencia energética es cercana al 50%, no se encuentran producciones de hidrógeno favorables. En contraste, a 35°C, hay buenas producciones, pero el gasto energético que requieren es mucho mayor, lo cual hace que operar las CEM a esta temperatura sea menos eficiente.

Además, se sugiere que la aplicación de esta tecnología se realice en lugares con climas cálidos, al tomar en cuenta este parámetro, los requerimientos energéticos serán menores y por tanto los costos asociados descenderán significativamente.

5.1 Alcances y Limitaciones

Los alcances de este estudio están enfocados en la optimización de la producción de hidrógeno a escala laboratorio, se debe considerar que los reactores usados a lo largo de la experimentación necesitan adecuaciones para poder escalarse. El uso de un sustrato sintético también impide esta aplicabilidad. Sin embargo, la optimización de diversas variables a escala laboratorio es necesaria en este momento para el futuro escalamiento de estos reactores.

Por otro lado, este estudio muestra la necesidad latente de incluir más factores en los cálculos asociados a la eficiencia energética de las CEM, pues hasta el momento no se han reportado investigaciones que tomen en cuenta el gasto energético que conlleva la estabilización de la temperatura, lo cual es clave para un funcionamiento eficiente de las CEM, así como para llevar estas tecnologías a una escala mayor. Pues a pesar de ser una tecnología con pocos años de estudio, englobar estos factores en los cálculos dará una idea más clara sobre si esta tecnología puede pasar del laboratorio a una planta tratadora de aguas y generadora de hidrógeno.

Es importante considerar, que la aplicación de esta tecnología en términos de temperatura se debe contrastar con los escenarios futuros previstos tomando en cuenta el cambio climático. Ya que, aunque uno de los principales aportes de este trabajo es que estos reactores

CAPÍTULO V CONCLUSIONES

implicarían menor suplemento de energía en lugares cálidos, debe tomarse en cuenta que los patrones climáticos están cambiando rápidamente y a pesar de que existan modelos con predicciones, estos podrían cambiar para cuando esta tecnología sea aplicada, lo cual debe considerarse para escoger aquellas regiones climáticas que en su momento se adapten mejor a las necesidades de las CEM.

Bajo este contexto, sería importante considerar, la sustentabilidad de los materiales usados en las CEM, y si los materiales biodegradables cubren las necesidades de estos reactores para que puedan ser una opción viable en términos económicos, sociales y por supuesto ambientales.

Referencias

- Asif, M., y Muneer, T. (2007). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. *Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies*, 11(7), [1388–1413]. doi: 10.1016/j.rser.2005.12.004.
- Beegle, J. R., y Borole, A. P. (2018). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. *Energy production from waste: Evaluation of anaerobic digestion and bioelectrochemical systems based on energy efficiency and economic factors*, 96, [343–351]. doi: 10.1016/j.rser.2018.07.057.
- Bielecki, J. (2002). *Quarterly Review of Economics and Finance*. *Energy security: Is the wolf at the door?*, 42(2), [235–250]. doi: 10.1016/S1062-9769(02)00137-0.
- Blanco, S. A y Rodríguez, T. (2012). *Revista Chilena de Ingeniería*. *Producción de biohidrógeno a partir de residuos mediante fermentación oscura : una revisión crítica (1993-2011)* *Biohydrogen production from wastes via dark fermentation : A critical review*, 20, [398–411].
- Call, D.F., Merrill, M.D., y Logan, B.E. (2009) *Environmental Science & Technology*. *High Surface Area Stainless Steel Brushes as Cathodes in Microbial Electrolysis Cells.*, 43 (3), [2179–2183]. doi: 10.1021/es803074x.
- Cardaña, R. (2018). *Evaluación de los factores que afectan la cámara anódica y catódica en celdas de electrólisis microbiana utilizadas para la producción de hidrógeno* (Tesis doctoral). Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Cardaña, R., Moreno-Andrade, I., y Buitrón, G. (2018). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. *Improvement of the bioelectrochemical hydrogen production from food waste fermentation effluent using a novel start-up strategy*, 93(3), [878–886]. doi: 10.1002/jctb.5443.

- Carmona-Martínez, A.A., Trably, E., Milferstedt, K., Lacroix, R., Etcheverry, L., y Bernet, N. (2015). *Water Research. Long-term continuous production of H₂ in a microbial electrolysis cell (MEC) treating saline wastewater*, 81, [149–156]. doi: 10.1016/j.watres.2015.05.041.
- Chabert, N., Amin Ali, O., y Achouak, W. (2015). *Bioelectrochemistry. All ecosystems potentially host electrogenic bacteria*, 106, [88–96].doi: 10.1016/j.bioelechem.2015.07.004.
- Cheng, S. y Logan, B.E. (2007) *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis*, 104 (47), [18871–18873]. doi: 2443/10.1073/pnas.0706379104.
- Cheng, S., Xing, D., Call, D.F., y Logan, B.E. (2009). *Environmental Science & Technology Direct. Biological Conversion of Electrical Current into Methane by Electromethanogenesis*, 43 (10), [3953–3958]. doi: 10.1021/es803531g.
- Chown, S. L., Hodgins, K. A., Griffin, P. C., Oakeshott, J. G., Byrne, M., & Hoffmann, A. A. (2015). *Biological invasions, climate change and genomics. Evolutionary Applications*. <https://doi.org/10.1111/eva.12234>.
- Collins, M., R. Knutti, J. Arblaster, J.-L. Dufresne, T. Fichet, P. Friedlingstein, X. Gao, W.J. Gutowski, T. Johns, G. Krinner, M. Shongwe, C. Tebaldi, A.J. Weaver and M. Wehner, 2013: *Long-term Climate Change: Projections, Commitments and Irreversibility*. En: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Comisión Nacional del Agua, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2014). *Estadísticas del Agua en México. Edición 2013*. México.
- Cotterill, S., Heidrich, E., y Curtis, T. (2015). *Microbial Electrolysis Cells for Hydrogen Production*. En Scott, A y Eileen, H, *Microbial Electrochemical and Fuel Cells: Fundamentals and Applications* (287–319), Reino Unido: Woodhead Publishing.

- Drechsel, Pay, Qadir, Manzoor, Wichelns, D. (2015). *Wastewater Economic Asset in an Urbanizing World*. doi: 10.1007/978-94-017-9545-6.
- Dunn, S. (2002). Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 27(3), 235–264.
- Escapa, A., Mateos, R., Martínez, E. J., y Blanes, J. (2016). *Renewable and Sustainable Energy Reviews. Microbial electrolysis cells: An emerging technology for wastewater treatment and energy recovery. from laboratory to pilot plant and beyond*, 55, [942–956]. doi: 10.1016/j.rser.2015.11.029.
- Freguia, S., Rabaey, K., Yuan, Z., y Keller, J. (2007). *Electrocatalysis from theory to industrial applications. Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cells*, 53 (2) [598–603]. doi: 10.1016/j.electacta.2007.07.037.
- Ghimire, A., Frunzo, L., Pirozzi, F., Trably, E., Escudie, R., Lens, P. N. L., & Esposito, G. (2015). *Applied Energy. A review on dark fermentative biohydrogen production from organic biomass: Process parameters and use of by-products.*, 144, [73–95]. doi: 10.1016/j.apenergy.2015.01.045.
- Gomorra L. (2014) En México solo el 20% de las aguas son tratadas. *CONACYT Agenda Informativa* Recuperado de: <http://www.conacytprensa.mx/index.php/ciencia/ambiente/74-en-mexico-solo-el-20-de-las-aguas-residuales-son-tratadas>.
- González-Pabón, M. J., Figueredo, F., Martínez-Casillas, D. C., y Cortón, E. (2018). High-performance biodegradable membrane for point of need paper-based micro-scale microbial fuel cell analytical devices. *BioRxiv*. Recuperado de <http://biorxiv.org/content/early/2018/06/20/351890.abstract>.
- Gross, A. C. (1995). PROFILE Water Quality Management Worldwide, 10(1), [25–39].
- Guwy, A. J., Dinsdale, R. M., Kim, J. R., Massanet-Nicolau, J., & Premier, G. (2011). *Bioresource Technology. Fermentative biohydrogen production systems integration*, 102(18), [8534–8542]. doi: 10.1016/j.biortech.2011.04.051.
- Guy, O. J., & Walker, K.-A. D. (2016). Silicon Carbide Biotechnology .*Graphene Functionalization for Biosensor Applications*, [85–141]. doi: 10.1016/B978-0-12-802993-0.00004-6.

- HACH Company. (2000). Handbook of Environmental Analysis. *Manual de Análisis de Agua*, [1997–2000]. doi: 10.1167/8.16.12.
- HACH Company. (2011). Handbook of Environmental Analysis. *Oxygen Demand, Chemical*. [293–297]. doi: 10.1201/b10505-41.
- Hallenbeck, P. C. (2011). Biofuels. *Microbial paths to renewable hydrogen production*, 2(3), [285–302]. doi: 10.4155/bfs.11.6.
- Hallenbeck, P. C. (2013). Fundamentals of Biohydrogen. En Pandey, A, Chang, J, Hallenbeck, P.C, Larroche, C *Biohydrogen* (25-43), Estados Unidos de América:Elsevier.
- Harper, G. E. (2005). *El ABC de las instalaciones eléctricas residenciales*. Editorial Limusa
- Heidrich, E., Curtis, T., y Dolfing, J. (2015). Determination of the Internal Chemical Energy of Wastewater Determination of the Internal Chemical Energy of Wastewater, 45(October), 827–832.
- International Energy Agency (IEA). (2018). *CO2 Emissions from Fuel Combustion 2018 Highlights*. International energy agency (Vol. 1). doi: 10.1787/co2_fuel-2014-en.
- Jeremiasse, A. W., Hamelers, H. V. M., Saakes, M., y Buisman, C. J. N. (2010). *International Journal of Hydrogen Energy*. Ni foam cathode enables high volumetric H₂ production in a microbial electrolysis cell, 35(23), [12716–12723]. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.131.
- Kadier, A., Kalil, M.S., Abdeshahian, P., Chandrasekhar, K., Mohamed, A., Azman, N.F., et al. (2016). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Recent advances and emerging challenges in microbial electrolysis cells (MECs) for microbial production of hydrogen and value-added chemicals, 61, [501–525]. doi: 10.1016/j.rser.2016.04.017.
- Kruse, B., Grinna, S., y Buch, C. (2002). *Hydrogen Status og muligheter*. Washington: Bellona Foundation.
- Kumar, G., Bakonyi, P., Zhen, G., Sivagurunathan, P., Koók, L., Kim, S.-H., et al. (2017). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Microbial electrochemical systems for sustainable biohydrogen production: Surveying the experiences from a start-up viewpoint, 70, [589–597].doi: 10.1016/j.rser.2016.11.107.

- Kundu, A., Sahu, J.N., Redzwan, G., y Hashim, M.A. (2013). *International Journal of Hydrogen Energy* An overview of cathode material and catalysts suitable for generating hydrogen in microbial electrolysis cell, 38 (4), [1745–1757]. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.11.031.
- Kyazze, G., Popov, A., Dinsdale, R., Esteves, S., Hawkes, F., Premier, G., y Guwy, A. (2010). *International Journal of Hydrogen Energy*. Influence of catholyte pH and temperature on hydrogen production from acetate using a two chamber concentric tubular microbial electrolysis cell, 35 (15), [7716–7722]. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.05.036.
- Lalurette, E., Thammannagowda, S., Mohagheghi, A., Maness, P.-C., y Logan, B.E. (2009). *International Journal of Hydrogen Energy*. Hydrogen production from cellulose in a two-stage process combining fermentation and electrohydrogenesis, 34 (15), [6201–6210]. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.112.
- Leduc, M., Damon Matthews, H., y De Elía, R. (2016). *Nature Climate Change*. Regional estimates of the transient climate response to cumulative CO₂ emissions, 6(5), [474–478]. doi: 10.1038/nclimate2913.
- Li, X.-H., Liang, D.-W., Bai, Y.-X., Fan, Y.-T., y Hou, H.-W. (2014). *International Journal of Hydrogen Energy*. Enhanced H₂ production from corn stalk by integrating dark fermentation and single chamber microbial electrolysis cells with double anode arrangement, 39 (17), [8977–8982]. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.065.
- Liu, H. y Hu, H. (2012) Microbial Electrolysis: Novel Biotechnology for Hydrogen Production from Biomass. En Hallenbeck, P.C, *Microbial Technologies in Advanced Biofuels Production* (93–105), Estados Unidos de América: Springer.
- Logan, B. E., Call, D., Cheng, S., Hamelers, H. V. M., Sleutels, T. H. J. A., Jeremiasse, A. W., y Rozendal, R. A. (2008). *Environmental Science & Technology*. Microbial Electrolysis Cells for High Yield Hydrogen Gas Production from Organic Matter, 42 (23), [8630–8640]. doi: 10.1021/es801553z.

- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., y Rabaey, K. (2006). *Environmental Science & Technology. Microbial fuel cells: Methodology and technology*, 40(17), [5181–5192]. doi: 10.1021/es0605016.
- Lovins, A. B., y Cramer, D. R. (2004). International Journal of Vehicle Design Hypercars 1 , hydrogen , and the automotive transition., 35, (50–85). Recuperado de: <https://pdfs.semanticscholar.org/1479/b8a90f3255f29acd6fb19ec00071379c296d.pdf>.
- Lovley, D. R., Ueki, T., Zhang, T., Malvankar, N. S., Shrestha, P. M., Flanagan, K. A., y Nevin, K. P. (2011). Geobacter. The Microbe Electric's Physiology, Ecology, and Practical Applications. En Poole, R. K, *Advances in Microbial Physiology* (1–100). Estados Unidos de América: Academic Press.
- Manuel, M., Neburchilov, V., Wang, H., Guiot, S. R., & Tartakovsky, B. (2010). Hydrogen production in a microbial electrolysis cell with nickel-based gas diffusion cathodes. *Journal of Power Sources*, 195(17), 5514–5519.
- McCully, A. L., y McKinlay, J. B. (2016). *International Journal of Hydrogen Energy. Disrupting Calvin cycle phosphoribulokinase activity in Rhodospseudomonas palustris increases the H₂ yield and specific production rate proportionately*, 41(7), [4143–4149]. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.01.003.
- Mei, X., Xing, D., Yang, Y., Liu, Q., Zhou, H., Guo, C., y Ren, N. (2017). *Bioelectrochemistry. Bioelectrochemistry Adaptation of microbial community of the anode bio fi lm in microbial fuel cells to temperature*, 117, [29–33]. doi: 10.1016/j.bioelechem.2017.04.005.
- Mohan, S. V., Chandrasekhar, K., Chiranjeevi, P., y Babu, P. S. (2013). Biohydrogen Production from Wastewater. En Pandey, A, Chang, J y Larroche, C, *Biohydrogen*, (1–24), Estados Unidos de América: Elsevier.
- Mohan, S. V., y Pandey, A. (2013). Biohydrogen Production: An Introduction. En Pandey, A, Chang, J y Larroche, C, *Biohydrogen*, (1–24), Estados Unidos de América: Elsevier.
- Muzziotti, D., Adessi, A., Faraloni, C., Torzillo, G., y De Philippis, R. (2016). *Research in Microbiology. H₂ production in Rhodospseudomonas palustris as a way to cope with high light intensities.*, 167(5), [350–356]. Doi: 10.1016/j.resmic.2016.02.003.

- Ngô, C. (2010). *Energy Resources, technologies and the environment*. Londres: Institution of Engineering and Technology. Recuperado de: <https://digital-library-theiet.org/pbidi.unam.mx:2443/content/books/po/pbrn008e>.
- Omidi, H., y Sathasivan, A. (2013). *International Biodeterioration and Biodegradation. Optimal temperature for microbes in an acetate fed microbial electrolysis cell (MEC)*, 85, [688–692]. doi: 10.1016/j.ibiod.2013.05.026.
- Pentassuglia, S., Agostino, V., y Tommasi, T. (2013). *Encyclopedia of Interfacial Chemistry. EAB—Electroactive Biofilm: A Biotechnological Resource. Reference. Module in Chemistry*, [110-123]. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13461-4.
- Prakash Khedun, C., Sanchez Flores, R., Rughoonundun, H., & Kaiser, R. A. (2014). *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems. World Water Supply and Use: Challenges for the Future*, 5, [450–465]. doi:10.1016/B978-0-444-52512-3.00083-8.
- Ramalho, R.S (1990). *Tratamiento de aguas residuales*: Reverté.
- Rimboud, M., Pocaznoi, D., Erable, B., & Bergel, A. (2014). *Physical Chemistry Chemical Physics. Electroanalysis of microbial anodes for bioelectrochemical systems: Basics, progress and perspectives*.16(31), [16349–16366]. doi: 10.1039/c4cp01698j.
- Rittmann, B. E. (2008). *Biotechnology and Bioengineering. Opportunities for renewable bioenergy using microorganisms*, 100, [203-212]. doi: 10.1002/bit.21875.
- Röling, W.F.M. (2014) *The Family Geobacteraceae*. 157–172.
- Rozendal, R. A., Hamelers, H. V. M., Euverink, G. J. W., Metz, S. J., y Buisman, C. J. N. (2006). *International Journal of Hydrogen Energy. Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis*, 31(12), [1632–1640]. doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.12.006.
- Rozendal, R. A., Hamelers, H. V. M., Euverink, G. J. W., Metz, S. J., y Buisman, C. J. N. (2006). *International Journal of Hydrogen Energy. Principle and perspectives of hydrogen*

production through biocatalyzed electrolysis, 31(12), [1632–1640]. doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.12.006.

Rozendal, R.A., Hamelers, H.V.M., Molenkamp, R.J., y Buisman, C.J.N. (2007). *Water Research. Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes*, 41 (9), [1984–1994]. doi: 10.1016/j.watres.2007.01.019.

Rozendal, R.A., Hamelers, H.V.M., y Buisman, C.J.N. (2006). *Environmental Science & Technology. Effects of Membrane Cation Transport on pH and Microbial Fuel Cell Performance*, 40 (17), [5206–5211]. doi: 10.1021/es060387r.

Rozendal, R.A., Hamelers, H.V.M., y Buisman, C.J.N. (2006). *Environmental Science & Technology. Effects of Membrane Cation Transport on pH and Microbial Fuel Cell Performance*, 40 (17), [5206–5211]. doi: 10.1021/es060387r.

Selembo, P. A., Merrill, M. D., y Logan, B. E. (2009). *Journal of Power Sources. The use of stainless steel and nickel alloys as low-cost cathodes in microbial electrolysis cells*, 190 (2), [271–278]. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.144.

Shafiee, S., & Topal, E. (2009). *Energy Policy. When will fossil fuel reserves be diminished*, 37(1), 181–189. doi: 10.1016/j.enpol.2008.08.016.

Sydow, A., Krieg, T., Mayer, F., Schrader, J., y Holtmann, D. (2014). *Applied Microbiology and Biotechnology. Electroactive bacteria—molecular mechanisms and genetic tools*, 98(20), [8481–8495]. doi: 10.1007/s00253-014-6005-z.

Sydow, A., Krieg, T., Mayer, F., Schrader, J., y Holtmann, D. (2014). *Applied Microbiology and Biotechnology. Electroactive bacteria—molecular mechanisms and genetic tools*, 98(20), [8481–8495]. doi: 10.1007/s00253-014-6005-z.

UNESCO. (2017). Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2017. Aguas Residuales. El recurso desaprovechado. Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultural.

- Wang, A., Liu, W., Cheng, S., Xing, D., Zhou, J., y Logan, B. E. (2009). *International Journal of Hydrogen Energy*. *Source of methane and methods to control its formation in single chamber microbial electrolysis cells*, 34(9), [3653–3658]. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.03.005.
- Wang, Y. Z., Zhang, L., Xu, T., y Ding, K. (2017). *International Journal of Hydrogen Energy* *Influence of initial anolyte pH and temperature on hydrogen production through simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulose in microbial electrolysis cell*, 42(36), [22663–22670]. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.07.214.
- Yahyaoui, I. (2018). Introduction. En Yahyaoui, I., *Advances in Renewable Energies and Power Technologies* (pp. xxiii–xxv). Estados Unidos de América: Elsevier.