



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

GENERACIÓN DE HIDRÓGENO EN UNA CELDA DE ELECTRÓLISIS
MICROBIANA ALIMENTADA CON ÁCIDOS GRASOS VOLÁTILES

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

PRESENTA:
ING. ISAAC RIVERA ÁLVAREZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR
DR. ALFONSO DURÁN MORENO, FACULTAD DE QUÍMICA
DR. MARCO ANTONIO GARZÓN ZÚÑIGA, FACULTAD DE INGENIERÍA

MÉXICO, D. F. OCTUBRE 2014

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Alfonso Durán Moreno

Secretario: Dr. Pedro Roquero Tejeda

Vocal: Dra. Bibiana Cercado Quezada

1^{er.} Suplente: Dr. Marco Antonio Garzón Zúñiga

2^{do.} Suplente: Dr. Germán Buitrón Méndez

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN EN PROCESOS AVANZADOS DE
TRATAMIENTO DE AGUAS, INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM, UNIDAD
ACADÉMICA JURQUILLA

TUTOR DE TESIS:

DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ

FIRMA

Agradecimientos

A mis padres por su espectacular esfuerzo para que yo contara con las condiciones necesarias para mi desarrollo como persona.

A mis hermanos cuya influencia ha sido determinante en mi vida.

Al Dr. Germán por permitirme integrarme a su equipo de trabajo y desarrollar el presente trabajo de investigación.

Al M. B. Jaime, al Dr. Iván, Dr. Alejandro, Dr. Ixbalanc y la M. C. Gloria por compartir su conocimiento conmigo.

A Conacyt por el apoyo económico aportado para la realización de este proyecto.

A mis compañeros del Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados de Tratamiento de Agua. Su compañía resultó agradable y amena.

A Black Sabbath, Alice Cooper, Carcass, Arch Enemy, Manowar, Iron Maiden, Megadeth, Motorhead, Scorpions, Deep Purple, Judas Priest, Stratovarius, King Diamod y Cannibal Corpse. Su música siempre ha sido una inspiración esencial.

Lista de tablas

Tabla 1. Experimentos con celdas de electrólisis microbianas realizados con el efluente de un proceso de fermentación como sustrato.

Tabla 2. Análisis de varianza de la productividad de H₂ al seleccionar diferencia de potencial y concentración inicial como variables de control.

Tabla 3. Valores de pH al final del lote de 120 horas.

Tabla 4. Porcentaje de recuperación de hidrógeno.

Tabla 5. Comparación de la productividad de hidrógeno en sistemas con dos cámaras.

Tabla 6. Concentración de alcoholes, ácidos grasos volátiles y DQO en el efluente del reactor de fermentación oscura que alimenta la celda.

Tabla 7. Análisis de varianza de la productividad de H₂ al seleccionar diferencia de potencial y tipo de sustrato como variables de control.

Tabla 8. Análisis de varianza de porcentaje de remoción de materia orgánica al seleccionar diferencia de potencial y tipo de sustrato como variables de control.

Tabla 9. Análisis de varianza de la producción de H₂ al seleccionar diferencia de potencial y tipo de membrana como variables de control.

Tabla 10. Análisis de varianza de porcentaje de remoción de materia orgánica al seleccionar diferencia de potencial y tipo de membrana como variables de control.

Tabla 11. Desempeño de dos CEMs equipadas con una membrana de intercambio catiónico y una de intercambio aniónico operadas con una diferencia de potencial de 1 V.

Tabla 12. Desempeño de dos CEMs equipadas con una membrana de intercambio catiónico y una de intercambio aniónico operadas con 550 mV.

Tabla 13. Desempeño de dos CEMs equipadas con una membrana de intercambio catiónico y una de intercambio aniónico operadas con 350 mV.

Tabla 14. Composición del sustrato alimentado a la celda para la prueba de robustez.

Tabla 15. Evolución del pH de la cámara anódica y pH inicial y final de la cámara catódica después de 120 horas (prueba de robustez).

Tabla 16. Límites teóricos de diferentes tipos de recuperación energética para la producción de hidrógeno a partir de acetato en CEMs a condiciones biológicas estándar.

Tabla 17. Recuperación energética para sustrato sintético.

Tabla 18. Recuperación energética en sustrato sintético y real al aplicar 350 mV a la celda.

Tabla 19. Recuperación energética en sustrato sintético y real al aplicar 550 mV a la celda.

Tabla 20. Recuperación energética para robustez del sistema al aplicar 350 mV a la celda.

Tabla 21. Recuperación energética para robustez del sistema al aplicar 550 mV a la celda.

Lista de figuras

Figura 1. Integración de sistemas bioelectroquímicos con sistemas de fermentación para producir H_2 y metano.

Figura 2. Representación esquemática de una celda de combustible microbiana.

Figura 3. Esquema de una celda de electrólisis microbiana (CEM).

Figura 4. Esquema de celdas de electrólisis microbiana con una y dos cámaras.

Figura 5. Fotografía de la celda electroquímica microbiana.

Figura 6. Representación esquemática de la celda electroquímica microbiana.

Figura 7. Esquema del biorreactor de fermentación oscura.

Figura 8. Esquema del sistema CEM conectado.

Figura 9. Celda de electrólisis microbiana ensamblada.

Figura 10. Celdas de electrólisis microbiana en un baño de agua termorregulado a $25^\circ C$ y conectadas a un sistema de probetas invertidas

Figura 11. Evolución de la densidad de corriente en las celdas en fase de colonización a lo largo de 16 lotes de operación.

Figura 12. Curva de diferencia de potencial y densidad de potencia vs densidad de corriente en la celda en fase de colonización con membrana de intercambio protónico (Nafion 117).

Figura 13. Curva de diferencia de potencial y densidad de potencia en función de la densidad de corriente de las celdas en fase de colonización con membrana de intercambio catiónico.

Figura 14. Curvas de densidad de potencia vs densidad de corriente al usar una membrana de intercambio protónico y membrana de intercambio catiónico.

Figura 15. Voltamperogramas del sistema en modo CCM alimentado con 1.6 g/L de acetato de sodio como sustrato en distintas etapas de la colonización de la celda.

Figura 16. Volumen de hidrógeno por litro de catolito producido en 120 días con tres concentraciones iniciales de materia orgánica, aplicando 350 mV y a 550 mV a la celda.

Figura 17. Productividad de H_2 . Sustrato sintético.

Figura 18. Productividad de H₂ respecto a consumo de materia orgánica expresada como DQO. Sustrato sintético: 3 niveles de DQO inicial y 2 diferencias de potencial.

Figura 19. Recuperación catódica de la celda de electrólisis. Sustrato sintético: 3 niveles de DQO inicial y 2 diferencias de potencial.

Figura 20. Degradación de DQO en 120 horas. Sustrato sintético.

Figura 21. Consumo de sustrato vs tiempo en sustrato sintético de concentración inicial: 1200 mg/L DQO con 350 mV.

Figura 22. Consumo de sustrato vs tiempo en sustrato sintético de concentración inicial: 1200 mg/L DQO con 550 mV.

Figura 23. Comparación entre la productividad de H₂ de un sistema CEM operado con sustrato real y con sustrato sintético.

Figura 24. Comparación entre el consumo de DQO de un sistema CEM operado con sustrato real y con sustrato sintético.

Figura 25. Productividad máxima de hidrógeno con dos membranas de intercambio iónico distintas.

Figura 26. Remoción de DQO con dos membranas de intercambio iónico distintas.

Figura 27. Porcentaje de recuperación catódica con dos membranas de intercambio iónico distintas.

Figura 28. Transporte de iones en una celda de electrólisis microbiana equipada con una membrana de intercambio aniónico.

Figura 29. Transporte de iones en una celda de electrólisis microbiana equipada con una membrana de intercambio catiónico.

Figura 30. Composición del gas generado en la cámara catódica después del lote de 120 horas. La celda de electrólisis fue alimentada con un efluente de fermentación que contenía 1200 mg/L de glucosa.

Figura 31. Composición del gas generado en la cámara catódica después del lote de 48 horas. La celda de electrólisis fue alimentada con un efluente de fermentación que contenía 1200 mg/L de glucosa.

Figura 32. Productividad de hidrógeno con dos sustratos distintos.

Figura 33. Evolución de la concentración de ácidos grasos volátiles, etanol y glucosa a lo largo de 120 horas con un potencial de 550 mV.

Figura 34. Evolución de la concentración de ácidos grasos volátiles, etanol y glucosa a lo largo de 120 horas con un potencial de 350 mV.

Figura 35. Remoción de materia orgánica con TRH de 120 horas de un sustrato real con alto contenido de glucosa y de un sustrato sintético sin glucosa.

Figura 36. Monitoreo de la densidad de corriente en la celda de electrólisis durante su operación con tres diferentes concentraciones iniciales de DQO aplicando a la celda 550 mV en 120 horas.

Figura 37. Monitoreo de la densidad de corriente en la celda de electrólisis durante su operación con tres diferentes concentraciones iniciales de DQO aplicando a la celda 530 mV en 120 horas.

Lista de abreviaturas

AGVs: Ácidos grasos volátiles.

CCM: Celda de combustible microbiana.

CEM: Celda de electrólisis microbiana.

DQO: Demanda química de oxígeno.

E_{an} : Potencial anódico.

E_C : Eficiencia coulombica.

E_{cell} : Potencial requerido.

E_{cat} : Potencial catódico.

E_{eq} : Potencial de equilibrio.

F: Constante de Faraday.

ΔG_r : Energía libre de Gibbs de reacción.

MIA: Membrana de intercambio aniónico.

MIC: Membrana de intercambio catiónico.

MIP: Membrana de intercambio protónico.

pH: Potencial hidrógeno.

R: Resistencia eléctrica.

R : Constante universal de los gases ideales.

R_{int} : Resistencia interna.

R_{ext} : Resistencia externa.

I: Intensidad de corriente.

V: Diferencia de potencial.

P: Presión.

T: Temperatura.

r_{cat} : Recuperación catódica.

η_E : Recuperación energética a partir de la corriente eléctrica que se pasa por el sistema.

η_s : Recuperación energética a partir del sustrato.

η_T : Recuperación energética total.

W_{in} : Energía alimentada al sistema.

W_s : Calor de combustión del sustrato.

W_{H_2} : Calor de combustión del hidrógeno (285.83 kJ/mol).

Contenido

Agradecimientos	iii
Lista de tablas	iv
Lista de figuras.....	vi
Lista de abreviaturas	ix
Contenido.....	x
Introducción.....	1
Resumen.....	2
1 Antecedentes	3
1.1 Hidrógeno como vector energético	3
1.2 Producción de biohidrógeno e integración de sistemas	3
1.3 Sistemas bioelectroquímicos	4
1.4 Celdas de combustible microbianas (CCM)	5
1.5 Celdas de electrólisis microbianas (CEM)	6
1.6 Termodinámica de las CEM.....	8
1.7 Microorganismos involucrados en los sistemas bioelectroquímicos	11
1.8 Aspectos de la arquitectura de una CEM	13
1.9 Uso del efluente de fermentación como sustrato para las CEM	16
2 Objetivos	22
2.1 Objetivo General.....	22
2.2 Objetivos Específicos.....	22
2.3 Metas.....	22
3 Metodología	23
3.1 Estrategia experimental	23
3.2 Diagrama de flujo.....	23
3.3 Construcción de la celda.....	24
3.4 Reactor de fermentación oscura (Origen del sustrato para la celda)	25
3.5 Colonización de las celdas.....	26
3.6 Ciclos en modo celda de electrólisis microbiana	28
4 Resultados	32
4.1 Fase de colonización	32
4.2 Modo Celda de electrólisis microbiana.....	37

4.3 Recuperación energética.....	56
4.4 Densidad de corriente bajo distintas condiciones de operación de la CEM.....	59
5 Conclusiones.....	61
6 Bibliografía.....	62
Producción.....	65

Introducción

El tema que se desarrolla en esta tesis es el uso del residuo proveniente de un reactor de fermentación oscura para alimentar una celda de electrólisis microbiana (CEM).

El hidrógeno es un vector energético con un alto calor de combustión. La fermentación oscura parece ser el método biológico más favorable para la producción de este combustible por su alto rendimiento, rapidez y bajo costo. Pero se trata de un proceso que genera un residuo con altas concentraciones de ácidos grasos volátiles y alcoholes cuya energía aún puede ser aprovechada mediante otras tecnologías (Show et al., 2012).

La CEM es una tecnología bioelectroquímica que puede degradar los ácidos grasos provenientes del reactor de fermentación oscura y como valor agregado produce hidrógeno, pero al integrar ambos sistemas el desempeño de la CEM dependerá de las propiedades del efluente del reactor de fermentación.

El trabajo experimental de tesis se enfoca a evaluar una CEM que utiliza el efluente de un reactor de fermentación oscura como sustrato. Se variaron las condiciones de operación, configuración y sustratos de la celda para mejorar su desempeño tanto en lo que respecta a degradación de materia orgánica, como en producción de hidrógeno.

Resumen

El consumo de materia orgánica, la productividad de hidrógeno y recuperación energética fueron evaluados en una celda de electrólisis microbiana (CEM) de dos cámaras. Se usaron tres niveles de concentración de DQO (400, 600 y 1200 mg/L) de un sustrato sintético que contenía una proporción fija de ácidos grasos volátiles (AGVs). También se utilizó como sustrato (sustrato real) el efluente de un proceso de fermentación oscura que contenía AGVs y una DQO de 400 mg/L. Se utilizó una membrana de intercambio catiónico (MIC) para aislar una cámara de la otra. Se aplicaron dos niveles de diferencia de potencial: 350 y 550 mV a la celda. El sistema se operó en lotes de 120 horas y se utilizaron los resultados de producción de hidrógeno, consumo de AGVs y corriente eléctrica para determinar el tiempo de residencia hidráulica más adecuado. Se evaluó el desempeño de una membrana de intercambio aniónico (MIA) vs la MIC. En la segunda etapa del experimento se utilizó un sustrato real con 1200 mg/L de glucosa para evidenciar lo que ocurre cuando se emplea un sustrato distinto a los AGVs.

Durante la implementación del sustrato sintético el nivel de 550 mV mostró las productividades más altas, se observó un máximo de 81 mL/L/d y un consumo de DQO del 85%. Cuando se aplicó una diferencia de potencial de 550 mV no hubo una diferencia significativa en la productividad de los tres niveles de concentración. La productividad fue mayor con bajas concentraciones de sustrato cuando se aplicó una diferencia de potencial de 350 mV. El desempeño del sustrato real fue comparado con la concentración más baja de sustrato sintético; no hubo una diferencia significativa en la productividad. Tampoco hubo una diferencia significativa entre el desempeño de una MIA vs una MIC bajo las condiciones operativas de este experimento. Cuando se usó glucosa como sustrato hubo producción de AGVs durante las primeras 48 horas y consumo de AGVs después de este tiempo. A las 120 horas se encontró metano y dióxido de carbono en la cámara catódica. Se redujo el tiempo de residencia hidráulica a 48 horas y se inhibió la producción de metano. En este caso la remoción de DQO disminuyó del 66% al 20%. La productividad de hidrógeno fue inferior a la primera etapa al disminuir de 81 mL/L/d a 28 mL/L/d con la diferencia de potencial de 550 mV. Los resultados anteriores indican que el alto contenido de glucosa en el sustrato favorece la fermentación en vez de la electrohidrogenesis.

La producción de hidrógeno a partir de AGVs es mayor con niveles altos de diferencia de potencial y niveles bajos de DQO. La recuperación energética es mayor cuando se aplican 550 mV que 350 mV. Del mismo modo al aplicar 550 mV la energía recuperada en forma de hidrógeno resulta superior a la energía administrada como corriente eléctrica.

1 Antecedentes

1.1 Hidrógeno como vector energético

El consumo energético en el escenario económico actual depende de los combustibles fósiles, cuyo uso ha ocasionado un crecimiento sin precedentes de las emisiones de gases de efecto invernadero (Show et al., 2012).

Se están realizando esfuerzos sustanciales para explorar formas de energía renovable que puedan reemplazar a los combustibles fósiles (Show et al., 2012). Una de las alternativas más atractivas es el uso de hidrógeno (H_2), el cual puede ser producido a partir de varios sustratos, tales como fuentes de energía fósil, biomasa, agua, etc. El valor calorífico del H_2 es el más alto entre los combustibles no nucleares (Sun et al., 2012). Mientras el metano (CH_4) tiene un calor de combustión de 55.65 kJ/g, el H_2 tiene un calor de combustión de 142.92 kJ/g y su combustión no genera emisiones de gases de efecto invernadero. Los productos finales de la combustión del H_2 son vapor de agua y pequeñas cantidades de óxidos de nitrógeno (NO_x), que pueden ser tratados con los métodos apropiados. Por lo tanto el hidrógeno es el combustible limpio ideal (Sun et al., 2012).

No obstante, la transición al H_2 tiene varios inconvenientes, en la actualidad la producción de H_2 es escasa, hay poca infraestructura de estaciones de abastecimiento de H_2 y poco conocimiento sobre las características de la combustión de H_2 en máquinas de combustión interna (Sun et al., 2012).

Otro problema es que hoy en día la mayor parte del H_2 es generado a partir de combustibles fósiles por medio de procesos termoquímicos (Show et al., 2012). Por esta razón el desarrollo de tecnología para la producción de H_2 a partir de procesos biológicos se vuelve una alternativa atractiva.

1.2 Producción de biohidrógeno e integración de sistemas

El H_2 puede producirse por diferentes caminos biológicos que pueden dividirse en dos grupos: los que dependen de la luz y los que son independientes de ella. Los primeros incluyen la fotólisis de agua y la fotofermentación de sustratos orgánicos mediante microorganismos, mientras que el principal proceso independiente de la luz es la fermentación oscura (Show et al., 2012).

Mediante la fermentación oscura se genera H_2 en la primera etapa de un proceso anaerobio que utiliza varios sustratos orgánicos. Este H_2 es un metabolito intermedio que es utilizado como donador de electrones por las arqueas generadoras de metano en una segunda etapa de la fermentación. No obstante, se puede inhibir la etapa de metanogénesis y otras reacciones bioquímicas que

consuman H_2 . Esto se hace mediante varias medidas: regular los cultivos a un pH bajo, con tiempos de residencia hidráulica cortos, o bien al inactivar los organismos consumidores de hidrógeno con tratamientos térmicos o con inhibidores químicos. Durante la fermentación oscura, los carbohidratos se convierten en gas H_2 , ácidos grasos volátiles y alcoholes, los cuales son contaminantes orgánicos (Show et al., 2012). La naturaleza de dichos productos propicia que el efluente del rector de fermentación reciba también un tratamiento biológico mediante otros procesos como se muestra en la figura 1. Una segunda etapa puede ser la fotofermentación, la digestión anaerobia para generación de metano, el uso de sistemas bioelectroquímicos, como las celdas de combustible microbianas, las cuales pueden producir una corriente eléctrica, o las celdas de electrólisis microbianas, las cuales son capaces de consumir dicha corriente eléctrica y generar H_2 con la electrólisis de los productos de la fermentación.

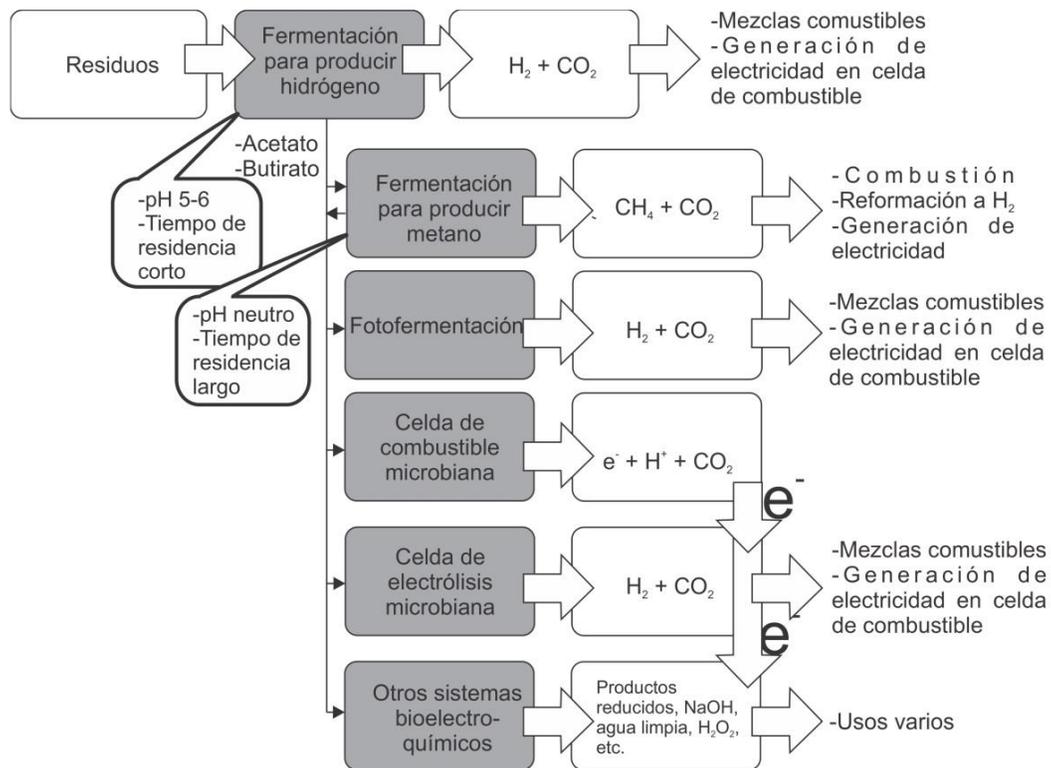


Figura 1. Integración de sistemas bioelectroquímicos con sistemas de fermentación para producir H_2 y metano.

1.3 Sistemas bioelectroquímicos

Los sistemas bioelectroquímicos utilizan determinadas bacterias que realizan la oxidación de la materia orgánica sobre un electrodo llamado ánodo. Su fuente de materia orgánica son sustratos tales como acetato, celulosa, almidón y aguas residuales de diversos orígenes (Sleutels et al., 2012). Esta tecnología puede

dividirse en dos tipos de celdas de acuerdo a la espontaneidad de las reacciones que se realizan en ellas: celdas de combustible microbianas y celdas de electrólisis microbianas (Pant et al., 2012). Mientras en las primeras se genera corriente eléctrica de manera espontánea mediante reacciones de oxidación-reducción, en las segundas se consume energía eléctrica para llevar a cabo reacciones químicas no espontaneas de oxidación-reducción como la generación de hidrógeno.

1.4 Celdas de combustible microbianas (CCM)

Las CCMs son celdas electroquímicas que convierten energía química en energía eléctrica (figura 2). En el compartimiento anódico ciertas bacterias llamadas electrogénicas llevan a cabo la oxidación del sustrato orgánico y generan electrones y protones. Los electrones se transportan a través de un circuito externo hacia el cátodo. Al mismo tiempo los protones (H^+) generados en el ánodo se transportan hacia la cámara catódica a través de una membrana que separa ambas cámaras. La corriente eléctrica es producida por la reducción de oxígeno en el cátodo (donde se genera H_2O) (Pant et al., 2012). Se han hecho perfiles taxonómicos de las comunidades microbianas en los electrodos para numerosas celdas de combustible microbianas y actualmente las bacterias electrogénicas mejor estudiadas pertenecen a las familias *Shewanellaceae* y *Geobacteraceae* (Wrana et al., 2010).

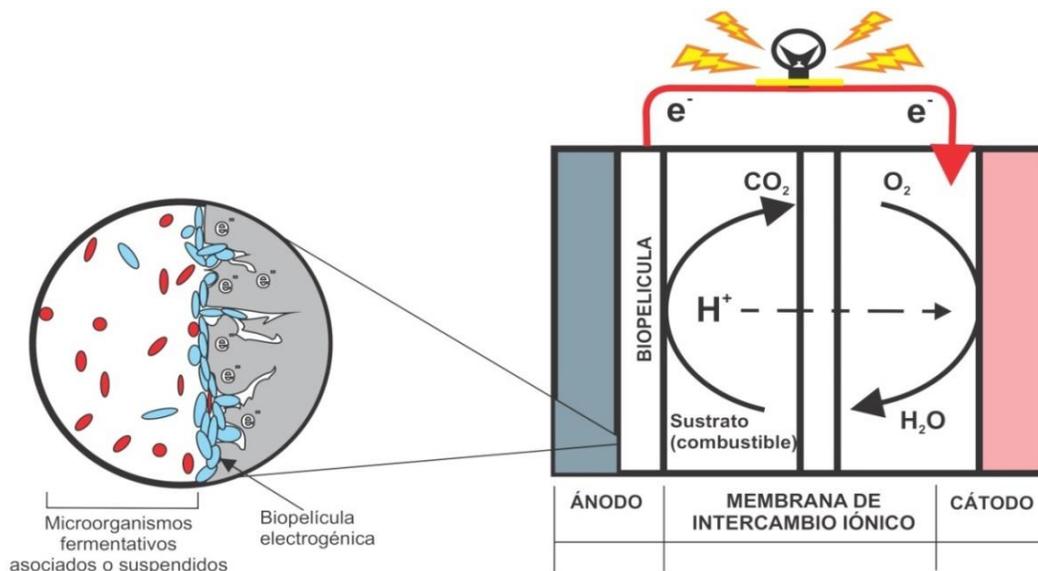


Figura 2. Representación esquemática de una celda de combustible microbiana (Adaptada de Oh et al., 2010).

1.5 Celdas de electrólisis microbianas (CEM)

Por su parte, la CEM es un método relativamente nuevo para generar H₂ a partir de acetato y otros productos de fermentación. En las CEM las bacterias electrogénicas oxidan al sustrato y liberan electrones al ánodo (Figura 3). Su cátodo es anaerobio y en ausencia de oxígeno no es posible la generación espontánea de corriente eléctrica (Pant et al., 2012) debido al valor de la energía libre de Gibbs de la reacción redox (Logan et al., 2008) que en este caso produce hidrógeno. En consecuencia, para dirigir los electrones al cátodo se debe administrar energía de una fuente externa. Se aplica un pequeño potencial eléctrico al circuito, que permite la producción de H₂ en el cátodo por la reducción de H⁺ (Pant et al., 2012). Las reacciones en cada electrodo son:

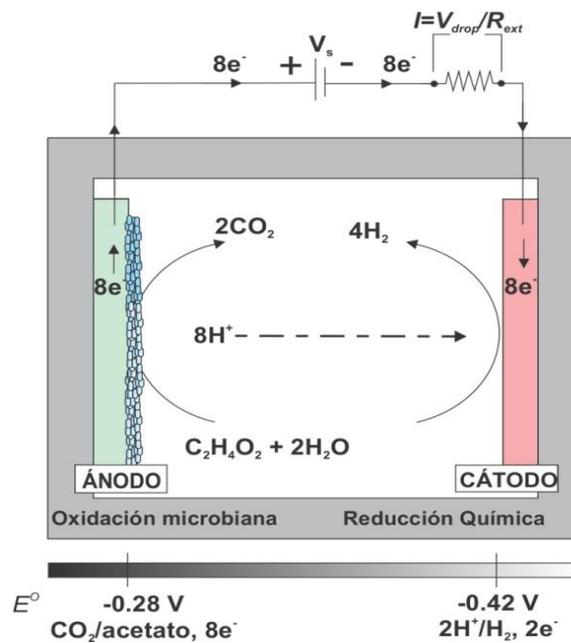
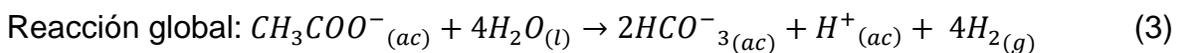
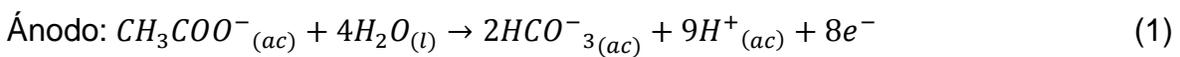


Figura 3. Esquema de una celda de electrólisis microbiana (CEM). Oxidación microbiana de materia orgánica en el ánodo. Se liberan electrones (e^-) y protones (H^+), que se reducen en el cátodo formando H₂. El potencial de reducción en el ánodo es mayor que en el cátodo, por lo tanto se requiere aplicar una diferencia de potencial para llevar a cabo esta reacción. En el circuito externo se coloca una resistencia fija R_{ext} que es utilizada para calcular la corriente eléctrica que fluye por el sistema mediante la ley de Ohm (Adaptada de Wrana et al., 2010).

La reacción anódica es la misma que en la generación de corriente eléctrica con una celda de combustible microbiana (Pant et al., 2012). Bajo condiciones estándar de temperatura y presión, el potencial teórico que se requiere para hacer funcionar a una CEM es de 0.114 V, si se utiliza acetato como sustrato. En la práctica, esta diferencia de potencial es más alta debido a las resistencias internas del sistema. La experiencia ha mostrado que se requiere aproximadamente 0.25 V o una diferencia de potencial mayor para la producción de H₂. Aun así, este potencial es menor que el requerido para realizar la electrólisis del agua, que es de 1.8-2.0 V (Logan, 2007).

El acetato se usa típicamente como fuente de carbono porque es el sustrato preferido de las bacterias electrogénicas, particularmente de *Geobacter sulfurreducens*. Sin embargo, en los residuos de fermentación el acetato no existe solo y se encuentra mezclado con otros ácidos orgánicos. Wrana et al., (2010) mencionan que la recuperación de H₂ es menor cuando se usa agua residual como sustrato (10-28% de recuperación de H₂) que cuando se utiliza acetato solamente (91%).

Un aspecto que afecta la producción de las celdas de electrólisis microbianas y de las celdas de combustible microbianas es la generación de metano por las arqueas metanogénicas que entran en competencia con las bacterias electrogénicas. Ya que las aguas residuales contienen siempre muchas poblaciones microbianas este es un aspecto que no puede evitarse (Pinto et al., 2012). Las metanogénicas combinan el CO₂ producido por los electrogénicos con el H₂ producido por electrohidrogenesis para producir metano (CH₄), mediante la reacción:

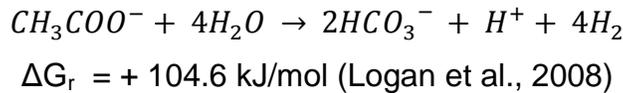


La producción de metano disminuye la producción de H₂. Este problema se puede disminuir con la inserción de una membrana para separar las cámaras anódica y catódica. Desafortunadamente la membrana incrementa la resistencia óhmica dentro de la celda y los gradientes de pH dependerán de la superficie de la membrana, de modo que su implementación disminuye la eficiencia del sistema (Wrana et al., 2010). Dicha circunstancia ha propiciado que recientemente se considere atractiva la producción electroquímica de metano en una CEM, pues es posible evitar los inconvenientes que genera la presencia de la membrana (Pant et al., 2012) y además la presencia de hidrógeno mejora las propiedades de combustión del metano (Tartavosky et al., 2011). No obstante, en lo que respecta al contenido energético, se prefiere la producción de hidrógeno (Pant et al., 2012).

1.6 Termodinámica de las CEM

La naturaleza del sustrato es un aspecto importante que se debe tomar en cuenta al revisar los aspectos termodinámicos involucrados en los sistemas electroquímicos microbianos.

Para que cualquier reacción ocurra espontáneamente, su energía libre de Gibbs (ΔG_r) debe ser negativa. En condiciones estándar ($T = 25\text{ °C}$, $P = 1\text{ bar}$, $\text{pH} = 7$), la energía libre de Gibbs (ΔG_r) de la reacción para transformar acetato a hidrógeno y bicarbonato de acuerdo a la ecuación (3) es:



La reacción tiene un ΔG_r positivo y por lo tanto se debe añadir energía al sistema mediante diferencia de potencial eléctrico para superar esta limitación termodinámica. La diferencia de potencial aplicada debe ser mayor que $-\Delta G_r / nF$, donde n es la cantidad de electrones involucrada en la reacción, y F es el valor de la constante de Faraday = $96\,485\text{ C/mol e}^-$. Este valor se conoce como potencial de equilibrio, E_{eq} , que para el acetato en condiciones biológicas estándar es:

$$E_{eq} = -\frac{\Delta G_r}{nF} = \frac{104,600 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8e^- * 96,485 \frac{\text{C}}{\text{mole}^-}} = -0.14\text{V} \quad (5)$$

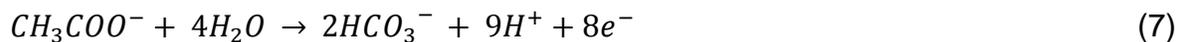
El signo negativo en el potencial indica que la reacción no es espontánea y el valor 0.14 es la magnitud del potencial que se debe administrar.

E_{eq} también puede ser calculada a partir de los potenciales teóricos del ánodo (E_{an}) y del cátodo (E_{cat}).

$$E_{eq} = E_{cat} - E_{an} \quad (6)$$

Esos potenciales pueden ser calculados de valores tabulados en condiciones estándar utilizando la ecuación de Nernst.

Logan (2007) describe la reacción anódica con acetato, con una concentración de acetato de 1g/L (16.9 mM) y concentración de $\text{HCO}_3^- = 5\text{ mM}$:



$$E_{an} = E_{an}^o - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HCO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^9} \right) \quad (8)$$

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

$$E_{an} = 0.187 \text{ V} - \frac{8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} * 298.15 \text{ K}}{8e^{-} * 96,485 \text{ C/mole}^{-}} \ln \left(\frac{[1.69 * 10^{-3}]}{[5 * 10^{-3}]^2 [10^{-7}]^9} \right) = -0.304 \text{ V} \quad (9)$$

El potencial del cátodo es determinado también de la ecuación de Nernst como sigue (Logan et al., 2008):



$$E_{cat} = E_{cat}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^{+}]^2} \quad (11)$$

$$E_{cat} = 0 - \frac{8.31 * 298.15}{2 * 96,485} \ln \frac{1}{[10^{-7}]^2} = -0.414 \text{ V} \quad (12)$$

Donde p_{H_2} es la presión parcial del H_2 . Entonces el potencial de equilibrio es:

$$E_{eq} = E_{cat} - E_{an} = -0.414 \text{ V} - (-0.304 \text{ V}) = -0.110 \text{ V} \quad (13)$$

Se observa que el potencial del cátodo, y por lo tanto el potencial de equilibrio dependen de la presión parcial del H_2 . Si se incrementa 10 veces la presión parcial de H_2 , el potencial de equilibrio se incrementa 0.03 V . De igual modo los potenciales de los electrodos dependen del pH del sistema. Esto es particularmente importante en sistemas CEM con membrana, puesto que se genera un gradiente de pH de membrana que reduce el desempeño de la CEM. Cada unidad de pH de diferencia entre la cámara anódica y la catódica incrementará el potencial de equilibrio en 0.06 V .

En la práctica los requisitos de potencial eléctrico son considerablemente mayores al valor teórico debido a sobrepotenciales en el ánodo y en el cátodo y a pérdidas óhmicas dentro del sistema. Los requisitos energéticos, E_{cell} , siguen la ecuación (Wrana et al., 2010):

$$E_{cell} = E_{eq} - (\sum \eta_a + |\sum \eta_c| + IR_{\Omega}) \quad (14)$$

Donde $\sum \eta_a$ y $|\sum \eta_c|$ son la suma de los sobrepotenciales en el ánodo y en el cátodo respectivamente e incluyen las pérdidas por el metabolismo de las bacterias (Logan et al., 2008), IR_{Ω} es la suma de todas las pérdidas óhmicas dentro del sistema. Y ya que la producción de hidrógeno está directamente relacionada a la corriente eléctrica, es importante minimizar las pérdidas cuanto sea posible para mantener una producción aceptable.

Otro requisito para crear un sistema bioelectroquímico eficiente es lograr una eficiencia coulombica alta. La eficiencia coulombica es una medida de la fracción de electrones disponibles en el sustrato que logra convertirse en corriente eléctrica en el sistema y por lo tanto sirve como una medida de la competencia entre las arqueobacterias metanogénicas y las bacterias electrogénicas en sistemas de dos cámaras. Existen sistemas de una sola cámara con eficiencia coulombica por encima de 100% porque en sistemas de una sola cámara existe la posibilidad de que el hidrógeno generado en el cátodo de una CEM sea oxidado nuevamente a protones y electrones en el ánodo (Sleutels et al., 2011).

Si bien la eficiencia coulombica muy utilizada, existen otros criterios para evaluar el desempeño de la celda de acuerdo a lo que se quiera conocer. A continuación se describe el cálculo de varios criterios de evaluación.

La eficiencia coulombica (E_C) se obtiene de la siguiente manera (Cheng y Logan, 2007):

$$E_C = \frac{n_{CE}}{n_t} \quad (15)$$

Donde n_t son mol de hidrógeno que teóricamente se pueden producir a partir del sustrato consumido (utilizando el valor de la DQO en la cámara anódica para hacer un estimado del consumo de materia orgánica) y n_{CE} son mol de hidrógeno que se producen en el cátodo teóricamente a partir de la corriente medida.

$$n_{CE} = \frac{C_P}{2F} \quad (16)$$

C_P es la carga eléctrica (expresada en Coulombs) calculada en el tiempo en que se realizó el experimento, F es la constante de Faraday (96,485 C/mol) y 2 son mol de electrones por cada mol de hidrógeno.

En términos de demanda química de oxígeno (DQO) n_t se puede expresar:

$$n_t = \frac{2\Delta DQO}{M_{O_2}} \quad (17)$$

Donde M_{O_2} es la masa molecular del oxígeno (32 g/mol), ΔDQO es el cambio de concentración de la demanda química de oxígeno (gO_2/L) y el 2 se refiere a moles de H_2 sobre mol de O_2 (DQO).

La recuperación catódica de hidrógeno (r_{cat}), se refiere a la fracción de hidrógeno que se obtuvo experimentalmente respecto al que teóricamente se debió producir a partir de la corriente eléctrica que pasó por el sistema; se calcula:

$$r_{cat} = \frac{n_{H_2}}{n_{CE}} \quad (18)$$

Donde n_{H_2} es el total de moles de hidrógeno producidas.

La recuperación energética respecto a la corriente eléctrica alimentada (η_E) se calcula como:

$$\eta_E = \frac{W_{H_2}}{W_{in}} \quad (19)$$

Donde W_{H_2} es el calor de combustión del hidrógeno (285.83 kJ/mol) por la producción de H_2 y W_{in} es energía contenida en la corriente eléctrica de entrada, calculada como:

$$W_{in} = C_P E_{cell} \quad (20)$$

La corriente eléctrica que pasa por el circuito se calcula empleando una resistencia externa, mediante la ley de Ohm:

$$V = I R_{ext} \quad (21)$$

Donde: V = Diferencia de potencial (mV), R_{ext} = Resistencia externa con un valor fijo (Ω) e I = Corriente eléctrica (mA).

La recuperación energética respecto al sustrato consumido es:

$$\eta_S = \frac{W_{H_2}}{W_S} \quad (22)$$

Donde W_S es la energía contenida en el sustrato que se consumió con base en la reacción de oxidación del sustrato con oxígeno, es decir ΔH_c (calor de combustión) del sustrato multiplicada por el número de moles de sustrato.

Finalmente la recuperación energética total es:

$$\eta_T = \frac{W_{H_2}}{W_{in} + W_S} \quad (23)$$

1.7 Microorganismos involucrados en los sistemas bioelectroquímicos

Se ha estudiado el funcionamiento cultivos puros de *Shewanella sp.*, *Geobacter sp.*, y *Pseudomonas sp.*, para realizar estudios sobre el mecanismo de transferencia de electrones al ánodo, pero la producción de corriente eléctrica siempre es menor con cultivos puros que con mezclas de bacterias (Liu et al., 2012 a).

Kiely et al. (2011) hace una revisión sobre la manera en que distintos sustratos son degradados en los sistemas bioelectroquímicos (incluyendo tanto CEM como

CCM) por microorganismos electrogénicos mediante la identificación de las comunidades microbianas específicas de cada sustrato en el ánodo.

Encontraron que en los sistemas alimentados con ácido acético, las comunidades bacterianas estaban dominadas por *Geobacter sulfurreducens*. Al tomar el ánodo de una celda de combustible microbiana y cambiarla a modo celda de electrólisis microbiana, se encontró que la biopelícula de la CEM tenía una menor diversidad de poblaciones y un aumento de *Geobacter*, con respecto a la CCM. Esto se atribuye a la falta de oxígeno en el sistema CEM, que provoca una ventaja competitiva para las *Geobacter* anaerobias.

Si se utiliza ácido láctico como sustrato, se promueve el crecimiento de otra bacteria electrogénica, la *Shewanella oniedensis*. Kiely et al., (2011) mencionan que también se presenta *Pelobacter propionicus* ya que es una especie que promueve la fermentación del lactato para producir propionato y acetato. También está presente *Geobacter sulfurreducens*. Otros microorganismos dominantes en esta comunidad fueron identificados como similares a *Desulfotomaculum reducens* y *Desulfitobacterium hafniense*.

Ya que el ácido propiónico es producto de la fermentación del ácido láctico hay microorganismos comunes a los dos sustratos cuando se alimenta propiónico al sistema. También se encontraron poblaciones reducidas de *Geobacter sulfurreducens*.

En el caso del ácido butírico Kiely et al., (2011) mencionan un comportamiento similar al que se tiene con el ácido propiónico en lo que respecta a la baja población de *Geobacter*. Se informa que cuando el ácido butírico es alimentado a las celdas junto con otros ácidos grasos, tarda más en degradarse que el resto y se considera que no es una alimentación ideal para los microorganismos electrogénicos.

Al utilizar etanol como sustrato se encontró que existe un efecto sinérgico entre bacterias que producen ácido acético a partir de la fermentación del etanol (*P. propionicus*) con *Geobacter sulfurreducens*, que está lista para utilizar dicho ácido acético como fuente de carbono, sin embargo en este sistema se encontró una población muy reducida de *Geobacter*, la cual se incrementó al añadir un inhibidor de arqueas. Esto sugiere que existe una competición entre arqueas y electrogénicos cuando se utiliza etanol como sustrato (Kiely et al. 2011).

El desempeño de los sistemas alimentados con ácido fórmico es pobre comparado con el resto de los ácidos grasos volátiles. Se tiene la teoría de que la oxidación de este ácido es realizada por *Paracoccus denitrificans*, que oxida el ácido fórmico

y forma hidrógeno. Al igual que en el caso del etanol, las bacterias electrogénicas entran en competencia con las metanogénicas.

Para la glucosa, el mecanismo corresponde primero a la fermentación de la glucosa por parte de *Rhodopseudomonas palustris*, se generan ácidos grasos volátiles que los electrogénicos como *Geobacter* están listos para degradar.

En el caso de la celulosa, aunque *Enterobacter cloacae* es capaz de producir corriente directamente a partir de este sustrato, la acumulación de varios productos de fermentación sugiere que también existe un mecanismo sintrófico entre especies fermentativas y electrogénicas, en una primera etapa la especie *Clostridium thermocellum* realiza la fermentación y genera hidrógeno, etanol y ácidos grasos volátiles. En la segunda etapa el etanol es convertido a ácido acético por *P. propionicus* y los ácidos grasos volátiles son degradados por electrogénicos como *Geobacter*.

La información que se tiene de las comunidades que habitan en sistemas electroquímicos microbianos que usan agua residual como sustrato no es tan amplia como la que se tiene sobre sustratos simples, pero todo indica que se forman consorcios microbianos complejos, cuya composición varía de acuerdo a la naturaleza del agua residual.

El estudio de Ruiz et al. (2014) describe influencia del inóculo en el desempeño de una celda de electrólisis microbiana. En dicho estudio se utiliza como inóculo agua residual universitaria en dos bloques de experimentos, el inóculo fue tomado en épocas del año distintas (septiembre y diciembre). De modo que hubo dos inóculos. Esto provocó que tanto la productividad de hidrógeno en el cátodo como las comunidades microbianas que se desarrollaron en la biopelícula del ánodo fueran distintas en cada bloque. A pesar de que se alimentaron las mismas mezclas de ácidos grasos volátiles en ambos bloques, el bloque de diciembre arrojó una menor productividad. Encontraron que la comunidad microbiana de la biopelícula de este lote estaba compuesta predominantemente por el phylum *Proteobacter*, mientras que la biopelícula de septiembre está compuesta de una comunidad más diversa. Atribuyen a las propiedades fermentativas de *Proteobacter* esta diferencia de productividad.

1.8 Aspectos de la arquitectura de una CEM

1.8.1 Uso de membrana

La membrana se utiliza para crear una cámara donde los microorganismos puedan degradar un sustrato que es mantenido separado del cátodo (donde está involucrado el hidrógeno). Esta configuración minimiza las pérdidas de hidrógeno en el ánodo y en el líquido, y evita que el hidrógeno se mezcle con otros productos

gaseosos como dióxido de carbono del ánodo como se observa en la figura 4 (Logan et al., 2008).

Algunas CEMs utilizan una membrana de intercambio catiónico (MIC). Durante la operación de la CEM, cationes como Na^+ , K^+ , NH_4^+ , y Ca^{2+} están presentes en el agua residual en concentraciones mayores que las de los protones (a un pH aprox. de 7) y son estos iones los que se transportan por la membrana. Como resultado los protones que se consumen en el cátodo no son reemplazados por los protones que se producen en el ánodo. Esto lleva a un incremento de pH en el cátodo y a una reducción de pH en la cámara anódica, lo cual aunque resulta en un gradiente de concentración que promueve el flujo de protones hacia la cámara catódica, pero también resulta en un aumento en el potencial eléctrico necesario para la operación de la celda. En algunas fuentes se indica que el uso de una membrana de intercambio aniónico (MIA) incrementa sustancialmente el desempeño de una CEM, ya que permite el transporte a través de la membrana de compuestos amortiguadores cargados negativamente, como fosfatos y bicarbonatos. Este transporte ayuda a amortiguar los cambios de pH en ambas cámaras (Logan et al., 2008).

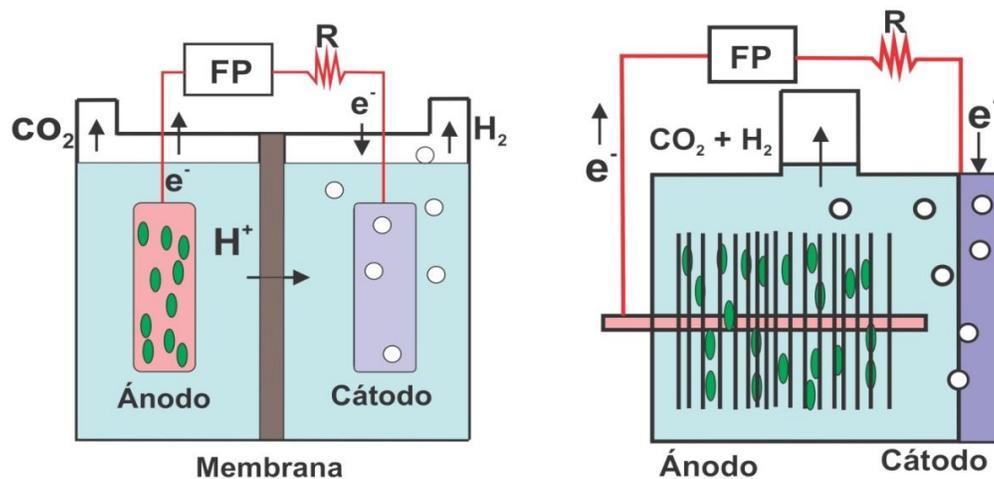


Figura 4. Esquema de celdas de electrólisis microbiana con dos cámaras (izquierda) y una cámara (derecha). En un sistema de dos cámaras el biogás producido por la oxidación de la materia orgánica es colectado en la parte superior de la cámara anódica y el H_2 en la parte superior de la cámara catódica. En una configuración de una sola cámara ambos gases son colectados en el mismo compartimiento. Se utiliza una fuente de energía (FP) para aplicar el potencial eléctrico y una resistencia externa (R) para determinar la corriente (Logan et al., 2008).

1.8.2 Electroodos

Los electrodos deben tener buena conductividad eléctrica, no ser susceptibles a la corrosión, ser poco costosos, poseer un área superficial específica alta y además de ser fáciles de fabricar. En adición las bacterias deben ser capaces de adherirse a su superficie para lograr una buena conexión eléctrica (Wrana et al., 2010).

Ánodo. El carbono es el material más utilizado para fabricar ánodos debido a la afinidad que las bacterias tienen por él, buena estabilidad química, alta conductividad y relativamente bajo costo (Wei et al., 2011).

Wei et al. (2011) hacen una revisión para las CCMs. Los diferentes materiales comparados son: papel carbón, hojas o placas de grafito, tela de carbón, malla de carbón, fieltro de carbón y esponjas de carbón. Materiales como el fieltro de carbón resultan adecuados debido a que tienen una porosidad más alta respecto con otros materiales, no obstante el crecimiento de las bacterias electrogénicas en un ánodo de fieltro de carbono se ve limitado por la transferencia de sustrato y de productos en la superficie interna del material. Por su parte el papel carbón y las placas de grafito son los materiales más usados a nivel laboratorio por su bajo costo.

También es posible utilizar un ánodo empacado con material granular de forma irregular, como por ejemplo trozos de grafito. Para que esta configuración funcione los gránulos deben estar empacados muy juntos uno del otro para lograr una conductividad satisfactoria. Esta configuración aporta la ventaja de tener un área superficial grande. No obstante, después de un largo tiempo de funcionamiento, aún pueden existir zonas muertas para la generación de corriente (Wei et al., 2011) y por otro lado el utilizar fibras de carbono como el fieltro o lechos empacados aumenta la resistividad del material, pues se suma la resistividad de las fibras o de los gránulos (Rozendal et al., 2008).

Otro tipo de ánodos son de cepillo de carbono. Estos están compuestos por dos alambres de titanio enrollados alrededor de cerdas de grafito de tal modo que al final el electrodo queda con forma de cepillo. Ofrece a las bacterias una superficie mayor que otros materiales. Sin embargo, adolece de los mismos inconvenientes que el fieltro de grafito en cuanto a la transferencia de masa entre sus fibras (Wei et al., 2011). Sin embargo, el alambre de titanio al que el electrodo está unido contribuye a reducir su resistividad (Rozendal et al., 2008).

Cátodo. La producción de hidrógeno ocurre en el cátodo. La reacción de evolución del hidrógeno en electrodos de carbón planos es muy lenta. Y requiere un alto sobrepotencial para producir la reacción. Para reducir este potencial se utilizan electrodos catalizados con platino (Logan et al., 2008).

Logan et al. (2008) mencionan que para aumentar la recuperación de H_2 es conveniente reducir la distancia entre los electrodos al mismo tiempo que se incrementa el tamaño de la membrana de intercambio iónico y el área de los electrodos.

1.9 Uso del efluente de fermentación como sustrato para las CEM

Se han realizado experimentos con celdas de electrólisis microbianas aplicados para efluentes de reactores de fermentación. Se realizó una revisión de los datos que se encuentran en la literatura. Los detalles de los artículos que se revisaron se resumen en la tabla 1 y se comentan a continuación.

Control de pH y arquitectura de la celda. Varios artículos (Lalauette et al., 2009, Liu et al., 2012, Lu et al., 2009, Lu et al., 2012, Wang et al., 2011) realizan un proceso por lotes con una celda de una sola cámara con un ánodo de cepillo de cerdas de grafito y un cátodo de tela de grafito catalizado con platino descrita por Call & Logan, 2008. Se utiliza una disolución amortiguadora de fosfatos para ajustar el $pH = 7$. La presencia de la disolución amortiguadora es importante para el buen funcionamiento de la celda. Lu et al. (2009) realizaron un experimento en el que usaron como sustrato un efluente de fermentación de etanol sin disolución amortiguadora. La recuperación de H_2 que obtuvieron fue más baja que en una celda con disolución amortiguadora. Al finalizar este experimento trataron de recuperar la producción de H_2 mediante la adición de un efluente con disolución amortiguadora en la misma celda, pero ya no hubo recuperación en la producción de H_2 . Concluyen que hubo daño celular irreversible debido al bajo pH que se generó en la celda.

En otro trabajo Lu et al. (2012) comparan el funcionamiento de un sistema con dos cámaras, con una membrana de intercambio catiónico, y otro sistema de una sola cámara que usan como sustrato el efluente de un proceso de fermentación de lodos activados que fueron sometidos a un tratamiento alcalino. El sistema de una cámara tiene una mayor productividad ($0.91 \text{ m}^3H_2/\text{m}^3/\text{d}$) que un sistema de dos cámaras ($0.068 \text{ m}^3H_2/\text{m}^3/\text{d}$) debido a la baja resistencia interna del sistema.

Es importante recalcar que en un sistema de una cámara existe la posibilidad de que se presente reciclaje de electrones, generación de metano y mezcla de gases. Por ello se debe considerar el uso de sistemas de dos cámaras. Una propuesta para mejorar el ritmo de producción de un sistema con dos cámaras es el uso de una membrana de intercambio aniónico para separar ambas cámaras. Sleutels et al., 2009 obtienen una producción de un ritmo 5 veces mayor con un sistema con membrana de intercambio aniónico que con una de intercambio catiónico.

Fuente de carbono. El trabajo más antiguo que usa efluente de fermentación como sustrato es el de Lalaurette et al. (2009), donde se utiliza el efluente de fermentación de lignocelulosa y de celubiosa, también usa sustrato sintético compuesto por la misma mezcla de ácidos grasos que hay en el producto de fermentación real y ácidos grasos puros de manera individual. Obtuvieron una mayor producción de H_2 con el uso del efluente sintético ($980 \text{ mLH}_2/\text{g DQO}$) que cuando utilizan efluente de fermentación de lignocelulosa ($750 \text{ mLH}_2/\text{g DQO}$) o de celubiosa ($900 \text{ mLH}_2/\text{g DQO}$). El producto de fermentación de lignocelulosa en la CEM produjo H_2 con mayor rapidez ($1 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3/\text{d}$) que el de la celubiosa ($0.96 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3/\text{d}$), son valores cercanos al valor del sustrato sintético ($1.1 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3/\text{d}$). Explican que la distinta rapidez y recuperación de hidrógeno son generadas por la afinidad de las bacterias a los distintos sustratos y a la presencia de metabolitos de la fermentación que resultan inhibitorios en la celda electroquímica microbiana que es alimentada con efluente real. La producción total de gas fue menor cuando se utilizó un efluente real que cuando se usó uno sintético y la producción de metano fue mayor con un sustrato de fermentación real que en uno sintético, esto se lo atribuyen a la duración de los ciclos de producción de hidrógeno, los ciclos de los sustratos simples fueron de 1-2 días, mientras que los sustratos de fermentación real y sintética tuvieron una duración de 3-4 días, la duración del ciclo dio tiempo para que las bacterias metanogénicas se desarrollaran en la CEM. La recuperación de H_2 de cada sustrato simple fue distinta, la mayor se obtuvo con el acetato.

Lu et al. (2012) compararon el uso de dos sustratos: el efluente de fermentación de lodos activados sometido a hidrólisis alcalina y lodos activados crudos. La CEM constaba de dos cámaras. El lodo con tratamiento alcalino tiene mayor producción de H_2 ($8.03 \text{ mgH}_2/\text{g DQO}$) que el lodo crudo ($4.51 \text{ mgH}_2/\text{g DQO}$). El ritmo de producción también fue mayor para el lodo tratado ($0.068 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{d}/\text{m}^3$) que para el lodo crudo ($0.056 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{d}/\text{m}^3$). La explicación radica en que el lodo tratado contiene ácidos grasos volátiles que son más fáciles de degradar para las bacterias electrogénicas que el producto sin fermentar.

Lui et al. (2012) también realizan pruebas con lodos activados fermentados como sustrato. Ellos utilizan una celda de una cámara. Su experimento consistió en diluir la concentración del sustrato para verificar el efecto de la dilución en la producción de H_2 y la remoción de DQO. Utilizan tres concentraciones de sustrato de fermentación, realizan duplicados y utilizan además celdas control alimentadas con acetato de sodio. La recuperación de hidrógeno tiene valores entre $0.98\text{-}1.2 \text{ mLH}_2/\text{mg DQO}$. Alcanzaron la mejor recuperación de hidrógeno con la concentración intermedia de DQO (3229 mg/L) la cual generó $1.2 \text{ mL H}_2/\text{mg DQO}$. No se observó una tendencia clara de producción de H_2 respecto a la dilución del

sustrato, pero se observó que hay una tendencia respecto al consumo de ácidos grasos volátiles en la CEM, el ion acetato alcanza degradación por lo menos del 90%, en todas las diluciones; el propianato alcanza solo una degradación del 44% en el sustrato de fermentación original, pero con el sustrato diluido la degradación llega a ser superior al 85%, la misma tendencia se da en butirato y valerato.

Efecto de la diferencia de potencial. Lu et al. (2009) utilizan el efluente de un reactor de fermentación de etanol. Usaron diferencias de potencial de 0.2 a 0.8 V. Hubo un máximo de 83% de recuperación de H₂ y un ritmo de producción de 1.41 m³H₂/d/m³ a 0.6 V. Conforme se aumenta la diferencia de potencial la producción aumenta. Al aumentar el potencial por encima de 0.6 la recuperación de H₂ y la eficiencia coulombica disminuyen, aunque el ritmo de producción aumenta (1.52 m³H₂/d/m³). La explicación que se da a este fenómeno es que las bacterias electrogénicas se dañan a diferencias de potencial altas y esto reduce la recuperación de H₂. Establecen que un intervalo adecuado para operar se haya entre 0.4-0.6 V, pues encuentran que debajo de 0.4 V hay importante producción de metano y baja eficiencia coulombica.

Escapa et al. (2012) usan un sistema de cámara simple en un proceso continuo, con un ánodo de fieltro de grafito y un cátodo de difusión a base de níquel. Su estudio se enfoca en el efecto del cambio de potencial y de tiempo de retención hidráulica. Utilizan como sustrato efluente sintético de fermentación oscura compuesto por ácidos grasos. Su carga de AGVs fue de 6.4 g/L/d. Variaron la diferencia de potencial aplicada de 0.6 a 1.0 V y el tiempo de retención hidráulica de 8 a 12 horas. La fracción de metano en el gas se incrementó al incrementar el tiempo de residencia hidráulico, el caso es similar al que se encuentra en los sistemas por lotes con ciclos largos que menciona Lalaurette et al. (2009). Con diferencias de potencial altas el incremento de la fracción de metano asociado al tiempo de residencia es menos significativo que con diferencias de potencial bajas. La máxima rapidez producción se alcanzó con una diferencia de potencial de 1 V y un tiempo de residencia de 12 horas (1.42 m³H₂/d/ m³). Alimentaron una proporción de ácidos grasos de 50% acético, 35% propiónico y 15% butírico. El ácido propiónico se consume de manera más lenta que el acético y el butírico. Aumentar el tiempo de retención también aumenta el consumo de DQO. Con el tiempo de retención más alto el acetato y butirato se descomponen casi por completo mientras que aún queda propianato en el efluente. Concluyen que el ritmo de producción de H₂ es más sensible al cambio de potencial eléctrico conforme se aumenta el tiempo de retención hidráulica.

Un aumento en el potencial que se aplica a la celda trae consigo un aumento en el ritmo y el rendimiento de producción de H₂. Los resultados de Lu et al. (2009)

indican que la producción decae después de un determinado potencial y lo atribuyen a daño celular. Escapa et al. (2012) no encontraron este comportamiento. Sin embargo, ellos utilizan un sustrato sintético.

Integración de sistemas. Wang et al. (2011) integran un sistema de fermentación oscura de celulosa con celdas de combustible microbianas y con una celda de electrólisis microbiana. La energía producida por las CCM hizo funcionar a la CEM. Informan 30% de recuperación de H_2 a partir de celulosa durante la fermentación y otro 41% a partir de la CEM con dos CCMs como fuente de energía (0.435 V), en total se recupera el 71%. La rapidez de producción fue de $0.28 \text{ m}^3/\text{d}/\text{m}^3$ con una recuperación de $9.8 \text{ mmol } H_2/\text{g DQO}$. La eficiencia coulombica alcanzó 175%. Después de 28 horas ya no se produce hidrógeno a pesar de tener generación de corriente, lo que indica que el hidrógeno que se producía se estaba consumiendo. La DQO se mantuvo constante, esto lo atribuyen a que la materia orgánica que se oxida en el ánodo, se reduce en el cátodo para formar acetato. Al aplicar una fuente externa con un potencial más alto (0.8 V) se aumenta la producción de hidrógeno en 267 mL. Al implementar 3 CCMs en serie no se aumenta la corriente de modo considerable. Su propuesta final es implementar un sistema de CCMs en paralelo para aumentar la corriente producida.

En conclusión, las variables a controlar para optimizar el funcionamiento de una CEM son: la resistencia interna del sistema, potencial aplicado, tiempo de residencia hidráulico, el pH y la selección de una fuente de carbono adecuada. Así mismo la selección de la fuente de inóculo resulta importante para el desarrollo de una biopelícula en la que estén presentes los microorganismos que participan en el proceso.

Tabla 1. Experimentos con celdas de electrólisis microbianas realizados con el efluente de un proceso de fermentación como sustrato.

Alimentación	Tipo de Reactor	Ánodo	Cátodo	Membrana	Potencial aplicado (V)	Experimento que realizó	Resultados	Referencia
Producto de fermentación real y sintético de lignocelulosa y celubiosa.	Lotes, una cámara de 28 mL	Cepillo de cerdas de grafito	Tela de carbón catalizada con platino.	NA	0.5	Se compara la producción de un producto de fermentación sintético, uno real y sustratos simples. También se compara entre sustratos simples.	Menor producción de gas con alimentación real que con sintética. Los productos de fermentación tienen una rapidez de producción similar. La producción de metano es mayor con alimentación real que con sintética. La recuperación de H ₂ es mayor con sustratos simples.	Lalaurette et al., 2009.
Producto de fermentación de etanol.	Lotes, una cámara de 26 mL.	Cepillo de cerdas de grafito	Tela de carbón catalizada con platino.	NA	0.2-0.8	Se varió el potencial de 0.2 a 0.8 V con espacios de una hora entre cada cambio.	La producción de H ₂ aumenta conforme de aumenta el potencial. Cuando usaron un efluente sin disolución amortiguadora hubo daño a las bacterias. Un máximo de 83 % de recuperación de H ₂ , una producción de 1.41 m ³ H ₂ /d/m ³ a 0.6 V. Con diferencias de potencial mayores la producción decae.	Lu et al., 2009
Lodo activado fermentado. Lodo sin fermentar (crudo).	Lotes, dos cámaras de 250 mL vs una cámara de 26 mL.	Cepillo de cerdas de grafito	Tela de carbón catalizada con platino.	MIC / NA	0.6	Se compara una MEC de dos cámaras con efluente crudo y efluente fermentado alcalino. Se compara el resultado de usar efluente alcalino en MEC de una cámara y en MEC de dos cámaras.	El efluente alcalino produce más H ₂ (8.03 mgH ₂ /gDQO) que el fluente crudo (4.51 mgH ₂ /gDQO) en un sistema de dos cámaras. El efluente alcalino en un sistema de una cámara tiene mayor productividad: 0.91 m ³ H ₂ /m ³ /d contra 0.068 m ³ H ₂ /m ³ /d de un sistema de dos cámaras.	Lu et al., 2012
Lodo activado fermentado. Acetato de sodio para celdas control.	Lotes, una cámara. 28 de mL.	Cepillo de cerdas de grafito	Tela de carbón catalizada con platino.	NA	0.8	Se probaron tres concentraciones de DQO (mg/L) de producto de fermentación (6460, 3229, 2153) y una de acetato como control (2340).	La mejor recuperación de hidrógeno fue con la concentración intermedia. El experimento control fue el que tuvo una mejor precisión. El experimento de mayor concentración de DQO resultó el menos reproducible. Conforme se diluye la alimentación, las celdas degradan más fácilmente a los distintos ácidos grasos.	Liu et al., 2012

Tabla 1. Experimentos con celdas de electrólisis microbianas realizados con el efluente de un proceso de fermentación como sustrato (continuación).

Alimentación	Tipo de reactor	Ánodo	Cátodo	Membrana	Potencial aplicado (V)	Experimento que realizó	Resultados	Referencia
Efluente sintético de fermentación oscura.	Continuo, una cámara de 210 mL.	Filtro de grafito	Electrodo de difusión a base de níquel.	Una de tela de celulosa para separar los electrodos.	0.6-1.0	Se utilizó una concentración de ácidos grasos de 50 % acético, 35 % propiónico y 15 % butírico. Se usó una carga de AGVs de 6.4 g/L/d. Se varía diferencia de potencial y tiempo de residencia hidráulica.	La producción de H ₂ y CH ₄ se incrementaron al incrementar el tiempo de retención hidráulica. Con diferencias de potencial altas se favorece la producción de H ₂ sobre la de CH ₄ . Con el tiempo de retención más alto el acetato y butirato se descomponen casi por completo mientras que aún queda propianato en el efluente.	Escapa et al., 2012
Efluente de fermentación oscura.	Lotes, una cámara de 72 mL.	Cepillo de cerdas de grafito	Tela de carbón catalizada con platino.	NA	0.435 con 2 CCMs	Se integra la fermentación con celdas de combustible y de electrólisis microbianas.	Después de 28 h ya no se produce hidrógeno, aún hay corriente eléctrica y la demanda química de oxígeno se mantiene constante: la materia orgánica que se oxida en el ánodo de reduce en el cátodo como acetato. No se aumenta la corriente de modo considerable si se tienen 3 CCMs en vez de 2. Se tiene una recuperación total de 30 % de H ₂ a partir de la fermentación y otro 41 % a partir de las celdas.	Wang et al., 2011

2 Objetivos

2.1 Objetivo General

- Determinar las mejores condiciones de operación de una celda de electrólisis microbiana alimentada con ácidos grasos volátiles.

2.2 Objetivos Específicos

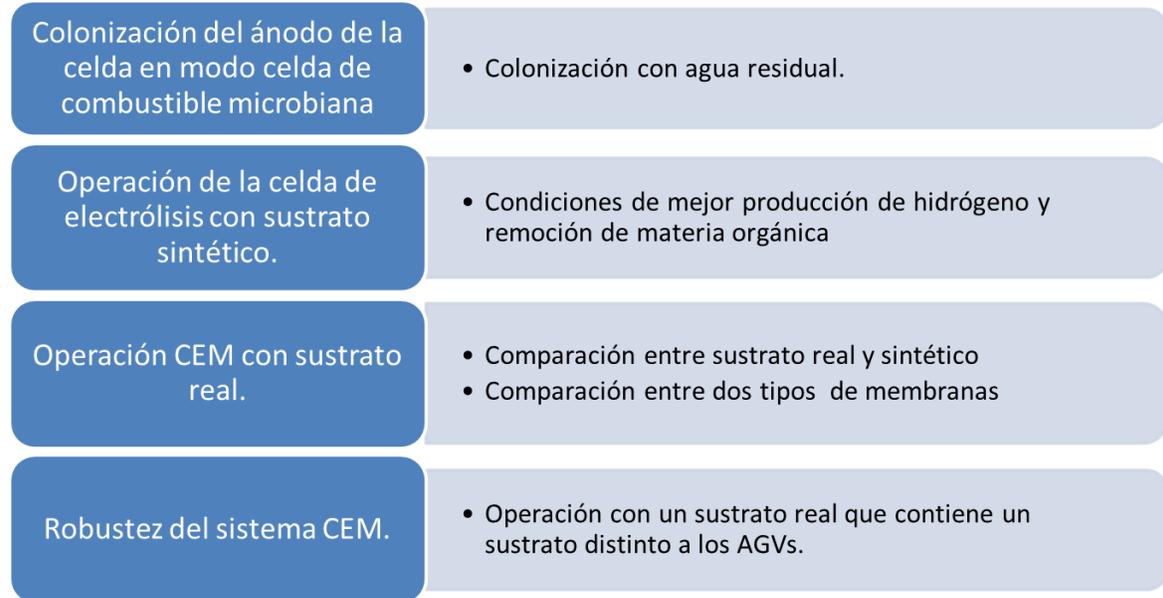
- Evaluar la producción de hidrógeno y remoción de materia orgánica al aplicar a la celda diferencias de potencial eléctrico similares a las que genera una CCM.
- Determinar las condiciones más adecuadas de concentración inicial de materia orgánica y diferencia de potencial para la degradación de sustrato y producción de H₂ al utilizar un sustrato sintético.
- Evaluar el funcionamiento de la CEM operada con el efluente de un reactor de fermentación.
- Evaluar la robustez del sistema mediante la operación de la CEM alimentada con un sustrato distinto a ácidos grasos volátiles.

2.3 Metas

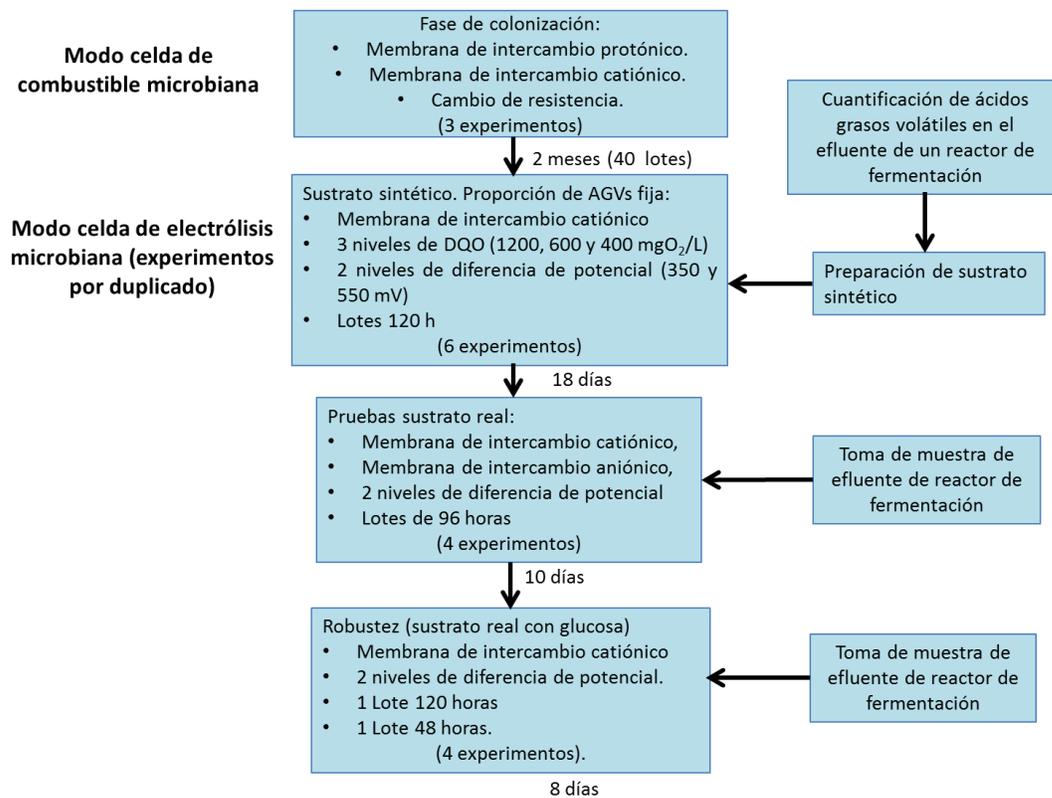
- Diseñar, construir, colonizar y caracterizar una celda electroquímica microbiana.
- Evaluar el efecto de diferentes concentraciones de sustrato sintético para encontrar la mayor producción de hidrógeno y remoción de materia orgánica.
- Evaluar el efecto de la aplicación de diferencias de potencial eléctrico distintas.
- Comparar la producción de hidrógeno con sustrato real y sustrato sintético.
- Comparar la producción de hidrógeno de una membrana de intercambio catiónico y una membrana de intercambio aniónico.

3 Metodología

3.1 Estrategia experimental



3.2 Diagrama de flujo



3.3 Construcción de la celda

Se diseñaron y construyeron 4 celdas de dos cámaras en acrílico. La figura 5 muestra una fotografía que ilustra el aspecto real de la celda y la figura 6 un esquema donde se señalan sus partes. Cada cámara tiene un volumen de 163.3 cm^3 , incluyendo las mangueras que se utilizaron para colectar el biogás que se genera en cada cámara.

El diseño y selección de los materiales de las celdas se hizo de acuerdo con las pautas establecidas en los antecedentes de esta tesis. También se tomó en cuenta la posibilidad de colocar en la celda un electrodo de referencia con un puente salino para realizar pruebas voltamperométricas con un potenciostato. De ese modo se evitó retirar los ánodos de las celdas cada vez que se deseaba realizar un voltamperograma. La distancia entre los electrodos es de 3.7 cm. La membrana era circular con 5 cm de diámetro. Los electrodos tenían dimensiones de 5x5 cm. El material del ánodo era tela de grafito (Brunsen de Occidente S.A. de C.V., GUAD, JAL, MEX) y el cátodo fue papel carbón catalizado con platino (0.5 mg Pt/cm^2 , ElectroChem, Inc., Woburn, MA).

Se realizaron las conexiones de los electrodos con un trozo de alambre de titanio (Sigma Aldrich Co., St. Louis, MO) de 10 cm de longitud y 0.5 mm de grosor. Se realizó una prueba de conectividad con un multímetro para verificar que hubiera flujo de corriente. La celda fue sellada con tapones de plástico que eran atravesados por el alambre de titanio.

La celda también contaba con un orificio para permitir el flujo de gases. Dicho orificio se selló con un tapón de plástico que era atravesado por una manguera Festo de diámetro interno de 4 mm y 2 mm espesor.

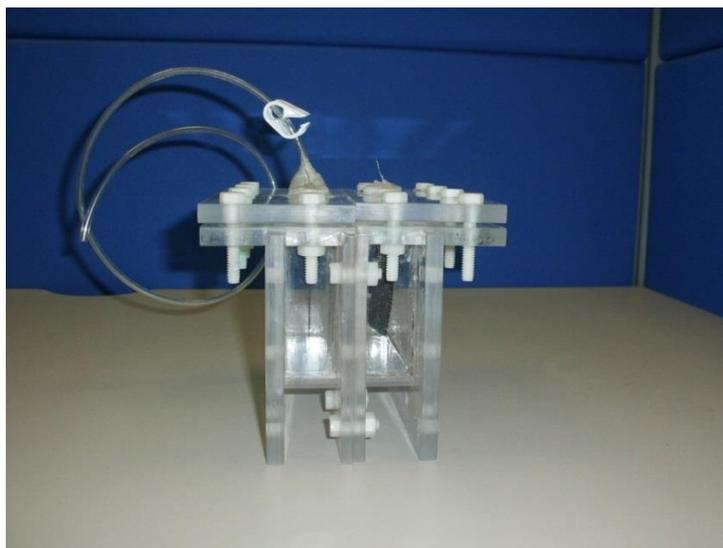


Figura 5. Fotografía de la celda electroquímica microbiana.

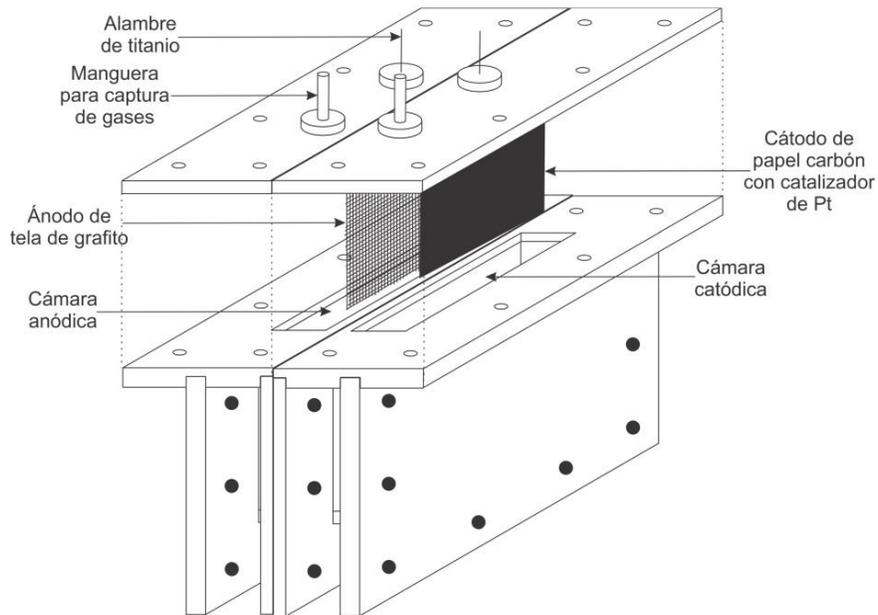


Figura 6. Representación esquemática de la celda electroquímica microbiana.

3.4 Reactor de fermentación oscura (Origen del sustrato para la celda)

Se utilizó el efluente de un reactor de fermentación oscura como sustrato para las celdas. El sistema fue un reactor granular anaerobio de flujo ascendente de 2 litros operado en modo continuo (figura 7). Se operó a un pH de 4.5. Se mantenía la temperatura constante a 35 °C, con un tiempo de residencia hidráulica de 16 horas y se alimentaron varias concentraciones de glucosa durante su operación. La concentraciones alimentadas cuando se alimentó la celda de electrólisis fueron 0.6 g/L y posteriormente 10 g/L, esta última sirvió para probar la robustez del sistema. La concentración de glucosa que se alimentó cuando se tomó la muestra que serviría de modelo para preparar el sustrato sintético de la CEM fue de 5 g/L.

El reactor de fermentación contaba con una membrana de polifluoruro de vinilidieno (PVDF) sumergida en un módulo externo para filtrar los sólidos del efluente. Dicha membrana tenía un área de 0.008 m². El filtrado se realizaba del interior al exterior de la membrana con un flux de 12.9 L/m²/h.

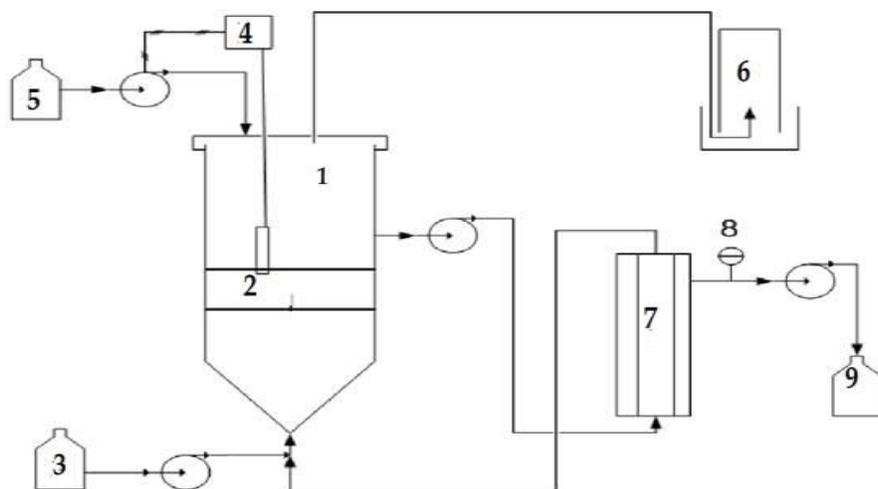


Figura 7. Esquema del biorreactor de fermentación oscura. 1) Biorreactor, 2) Banda térmica, 3) Tanque alimentación, 4) Controlador de pH, 5) NaOH, 6) Almacenamiento biogás, 7) Módulo de membrana, 8) Manovacuómetro, 9) Tanque de permeado.

3.5 Colonización de las celdas

Para colonizar el ánodo de las celdas se operó en modo de celda de combustible microbiana para formar una biopelícula con las bacterias electrogénicas. Se comenzó la colonización de la celda en modo batch con un volumen de 160 mL en ambas cámaras.

La cámara catódica contenía una disolución amortiguadora de fosfatos 100 mM ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2.69 g/L; Na_2HPO_4 , 4.33 g/L; NaCl , 2.85 g/L) cuyo pH tenía un valor de 7, mientras que la anódica contenía 72.5% agua residual de la planta de tratamiento del Campus Juriquilla de la UNAM, 1.25% disolución de minerales, 1.25% disolución de vitaminas; y 25% disolución amortiguadora de fosfatos 100 mM. La mezcla contenía acetato de sodio 20 mM como sustrato. La DQO soluble inicial de la mezcla fue de 1.86 g/L.

La solución mineral está compuesta por (g/L): MgSO_4 3.0; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.5; NTA 1.5; NaCl 1.0; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.1; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.1; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.1; ZnCl_2 0.13; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.01; $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.01; H_3BO_3 0.01; Na_2MoO_4 0.025; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.024; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.025.

La solución de vitaminas está compuesta por (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 tiocénico 5.0.

Se bombeó oxígeno en el cátodo de la celda mediante una bomba de aire para acuario. El flujo de aire de la bomba fue de 2.5 L/min y fue distribuido entre las cuatro celdas con un tubo divisor, quedando un flujo de 0.6 L/min por celda.

El circuito externo estuvo conformado por cable de cobre conectado a la celda por un extremo y por el otro a una tarjeta de pruebas en la que se colocó una resistencia fija de 1000 Ω . Para formar el circuito interno el alambre de titanio estaba entretejido a los electrodos de manera que el metal quedara unido al grafito, cada alambre de titanio atravesó un tapón de plástico que servía para sellar las cámaras de la celda y se conectó al alambre de cobre del circuito externo mediante un cable caimán-caimán. Para separar ambas cámaras se usó una membrana de intercambio protónico (MIP) Nafion 117 (ElectroChem, Inc., Woburn, MA) durante la primera fase de la colonización (30 ciclos). Después se operó con una membrana de intercambio catiónico CMI-7000 (Membranes International, Glen Rock, NJ) durante 10 ciclos. Para mantener la temperatura constante las celdas se colocaron en una bañera de agua termostata con un termostato para acuario a 25 °C.

La duración de cada lote fue de 48 horas, después de las cuales el contenido de ambas cámaras era sustituido por disoluciones frescas. Se operó durante un mes con la membrana Nafion hasta obtener un potencial máximo y estable, se caracterizó la celda y se cambió la membrana por la CMI-7000.

Para caracterizar el sistema con cada membrana se realizaron curvas de diferencia de potencial y de densidad de potencia vs densidad de corriente mediante el cambio del valor de la resistencia externa del sistema. La resistencia se modificó cada 10 minutos para obtener las curvas. Con esta información se obtuvo la resistencia interna de la celda mediante la fórmula:

$$R_{\text{int}} = V_{\text{CA}} / I - R_{\text{ext}}$$

Donde R_{int} = resistencia interna [Ω], V_{CA} = Potencial a circuito abierto (mV), I = Intensidad de corriente eléctrica [mA] y R_{ext} = resistencia externa con la cual se obtiene la mayor densidad de potencia [Ω].

3.5.1 Voltamperogramas del ánodo de la celda

Se realizaron voltamperogramas al ánodo de la celda a una rapidez de barrido de 10 mV/s con un potencióstato marca Biologic Science Instruments modelo VSP/Z-01 utilizando un electrodo de referencia Ag/AgCl/NaCl (saturado) para observar el cambio de la respuesta del ánodo durante toda la fase de colonización (electrodo sin colonizar, colonizado, con distintas membranas y después de ser sometido a la resistencia externa que indica la curva de polarización). Se utilizó el ánodo de la

celda como electrodo de trabajo y el cátodo como contraelectrodo. La celda no se alimentó con agua residual sino con una disolución 1.6 g/L de acetato de sodio con buffer de fosfatos para tener un medio sin bacterias durante esta prueba y observar solo las modificaciones en el electrodo.

3.6 Ciclos en modo celda de electrólisis microbiana

3.6.1 Operación

Los experimentos se realizaron por duplicado. Para aplicar el potencial se utilizó una fuente de poder GW Instek, Laboratory DC Power Supply GPS-4303. Se utilizó una resistencia externa de 220 Ω (la que resultó más adecuada en la fase de colonización) para poder determinar la corriente que pasa a través del circuito. El esquema de la celda de electrólisis microbiana se observa en la figura 8 y la fotografía del sistema ensamblado se observa en la figura 9.

Par empezar se realizó un ciclo de blancos para comprobar que no se estaba realizando la electrólisis del agua. Cada celda contenía únicamente buffer de fosfatos y agua desionizada. Se utilizaron ánodos nuevos, sin biopelícula, y se realizó un lote de 48 horas. Se aplicaron dos diferencias de potencial a cada par de celdas, 350 mV y 550 mV. Dichas diferencias de potencial se seleccionaron por ser valores que las celdas de combustible microbiana llegan a producir.

Se preparó un sustrato sintético cuyo objetivo fue tener control sobre la composición, es decir, eliminar la influencia de alcoholes, glucosa o compuestos no cuantificados que pudieran estar en el efluente de la fermentación oscura. Con base en la caracterización de una muestra del efluente del fermentador se preparó una mezcla sintética de AVGs, cuyo pH se ajustó a un valor de 7 con HCl y NaOH 1 N; se alimentaron las celdas de electrolisis con ella. La proporción de AGVs en masa fue 26% ácido acético, 12% propiónico y 63% butírico. Esta mezcla se alimentó a la celda y tenía una demanda química de oxígeno de 1200 mg/L para uno de los niveles de concentración DQO, los otros niveles fueron 600 y 400 mg/L de DQO respectivamente.

Se aplicó una diferencia de potencial de 350 mV para un par de celdas y de 550 mV para el otro par, estos dos potenciales fueron los que se aplicaron durante el resto de la fase experimental. Se evaluó el cambio de concentración de ácidos grasos volátiles en la celda en un lote de 120 horas. Se tomó una muestra de líquido de la cámara anódica de la celda cada 24 horas. En total se realizaron 6 experimentos que constaron de un ciclo para cada condición de operación en esta etapa.

Con base en este experimento se determinó la duración más adecuada para el

lote experimental, la mayor producción de hidrógeno y la mayor remoción de DQO en la CEM.

Se alimentó entonces la celda con el efluente de fermentación real. Se comparó primero el desempeño del sistema cuando se usa un sustrato real contra uno sintético y después el desempeño de una membrana de intercambio catiónico CIM-7000 contra una de intercambio aniónico AMI-7001 (Membranes International, Glen Rock, NJ). Ya que, como se indica en los antecedentes, la literatura indica que se puede incrementar la producción de H_2 si se utiliza la membrana de intercambio aniónico. En total se realizaron 4 experimentos que constaron de un ciclo para cada condición de operación en esta etapa.

Para finalizar se realizó una prueba de robustez del sistema. Con el objetivo de determinar si la celda dejaba de operar adecuadamente con un sustrato distinto a los AGVs. Se cambiaron las condiciones de operación del reactor de fermentación, se alimentó con 10 g/L de glucosa y su efluente aun contenía 2.5 g/L de glucosa residual. Se diluyó el sustrato con agua destilada en proporción 1:1 y se utilizó de nuevo un ciclo de 120 horas para evaluar la degradación de materia orgánica, puesto que se anticipó que la celda tomaría más tiempo en degradar el sustrato. Después se realizó un nuevo lote en el que se redujo el tiempo de residencia hidráulica a 48 horas para inhibir la metanogénesis. Se fijaron las 48 horas por ser el tiempo en que dejó de producirse hidrógeno durante el lote de 120 horas. En total se realizaron 4 experimentos que constaron de un ciclo para cada condición de operación en esta etapa.

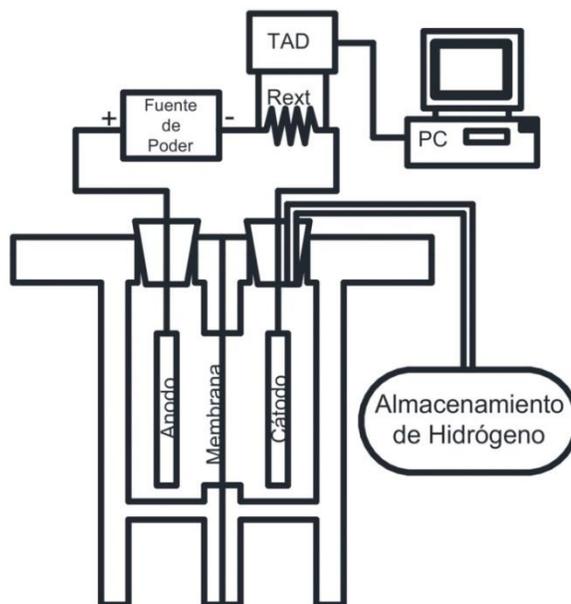


Figura 8. Esquema del sistema CEM conectado. R_{ext} : resistencia externa, TAD: tarjeta de adquisición de datos, PC: computadora.

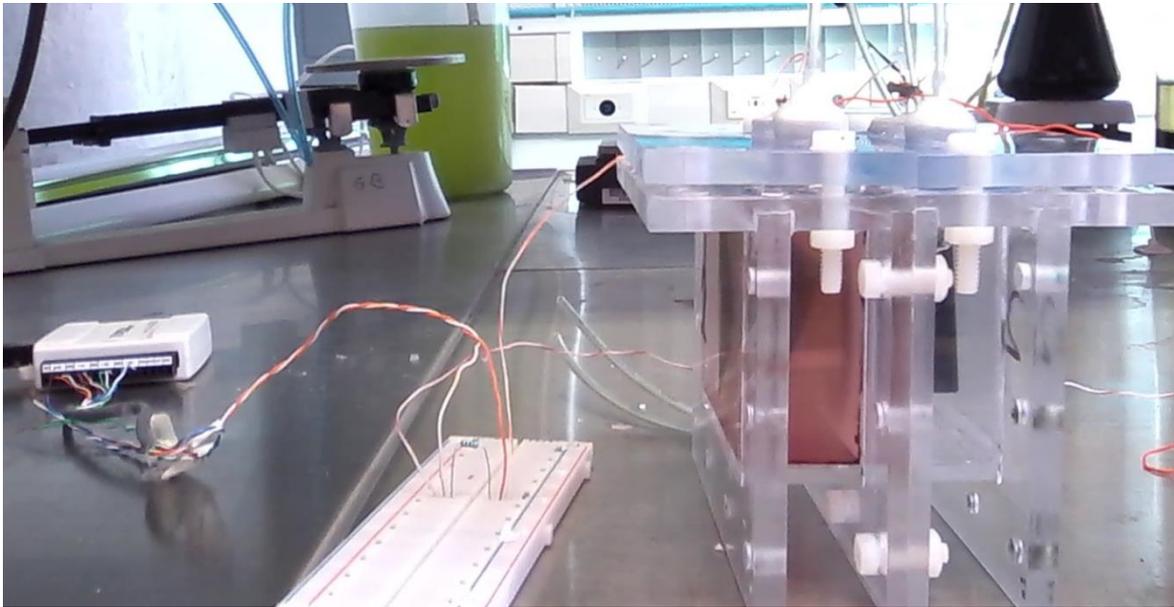


Figura 9. Celda de electrólisis microbiana ensamblada.

3.6.2 Medición del volumen de hidrógeno

Durante la operación en modo CEM se colocó una probeta invertida y llena de agua sumergida en un recipiente con agua como se ve en la figura 10. Se introdujo en la probeta la manguera conectada a la correspondiente cámara de la celda. Durante cada ciclo de operación se midió el volumen de agua desplazado en la probeta.

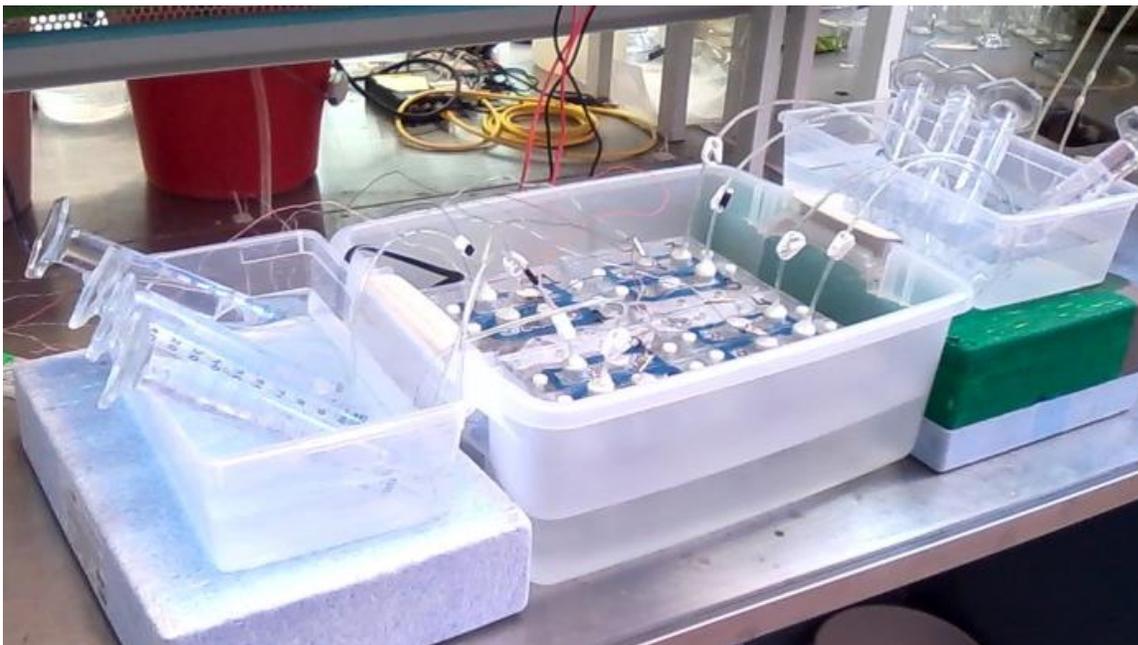


Figura 10. Celdas de electrólisis microbiana en un baño de agua termorregulado a 25° C y conectadas a un sistema de probetas invertidas.

3.6.3 Monitoreo de la operación del sistema

El sistema era monitoreado mediante una tarjeta de adquisición de datos USB 6008 (National Instruments Inc., Austin, TX) que registraba los datos en una computadora mediante el software LABVIEW 7 y estaba conectada a la misma tarjeta de pruebas donde se colocó la resistencia externa.

Se midió el pH del sistema después de cada ciclo de operación con un potenciómetro OAKTON pH 510 Series equipado con un electrodo de pH Orion 9156BNWP.

Se tomaron muestras del influente y efluente de las celdas de electrólisis, se realizó su caracterización mediante la evaluación los siguientes parámetros:

1. Determinación de DQO por el método Hach 435 (para DQO de concentración mayor a 150 mg/L) y Hach 430 (para DQO de concentración menor a 150 mg/L).
2. Concentración de ácidos grasos volátiles y etanol mediante cromatografía de gases con el cromatógrafo Varian 3300 con detector de ionización por flama y una columna capilar (longitud 15 m, diámetro interno 0.53 mm, Zebron ZB-FFAP, Phenomenex). Las muestras se filtraron por membrana de celulosa de 0.45 μm marca Whatman, y se acidificaron a un pH de 2 con ácido clorhídrico (J. T. Baker, USA) y se preservaron a 4 °C hasta su análisis. Se trabajó con las siguientes condiciones de operación:
 - La temperatura de la columna se mantuvo a 70 °C durante 1.5 min y se incrementó hasta los 130 °C a una tasa de 10 °C/min, alcanzando la temperatura final a los 7.5 min.
 - Temperatura del inyector: 190° C
 - Temperatura del detector: 210° C
 - Fase móvil: Nitrógeno a un flujo de 9.5 mL/min.
 - Presión: Aire 60 psi; N₂ 70 psi; H₂ 40 psi.
3. Composición de los gases en la cámara catódica de la celda electroquímica microbiana (H₂, CH₄, CO₂), mediante cromatografía de gases con el cromatógrafo SRI8610C con detector de conductividad térmica y dos columnas empacadas en acero inoxidable (6' x 1/8" sílice gel y 6' x 1/8" corte molecular 13X). La temperatura del inyector y del detector fue de 90 °C y 150 °C, respectivamente. La temperatura inicial de la columna fue de 40 °C la cual se mantuvo durante 4 minutos y se incrementó hasta 110 °C a una velocidad de 20 °C/min. La temperatura final de la columna se mantuvo durante 3 minutos. Se usó nitrógeno como gas acarreador a un flujo de 20 mL/min.

4 Resultados

4.1 Fase de colonización

4.1.1 Tiempo de colonización

El ánodo de las celdas fue colonizado en modo de celda de combustible microbiana. La densidad de corriente se incrementó paulatinamente a lo largo de cada lote mientras se formaba la biopelícula. En la figura 11 se muestra este incremento. La disminución de densidad de corriente en algunos puntos respecto al lote anterior se explica por diversos inconvenientes que se presentaron durante la operación de la celda. Una de las condiciones adversas más frecuentes fue la formación de una capa de grasa que llegaba a cubrir el ánodo e impedía un transporte adecuado de sustrato hacia el electrodo.

La densidad de corriente deja de incrementarse a partir del lote 10 (día 20). Para experiencias futuras se puede considerar este tiempo como el periodo de colonización del ánodo a una resistencia externa constante de 1000Ω .

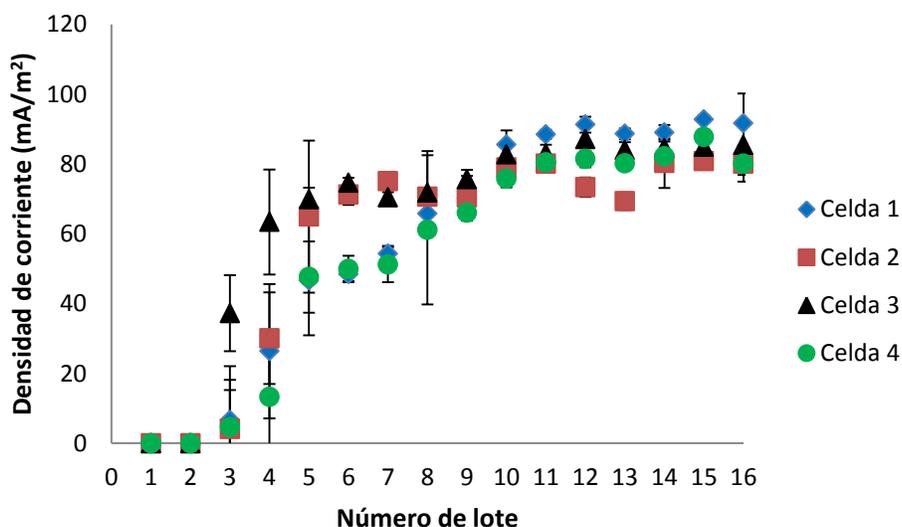


Figura 11. Evolución de la densidad de corriente en las celdas en fase de colonización a lo largo de 16 lotes de operación (32 días). Cada punto representa el valor promedio de la corriente alcanzada durante un lote.

4.1.2 Determinación de la resistencia externa e interna de la celda con membrana de intercambio protónico (Nafion 117)

Después de la fase de colonización, se realizaron curvas de polarización para determinar las mejores condiciones de operación de la celda. El resultado fue que una resistencia externa de 460Ω es la más adecuada para operar el sistema con la membrana que se utilizó durante la fase de colonización (Nafion 117). Con esta

resistencia se logra la máxima densidad de potencia del sistema, esta fue 44.6 ± 5 mW/m^2 en la curva de polarización. También se calculó la resistencia interna de la celda, que en promedio fue 580 ± 52 Ω . La figura 12 muestra la curva de polarización.

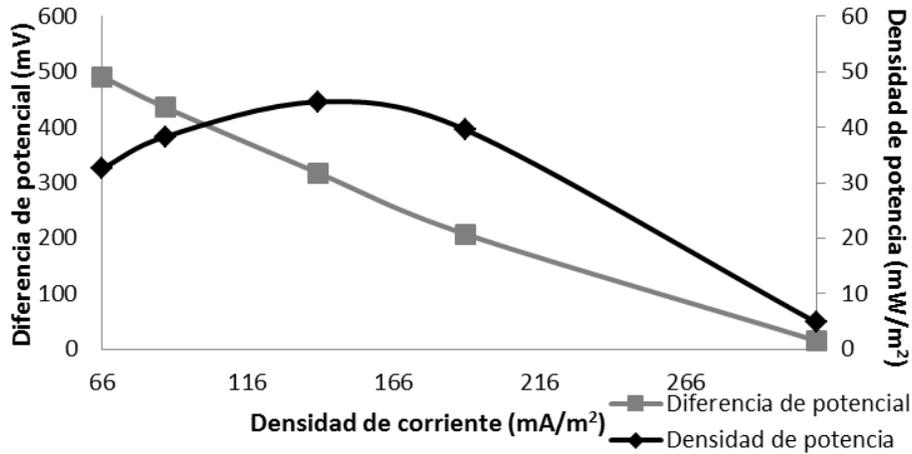


Figura 12. Curva de diferencia de potencial y densidad de potencia vs densidad de corriente en la celda en fase de colonización con membrana de intercambio protónico (Nafion 117). Cada punto representa una resistencia externa diferente.

4.1.3 Determinación de la resistencia externa e interna. Membrana de intercambio catiónico CMI-7000

El comportamiento cambió cuando se usó la membrana de intercambio catiónico CMI-7000, como se observa en la figura 13. Se alcanzan mayores densidades de potencia que con la membrana Nafion. El punto máximo en promedio fue 79 ± 8 mW/m^2 en la figura 14 se puede ver la diferencia entre ambas curvas de potencia. La resistencia más adecuada entre las que se probaron es de 220 Ω . La resistencia interna fue de 275 ± 18 Ω , es decir, disminuyó respecto a la membrana Nafion.

La densidad de corriente a lo largo de los lotes de operación de 48 horas, cuando se utiliza una resistencia externa de 1000 Ω también es mayor cuando se utiliza la membrana CMI-7000, teniéndose un valor promedio de 84 ± 9 mA/m^2 con la membrana Nafion y para la otra 95 ± 10 mA/m^2 , ambos son promedios de los últimos tres lotes con cada membrana. Después de cambiar la resistencia a 220 Ω la densidad de corriente aumenta a 283 ± 36 mA/m^2 . Al considerar los costos de las membranas se observa que el precio de la membrana Nafion es de $\$1,618.00$ USD/m^2 (<http://www.nafionstore.com>) mientras que el de la membrana de intercambio catiónico modelo CMI-7000 es de $\$208.33$ USD/m^2

(<http://www.membranesinternational.com>). Resulta entonces evidente que es más conveniente utilizar la membrana de intercambio catiónico tanto por precio como por desempeño.

Aunque la membrana de Nafion se ofrece en el mercado como “membrana de intercambio protónico” porque está diseñada para transferir protones, esta membrana fue desarrollada para emplearse en celdas de combustible que consumen hidrógeno y fue optimizada para crear un ambiente estable y conductivo con altas concentraciones de protones y en condiciones donde el contenido de agua está cuidadosamente controlado. En una celda de combustible microbiana el Nafion se satura rápidamente con agua y las propiedades de transporte a través de la membrana se ven afectadas. En pocas palabras no está diseñada para trabajar con celdas de combustible microbianas (Logan, 2007).

Cuando se emplea una membrana de Nafion en celdas de combustible microbianas es posible que transfieran mejor otras especies cargadas positivamente que se encuentran en una concentración mayor que los protones en disolución. De manera que, de cualquier modo, funcionan simplemente como membranas de intercambio catiónico. Entonces la diferencia entre ambas membranas será únicamente debida a las propiedades intrínsecas de los materiales de la membrana, como la resistencia eléctrica.

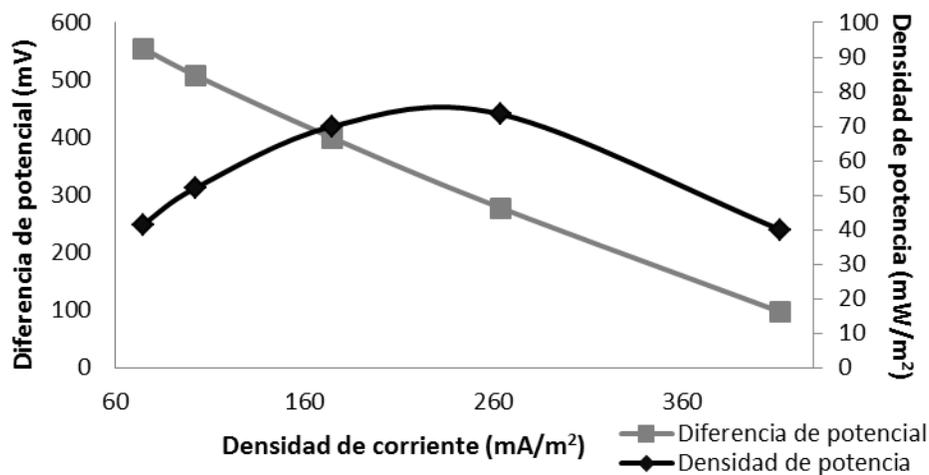


Figura 13. Curva de diferencia de potencial y densidad de potencia en función de la densidad de corriente de las celdas en fase de colonización con membrana de intercambio catiónico.

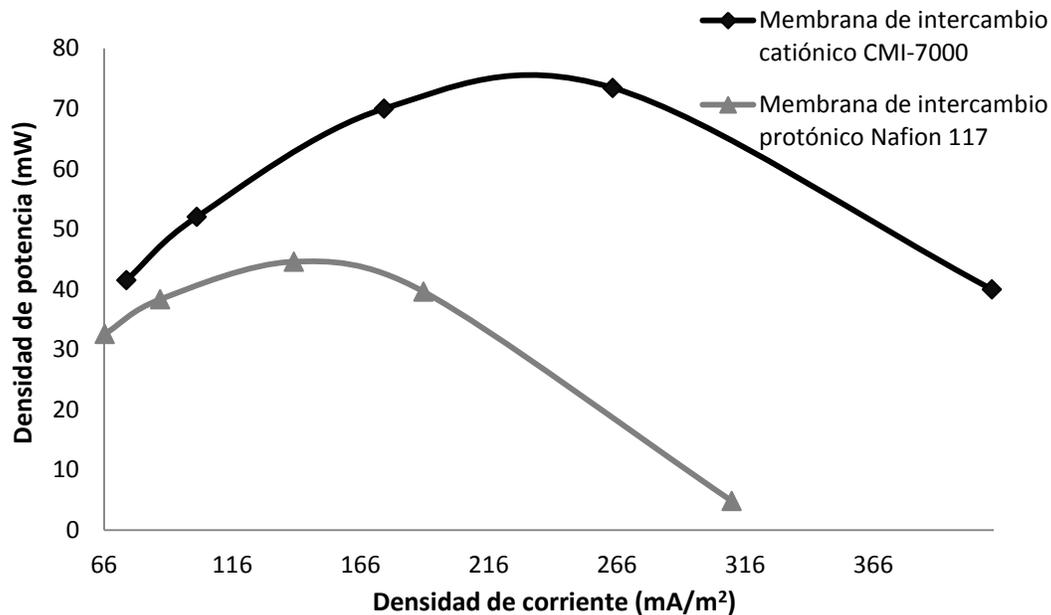


Figura 14. Curvas de densidad de potencia vs densidad de corriente al usar una membrana de intercambio protónico y membrana de intercambio catiónico.

4.1.4 Voltamperogramas de la fase de colonización

La información que nos proporcionan los voltamperogramas que se realizaron sobre el ánodo de la celda está relacionada con la difusión de sustrato hacia el electrodo. De acuerdo a Fricke et al., 2008, la corriente eléctrica que se observa en los voltamperogramas aumentará conforme el transporte de electrones que genera la biopelícula sea mayor y esto se atribuye al aumento de la densidad celular de bacterias electrogénicas en la biopelícula. A pesar de esto se deben tener en cuenta las propiedades generales de los sistemas con biopelícula, en general un aumento en el espesor de la biopelícula podría resultar adverso al desempeño de la celda, pues una película muy gruesa podría generar problemas de difusión de nutrientes a las capas más internas de la biopelícula. El espesor de una biopelícula oscila entre 0.1 y 2 mm y consta de una capa superficial donde la materia llega al sistema por transporte convectivo, y la interna donde el transporte del sustrato, aceptor de electrones y nutrientes, se hace por difusión. La composición de la biopelícula no es homogénea. La proporción de biomasa activa es mayor en su superficie que en el interior, donde se acumulan mayores cantidades de debris, que es materia celular que tras su muerte queda como residuo orgánico no biodegradable (Ferrer Polo y Seco Torrecillas, 2008). De modo que una biopelícula espesa no indica necesariamente una elevada densidad celular de bacterias electrogénicas y viceversa. La presencia de la membrana al momento de realizar los voltamperogramas es una perturbación importante, pues

interfiere de manera importante al incrementar la resistencia interna del sistema, por dicha razón no se puede obtener conclusiones contundentes respecto a la actividad electrocatalítica de la biopelícula en este experimento, no obstante se pueden hacer algunas observaciones.

En la figura 15 la primera condición (figura 15 a) corresponde al ánodo sin colonizar, posteriormente se realizó el voltamperograma de la celda colonizada utilizando la membrana Nafion (figura 15 b), se nota un aumento en la corriente eléctrica de respuesta y un pico oxidativo en -0.296 V y 3.27 mA . Posteriormente al cambiar la membrana (figura 15 c) esta respuesta se incrementa y la posición del pico oxidativo se desplaza a 0.167 V y 4.36 mA debido al cambio de resistencia interna provocado por el cambio de membrana (de $580\ \Omega$ a $275\ \Omega$). Finalmente la mayor respuesta en corriente se obtiene al utilizar la membrana de intercambio catiónico y cambiar la resistencia externa por un valor de $220\ \Omega$ (figura 15 d), que es más cercano a la resistencia interna de la celda ($275\ \Omega$). En dicha ocasión el pico estuvo situado a 0.003 V y 8.74 mA . Lo que se observa es un sistema altamente resistivo en el cual el electrodo se degrada posiblemente debido al material del que se encuentra constituido. Para cada modificación de la operación de la celda hubo una modificación del potencial del pico de oxidación y de la corriente resultante. La modificación de que se observa en la figura 15b respecto a la 15a ocurrió después de permitir la formación de la biopelícula. En el caso de la comparación entre los voltamperogramas 15b y 15c la intensidad de corriente producida es mayor con el caso 15c aunque el potencial de oxidación es más positivo, esta peculiaridad se atribuye a que membrana Nafion (15b) presenta una mayor resistencia que la CMI-7000 (15c). El aumento de la altura del pico que se observa en la figura 15d es efecto del tiempo que estuvo expuesta la celda de combustible microbiana a una resistencia externa de menor valor. En ese tiempo la celda produjo una mayor densidad de corriente eléctrica.

No se considera influencia de la concentración de sustrato puesto que los voltamperogramas se obtuvieron con la misma concentración de sustrato.

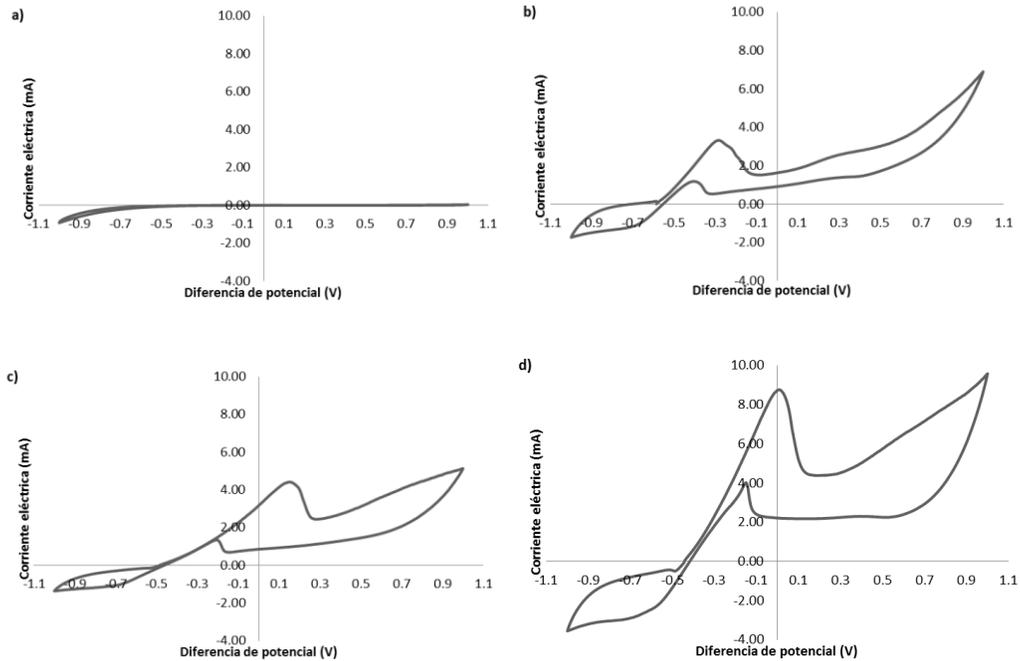


Figura 15. Voltamperogramas vs electrodo de referencia Ag/AgCl/NaCl (sat.), a una rapidez de barrido de 10 mV/s, sobre el ánodo del sistema en modo CCM alimentado con 1.6 g/L de acetato de sodio como sustrato en distintas etapas de la colonización de la celda: a) antes de comenzar la colonización con membrana de intercambio protónico; b) después de colonización con resistencia externa de 1000 Ω y membrana de intercambio protónico; c) después de tres ciclos con resistencia externa de 1000 Ω y membrana de intercambio catiónico y d) después de tres ciclos con resistencia externa de 220 Ω y membrana de intercambio catiónico.

4.2 Modo Celda de electrólisis microbiana

4.2.1 Blanco

El blanco no produjo hidrógeno en la cámara catódica ni oxígeno en la cámara anódica. El lote tuvo un tiempo de residencia hidráulica de 48 horas, en las cuales no hubo desplazamiento de gas dentro de la probeta, ni generación de hidrógeno o corriente eléctrica registrada en el interior de la celda, lo que confirma que no se está llevando a cabo la electrólisis del agua.

4.2.2 Sustrato sintético

a) Producción de hidrógeno en la celda

Cada lote tuvo una duración de 120 horas y se determinó que el tiempo de residencia hidráulico adecuado del lote es de 96 horas porque después de ese tiempo ya no hay producción de hidrógeno (figura 16).

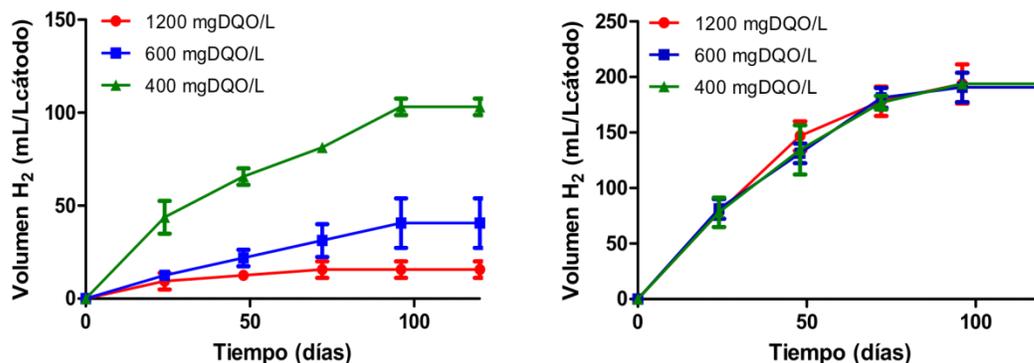


Figura 16. Volumen de hidrógeno por litro de cátodo producido en 120 días con tres concentraciones iniciales de materia orgánica, aplicando 350 mV (izquierda) y a 550 mV (derecha) a la celda.

Se obtuvo una producción de H_2 de 100% de pureza con la electrólisis microbiana. La productividad máxima de H_2 fue de 81 ± 5 mL H_2 /Lcátodo-día. Una gráfica comparativa de los experimentos se presenta en la figura 17. De acuerdo al análisis de varianza (tabla 2) existe influencia del potencial eléctrico, de la DQO inicial y una interacción entre ambas. Al aplicar el nivel alto de diferencia de potencial prácticamente no se observa diferencia en la productividad, mientras que a nivel bajo, la productividad aumenta cuando la concentración disminuye.

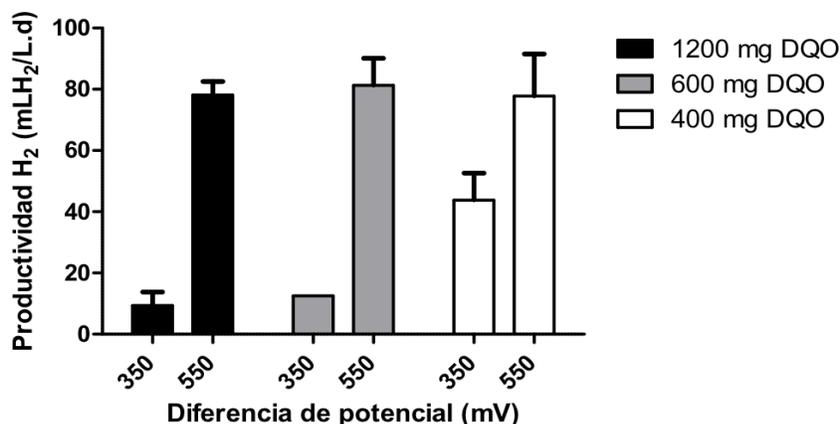


Figura 17. Productividad de H_2 . Sustrato sintético.

Tabla 2. Análisis de varianza de la productividad de H₂ al seleccionar diferencia de potencial y concentración inicial como variables de control.

Origen de las variaciones		Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Valor de fi	Valor de F _{0.05,*,6}	¿Rechaza con 95% de confianza?
Diferencia de potencial	SSA	9847.00	1	9847.00	159.21	5.98	Sí
Concentración inicial	SSB	670.57	2	335.28	5.42	5.14	Sí
Interacción	SSAB	787.76	2	393.88	6.36	5.14	Sí
Error	SSE	371.09	6	61.85			
Totales	SST	11676.43	11	1061.49			

Si se considera el consumo de materia orgánica en la productividad (figura 18), la tendencia sigue siendo favorable para el caso del nivel alto de diferencia de potencial y para el nivel bajo de DQO.

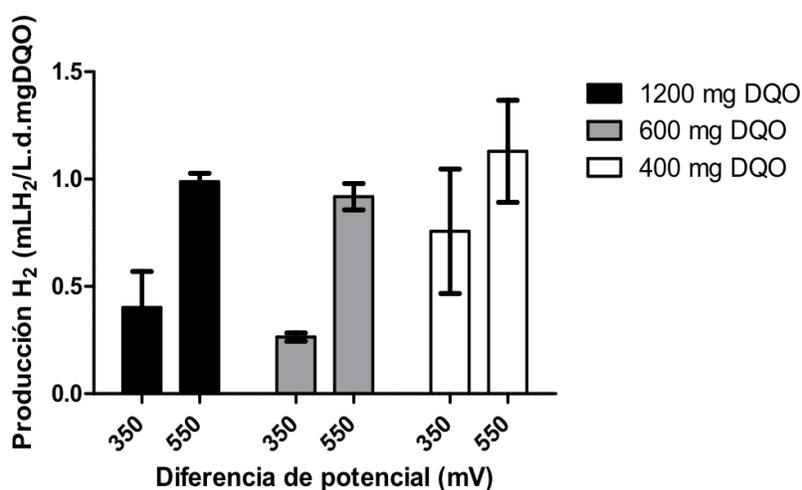


Figura 18. Productividad de H₂ respecto a consumo de materia orgánica expresada como DQO. Sustrato sintético: 3 niveles de DQO inicial y 2 diferencias de potencial.

El porcentaje de hidrógeno que se recupera en el cátodo respecto a la corriente eléctrica que pasa por el sistema se llama recuperación catódica y se incrementa conforme se disminuye el nivel de DQO inicial llegando a un máximo de 91% para la muestra con DQO inicial de 400 mg/L y 550 mV (figura 19).

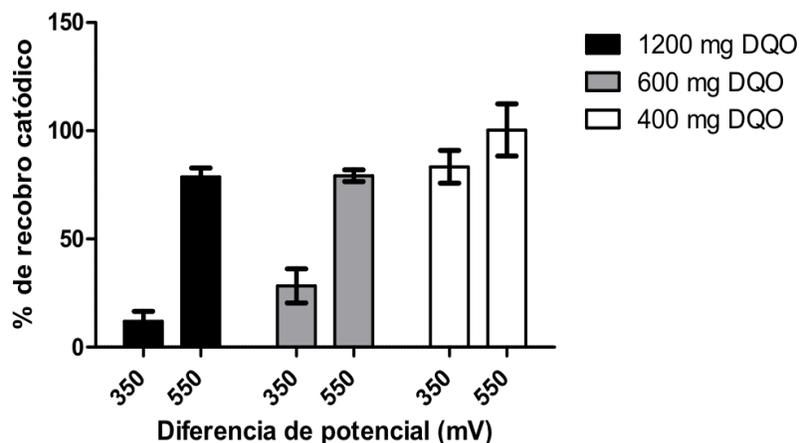


Figura 19. Recuperación catódica de la celda de electrólisis. Sustrato sintético: 3 niveles de DQO inicial y 2 diferencias de potencial.

Los valores de pH finales se ven en la tabla 3. Entre mayor fue la concentración de sustrato, hubo una mayor diferencia de pH entre ambas cámaras propiciada por la mayor cantidad de materia orgánica en el sistema. Y la diferencia de potencial que se debe aplicar para producir hidrógeno se incrementará como se explicó en los antecedentes. Con el nivel bajo de diferencia de potencial se tiene una cantidad de energía para transformar una cierta cantidad de sustrato, cuando esta cantidad de materia se incrementa, la energía ya no es suficiente para tener la misma recuperación que cuando la concentración de sustrato era inferior. Para el caso del nivel alto de diferencia de potencial se tiene una cantidad de energía suficiente para compensar esta circunstancia y aun así se tiene una mejor recuperación catódica con la DQO inicial más baja. Esto presupone que es conveniente tener valores bajos de materia orgánica inicial para obtener una mejor recuperación catódica. Lo cual en principio no supone mayor problema puesto que este proceso tiene la función de eliminar la DQO residual de un proceso previo.

Tabla 3. Valores de pH al final del lote de 120 horas. El pH inicial tanto en el anolito como en el catolito tenía un valor de 7

	Cátodo		Ánodo	
	350 mV	550 mV	350 mV	550 mV
1200 mgO ₂ /L	7.43	7.69	6.61	6.07
600 mgO ₂ /L	7.26	7.53	6.60	6.22
400 mgO ₂ /L	7.16	7.24	6.56	6.29

El porcentaje de hidrógeno que se recupera a partir del sustrato que se consume, también se incrementa al aumentar la diferencia de potencial y disminuir la DQO.

El porcentaje de hidrógeno que se obtuvo a partir del sustrato orgánico es inferior al 6% en todos los casos (tabla 4), las principales limitantes para obtener más hidrógeno con este sistema son el gradiente de pH que se genera entre ambas cámaras y la corriente eléctrica que pasa por el sistema.

Tabla 4. Porcentaje de recuperación de hidrógeno.

% H ₂ recuperado respecto al sustrato alimentado		
DQO	350 mV	550 mV
1200 mg/L	0.27	2.8
600 mg/L	1.32	4.5
400 mg/L	3.16	5.2

En el escenario de una aplicación práctica e integración con el sistema celda de combustible microbiana, esto implica que conforme aumente la diferencia de potencial que genera una celda de combustible microbiana, la producción de hidrógeno será mayor.

Los resultados de productividad que se obtuvieron, aunque son del mismo orden de magnitud, fueron superiores a los que podemos encontrar en la literatura para sistemas de dos cámaras, como se puede ver en la tabla 5.

Tabla 5. Comparación de la productividad en sistemas con dos cámaras.

Sustrato	Ánodo	Cátodo	Membrana	Potencial aplicado	Productividad máxima	Referencia
Acetato	Papel carbón	Papel carbón con Pt.	MIP	0.4 V	18 mLH₂/Ld	Zhang et al., 2012
Agua residual doméstica	Filtro de grafito	Papel carbón con Níquel	Tela de celulosa	0.2-1.4 V	45 mLH₂/L.d	Gil et al., 2013
Agua residual doméstica	Filtro de grafito	Acero inoxidable	Membrana de polietileno	0.6 V	15 mLH₂/L.d	Heidrich et al., 2013
Acetato de sodio	Papel carbón	Papel carbón con Pt	MIC	0.418 V	14 mLH₂/L/d	Sun et al., 2009
Lodos activados fermentados	Cepillo de cerdas de grafito	Tela de carbón con Pt.	MIC	0.6 V	68 mLH₂/L.d	Lu et al., 2012
Mezcla acetato, propionato, butirato	Tela de grafito	Papel carbón con Pt	MIC	0.550 V	81 mLH₂/L.d	Este estudio

b) Degradación de DQO y AGVs

En la figura 20 se puede observar el aumento en el porcentaje de degradación de DQO conforme se aumenta la diferencia de potencial y se reduce la concentración de DQO inicial. Se observó una remoción de DQO que varió entre 30% y 85%, con un mayor porcentaje de remoción al aplicar diferencias de potencial altas y, como resulta evidente, para concentraciones iniciales de sustrato bajas.

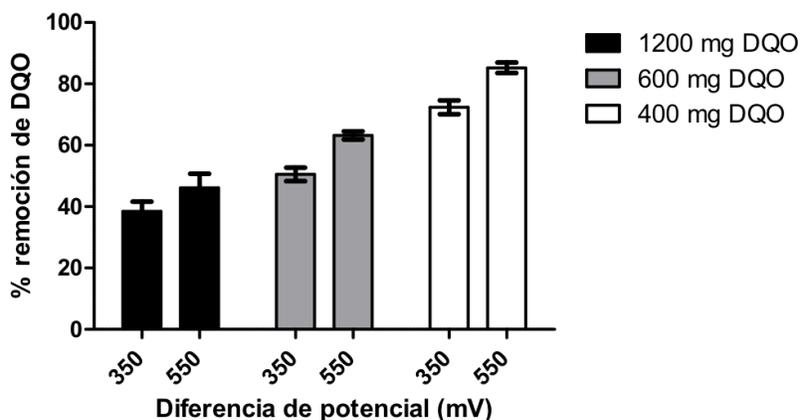


Figura 20. Degradación de DQO en 120 horas. Sustrato sintético.

Esta degradación es producida tanto por las bacterias de la biopelícula como por las que están presentes en la disolución y la diferencia de potencial también juega un rol importante en la oxidación del sustrato. Como se puede observar en las figuras 21 y 22 la rapidez de consumo es afectada con la diferencia de potencial. Se observa una cinética de orden cero, típica de reacciones que se realizan sobre una superficie. Se observa que una línea recta se ajusta al consumo de sustrato en el tiempo y en una gráfica de Van't Hoff el consumo de cada sustrato asemeja un orden cero.

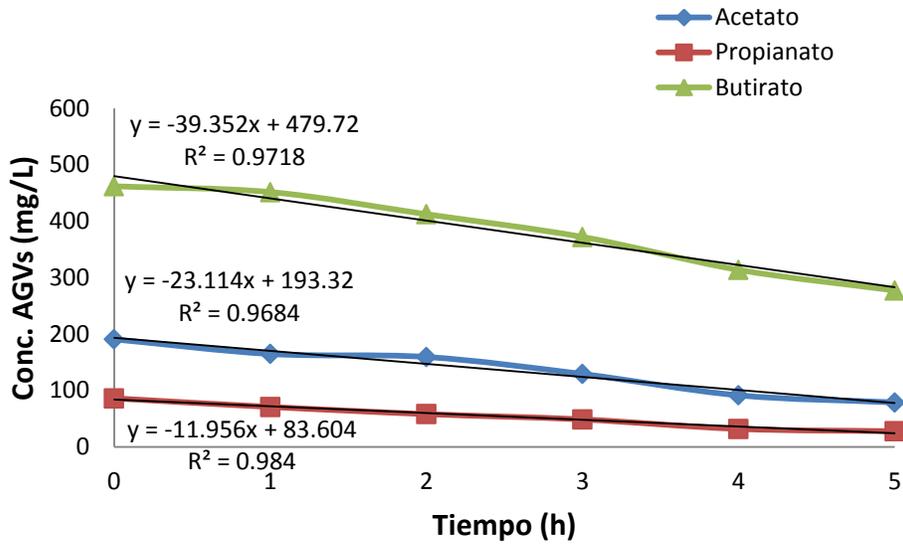


Figura 21. Consumo de sustrato vs tiempo en sustrato sintético de concentración inicial: 1200 mg/L DQO con 350 mV.

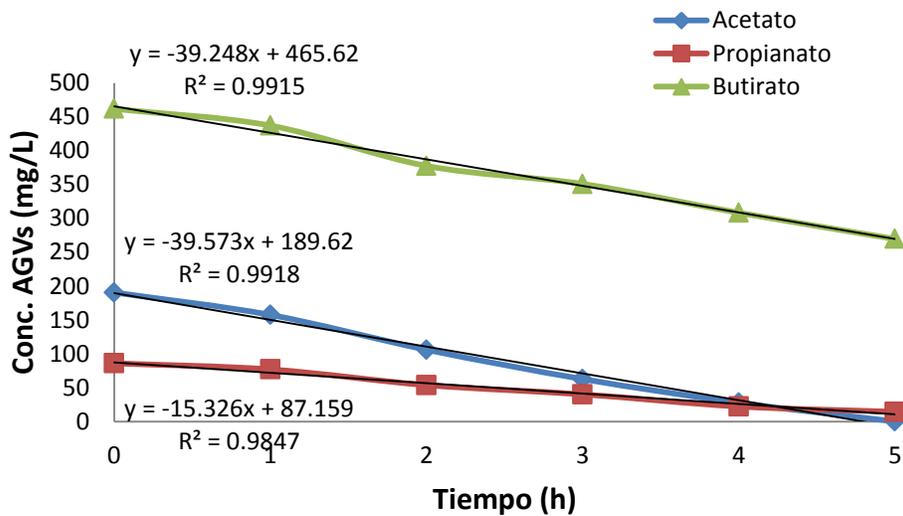


Figura 22. Consumo de sustrato vs tiempo en sustrato sintético de concentración inicial: 1200 mg/L DQO con 550 mV.

4.2.3 Sustrato real

a) Comparación entre el desempeño de un sustrato real y el sustrato sintético

El reactor de fermentación operaba con una concentración de glucosa a la entrada de 0.6 g/L cuando se realizó este experimento. El efluente del reactor tenía la composición mostrada en la tabla 6:

Tabla 6. Concentración de alcoholes, ácidos grasos volátiles y DQO en el efluente del reactor de fermentación oscura que alimenta la celda.

Concentración (mg/L)					
Glucosa	Etanol	Acetato	Propianato	Butirato	DQO
10	66	100	32	57	420

El sustrato tuvo una DQO similar a la del sustrato sintético con nivel bajo de DQO. La duración del lote fue de 96 horas como se estableció en el apartado anterior. No se tomaron muestras hasta el final del lote para evitar perturbaciones al sistema.

La productividad de hidrógeno (figura 23) y el consumo de materia orgánica medida como DQO (figura 24) del sustrato real y del sintético fueron similares, de modo que podemos estimar que a partir de los resultados para la muestra sintética se puede predecir el resultado que se tendría al utilizar un sustrato real. Esto se sustenta en que el análisis de varianza (tablas 7 y 8) indica que no hay diferencia significativa en la productividad de hidrógeno y remoción de materia orgánica cuando la variable de control es el tipo de sustrato, a pesar de que el 38% de la DQO del sistema corresponde a sustancias distintas a las sustancias modelo que se utilizaron en la alimentación sintética. En cambio hay una diferencia significativa cuando la variable de control es la diferencia de potencial aplicada. No existe interacción entre ambas variables.

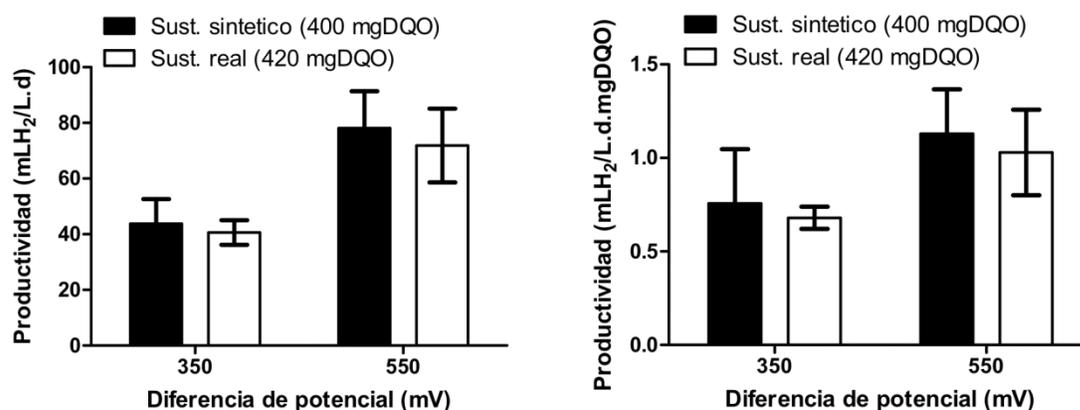


Figura 23. Comparación entre la productividad de H₂ de un sistema CEM operado con sustrato real y uno operado con sustrato sintético.

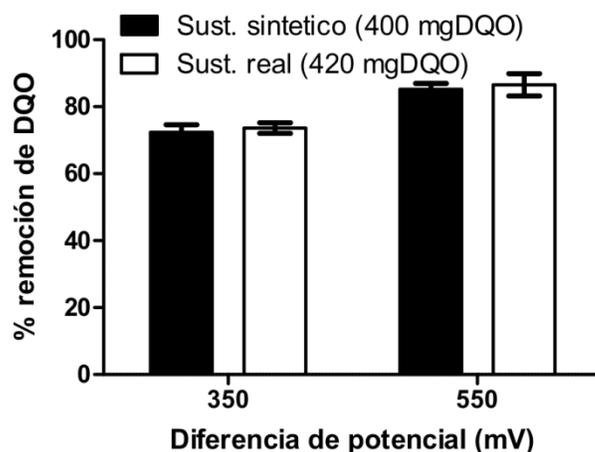


Figura 24. Comparación entre el consumo de DQO de un sistema CEM operado con sustrato real y uno operado con sustrato sintético.

Tabla 7. Análisis de varianza de la productividad de H₂ al seleccionar diferencia de potencial y tipo de sustrato como variables de control.

Origen de las variaciones		Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Valor de fi	Valor de F _{0.05,*,4}	¿Rechaza con 95% de confianza?
Diferencia de potencial	SSA	18769.53	1	18769.53	71.18	7.70	Sí
Tipo de sustrato	SSB	488.28	1	488.28	1.85	7.70	No
Interacción	SSAB	78.12	1	78.12	0.29	7.70	No
Error	SSE	1054.68	4	263.67			
Totales	SST	20390.62	7	2912.94			

Tabla 8. Análisis de varianza de remoción de materia orgánica al seleccionar diferencia de potencial y tipo de sustrato como variables de control.

Origen de las variaciones		Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Valor de fi	Valor de F _{0.05,*,4}	¿Rechaza con 95% de confianza?
Diferencia de potencial	SSA	332.05	1	332.05	61.7834743	7.70864742	Sí
Tipo de sustrato	SSB	3.29	1	3.29	0.61386206	7.70864742	No
Interacción	SSAB	0.0003	1	0.00038	7.11E-05	7.70864742	No
Error	SSE	21.49	4	5.37			
Totales	SST	356.84	7	50.97			

b) Comparación entre desempeño de una membrana de intercambio catiónico contra una membrana de intercambio aniónico

La literatura (Sleutels et al., 2009) indica que una membrana de intercambio aniónico (Fumasep FAA, FuMa-Tech GmbH, Alemania) proporciona mejores resultados que una membrana de intercambio catiónico (Fumasep FKE, FuMa-Tech GmbH, Alemania). Para verificar si dicha condición se cumple bajo las condiciones de operación y materiales con los que se cuenta para este experimento, se realizó el análisis de varianza de la producción de hidrógeno con las membranas de intercambio catiónico CMI-7000 y aniónico AMI-7001 del fabricante Membranes International. Se utilizó el sustrato real para alimentar la celda.

Los resultados se observan en la figura 25. El análisis de varianza (tabla 9 y 10) indica que la productividad de hidrógeno y consumo de DQO no presentan variaciones significativas cuando la variable de control es el tipo de membrana.

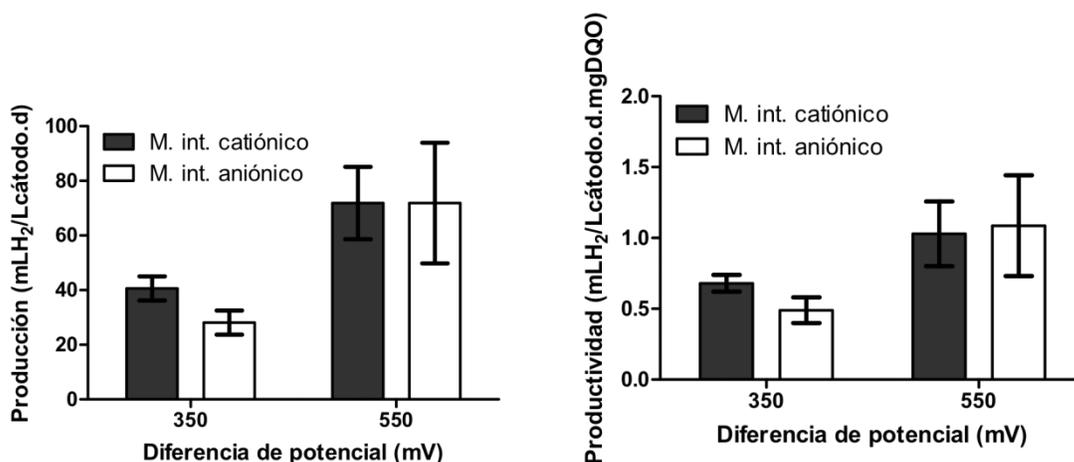


Figura 25. Productividad máxima de hidrógeno con dos membranas de intercambio iónico distintas.

Tabla 9. Análisis de varianza de la producción de H₂ al seleccionar diferencia de potencial y tipo de membrana como variables de control.

Origen de las variaciones		Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Valor de fi	Valor de F _{0.05,*} ,4	¿Rechaza con 95% de confianza?
Diferencia de potencial	SSA	20559.41	1	20559.41	48.01	7.708	Sí
Membrana	SSB	3.85	1	3.86	0.01	7.708	No
Interacción	SSAB	189.04	1	189.04	0.44	7.708	No
Error	SSE	1712.96	4	428.24			
Totales	SST	22465.28	7	3209.32			

Tabla 10. Análisis de varianza de porcentaje de remoción de materia orgánica al seleccionar diferencia de potencial y tipo de membrana como variables de control.

Origen de las variaciones		Suma de cuadrados	Grados de libertad	Media cuadrada	Valor de fi	Valor de F _{0.05,*} ,4	¿Rechaza con 95% de confianza?
Diferencia de potencial	SSA	282.32	1	282.32	53.73	7.70	Sí
Membrana	SSB	25.76	1	25.76	4.90	7.70	No
Interacción	SSAB	1.96	1	1.96	0.37	7.70	No
Error	SSE	21.01	4	5.25			
Totales	SST	331.06	7	47.29			

En el mejor de los casos se alcanzó a remover un 87% de la DQO como se indica en la figura 26. De acuerdo con la figura 27 existe una recuperación catódica menor con la membrana de intercambio aniónico, esto implica que aunque hubo una productividad similar, la corriente eléctrica que circuló por el sistema fue mayor para el caso de la membrana de intercambio aniónico. Esto se discutirá en los siguientes párrafos.

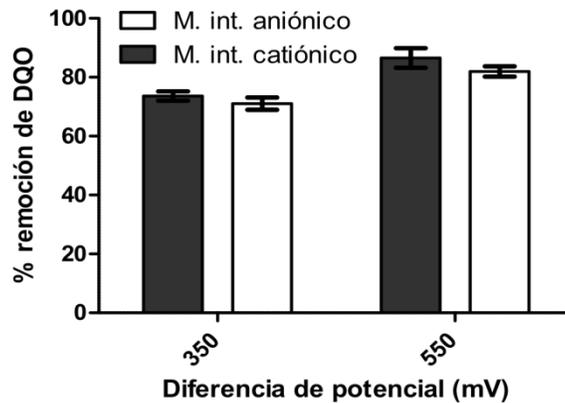


Figura 26. Remoción de DQO con dos membranas de intercambio iónico distintas.

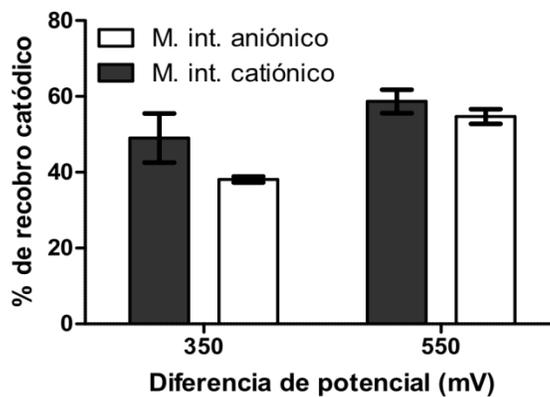


Figura 27. Porcentaje de recuperación catódica con dos membranas de intercambio iónico distintas.

Uno de los artículos que mencionan que la membrana de intercambio aniónico puede funcionar mejor es Sleutels et al. (2009), cuyos resultados se muestran en la tabla 11. Dicho artículo atribuye sus resultados a los fenómenos de difusión de iones del buffer de fosfatos durante el desarrollo del lote con la configuración con membrana de intercambio aniónico. Hay difusión del ácido y sal conjugada de la siguiente manera: el HPO_4^{2-} , se difunde hacia el cátodo y PO_4^{-3} , hacia el ánodo. Esto causa un transporte de carga a través de las especies buffer que se transportan a través de la membrana. El transporte de especies buffer por la membrana equivale a un transporte de H^+/OH^- que contribuyen principalmente al transporte de carga eléctrica en el sistema de electrólisis (figura 28).

En el caso de la membrana de intercambio catiónico, Sleutels et al. (2009) menciona que aunque también existe transporte de carga por efecto del transporte de H^+ , otros cationes que se encuentran en mayor concentración que los protones toman parte en el transporte de carga (figura 29), podrían bloquear la membrana,

reducir por tanto el flujo de protones y resultar inhibitorios para la producción de hidrógeno. Aunado a esto, con el aumento de la acidez en la cámara anódica, la membrana tiende a adquirir una carga positiva en su superficie, lo cual provoca que los protones sean repelidos y no pasen a través de la membrana.

Tabla 11. Desempeño de dos CEMs equipadas con una membrana de intercambio catiónico y una de intercambio aniónico operadas con una diferencia de potencial de 1 V (Sleutels et al., 2009).

	Densidad de corriente (mA/m ²)	Eficiencia Catódica (%)	Productividad (mLH ₂ /L/día)
MIC	2 300	47	400
MIA	5 300	83	2100

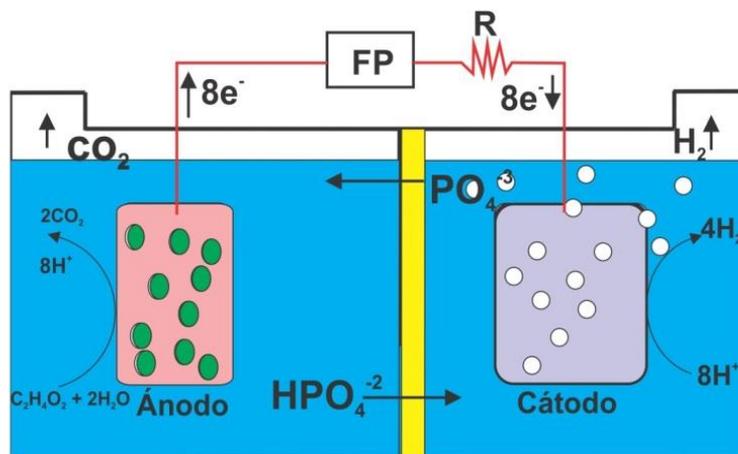


Figura 28. Transporte de iones en una celda de electrólisis microbiana equipada con una membrana de intercambio aniónico.

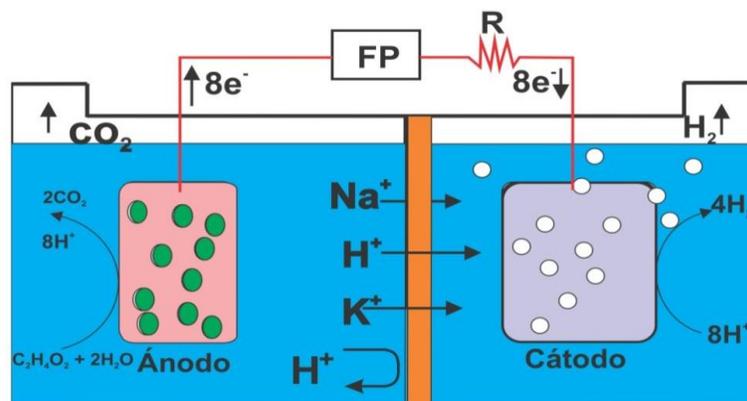


Figura 29. Transporte de iones en una celda de electrólisis microbiana equipada con una membrana de intercambio catiónico.

Los resultados de Sleutels et al. (2009) indican que el transporte de los aniones amortiguadores de pH resulta en una mayor densidad de corriente, una mayor producción de hidrógeno y simultáneamente una menor resistencia interna del sistema. El mismo artículo indica que el pH tiene menos variaciones con esta configuración.

Los resultados experimentales de esta tesis (tablas 12 y 13) muestran que, como indica el artículo de Sleutels et al. (2009), existe una mayor densidad de corriente con la membrana de intercambio aniónico, posiblemente debido al transporte iónico que ellos mencionan. Sin embargo, existe una productividad de hidrógeno muy similar con ambos tipos de membrana y por lo tanto una recuperación catódica menor para el caso de la membrana de intercambio aniónico.

Tabla 12. Desempeño de dos CEMs equipadas con una membrana de intercambio catiónico y una de intercambio aniónico operadas con 550 mV.

	Densidad de corriente (mA/m ²)	Eficiencia Catódica (%)	Productividad (mLH ₂ /L/día)
MIC	168±13	64±3	72±13
MIA	181±12	55±2	72±22

Tabla 13. Desempeño de dos CEMs equipadas con una membrana de intercambio catiónico y una de intercambio aniónico operadas con 350 mV.

	Densidad de corriente (mA/m ²)	Eficiencia Catódica (%)	Productividad (mLH ₂ /L/día)
MIC	88±9	53±7	40±4
MIA	95±10	38±1	28±4

Es importante resaltar que las membranas ocupadas en este estudio provienen de un fabricante distinto al del artículo de referencia de Sleutels et al. (2009). La principal diferencia encontrada entre ambos fabricantes es la resistencia eléctrica que reportan sus hojas de datos. La membrana de intercambio aniónico de Membranes International presenta una resistencia <40 Ω.cm² y la de intercambio catiónico presenta <30 Ω.cm². En el otro caso, la marca Fumatech, la membrana de intercambio aniónico tiene un valor de 1.9 Ω.cm² y para la de intercambio catiónico <3 Ω.cm². Esto significa que aunque exista el transporte de carga que indica la literatura, la resistencia eléctrica de la membrana de intercambio iónico usada en la presente investigación podría disipar la energía en vez de favorecer la formación de hidrógeno.

Finalmente es importante mencionar la diferencia de potencial empleada. Sleutels et al. (2009) utiliza 1 V y los experimentos de esta tesis se realizaron a 0.35 V y

0.55 V. Al disminuir la diferencia de potencial la tendencia es que disminuya la eficiencia catódica y la productividad, esto se debe por supuesto a que la energía con la que los electrones viajan por el sistema es menor y se produce menos hidrógeno como mostraron los resultados de esta tesis. Existe la posibilidad que si se aplican diferencias de potencial por encima de las que se utilizaron en este estudio, la producción de hidrógeno se vea favorecida para la membrana de intercambio aniónico, pero el objeto de este estudio es realizar experimentos a voltajes debajo de 0.6 V, por lo tanto los resultados obtenidos muestran que el uso de una membrana de intercambio aniónico no resulta ventajoso.

4.2.4 Robustez del sistema

a) Características del sustrato

En esta etapa se usó como sustrato el efluente del reactor de fermentación oscura operado con una concentración de glucosa a la entrada de 10 g/L. Se diluyó el efluente del fermentador en una proporción 1:1 para que la DQO de sus AGVs fuera semejante al nivel alto del sustrato sintético que se alimentó en la celda. Se realizó un lote de 120 horas bajo la hipótesis de que la producción de hidrógeno y degradación de materia orgánica tendría un comportamiento distinto al que se observó con el sustrato sintético. El sustrato que se alimentó a la celda tenía la composición mostrada en la tabla 14.

Tabla 14. Composición del sustrato alimentado a la celda.

DQO (mg/L)	Glucosa (mg/L)	Etanol (mg/L)	Acetato (mg/L)	Propionato (mg/L)	Butirato (mg/L)
3 700	1 137	8.13	397	75	363

b) Producción de biogás en la cámara catódica

La principal diferencia que se encontró fue que la producción de biogás se detuvo a las 48 horas, se midió la composición del biogás a las 120 horas porque se deseaba evaluar la remoción de materia orgánica en el ánodo a lo largo del tiempo sin perturbar de manera apreciable al sistema.

Cuando se midió por cromatografía la composición del biogás en la cámara catódica se encontró que había un 60% de metano para el voltaje alto y 70% para el voltaje bajo (figura 30). El resto era dióxido de carbono. No se encontró H₂. Posteriormente se repitió el experimento, pero se redujo la duración del lote a 48 horas. En este caso no se encontró metano y la proporción de gas fue 80% H₂ para el nivel de 350 mV y 90% H₂ para el nivel de 550 mV (figura 31). Una de las posibles explicaciones para el comportamiento reportado con el tiempo de residencia de 120 horas es la siguiente: Es probable que cierta cantidad de

glucosa haya pasado a través de la membrana de intercambio iónico, se favoreció el crecimiento de arqueas metanogénicas que consumieron el hidrógeno que se generó. Al reducir el tiempo de residencia a 48 horas se soluciona esta situación. La celda no se esterilizó antes de emplearse y las pocas arqueas que estuvieran presentes consumirían la materia orgánica que encontrarán. Se comparó con los resultados arrojados por el sustrato sintético con 1200 mg/L DQO porque en el sustrato real la suma de las DQO de los ácidos grasos volátiles que se pudieron cuantificar es de 1197 mg/L, aprox. 1200 mg/L, y en teoría estos ácidos grasos corresponden al sustrato que será consumido por las bacterias electrogénicas pues estas tienen afinidad por los ácidos grasos volátiles.

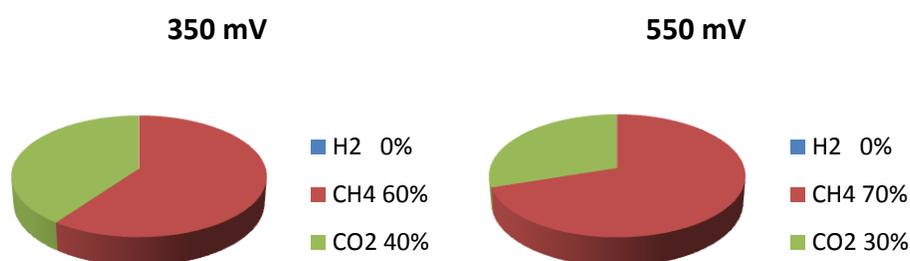


Figura 30. Composición del gas generado en la cámara catódica después del lote de 120 horas. La celda de electrólisis fue alimentada con un efluente de fermentación que contenía 1200 mg/L de glucosa.

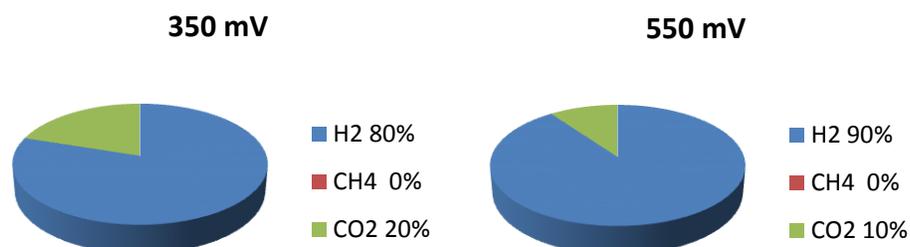


Figura 31. Composición del gas generado en la cámara catódica después del lote de 48 horas. La celda de electrólisis fue alimentada con un efluente de fermentación que contenía 1200 mg/L de glucosa.

Si, como suele hacerse en la literatura, no se toma en cuenta el consumo de DQO para el cálculo de la productividad de H₂, las productividades de ambos sustratos son similares cuando se utilizan 350 mV, mientras que con 550 mV se observa un incremento muy considerable en la productividad del sustrato sintético, evidenciando que la presencia de glucosa en el sustrato inhibe la producción de hidrógeno. La mayor productividad que se obtuvo con el sustrato con glucosa

(figura 32 a) tuvo un valor de 28 ± 3 mL/L/d a 550 mV. Sin embargo, al considerar el consumo de DQO en el cálculo de la productividad, considerando así un rendimiento a partir del sustrato, se evidencia que ésta es mayor para el sustrato sintético con los dos niveles de diferencia de potencial, como se observa en la figura 32 b. Esto se debe a que parte importante de la materia orgánica se utiliza en la fermentación en vez de usarse para sostener la electrohidrogenésis.

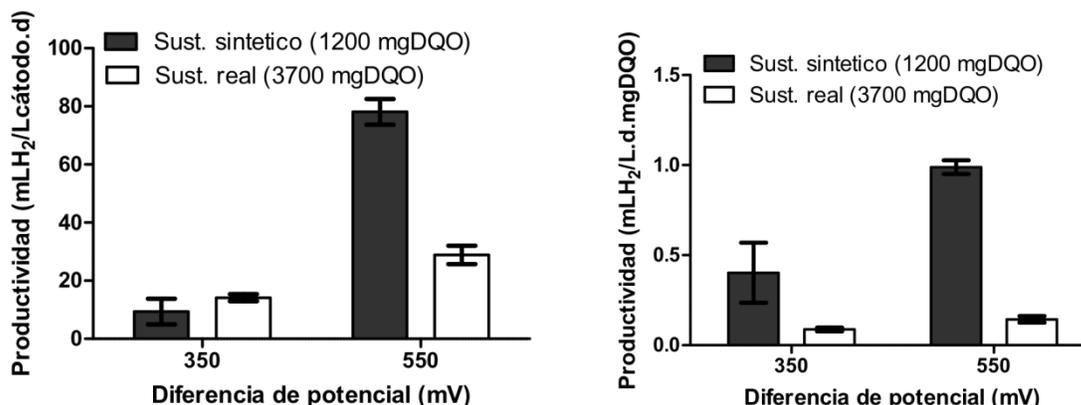


Figura 32. Productividad de hidrógeno con dos sustratos distintos. a) sin considerar consumo de DQO. b) considerando consumo de DQO.

El hecho de que la productividad de H₂ sea menor con el sustrato real que con el sintético se atribuye a que la concentración de glucosa en el sustrato real favorece el crecimiento de los organismos fermentativos, pues la biopelícula no proviene de un cultivo puro y no está formada por un solo tipo de microorganismos. La degradación de glucosa se realiza por parte de organismos que no necesariamente son electrogénicos. Es posible que los organismos fermentativos desplacen a los electrogénicos y como consecuencia se observa generación de protones provocada por la formación de AGVs, lo cual tiene efecto en el pH del ánodo, el cual por lo tanto disminuye más con el sustrato real que con el sintético (tabla 15). Los protones se deben consumir en el cátodo para formar hidrógeno, pero ya que la membrana también constituye una barrera, estos se acumulan en la cámara anódica el cambio de pH afecta a las bacterias electrogénicas y esto también contribuye a inhibir la producción de hidrógeno.

Tabla 15. Evolución del pH de la cámara anódica y pH inicial y final de la cámara catódica después de 120 horas.

	350 mV		550 mV	
	Ánodo	Cátodo	Ánodo	Cátodo
Sustrato Real	6.09	7.14	5.77	7.47
Sustrato Sintético	6.56	7.16	6.29	7.24

c) Degradación de AVGs y Glucosa en lote de 120 horas.

Las figuras 33 y 34 exponen el consumo y producción de cada sustrato. Durante las primeras horas la concentración de AGVs aumenta. La máxima concentración de AGVs en el ánodo se obtuvo después de 24 horas cuando se aplicó el potencial de 550 mV y después de 48 horas con 350 mV. Se observa que los primeros compuestos en desaparecer son el etanol y la glucosa. La glucosa está pasando por un proceso de fermentación para formar ácidos grasos, principalmente acético. También se generan propianato y butirato, no se observó un consumo considerable en de estos dos AGVs después de llegar a su máxima concentración al aplicar cualquiera de las dos diferencias de potencial. Esto se atribuye a que había un exceso de acetato y este compuesto resulta más sencillo de consumir que el propianato o el butirato.

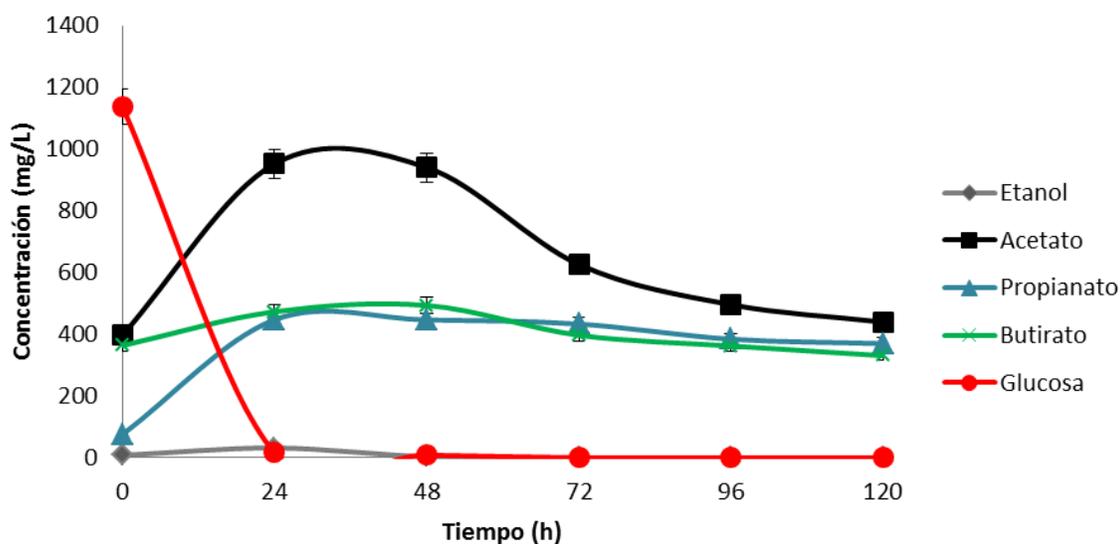


Figura 33. Evolución de la concentración de ácidos grasos volátiles, etanol y glucosa a lo largo de 120 horas con un potencial de 550 mV.

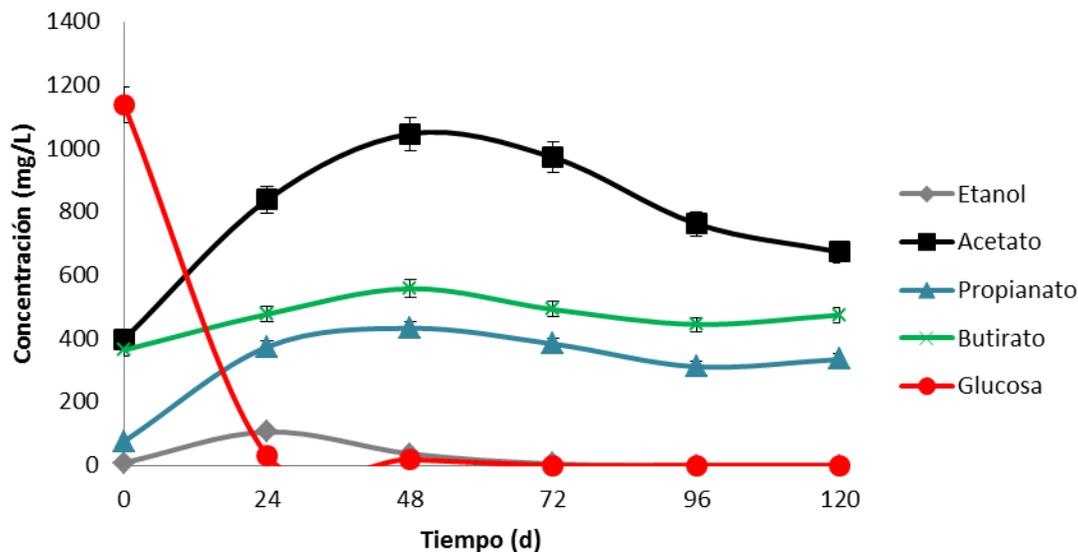


Figura 34. Evolución de la concentración de ácidos grasos volátiles, etanol y glucosa a lo largo de 120 horas con un potencial de 350 mV.

A pesar de que hubo generación de AGVs, el consumo total de DQO (figura 35) es considerable: 59% aplicando a la celda 350 mV y 66% al aplicar a la celda 550 mV. Para el sustrato sintético fue 46% con 550 mV. Se tiene una remoción apreciable de materia orgánica. Cuando se redujo el tiempo de residencia hidráulica a 48 horas la remoción de materia orgánica en forma de DQO disminuyó de manera considerable, pues se tuvieron valores de 20% a 550 mV y 17% con 350 mV.

Estos resultados sugieren que para lograr el objetivo principal (la producción de hidrógeno) es recomendable que el proceso de fermentación oscura previo a la celda de electrólisis microbiana haya eliminado en la medida de lo posible los carbohidratos para evitar los problemas de productividad que se observaron cuando hubo glucosa en el sistema.

Un objetivo secundario del sistema es consumir los ácidos grasos volátiles. En los experimentos con glucosa se observó producción de AGVs en vez de consumo. Esto proporciona una razón más para que la presencia de carbohidratos resulte indeseable en el sustrato de la CEM.

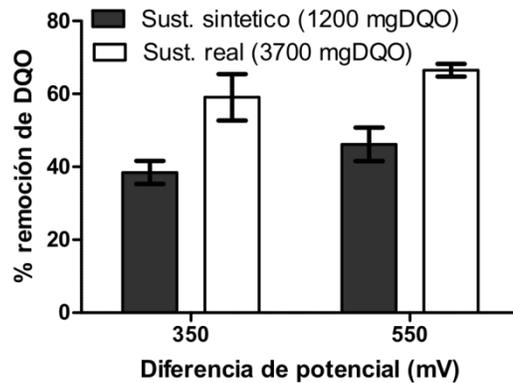


Figura 35. Remoción de materia orgánica con TRH de 120 horas de un sustrato real con alto contenido de glucosa y de un sustrato sintético sin glucosa.

4.3 Recuperación energética.

Se calculó la recuperación energética respecto a la corriente eléctrica alimentada (η_E), a la energía que se podría obtener de la oxidación del sustrato (η_S) y la recuperación total considerando ambos factores (η_{E+S}). En los antecedentes se describió el cálculo de dichos indicadores de desempeño. La literatura (Lu et al., 2009, Cusick et al., 2010, Ivanov et al., 2013) informa regularmente de recuperaciones energéticas por encima de 100% respecto a la corriente eléctrica que fluye por el sistema y el cálculo suele hacerse dividiendo el ΔH de combustión del hidrógeno entre la energía que ingresó en el sistema en forma de corriente eléctrica. La operación es similar para la recuperación respecto al sustrato. La tabla 16 muestra los límites máximos teóricos de recuperación energética que pueden obtenerse dependiendo de la base que se tome para el cálculo.

Para este estudio se considera que de los tres tipos de recuperación energética, el que es respecto a la energía eléctrica es el más importante puesto que nos proporciona información de la energía que puede extraerse a partir de la energía que se invierte.

La recuperación con valor de 907% en la tabla 16 se debe a que la energía libre de Gibbs de la reacción en la que se puede emplear el H_2 como combustible (es decir, la formación de agua a partir de un mol de hidrógeno y $\frac{1}{2}$ mol de oxígeno) tiene un valor de -237 kJ/mol (para producir 1 mol de H_2) y la de electrólisis microbiana del acetato es de 104.6 kJ/mol (para producir 4 mol de H_2). Por ello, en teoría, la energía necesaria para generar un mol de hidrógeno a partir de la electrólisis del acetato es 9 veces menor que la que se libera al hacer reaccionar el hidrógeno con oxígeno.

Tabla 16. Límites teóricos de diferentes tipos de recuperación energética para la producción de hidrógeno a partir de acetato en CEMs a condiciones biológicas estándar (Adaptado de Logan et al., 2008).

Base para la recuperación energética	% basada en ΔG	% basada en ΔH
Electricidad (η_E)	907	1034
Sustrato (η_S)	112	131
Electricidad y sustrato (η_{S+E})	100	117

La tabla 17 muestra la recuperación energética que se obtuvo en promedio en cada experimento con sustrato sintético, se utilizó el cálculo respecto al ΔH puesto que es usual reportar dicho cálculo en la literatura sobre sistemas electroquímicos. Si se considera la energía contenida en el sustrato, la recuperación observada (η_S) es muy bajo. Esto se debe a dos motivos principales: una parte importante de la materia orgánica consumida fue utilizada por bacterias que no son electrogénicas y además existe influencia del espesor de la biopelícula, pues son las bacterias que están en contacto con el ánodo las que realizarán la electrogénesis, por lo tanto, la difusión del sustrato a través de la biopelícula limitará el aprovechamiento del sustrato por parte de estas bacterias.

Tabla 17. Recuperación energética para sustrato sintético.

	η_E		η_S		η_{E+S}	
	350 mV	550 mV	350 mV	550 mV	350 mV	550 mV
S. sintético (1200 mgDQO/L)	28±10	115±6	1±0.3	15±1	1±0.5	14±1
S. sintético (600 mgDQO/L)	65±18	116±4	7±2	24±1	6±1	19±0.5
S. sintético (400 mgDQO/L)	141±29	147±17	17±0.5	28±1	15±1	23±0.5
Blanco	0	0	0	0	0	0

A diferencia de las recuperaciones reportadas por la literatura, para este estudio se consideró multiplicar la recuperación obtenida un factor de 0.6 pues es la eficiencia energética que tiene una celda de combustible que puede alimentarse con hidrógeno para producir una corriente eléctrica. En dicha celda se realiza la reacción entre hidrógeno y oxígeno para obtener agua y producir una corriente eléctrica (Sharaf et al., 2014). La recuperación total máxima que se obtuvo fue de 23% para el sistema con menor DQO inicial y mayor diferencia de potencial.

Al comparar el sustrato real de 420 mg/L DQO con el sintético (tablas 18 y 19) se observa que la recuperación energética respecto a la corriente eléctrica es inferior con el sustrato real, especialmente al referirse al caso en que se utilizó una membrana de intercambio aniónico.

Tabla 18. Recuperación energética en sustrato sintético y real al aplicar 350 mV a la celda.

	η_E	η_S	η_{E+S}
S. sintético (400 mgDQO/L)	141 \pm 29	17 \pm 0.5	15 \pm 1
Real membrana i. catiónico (400 mgDQO/L)	104 \pm 16	19 \pm 1	16 \pm 1
Real membrana i. aniónico (400 mgDQO/L)	97 \pm 2	16 \pm 3	13 \pm 3

Tabla 19. Recuperación energética en sustrato sintético y real al aplicar 550 mV a la celda.

	η_E	η_S	η_{E+S}
S. sintético (400 mgDQO/L)	147 \pm 17	28 \pm 1	23 \pm 0.5
Real membrana i. catiónico (400 mgDQO/L)	95 \pm 5	34 \pm 5	25 \pm 2
Real membrana i. aniónico (400 mgDQO/L)	88 \pm 3	39 \pm 4	27 \pm 2

La recuperación del sustrato que contenía glucosa se comparó contra la del sustrato sintético de mayor DQO (tablas 20 y 21). La recuperación respecto a la energía eléctrica consumida está por debajo del 100% y, en consecuencia, no se consideraría factible la operación con ninguno de los dos sustratos si se alimenta solo 350 mV. Sin embargo, la perspectiva futura para este proceso es alimentar la diferencia de potencial a la celda por medio de una celda de combustible microbiana, por lo que no se consumirá energía proveniente de fuentes externas al sistema. Así que el sistema termina siendo viable de todos modos.

Tabla 20. Recuperación energética para robustez del sistema al aplicar 350 mV a la celda.

	η_E	η_S	η_{E+S}
Sustrato real (3700 mgDQO/L)	22 \pm 6	2 \pm 0.3	2 \pm 0.5
S. sintético (1200 mgDQO/L)	28 \pm 10	1 \pm 0.3	1 \pm 0.5

Tabla 21. Recuperación energética para robustez del sistema al aplicar 550 mV a la celda.

	η_E	η_s	η_{E+s}
Sustrato real (3700 mgDQO/L)	82 \pm 3	4 \pm 0.5	4 \pm 0.5
S. sintético (1200 mgDQO/L)	115 \pm 6	15 \pm 1	14 \pm 1

De lo anterior se sigue que es posible obtener una cantidad de energía mayor a la que se aplica al proceso. Entre mayor sea la diferencia de potencial que se aplica al sistema, mayor será la recuperación energética y que la presencia de sustratos distintos a los ácidos grasos volátiles también pueden interferir con la recuperación energética. En general la diferencia de potencial de 350 mV no proporciona buenos resultados puesto que la recuperación energética siempre está por debajo del 100%, es decir se produce menos energía que la que se invierte.

4.4 Densidad de corriente bajo distintas condiciones de operación de la CEM

En la figura 36 se puede ver la evolución de la densidad de corriente que se produjo con la asistencia de la fuente de poder durante el lote de 120 h. En los tres casos hay una disminución drástica en la densidad de corriente entre las 72 y 96 horas, es decir, el tiempo que se estableció como máximo para producir hidrógeno. La caída en la densidad de corriente podría atribuirse a reducción de la actividad de las bacterias por efecto de escasas de sustrato, al cambio de pH, disminución de la conductividad en la solución y problemas de difusión al interior de la biopelícula. La tendencia fue que la densidad de corriente final es mayor conforme mayor es la concentración del sustrato. En contraste al aplicar 350 mV a la celda (figura 37) no se ha producido una disminución considerable de la densidad de corriente, esto se atribuye a que aún existe una cantidad considerable de sustrato y los cambios de pH han sido menos drásticos. En este caso (nivel bajo de diferencia de potencial) no se observó una tendencia del comportamiento de la densidad de corriente a lo largo del lote respecto a la concentración de sustrato.

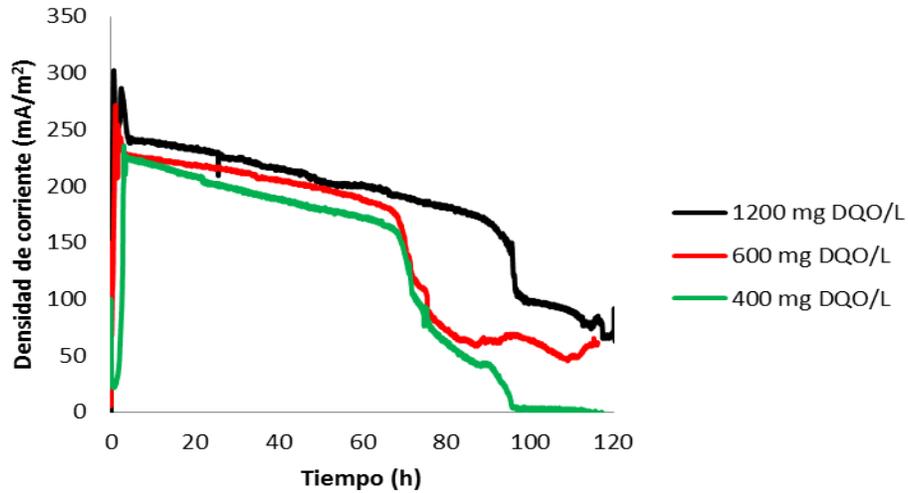


Figura 36. Monitoreo de la densidad de corriente en la celda de electrólisis durante su operación con tres diferentes concentraciones iniciales de DQO aplicando a la celda 550 mV en 120 horas.

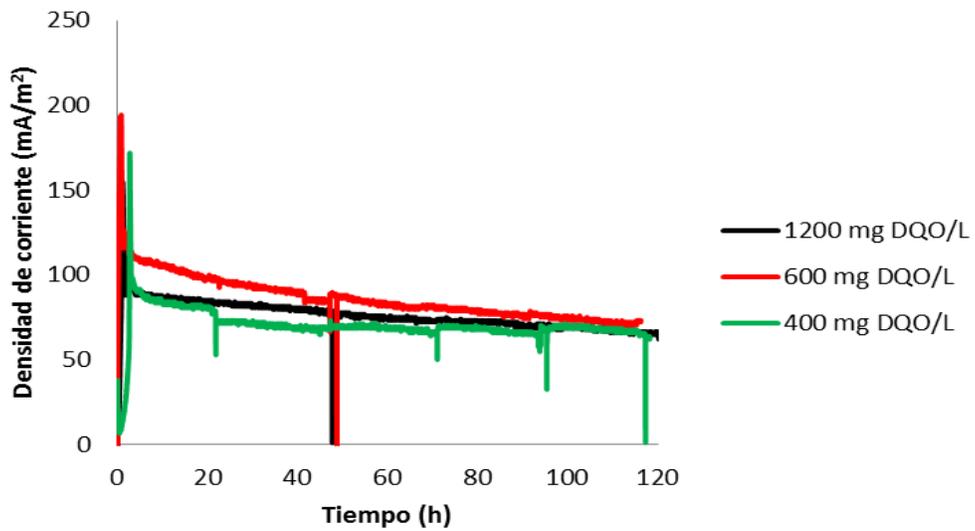


Figura 37. Monitoreo de la densidad de corriente en la celda de electrólisis durante su operación con tres diferentes concentraciones iniciales de DQO aplicando a la celda 350 mV en 120 horas.

5 Conclusiones

Es viable alimentar la celda de electrólisis microbiana con el efluente de un reactor de fermentación oscura, que a su vez es alimentado con sustrato rico en carbohidratos.

Las mejores condiciones de operación locales fueron una diferencia de potencial de 550 mV, un tiempo de retención hidráulica de 96 horas y 400 mg/L de DQO. La máxima productividad fue de 81 mLH₂/L/día y la remoción de materia orgánica llegó al 85 %.

El nivel más alto de diferencia de potencial resulta el mejor para la producción de hidrógeno.

Niveles bajos de concentración de materia orgánica son recomendables y esto es factible porque la celda de electrólisis microbiana tiene la función de pulimento, es decir, degradar la materia orgánica residual de otro proceso.

El efluente del reactor de fermentación oscura produce resultados similares a los que produce el sustrato sintético y no se encontró diferencia significativa entre los resultados arrojados por una membrana de intercambio catiónico y una de intercambio aniónico.

Es importante que el reactor de fermentación oscura degrade el mayor porcentaje posible de carbohidratos antes de que su efluente alimente a la celda de electrólisis ya que estos inhiben la producción de H₂ y favorecen la producción de AGVs y metano.

6 Bibliografía

Call D., Logan B.E., 2008. Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell Lacking a Membrane. *Environ. Sci. Technol.* 42(9), 3401–3406.

Cheng S. y Logan B.E., 2007. Sustainable and efficient biohydrogen production via electrohydrogenesis. *PNAS.* 104(47), 18871-18873.

Cusick L.D., Kiely P.D., Logan B.E., 2010. A monetary comparison of energy recovered from microbial fuel cells and microbial electrolysis cells fed winery or domestic wastewaters. *Int. J. Hydrogen Ener.* 35, 8855 - 8861.

Escapa A., Lobato A., Garcia D.M., Moran A., 2012. Hydrogen Production and COD Elimination Rate in a Continuous Microbial Electrolysis Cell: The Influence of Hydraulic Retention Time and Applied Voltage. *Environ Prog Sustain Energy.* 00, 00, DOI 10.1002/ep.

Ferrer Polo J., Seco Torrecillas A., 2008, Tratamiento biológico de aguas residuales, Aflaomega, 153.

Fricke K., Harnisch F. and Schröder U., 2008. On the use of cyclic voltammetry for the study of anodic electron transfer in microbial fuel cells. *Ener. Environ. Sci.* 1, 144–147.

Gil-Carrera L., Escapa A., Moreno R., Morán A., 2013. Reduced energy consumption during low strength domestic wastewater treatment in a semi-pilot tubular microbial electrolysis cell. *J. Environ. Manage.* 122, 1-7

Guwy A.J., Dinsdale M.R., Kim J.R., Massanet-Nicolau J., Riemier G., 2011. Fermentative biohydrogen production systems integration. *Bioresour. Technol.* 102, 8534–8542

Heidrich E.S., Dolfing J., Scott K., Edwards S.R., Jones C., Curtis T.P., 2013. Production of hydrogen from domestic wastewater in a pilot-scale microbial electrolysis cell. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97(15), 6979-6989

Ivanov I., Ren L., Siegert M., Logan B.E., 2013. A quantitative method to evaluate microbial electrolysis cell effectiveness for energy recovery and wastewater treatment. *Int. J. Hydrogen Ener.* 38, 13135-13152.

Kiely P.D., Regan J.M., Logan B.E., 2011. The electric picnic: synergistic requirements for exoelectrogenic microbial communities. *Curr. Opin. Biotechnol.* 22, 378-385.

Lalauette E., Thammannagowda S., Mohagheghi A., Maness P.C., Logan B.E., 2009, Hydrogen production from cellulose in a two-stage process combining fermentation and electrohydrogenesis. *Int. J. Hydrogen Ener.* 34, 6201-6210.

- Liu W., Wang A., Sun D., Ren N., Zhang Y., Zhou J., 2012. Characterization of microbial communities during anode biofilm reformation in a two-chambered microbial electrolysis cell (CEM). *J. Biotechnol.* 157, 628-632.
- Liu W., Huang S., Zhou A., Zhou G., Ren N., Wang A., Zhuang G., 2012. Hydrogen generation in microbial electrolysis cell feeding with fermentation liquid of waste activated sludge. *Int. J. Hydrogen Ener.* 37, 13859-13864.
- Logan B.E., 2007. Microbial fuel cells, Willey Interscience, pp. 33, 68-69, 127.
- Logan B.E., Call D., Cheng S., Hamelers H.V.M., Sleutels T.H.J.A., Jeremiasse A.W., Rozendal R.A., 2008. Microbial Electrolysis Cells for High Yield Hydrogen Gas Production from Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 42(23), 8639-8640.
- Lu L., Ren N., Xing D., Logan B.E., 2009. Hydrogen production with effluent from an ethanol-H₂-coproducing fermentation reactor using a single-chamber microbial electrolysis cell. *Biosens. Bioelectron.* 24, 3055-3060.
- Lu L., Xing D., Liu B., Ren N., 2012. Enhanced hydrogen production from waste activated sludge by cascade utilization of organic matter in microbialelectrolysis cells. *Water Res.* 46, 1015-1026.
- Oh S.T., Kim J.R., Premier G.C., Lee T.H., Kim C., Sloan W.T., 2010. Sustainable wastewater treatment: How might microbial fuel cells contribute. *Biotechnol. adv.* 28, 871-881.
- Pant D., Singh A., Van Bogaert G., Olsen S.I., Nigam P.S., Diels L., Vanbroekhoven K., 2012. Bioelectrochemical Systems (BES) for sustainable energy production product recovery from organic wastes and industrial wastewaters. *RSC Adv.* 2, 1248-1263.
- Pinto R.P., Tartakovsky B., Srinivasan B., 2012. Optimizing energy productivity of microbial electrochemical cells. *J. Process Contr.* 22, 1079-1086.
- Rozendal R.A., Hamelers H.V.M., Rabaey K., Keller J., Buissman C.J.N., 2008. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. *Trends Biotechnol.* 26.8, 450-459.
- Ruiz V., Ilhan Z.E., Kang D.W., Krajmalnik-Brown R., Buitrón G., 2014. The source of inoculum plays a defining role in the development of MEC microbial consortia fed with acetic and propionic acid mixtures. *J. Biotechnol.* 182-183, 11-18
- Sharaf O.Z., Orhan M.F., 2014. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 32, 810-853.
- Show K.Y., Lee D.J., Tay J.H., Lin C.Y., Chang J.S., 2012. Biohydrogen production: Current perspectives and the way forward. *Int. J. Hydrogen Ener.* 30, 1-16.

Sleutels T.H.J.A., Hamelers H.V.M., Rozendal R.A., Buisman C.J.N., 2009. Ion transport resistance in Microbial Electrolysis Cells with anion and cation exchange membranes. *Int. J. Hydrogen Ener.* 34, 3612-3620.

Sleutels T.H.J.A., Darus L., Hamelers H.V.M., Buisman J.N., 2011. Effect of operational parameters on Coulombic efficiency in bioelectrochemical systems. *Bioresour. Technol.* 102, 11172–11176.

Sleutels T.H.J.A., Ter Heijne A., Buisman C.J.N., Hamelers H.V.M., 2012. Bioelectrochemical Systems: An Outlook for Practical Applications. *Chemsuschem.* 5, 1012-1019. DOI: 10.1002/cssc.201100732.

Sun Z.Y., Liu F.S., Lui X.H., Sun B.G., S.D., 2012. Research and development of hydrogen fuelled engines in China. *Int. J. Hydrogen Ener.* 37, 664-681.

Tartakovsky B., Mehta P., Bourke J.S., Guiot S.R., 2011. Electrolysis-enhanced anaerobic digestion of wastewater. *Bioresour. Technol.* 102, 5685-5691.

Wang A., Sun D., Cao G., Wang H., Ren N., Wu W.M., Logan B.E., 2011. Integrated hydrogen production process from cellulose by combining dark fermentation, microbial fuel cells, and a microbial electrolysis cell. *Bioresour. Technol.* 102, 4137-4143.

Wei J., Liang P., Huang X., 2011. Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. *Bioresour. Technol.* 102, 9335-9344.

Wrana N., Sparling R., Cicek N., Levin D B., 2010. Hydrogen gas production in a microbial electrolysis cell by electrohydrogenesis. *J. Clean. Prod.* 18, S105-S111.

Zhang Y., Angelidaki I., 2012. Innovative self-powered submersible microbial electrolysis cell (SMEC) for biohydrogen production from anaerobic reactors, *Water Res.* 46, 2727-2736.

Producción

Congresos:

IWA-MÉXICO 2013, Young Water Professionals, 24-26 de abril 2013, IPICYT, San Luis Potosí, México, con el cartel: Celdas electroquímicas microbianas para la producción de hidrógeno a acopladas a un fermentador productor de hidrógeno: una revisión.

Próximos congresos:

XIV International Congress of the Mexican Hydrogen Society, September 30 - October 4, 2014, Hydrogen production in a microbial electrolysis cell fed with volatile fatty acids.

Artículos en preparación:

Rivera I. & Buitrón G. Celdas electroquímicas microbianas alimentadas con el efluente de un fermentador. Revista Internacional de Contaminación Ambiental.

Rivera I., Kumar G. & Buitón G. Bio-electricity Generation from Glucose using Pig Slurry enriched Mixed Cultures.

Rivera I. & Buitrón G. Hydrogen Production in a Microbial Electrolysis Cell fed with a high carbohydrate content effluent from a dark fermentation process.(Producción de hidrógeno en una celda de electrólisis microbiana alimentada con el efluente de un reactor de fermentación oscura con alto contenido en carbohidratos).

Rivera I. & Buitrón G. Evolution of electric current in a Two Chamber Microbial Fuel Cell fed with wastewater when physical characteristics change. (Evolución de la corriente eléctrica en una celda de combustible microbiana de dos cámaras alimentada con agua residual al cambiar las características físicas de la celda).

Rivera I. & Buitrón G. Hydrogen production in a Microbial Electrolysis Cell fed with different substrates and effect of using two ionic exchange membranes. (Producción de hidrógeno en una celda de electrólisis microbiana con distintos sustratos y dos membranas de intercambio iónico).