

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Doctorado en Ingeniería en Energía

INSTITUTO DE ENERGIAS RENOVABLES

**Caracterización y optimización de una celda
de electrólisis microbiana para la producción
de hidrógeno**

Tesis para optar por el grado de:
Doctora en Ingeniería en Energía

Presenta:

M. I. Laura Elena Verea Valladares

Tutor

Dr. Sebastian Patiyamattom Joseph IER-UNAM

México D. F. Marzo 2014

A



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicatoria

Este trabajo es para quien olvidé y en esta etapa encontré: Laura Elena Vereá Valladares. Estoy orgullosa de ti.

Agradecimientos

Agradezco a Dios por que me permitió vivir esta etapa en su compañía, con su amor y sus bendiciones. Agradezco a mi madre Virgen de Guadalupe por su cobijo, su amor y su compañía.

- A CONACYT por haberme otorgado una beca económica que permitió el desarrollo exitoso de este trabajo de tesis doctoral.
- Al Dr. Sebastian Joseph Pathiyamattom por asesorar y apoyar el desarrollo de esta tesis y por la disposición de los equipos y materiales del laboratorio de hidrógeno.
- Al Dr. Oumarou Savadogo por su apoyo académico.
- Al Dr. Raúl Suárez Parra por su apoyo académico y la disposición de los equipos: digestor Hach y el espectrofotómetro.
- Al Dr. Sergio Gamboa, al Dr. Edgar Borja y al Dr. Alberto Álvarez por su apoyo académico.
- Al Mtro. José Campos Álvarez, por su colaboración en los análisis de microscopia de barrido de electrones y en la automatización de la adquisición de datos.

- Al Mtro. Antonio Verde A. por su apoyo en el empleo de programas de adquisición y análisis de datos.
- Al Mtro. Francisco Ginez, a la Mtra. Adriana García, a la Dra. Antonia Sandoval por su apoyo en los análisis con técnicas electroquímicas.
- A mi familia por su cariño, su apoyo y su confianza. Ustedes son mi mas grande amor y motivo de felicidad.
- A Antonio Verde por que tu presencia hizo de esta etapa una de las más felices y enriquecedoras de mi vida.
- A mis amigos: José Campos, Sebastian Pathiyamattom, Youssef Achir, Roger Lozano, Fabian Pulgarín, Brandt Bertrand, Hugo Cortina, Lili Hechavarria, Rafa Sánchez, Rashid González, Kike Sotelo, Mau Solis, Oumarou Savadogo, Jose Luis Castorena, Mairita Pérez, Ara López, Dalia Mazón, Zeuz Montiel, Ana Rosa García, Cristian Colin, Frank Ginez, Adriana García por su ejemplo, su presencia, sus consejos y apoyo en mi vida.
- Al Instituto de energías renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM) y a su personal académico.

Resumen

La producción de hidrógeno en la actualidad es un área de investigación de gran relevancia debido que el hidrógeno es ampliamente usado en diversos procesos químicos y a que su contenido energético es mayor que el de los combustibles empleados en la actualidad como es la gasolina y el metano. Además, el hidrógeno también puede emplearse para la generación de energía eléctrica a través de las celdas de combustible.

El hidrógeno se considera un combustible ambientalmente amigable ya que el producto de su combustión es agua.

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

El proceso de electrólisis de agua es particularmente interesante ya que permite la producción de H_2 con altos porcentajes de pureza que no requiere de procesos complejos secundarios para su purificación. Es un proceso endotérmico y por lo tanto no es espontáneo. Consiste en el paso de una corriente directa a través del agua para separar las moléculas y formar H_2 y oxígeno. Se lleva a cabo en una celda electrolítica compuesta por electrodos, membrana y electrolito. En los electrolizadores comerciales es necesario la actividad catalítica en los electrodos y para ello se emplean metales preciosos y costosos como el platino.

Recientemente se ha encontrado que existen un tipo de bacterias con la

capacidad de transferir electrones producidos durante la oxidación de materia orgánica a un material sólido y conductor. Estas bacterias (llamadas exoelectrógenas) son consideradas como catalizadores vivos en el proceso de electrólisis y a este proceso se le ha denominado electrólisis microbiana.

La producción de H_2 por electrólisis microbiana tiene un gran potencial, pero su estudio se encuentra en desarrollo. A pesar de la información con la que se cuenta sobre los materiales para la construcción de los ánodos y los consorcios microbianos que se pueden emplear para este proceso, no se cuenta la información suficiente para obtener mejores eficiencias que permitieran la estudio del escalamiento de este dispositivo.

En este trabajo se estudió la factibilidad de diferentes procedimientos para obtener electrodos con biopelículas bacterianas de diferentes inóculos. Estos electrodos fueron probados en una celda de electrólisis microbiana (CEM) sin membrana para estudiar la influencia de los parámetros de operación en el aumento de la eficiencia para la producción de hidrógeno.

Previo a la caracterización de la CEM, se realizaron estudios para determinar el procedimiento de formación de la biopelícula (enriquecimiento del ánodo con bacterias), el origen del inóculo, las condiciones de operación (temperatura, agitación, sistema aerobio o anaerobio) y el tiempo para la formación de la biopelícula.

Posteriormente el tipo de sustrato y su concentración fueron determinados con base en los mejores resultados en la calidad y cantidad de H_2 obtenidos en la CEM. En esta etapa se observó la necesidad de desarrollar procedimientos selectivos de bacterias para la formación de biopelículas con la finalidad de obtener H_2 de mayor pureza.

Para seleccionar el procedimiento de formación de biopelícula se empleó la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica. También se empleó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) como análisis cualitativo de la biopelícula.

Tras desarrollar un procedimiento estandarizado y selectivo para la formación de una biopelícula a partir de un inóculo compuesto por una población mixta de bacterias se estudió el efecto de la conductividad del electrolito en la eficiencia de una CEM para la producción de H₂.

Finalmente se encontró que en una CEM con una biopelícula formada con el procedimiento propuesto en este trabajo y a partir de lodos anaerobios es posible obtener eficiencias de 97.7% en la producción de H₂ en el cátodo con un desempeño en el ánodo del 18.6% y una producción de 33 mL H₂ en 22 h de electrólisis. Estos resultados son comparables con los encontrados en la literatura que han sido obtenidos con CEMs similares a la de este trabajo, sin embargo, una de las principales diferencias con estos trabajos es que emplean procesos diferentes para la formación de biopelícula.

Abstract

The hydrogen production is a currently research area of great importance because hydrogen is widely used in several chemical processes and also due to its energy content that it is higher than the fuel commonly used as gasoline and methane. Furthermore, hydrogen may also be used for electric energy generation through fuel cells.

Hydrogen is considered an environmentally friendly fuel because the product of its combustion is water.

The main methods for H₂ production involve the use of fossil fuels in processes such as: steam reforming and partial oxidation of hydrocarbons. Hydrogen can also be produced from renewable sources such as biomass through thermochemical processes (gasification) or biological processes (fermentation). The water can be also a source for hydrogen production by thermocatalytic processes, photocatalytic and electrolysis processes.

The water electrolysis process is particularly interesting because this process allows the production of H₂ with high percentages of purity that does not require secondary complex processes for gas purification. It is an endothermic not spontaneous process. The water electrolysis involves the pass of the direct current through the water to separate the molecules in hydrogen and oxygen. It is carried out in an electrolytic cell composed of electrodes, electrolyte and membrane. The commercial electrolyzers employ expensive precious metals like platinum to catalyze the reactions at the electrodes.

Recently it has been discovered a type of bacteria with the ability to transfer electrons produced during the oxidation of organic matter to a solid conductive material. These bacteria (exoelectrogenic) are considered as

biological catalyzers in the electrolysis process when they are present as a biofilm on the electrodes surfaces. This process has been called microbial electrolysis.

The production of H_2 by microbial electrolysis process has a big potential, but its study is currently in development. There are a few papers published about the materials for the anodes construction and the microbial consortia that can be used for this process. There is also necessary to improve the efficiency of this process and develop methods to scale this device.

In this paper the feasibility of different methods were studied to form bacterial biofilms. It was tested different inocula in order to build electrodes and prove them in a microbial electrolysis cell (CEM). It was also studied the operating parameters that influence the efficiency gains in the production of hydrogen.

To characterize the CEM, studies were conducted to determine the process of biofilm formation (anode enrichment with bacteria), the origin of the seed, the operating conditions (temperature, stirring, aerobic or anaerobic system) and time for biofilm formation.

Subsequently, the type of substrate and its concentration were determined depending on the best results obtained in the quality and quantity of H_2 produced in the CEM. From here the need to improve the selectivity of the biofilm formation process was observed.

To select the method of the biofilm formation, electrochemical cyclic voltammetry technique was used. The technique of scanning electron microscopy (SEM) was also used as a qualitative analysis of the biofilm.

After developing a standardized and selective biofilm formation process

with a seed from an anaerobic mixed culture different conductivities of the electrolytes were tested to enhance the CEM efficiency on H₂ production.

Finally it was found that efficiencies of 97.7% at the cathode can be activated in the production of H₂ with the procedures developed in this work and anode's performance of 18.6% as well as a yield of 33 mL H₂ in 22 h of electrolysis. These results are comparable to those found in the literature that have been obtained from similar CEMs like the one described in this work. However, one of the determinant difference to these studies is the different processes used for biofilm formation.

Objetivo

Producir hidrógeno de alta pureza en una celda de electrólisis microbiana sin membrana y estudiar los factores de operación y diseño de la celda de electrólisis microbiana que permitan aumentar su eficiencia.

Objetivos particulares

- Diseñar una celda de electrólisis microbiana (CEM) sin membrana
- Desarrollar un procedimiento estándar selectivo de bacterias capaces de transferir electrones para formar biopelículas
- Estudiar un procedimiento de caracterización de las biopelículas formadas en los electrodos bajo diferentes condiciones de formación
- Determinar los parámetros de operación para aumentar la eficiencia y la calidad en la producción de H₂
- Caracterizar el desempeño de una CEM sin membrana con diferentes relaciones en las dimensiones de su diseño

Índice general

Dedicatoria	I
Agradecimientos	II
Resumen	IV
Abstract	VII
Objetivo	X
lista de figuras	XV
lista de cuadros	XVII
1. Producción de hidrógeno	1
1.1. Introducción	1
1.2. Procesos convencionales	2
1.2.1. Proceso de reformación a partir de hidrocarburos	2
1.2.2. Pirólisis	4
1.2.3. Gasificación de biomasa	5
1.3. Procesos no biológicos (en desarrollo)	6
1.3.1. Termólisis	6

1.3.2.	Fotoelectrólisis	7
1.3.3.	Electrólisis	9
1.4.	Procesos biológicos en desarrollo	12
1.4.1.	Fermentación	12
1.4.2.	Fotólisis	13
1.4.3.	Electrólisis microbiana	15
2.	Celda de Electrólisis Microbiana	17
2.1.	Introducción	17
2.2.	Efecto del consorcio microbiano en la producción de H ₂	20
2.3.	Formación de la biopelícula	21
2.4.	Mecanismos de transferencia de electrones de las bacterias hacia el ánodo	23
2.5.	Efecto de la membrana de separación en una CEM	26
2.6.	Efecto de la conductividad del electrolito en una CEM	27
3.	Metodología, cálculos y descripción experimental	30
3.1.	Técnicas de análisis	30
3.1.1.	Voltamperometría Cíclica	30
3.1.2.	Demanda química de oxígeno	31
3.1.3.	Cromatografía de gases	31
3.1.4.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	32
3.2.	Cálculos	33
3.2.1.	Volumen de gas	33
3.2.2.	Eficiencias catódica y coulombica	35
3.2.3.	Velocidad máxima de producción de hidrógeno	36

3.3.	Selección del inóculo para la formación de la biopelícula en el ánodo	36
3.3.1.	Descripción experimental	37
3.4.	Selección de sustrato y su concentración para operar la CEM .	39
3.4.1.	Descripción experimental	39
3.5.	Formación de la biopelícula	40
3.5.1.	Pretratamiento del electrodo previo al enriquecimiento del ánodo con bacterias	40
3.5.2.	Enriquecimiento del electrodo con bacterias para formar el ánodo	41
3.6.	Aumento de la eficiencia en la CEM	42
3.6.1.	Descripción experimental	42
4.	Resultados	44
4.1.	Selección del inóculo para la formación de la biopelícula en el ánodo	44
4.1.1.	Biopelículas formadas en diferentes tiempos con lodos activados	44
4.1.2.	Biopelículas formadas en diferentes tiempos con lodos anaerobios	49
4.2.	Selección de sustrato y su concentración para operar la CEM .	54
4.2.1.	Producción de hidrógeno en CEM	56
4.2.2.	Producción de hidrógeno en una CEM con un efluente de un reactor digestor	60
4.3.	Formación de la biopelícula con un método selectivo de bacterias	63
4.3.1.	Enriquecimiento del ánodo con bacterias	63

4.3.2. Cálculo de la concentración de bacterias sobre el ánodo	64
4.4. Aumento de la eficiencia en la CEM	67
4.4.1. Producción de hidrógeno con electrolito de conductividad 7.5 mS/cm	67
4.4.2. Producción de hidrógeno con electrolito de conductividad 15 mS/cm	70
Conclusiones	76

Índice de figuras

1.1. Ruta de la reacción electroquímica general. (2)	11
2.1. Mecanismo de transferencia de electrones a través de la membrana externa de la bacteria (Imagen adaptada de Erable et al, 2010 (23))	24
2.2. Mecanismo de transferencia de electrones a través de mediadores producidos por la bacteria (Imagen adaptada de Erable et al, 2010 (23))	25
2.3. Mecanismo de transferencia de electrones a través de pilis (Imagen adaptada de Erable et al, 2010 (23))	25
3.1. Cromatograma de un blanco de hidrógeno puro	33
3.2. Cromatograma de una muestra de la mezcla de gas producido en la CEM	34
4.1. Voltamperometrías cíclicas de biopelículas formadas en lodos activados durante 1 día, 7 días y 14 días (a)	45
4.2. Voltamperometrías cíclicas de biopelículas formadas en lodos activados durante 1 día, 7 días y 14 días (b)	46

4.3. Comparación del hidrógeno producido en una CEM con glucosa como sustrato y ánodos con biopelículas formadas en lodos activados	48
4.4. Voltamperometrías cíclicas de biopelículas formadas en lodos anaerobios durante 1 día, 7 días y 14 días	49
4.5. Comparación del hidrógeno producido en una CEM con glucosa como sustrato y ánodos enriquecidos con bacterias de lodos activados	51
4.6. Voltamperometrías cíclicas de biopelículas formadas en lodos anaerobios durante 1 día, 7 días y 14 días en un medio con acetato como sustrato	53
4.7. Voltamperometrías cíclicas (10mV/s) de ánodos en medios con sustratos: glucosa 11mM y 28 mM y acetato de sodio 14mM y 34 mM	54
4.8. Anodo enriquecido con bacterias durante 1 día a partir de un cultivo mixto. Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido	56
4.9. Comparación del hidrógeno producido en una CEM con concentraciones diferentes de glucosa	57
4.10. Comparación del hidrógeno producido en una CEM con concentraciones diferentes de acetato de sodio	58
4.11. Producción de hidrógeno durante 4 ciclos con acetato de sodio 34 mM como sustrato	60
4.12. Producción de hidrógeno durante 4 ciclos alimentado por el efluente de un digestor anaerobio como sustrato	61

4.13. Producción de hidrógeno durante 4 ciclos alimentado por el efluente de un digester anaerobio como sustrato y pH=9	62
4.14. VC del ánodo enriquecido con bacterias durante un proceso de 8 h	63
4.15. Voltamperometrías cíclicas en diferentes velocidades de barri- do de un electrodo enriquecido con bacterias durante 8h	66
4.16. Diferencias de los potenciales de los picos redox como función del logaritmo de la velocidad de barrido del ánodo con bacterias	66
4.17. Velocidad de producción de hidrógeno promedio durante 4 ci- clos de 22 h de electrólisis cada ciclo. Buffer 7.5 mS/cm.	68
4.18. Volumen de hidrógeno teórico y experimental; durante 4 ciclos de 22 h de electrólisis cada ciclo y su eficiencia catódica. Buffer 7.5 mS/cm.	69
4.19. Velocidad promedio de producción de hidrógeno durante 4 ci- clos de 22 h de electrólisis cada ciclo y su eficiencia coulombica. Buffer 7.5 mS/cm.	70
4.20. Velocidad de producción de hidrógeno promedio durante 4 ci- clos de 22 h de electrólisis cada ciclo. Buffer 15 mS/cm.	71
4.21. Volumen de hidrógeno teórico y experimental; durante 4 ciclos de 22 h de electrólisis cada ciclo y su eficiencia catódica. Buffer 15 mS/cm.	72
4.22. Velocidad promedio de producción de hidrógeno durante 4 ci- clos de 22 h de electrólisis cada ciclo y su eficiencia coulombica. Buffer 15 mS/cm.	73
4.23. Resumen de resultados	74

Índice de cuadros

4.1. Resumen de resultados del hidrógeno producido en CEM con ánodos enriquecidos durante diferentes tiempos con bacterias de diferentes tipos de lodos	52
4.2. Resumen de resultados de potenciales de oxidación y densidades de corriente de la grafica 4.7	55
4.3. Resumen de resultados del hidrógeno producido en una CEM con concentraciones diferentes de sustratos	59

Capítulo 1

Producción de hidrógeno

1.1. Introducción

El hidrógeno es el combustible con mayor contenido de energía por unidad de masa (122 kJ/g). El máximo valor de calor de combustión por unidad de masa de hidrógeno es de 3.54 kWh/Nm³ (39.42 kWh/Kg) que es 2.5 veces mayor al del metano y casi 3 veces mayor que el de la gasolina. Actualmente, más del 96 % del hidrógeno es producido a partir de combustibles fósiles a través de procesos como el reformado de vapor y la oxidación parcial de los hidrocarburos y el 4 % restante es a partir de agua (43).

El hidrógeno además de ser considerado un combustible también es materia prima para generar electricidad a través de las celdas de combustible en donde este gas es oxidado en la superficie del ánodo y los electrones transferidos son empleados en el cátodo para reducir oxígeno molecular.

Debido a las características del hidrógeno, se ha desarrollado investigación con la finalidad de producir hidrógeno con procesos alternativos al uso de

combustibles fósiles. Dentro de estos procesos se encuentra la fermentación de la biomasa, la gasificación de la biomasa, la termocatálisis, fotocatálisis y la electrólisis de agua.

En general, es posible producir hidrógeno a través de diferentes procesos. En este trabajo estos procesos se clasificarán en: procesos convencionales a partir de hidrocarburos, procesos no biológicos en desarrollo y procesos biológicos en desarrollo. A continuación se describirán cada uno de estos procesos.

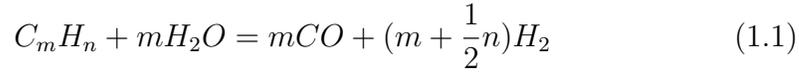
1.2. Procesos convencionales

Los procesos que se emplean actualmente para la producción de hidrógeno (convencionales) son procesos que tienen como materia prima los hidrocarburos como la gasolina, el amoníaco o el metanol. El proceso comercial más común hoy en día es a partir de metano. Sin embargo, el principal inconveniente de estos procesos es la presencia de sulfuros los cuales envenenan los catalizadores disminuyendo las eficiencias de los procesos. A continuación se describen cada uno de estos procesos.

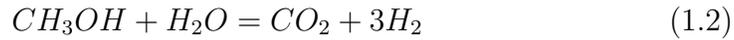
1.2.1. Proceso de reformación a partir de hidrocarburos

El reformado con vapor es un proceso que consiste en mezclar gas natural con alto contenido de metano con vapor de agua a alta temperatura y moderada presión. El producto principal de este proceso es un gas compuesto de hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono según la siguientes

ecuaciones (1.1) (1.2)



ΔH =endotérmico, depende del hidrocarburo



ΔH =+49kJ/mol

La temperatura que requiere este proceso es mayor de 180 °C si es a partir de metanol y mayor de 500 °C para el resto de los hidrocarburos (24). Debido a las limitaciones en la transferencia de masa y calor este tipo de proceso está limitado a tener una efectividad en función del catalizador que se emplee (níquel, platino o rodio) y generalmente es menor del 5% (6). Durante el reformado con vapor, es común la formación de coque y esto implica un aumento en la corriente de vapor. Para disminuir la formación de coque comúnmente se emplean promotores de la reacción como son el magnesio o potasio o algún otro componente alcalino.

Otro tipo de reformado es la oxidación parcial y la oxidación parcial catalítica de hidrocarburos. Estos procesos son empleados para la producción de hidrógeno para celdas de combustible de automóviles y para algunas aplicaciones comerciales.

La oxidación parcial no catalítica de hidrocarburos en presencia de oxígeno generalmente ocurre con temperaturas de flama de 1300-1500 °C para asegurar la conversión completa y reducir la formación de hollín. Estas temperaturas pueden disminuir con el uso de catalizadores; estos generalmente son Ni o Rh. Sin embargo con Ni frecuentemente se produce coque y en el caso de Rh

el inconveniente principal es su alto costo. Las mayores eficiencias obtenidas con este proceso han sido de 60-75 % (4)

Otro tipo de reformado es el de oxidación preferencial y activación de agua a gas. En este proceso se emplea el monóxido de carbono que se produce durante el reformado (generalmente mayor a 5 %) y se hace pasar por un reactor de activación de agua a gas para disminuir la cantidad de monóxido de carbono y aumentar la producción de hidrógeno. Generalmente es deseable altas temperaturas para acelerar la reacción pero esto genera una estabilidad selectiva del monóxido de carbono y por ello este proceso requiere que el reactor activador de agua a gas sea seguido por un reactor de baja temperatura para disminuir el contenido de monóxido de carbono (25).

1.2.2. Pirólisis

El proceso de pirólisis consiste en la descomposición de los hidrocarburos (sin agua u oxígeno presente) en hidrógeno y carbono. Este proceso puede llevarse a cabo con cualquier material orgánico. En este proceso no hay formación de óxidos de carbono debido a la ausencia de agua y aire y por lo tanto, este proceso ofrece la reducción de emisión de CO y CO₂. Sin embargo, el agua y el aire no siempre están ausentes en estos procesos debido a que la materia prima se encuentre húmeda (38). La reacción en este proceso es (1.3)



$\Delta H =$ depende del hidrocarburo

Uno de los desafíos en este proceso es que el carbono que se produce se dispersa y forma recubrimientos ensuciando el lugar donde se lleva a cabo la pirólisis. Este problema puede ser resuelto con el diseño adecuado del proceso además de que este carbono puede ser recuperado y nuevamente sometido al proceso (25).

1.2.3. Gasificación de biomasa

La biomasa es materia que se encuentra disponible por fuentes como los desechos animales, desechos sólidos de tipo municipal, desechos de los cultivos o de agricultura, aserrín, plantas acuáticas, desechos de papel, etc.

La gasificación de la biomasa es un proceso muy similar al de pirólisis. Está basado en la oxidación parcial de materiales para formar hidrógeno, metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Este proceso tiene una baja eficiencia debido a que la biomasa tiene humedad y por ello es necesario invertir energía en vaporizar el agua previamente. Se ha empleado vapor super calentado (900 °C) para secar la biomasa y obtener altos rendimientos en la producción de hidrógeno. Las eficiencias de estos reactores son del 35-50% (25). Una de las ventajas de la gasificación de biomasa es que este proceso no requiere catalizadores sin embargo también puede operar con ellos (17).

El vapor y el oxígeno para el proceso de gasificación forman un vapor de reformación y produce una corriente de gas de síntesis (H_2 y CO en una razón de 2:1) la cual puede ser usada para alimentar un reactor de Fischer-Tropsch y producir hidrocarburos mayores o a un reactor de activación de agua a gas para la producción de hidrógeno (10) (20).

El proceso de gasificación en temperaturas de 800-1000 °C producen una

cantidad considerable de alquitrán en el gas producido. Este gas puede purificarse en un reactor secundario que emplea dolomita calcinada o níquel como catalizadores (10).

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

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

1.3. Procesos no biológicos (en desarrollo)

1.3.1. Termólisis

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

Entre las principales dificultades de este proceso se encuentran la disponibilidad de fuentes de calor para obtener temperaturas de 2500 °C (temperatura de descomposición del agua) y de materiales que sean estables en estas condiciones (1). Como una solución a esta problemática, se ha propuesto la adición de agentes químicos que permitan disminuir la temperatura de descomposición del agua. Actualmente, se han desarrollado más de 300 ciclos que requieren menores temperaturas, sin embargo requieren presiones

mayores (25).

Existen cinco criterios que deben considerarse para elegir el ciclo adecuado (1): 1) Cada una de las reacciones involucradas deben tener un ΔG aproximado a cero en condiciones de la temperaturas a las que se desea operar. 2) Las reacciones deben ocurrir en el mínimo de pasos posibles. 3) La velocidad de reacción de cada reacción debe ser rápida y muy similar a la de las demás reacciones. 4) No deben generarse subproductos a partir de los productos de las reacciones y los costos de los procesos de separación de los productos deben ser mínimos. 5) Los productos intermediarios deben ser de fácil manejo (1).

En la actualidad existen varios procesos que cumplen con los cinco criterios, tales como: Ispre-Mark 10, 11, 13, 15, UT-3 y el proceso de descomposición del ácido sulfúrico, sin embargo, este proceso todavía no es competitivo con otros procesos de producción de hidrógeno en términos de costo y eficiencia. Además el desarrollo de tecnologías para la termólisis del agua requiere también de investigación en materiales resistentes a la corrosión, a altas presiones y temperaturas (25) (1).

1.3.2. Foelectrólisis

El proceso de fotoelectrólisis emplea semiconductores para formar los electrodos de una celda de electrólisis para descomponer directamente el agua en hidrógeno y oxígeno por efecto de la corriente eléctrica inducida por luz.

En este proceso el fotocátodo al igual que en las celdas fotovoltaicas está constituido por un semiconductor dopado tipo p y el fotoánodo es un semiconductor dopado tipo n y estos se encuentran inmersos en una solu-

ción acuosa (electrolito). Cuando un fotón con una energía superior a la energía de brecha de banda del semiconductor, esta es adsorbida y se libera un electrón formando un hueco en el fotoánodo en donde se generan los protones hidrógeno y oxígeno gaseoso. Estos electrones viajan a través de un circuito eléctrico externo hasta el fotocátodo en donde los iones hidrógeno se reducen para formar hidrógeno molecular (9) (51) (1). Posteriormente los gases son separados para su almacenamiento.

Los fotoelectrodos utilizados en las celdas de fotoelectrólisis (CFE) son estables en soluciones acuosas pero tienen una baja eficiencia. Para obtener eficiencias superiores a 16 % se deben tener en cuenta tres características del sistema: 1) La brecha de banda debe permitir la máxima absorción del espectro solar y además estar en el intervalo de 1.6-2.0 eV para CFEs individuales, y 1.6-2.0 eV/0.8-1.2 eV para CFEs de configuraciones apiladas en tándem. 2) El rendimiento cuántico debe ser mayor a 80 % a través de su banda de absorción y 3) alcanzar los potenciales redox de las semi-reacciones (para la producción de H₂ y O₂ con sus bandas de conducción y de valencia (25).

Los materiales que se han estudiado para la fabricación de los fotoelectrodos son WO₃, Fe₂O₃ y TiO₂ así como n-GaAs, n-GaN, CdS, y ZnS para el fotoánodo y CIGS/Pt, p-InP/Pt y p-SiC/Pt para los fotocátodos (32) (7) (36). Los materiales con los que se fabrican los fotoelectrodos son los que determinan el desempeño del sistema. La eficiencia en la producción de hidrógeno está generalmente limitada a las imperfecciones de la estructura cristalina, las propiedades del seno y superficie de los fotoelectrodos y la resistencia de los materiales a la corrosión por el electrolito (9) (51) (1). La investigación en este proceso actualmente involucra la superación en la absorción de luz y

la hasta ahora insatisfactoria estabilidad de los materiales (9).

1.3.3. Electrólisis

El proceso de electrólisis ocurre en una celda electroquímica que es considerada como un sistema en el cual se requiere la aplicación de una función de excitación (potencial) y se obtiene una función de respuesta (ejemplo: la variación de la corriente respecto al tiempo) que es medible mientras otras variables permanecen constantes. Es decir, el proceso de electrólisis involucra la separación de la molécula del agua en hidrógeno y oxígeno debido al paso de corriente eléctrica a través de dos electrodos que se encuentran inmersos en agua (electrolito). La siguiente ecuación demuestra la proporcionalidad directa de estas funciones:

$$i(\text{ampers}) = \frac{dQ}{dt}(\text{Coulombs/s}) \quad (1.4)$$

Y la relación de proporcionalidad entre una corriente faradéica y la velocidad de electrólisis se expresa en la siguiente ecuación:

$$\frac{Q(\text{Coulombs})}{nF(\text{Coulombs/mol})} = N(\text{molelectrolizado}) \quad (1.5)$$

Donde n es el número de electrones (relación estequiométrica) consumidos en una reacción en el electrodo y F es la constante de Faraday que representa la carga en un mol de electrones medida en Coulombs (C/mol). Este número depende del número de transferencia o de transporte de las fracciones de corriente que son acarreadas por los iones; por lo tanto está determinado por la conducción iónica o por la resistencia al flujo de corriente en la solución (con-

ductancia). De las relaciones (1.4) (1.5) se obtiene la ecuación de velocidad de reacción y queda como sigue:

$$Velocidad(mol/s) = \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nF} \quad (1.6)$$

Sin embargo es difícil interpretar la velocidad de reacción (reacción electrodi-
ca) que ocurre en la interface que se forma entre el electrodo (sólido) y el
electrolito (líquido) que forman un sistema de electrólisis. Dado que las reac-
ciones que ocurren en el electrodo son heterogéneas estas se describen en
unidades de mol/s cm² como se ve en la siguiente ecuación:

$$Velocidad \frac{mol}{scm^2} = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (1.7)$$

Donde j es la densidad de corriente (A/cm^2). Esta densidad de corriente
es definida por un sobrepotencial que puede ser considerado como la suma
de los sobrepotenciales en los diferentes pasos de la reacción como son: el
sobrepotencial de transferencia de masa, el sobrepotencial de carga y el so-
brepotencial asociado a una reacción precedente etc. Entonces la reacción
electródica puede ser representada como una resistencia R, compuesta de
una serie de resistencias (o impedancias).

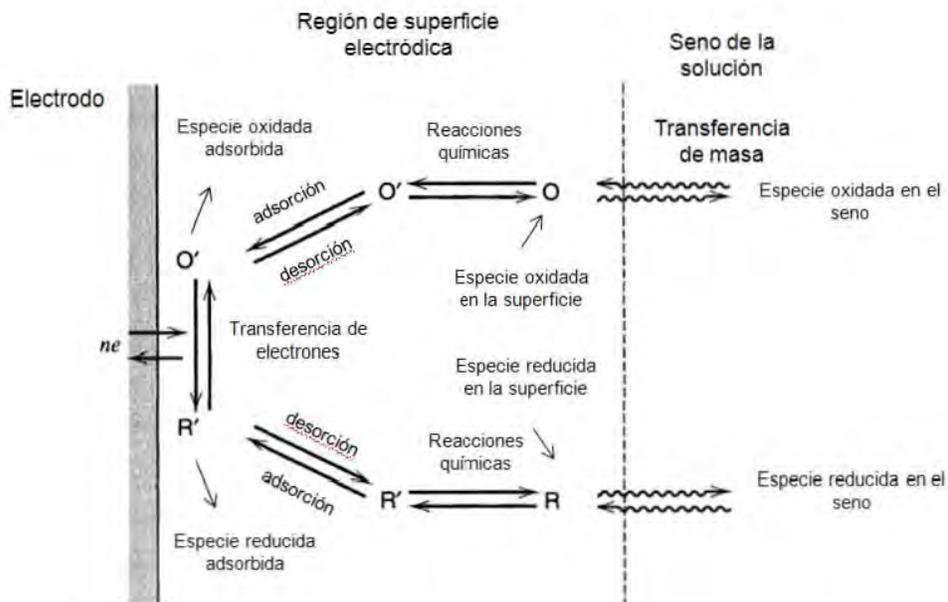


Figura 1.1: Ruta de la reacción electroquímica general. (2)

Por lo anterior se concluye que los parámetros que gobiernan la velocidad de estos cambios o de la reacción electroquímica y la corriente (ver la Figura 1.1) son: la transferencia de masa desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo, la transferencia de electrones en la superficie del electrodo y las reacciones químicas precedentes o secundarias a la transferencia de electrones que pueden ser procesos homogéneos (protonación o dimerización) o heterogéneos (descomposición catalítica) en la superficie del electrodo y las reacciones en la superficie como la adsorción, desorción, o cristalización (electrodeposición). Dichos procesos pueden ser observados en los análisis con voltamperometría cíclica.

Los electrolizadores comerciales que operan a bajas temperaturas tienen

eficiencias del 56-73 % (70.1-53.4 kWh/kg H₂ con 1 atm y 25 °C). (25). Los electrolizadores comerciales más comunes son los alcalinos sin embargo, se continúa desarrollando electrolizadores con membrana intercambiadora de protones (PEM) y las celdas de electrólisis con óxidos sólidos (SOEC). Estos últimos son los más eficientes eléctricamente pero aún se encuentran en desarrollo y sus principales retos están en la solución de los problemas de corrosión y la migración del cromo. En cambio, los electrolizadores tipo PEM que también son más eficientes que los sistemas alcalinos y no presentan problemas de corrosión si tienen el inconveniente de que su costo es mayor.

Los electrolizadores alcalinos son los más desarrollados y también son los de menor costo de capital, sin embargo, son los de mayor costo en producción de energía eléctrica ya que son los menos eficientes. Por esto es importante el desarrollo de sistemas de electrólisis que permitan obtener altas eficiencias al menor costo.

1.4. Procesos biológicos en desarrollo

1.4.1. Fermentación

Existen dos tipos de fermentación para la producción de hidrógeno. Una de ellas es la fermentación oscura que no requiere de luz se lleva a cabo por bacterias anaerobias e incluso por algunas algas. Los sustratos consisten en carbohidratos como azúcares simples (glucosa y lactosa). Actualmente con este proceso es posible producir 2.4-3.2 mol H₂/mol glucosa (teóricamente 4 mol H₂/mol glucosa) (29). El gas que se produce con este proceso está compuesto por una mezcla de hidrógeno, dióxido de carbono, metano, monóxido

de carbono y un poco de sulfuro de hidrógeno (30). Otros productos de este proceso también son los ácidos orgánicos como son el acético y el butírico, esto genera la necesidad de dar tratamiento secundario a los efluentes de un fermentador.

El otro tipo de fermentación también es llamada: foto-fermentación. Este nombre se debe a que la producción de hidrógeno se lleva a cabo por bacterias púrpuras fotosintéticas. Estas bacterias tienen la capacidad de emplear la funcionalidad de la nitrogenasa para liberar hidrógeno. En este proceso, la luz colectada por los pigmentos como la clorofila, los carotenoides y ficobilinas es transferida a la membrana donde ocurre la conversión del agua en protones, electrones y O_2 . El catalizador empleado en estas reacciones es la nitrogenasa. En esta los protones y electrones reaccionan con el nitrógeno y el ATP para producir amoníaco, hidrógeno y ADP (3). Sin embargo, dado que el oxígeno inhibe a la nitrogenasa, las cyanobacterias producen y fijan el oxígeno en diferentes tiempos (3).

En la actualidad, uno de los desafíos en esta tecnología es la modificación biotecnológica de las bacterias para suprimir a la hidrogenasa ya que es la causante del autoconsumo (como fuente de energía) del hidrógeno producido y esto impide que sea liberado. Otro de los desafíos es aumentar la eficiencia del proceso que actualmente se ha reportado ser de aproximadamente 1.9% (3) cuando teóricamente debería ser del 60% (40).

1.4.2. Fotólisis

El proceso de fotólisis consiste en el uso de energía solar que algunos microorganismos fotosintéticos (que convierten dióxido de carbono y agua en

carbohidratos y oxígeno) emplean para producir hidrógeno. Estos microorganismos son algas verdes (también llamadas cyanobacterias) que tienen la capacidad de producir oxígeno y iones hidrógeno.

El proceso de fotólisis ocurre en la membrana tilacoidal en donde se encuentran los fotosistemas. Primero la molécula de agua se separa en iones H^+ y OH^- y forma oxígeno como parte de los procesos que ocurren dentro de la célula. Posteriormente el hidrógeno se forma en los límites de la plastoquinona (pqH_2). Esta es transportada hasta el citocromo b_6f el cual transfiere la energía almacenada desde (pqH_2) hasta la plastocyanina (pc) y la pqH_2 regresa a su lugar de origen (fotosistema II). La radiación solar adicional es absorbida por el fotosistema I el cual transfiere la energía química en pc hacia la ferredoxina (fd). Esta última ferredoxina es usada para convertir el NADP en $NADPH_2$ el cual convierte el dióxido de carbono en carbohidratos a través del ciclo Benson-BassHam-Calvin. Sin embargo en condiciones anaerobias algunos organismos producen hidrógeno por medio de la enzima de hidrogenasa la cual convierte los iones hidrógeno de la fd en H_2 (3) (51).

El trabajo que se desarrolla actualmente en este tema es con la finalidad de identificar o modificar a los microorganismos para disminuir su sensibilidad al oxígeno debido a que esto disminuye la producción de hidrógeno. La producción de estos gases de forma simultánea conduce a la necesidad de desarrollar mecanismos para separarlos durante su producción. Se ha publicado que es posible obtener eficiencias del 10-13 % (51) en la producción de hidrógeno por fotólisis con microorganismos modificados siendo estas las más altas obtenidas con este proceso.

1.4.3. Electrólisis microbiana

El proceso de electrólisis en el que intervienen microorganismos bacterianos también es llamado electrólisis microbiana. Las bacterias que intervienen en este proceso tienen la capacidad de descomponer (oxidar) material orgánico y transferir electrones al ánodo. A estas bacterias también se les conoce como exoelectrógenas. Estos electrones viajan a través de un circuito eléctrico externo (de la celda de electrólisis) hacia el cátodo y en este los protones generados en el ánodo son reducidos para formar H_2 . Las celdas de electrólisis microbianas (CEM) operan en condiciones anaerobias y requieren de la aplicación de una diferencia de potencial debido a que la descomposición de la materia orgánica no es espontánea.

La diferencia de potencial teórico que debe aplicarse para la producción de hidrógeno en un $pH=7$ es de -0.61 V , $V_{\text{catódico}}$ Vs $Ag/AgCl$ (22), sin embargo, las bacterias exoelectrógenas generan un potencial anódico de $V_{\text{anódico}}=-0.5\text{ V}$. Por esto el mínimo potencial requerido para la producción de hidrógeno es de 0.11 V (22). Actualmente el potencial mínimo aplicado es $>0.3\text{ V}$ cuando el sustrato es acetato. Este valor se debe a los sobrepotenciales electródicos y a las resistencias óhmicas.

Se han reportado diferentes eficiencias en estos dispositivos dependiendo principalmente de la membrana de separación; estas son: 23% usando una membrana de difusión de gas, 53% con una membrana de Nafion y 76% sin el uso de membrana (14) con una producción de $3.12\text{ m}^3H_2/\text{m}^3$ reactor día (14) para la última eficiencia mencionada.

Los principales desafíos de este proceso son la supresión en la producción de metano, la operación continua, la disminución del pH , el aumento en la

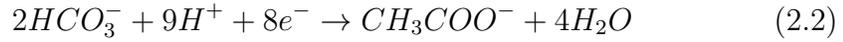
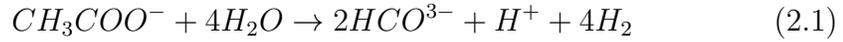
tolerancia de los microorganismos a las impurezas y el estudio de diferentes sustratos.

Capítulo 2

Celda de Electrólisis Microbiana

2.1. Introducción

El proceso de electrólisis microbiana, consiste en la oxidación de materia orgánica a través de actividad bacteriana estimulada por la aplicación de una diferencia de potencial. La oxidación de la materia orgánica presente en la solución (electrolito) se lleva a cabo en la superficie de una película de bacterias (biopelícula) que se encuentran adheridas a un electrodo con polaridad positiva (ánodo). Simultáneamente reacciones de reducción ocurren en otro electrodo con polaridad negativa (cátodo). Estos electrodos se encuentran inmersos en un líquido conductor (electrolito) que también contiene materia orgánica disuelta. Para que las reacciones de oxidación de acetato (por ejemplo) Ec.(2.2) en el ánodo y reducción de hidrógeno en el cátodo Ec. (2.3) ocurran es necesario aplicar una diferencia de potencial en los electrodos.



El potencial mínimo que se requiere añadir para cada una de las reacciones, anódica E_{an} y catódica E_{cat} se calcula con la ecuación de Nernst Ec. (2.4)

$$E_{an} = E_{an}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \Pi \quad (2.4)$$

Donde E° es el potencial estándar de la fuerza electromotriz en condiciones estándar (25 °C, 1 bar, 1 mol/L), R es la constante de los gases ideales (8.31 J/mol K), T es la temperatura (K), n es el número de electrones por cada mol de reacción, F es la constante de Faraday (96,485.3 C/mol) y Π es el cociente de la razón de las actividades de los productos y reactantes, elevados a cada uno de sus coeficientes estequiométricos. Por lo tanto, para las condiciones de la celda experimental reportada en este trabajo ($T=310$ K, $HCO_3^- = 12mM$, $CH_3COO^- = 18mM$, $pH = 7$, $E_{an}^{\circ}=0.11$ V (5)), el potencial en el cátodo E_{cat} es:

$$\begin{aligned} E_{cat} &= E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{H_2}{[H^+]^2} \\ &= 0 - \frac{8,31J/molK \times 310K}{2 \times 9,65 \times 10^4C/mol} \ln \frac{1}{[10^{-7}]^2} = -0,43V \end{aligned} \quad (2.5)$$

El potencial en el ánodo E_{an} es:

$$\begin{aligned}
E_{an} &= E_{an}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[CH_3COO^-]}{[HCO_3^-]^2 [H^+]^9} \\
&= 0,11 - \frac{8,31J/molK \times 310K}{8 \times 9,65 \times 10C/mol} \ln \frac{0,018}{[0,012]^2 [10^{-7}M]^9} = -0,39V \quad (2.6)
\end{aligned}$$

El potencial total en la celda es:

$$E_{celda} = E_{cat} - E_{an} = (-0,43) - (-0,39) = -0,039V \quad (2.7)$$

Este resultado del cálculo del potencial requerido para llevar a cabo las reacciones redox en las condiciones mencionadas anteriormente es muy pequeño (-0.039 V), sin embargo, en la realidad se requiere de un potencial mayor que el potencial de equilibrio. Este potencial adicional se llama sobrepotencial. La necesidad de aplicar un sobrepotencial surge de las pérdidas de energía debidas al consumo de esta durante la activación o inicio de las reacciones propias del metabolismo de la bacteria (crecimiento), la transferencia extracelular del electrón hacia el ánodo, transferencia de masa durante el flujo de los reactantes hacia los electrodos. También hay pérdidas óhmicas ocasionadas por la resistencia a la difusión de los protones y la resistencia de transferencia de carga. Se requiere un potencial mínimo de >0.3 V, sin embargo, este potencial es mucho menor al que se requiere para la electrólisis de agua (1.8-2.0 V) (5).

La producción de H₂ a través de electrólisis microbiana tiene varias ventajas respecto a los procesos de fermentación. Entre ellas está la recuperación de una mayor cantidad de H₂ y la diversidad de sustratos que pueden ser empleados (16). Con el proceso de electrólisis microbiana, es posible obtener biogás con una composición de H₂ ≥ 90% a una velocidad de producción

superior a $6 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3 \text{ reactor día}$. En cambio, con el proceso de fermentación se obtiene una composición de biogás aproximada al 33% de H_2 a una velocidad de producción de $2.5 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3 \text{ reactor día}$ (47).

2.2. Efecto del consorcio microbiano en la producción de H_2

En los sistemas electroquímicos microbianos hay varios grupos de bacterias que son capaces de donar los electrones removidos de la materia orgánica a través de un proceso extracelular (respiración) al ánodo (33). Cuando este tipo de bacterias actúan de forma eficiente en un sistema electroquímico microbiano, es posible obtener altas eficiencias coulombicas (electrones equivalentes transferidos al ánodo entre los electrones equivalentes removidos del sustrato donador de electrones) y altas densidades de corriente (10 A/m^2) (41).

Existen otro tipo de bacterias que también habitan en la biopelícula del ánodo además de las que transfieren los electrones por medio de la respiración. Estas bacterias existen en relación sintrófica y particularmente se desarrollan en sistemas con sustratos fermentables como son las bacterias metanógenas y homoacetógenas. Esta relación sintrófica puede tener un impacto negativo y por lo tanto causar una disminución en la eficiencia coulombica causada por la desviación de los electrones al ánodo para entonces formar gas metano. Un impacto positivo es la canalización de más electrones a través de sustratos que son más fácilmente oxidados por la respiración de las bacteria (48).

En algunos estudios se ha propuesto una inhibición selectiva de los micro-

organismos que actúan como consumidores de electrones y como estrategia se ha propuesto evaluar si estableciendo relaciones sintróficas positivas es posible obtener una mayor recuperación de electrones. Por ejemplo, el ácido 2-bromoetano sulfónico (en 50 mM) es un inhibidor selectivo de la actividad de la coenzima metil reductasa A (mCrA) que está presente en los grupos bacterianos metanogénicos acetoclásticos e hidrogenotróficos. También se puede eliminar a otros consumidores del H_2 como los desnitrificadores y bacterias sulfatoreductoras al inhibir sus respectivos aceptores de electrones del medio que posteriormente forman nitratos y sulfatos (41).

2.3. Formación de la biopelícula

Costerton 1995 (19), definió el término "*biopelícula*" como un conjunto de poblaciones de microorganismos fijos dentro de un espacio o matriz de polisacáridos extracelulares. Las biopelículas pueden estar formadas por una o varias especies de microorganismos que interactúan entre sí en forma simbiótica o compitiendo por el espacio y sustratos disponibles. La composición de una biopelícula está determinada principalmente por tres factores: la composición del medio, la expansión volumétrica de la biomasa y el transporte de sustratos hacia el interior de la biopelícula (19). También son determinantes las características del soporte de la biopelícula durante las etapas de su formación, ya que esto influye en la velocidad de formación de esta y en la distribución de las especies. Se ha reportado que los soportes porosos proporcionan protección a los microorganismos contra los esfuerzos de corte, contra organismos depredadores y contra la abrasión (31).

Se ha reportado que la formación de la biopelícula en la superficie de los ánodos es particularmente importante en el proceso de transferencia de electrones. En un estudio sobre la biodiversidad de microorganismos en la biopelícula de la superficie del ánodo y de la suspensión en la cámara anódica se encontró que hay una mayor diversidad en la superficie del ánodo e incluso mayor que en la pared de la cámara anódica y que en el inóculo. También se encontró que especies de microorganismos como el tipo *Clostridium* crecen de forma preferencial durante la generación de electricidad en una celda de combustible microbiana y son de los primeros géneros de bacterias que se forman en gránulos y biopelículas en sistemas anaerobios (28).

Mu et al, (37) reportó tiempos de granulación de 140 días en un reactor de manto de lodos de flujo ascendente (UASB por sus siglas en inglés), sin embargo el grupo de investigación de Zhang et al, (54) ha desarrollado un novedoso sistema para la aceleración de la granulación en lodos para la producción de hidrógeno. Este grupo demostró que es posible la granulación en los lodos en un reactor de agitación continua (CSTR por sus siglas en inglés) en un tiempo de 3-5 días, lo que representa una importante reducción de tiempo. Esta reducción en el tiempo de granulación se consiguió con el cambio del pH en el sistema, de pH 5.5 a pH 2. Lo que aumentó la actividad de las propiedades fisicoquímicas en la superficie del cultivo favoreciendo la granulación. Este aumento incluye la reducción en los números de carga en la superficie y el aumento en la hidrofobicidad de la célula y la relación extracelular de las proteínas y polisacáridos (55). Sin embargo, todavía no ha sido estudiado el efecto del tamaño de gránulos y del espesor de la biopelícula en la formación de hidrógeno. La cantidad total de biopelícula puede ser esti-

mada por parámetros físicos como son: masa, densidad, espesor; y parámetros fisicoquímicos como: carbono orgánico total (COT) y demanda química de oxígeno (DQO). Las propiedades físicas de la biopelícula determinan las propiedades de la transferencia de masa como la difusión de nutrientes y la resistencia a la fricción.

2.4. Mecanismos de transferencia de electrones de las bacterias hacia el ánodo

Se han publicado tres propuestas de mecanismos en los que podría ocurrir la transferencia de electrones de las bacterias (ARB por sus siglas en inglés) a un material sólido conductor. El primer mecanismo propone que la transferencia de electrones ocurre de forma directa entre la bacteria y un aceptor de electrones de superficie sólida Figura 2.1. La transferencia ocurre por la interacción directa (o respiración) de los citocromos en la membrana externa de las bacterias al estar en contacto con la superficie sólida (46) sin embargo, Torres et al, 2009 (50) mencionan que este mecanismo no permite la formación de una biopelícula debido a que se requiere un contacto directo con el aceptor sólido de electrones.

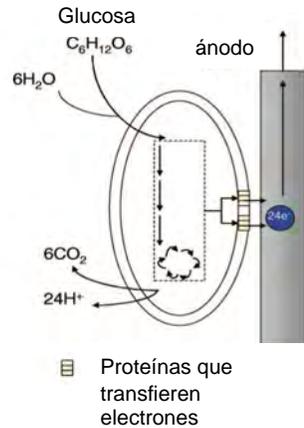


Figura 2.1: Mecanismo de transferencia de electrones a través de la membrana externa de la bacteria (Imagen adaptada de Erable et al, 2010 (23))

El segundo mecanismo propone la presencia de un compuesto que se encuentre en solución que pueda transportar los electrones desde las bacterias hacia el electrodo a través de los procesos de difusión en el electrolito Figura 2.2. Este compuesto debe tener la capacidad de reaccionar en el electrodo para entonces transferir los electrones y difundirse como un compuesto oxidado hacia las bacterias. A su vez, las bacterias deben tener la capacidad de usar este compuesto repetidamente. Es bien sabido que hay bacterias que producen compuestos como lo son la melanina, fenacina, flavinas y quinonas que son llamados comunmente "acarreadores" (23). Esta segunda propuesta respecto a la transferencia de electrones presenta varias desventajas como son: no se ha demostrado que las bacterias sean capaces de crecer en presencia de mediadores electroquímicos, la necesidad de estas sustancias en las celdas aumentaría su costo y finalmente la segregación de estos acarreadores hacia el medio requiere un tratamiento específico. (23).

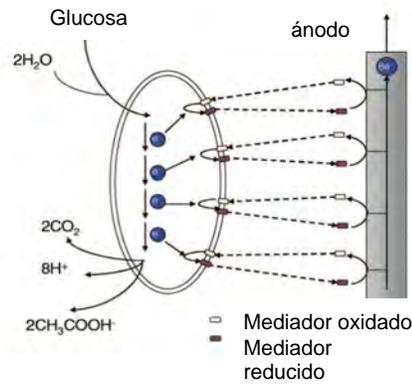


Figura 2.2: Mecanismo de transferencia de electrones a través de mediadores producidos por la bacteria (Imagen adaptada de Erable et al, 2010 (23))

El tercer mecanismo propuesto consiste en la transferencia de electrones desde la bacteria hasta el electrodo a través de un componente sólido extracelular Figura 2.3.

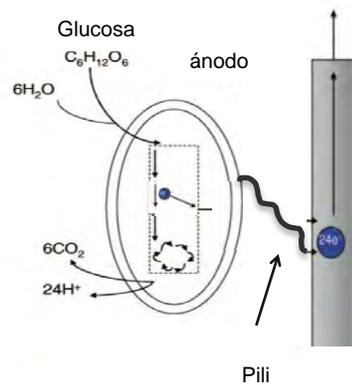


Figura 2.3: Mecanismo de transferencia de electrones a través de pili (Imagen adaptada de Erable et al, 2010 (23))

Estudios recientes apoyan esta propuesta ya que han descubierto el papel

de pilis celulares como nanocables los cuales han sido caracterizados por su capacidad de conducir electrones (23) sin embargo, también se ha encontrado que el flujo de los electrones se obtiene de forma simultánea a través pilis, citocromos extracelulares o acarreadores enlazados segregados por la bacteria (34) (49)

2.5. Efecto de la membrana de separación en una CEM

Las CEM pueden operar con membrana de separación y en ausencia de ella. Sin embargo se ha encontrado que su uso aumenta el valor óptimo del voltaje aplicado y disminuye significativamente el valor de la energía recuperada. Por lo tanto, una CEM sin membrana, no solo simplifica la construcción, operación y mantenimiento del sistema, sino, también disminuye la resistencia interna y por lo tanto la velocidad de producción de hidrógeno aumenta (44).

El empleo de una membrana de intercambio protónico produce un aumento en el pH de la cámara catódica debido al transporte de cationes, que de acuerdo con la ecuación de estado de Nernst, para cada unidad de pH diferente entre el ánodo y el cátodo ocasionado por este transporte, se refleja en una pérdida de potencial de 0.06 V en el sistema. Esto también puede ocurrir en las configuraciones de una sola cámara.

Como una posible solución a las pérdidas de potencial observadas con el uso de membranas de intercambio catiónico se ha experimentado el uso de membranas de intercambio aniónico. En este sistema, el efecto de electro-

neutralidad se debe al transporte de los iones hidroxilo a través de la membrana. Los iones hidroxilo se forman de la reducción del agua y formación de H_2 (2). Rene A. Rozendal et al (44), reportaron que con una membrana de intercambio aniónico se genera una diferencia de pH de 4.4 entre las cámaras anódica y catódica de la CEM. Posteriormente reportaron que con el uso de una membrana de intercambio protónico también genera una diferencia de pH de 6.4 que es mayor a la del caso anterior y una pérdida de potencial de 0.26 y 0.38 V respectivamente en cada caso.

Una CEM sin membrana, también presenta inconvenientes tales como la contaminación del producto con metabolitos gaseosos producto de las reacciones en el ánodo (CO_2 , CH_4 , H_2SO_4), además de la pérdida de H_2 debido al efecto de difusión hacia el mismo electrodo (47).

2.6. Efecto de la conductividad del electrolito en una CEM

En los sistemas electroquímicos como las celdas de electrólisis microbianas, las pérdidas por resistencia Ohmica se deben a la resistencia de los iones para fluir a través de los electrodos. Dado que el electrodo se encuentra inmerso en un electrolito y ambos obedecen la ley de Ohm, se puede expresar que la corriente (i) que fluye por el sistema electroquímico está limitada por la resistencia interna total (R_i) de la celda, es decir iR_i .

La resistencia al flujo de los electrones en los electrodos y de los iones en el electrolito causan pérdidas Ohmicas que pueden ser reducidas al disminuir la distancia entre los electrodos y al aumentar la conductividad iónica de los

electrolitos. (45).

Las soluciones amortiguadoras de fosfatos son típicamente empleados en celdas de electrólisis microbianas (CEM) en concentraciones de 50-200 mM con el objetivo de aumentar la conductividad de la solución además de mantener el sistema en un pH de 1-5. (35) Sin embargo, debido a la baja concentración de fosfatos en aguas residuales su uso en una CEM no es muy atractivo.

El empleo de otras soluciones amortiguadoras en CEM no ha sido muy explorado. Hay un estudio reportado por Call DF et al, en el que emplean bufer de bicarbonatos en una CEM inoculada con cultivos puros al inicio de la experimentación (21) y otro estudio en el que se sustituye el bufer de bicarbonatos por el de fosfatos debido a la alta velocidad de metanogénesis (42).

Se ha reportado que el pH 9.3 es el óptimo para la producción de hidrógeno en una celda electroquímica en la que se emplea un bufer de bicarbonato y platino como catalizador (11). Este bufer de bicarbonato en pH 9 fué probado en una CEM con cátodos de acero inoxidable por Jack R. Ambler et al, y se comprobó su efectividad en la producción de hidrógeno en una CEM, obteniéndose una eficiencia de energía eléctrica mayor ($159 \pm 17\%$) comparado con el sistema de cátodos de platino ($126 \pm 14\%$) pero la producción de gas con el primero ($1.1 \pm 0.3\% \text{ m}^3 \text{ H}_2/ \text{ m}^3 \text{ reactor día}$) fué menor que con el sistema de cátodos de platino y un bufer de fosfatos ($1.7 \pm 0.4\% \text{ m}^3 \text{ H}_2/ \text{ m}^3 \text{ reactor día}$) (8).

Hongqiang Hu et al, han reportado que se generan grandes densidades de corriente en celdas con una relación grande entre el volumen de electrolito y el área de los electrodos, sin embargo se obtiene baja producción relativa

de hidrógeno. También reporta que otro parámetro para la reducción de pérdidas óhmicas es la operación de la celda con distancias pequeñas entre los electrodos ya que se generan grandes densidades de corriente y una buena producción de hidrógeno. (26)

Capítulo 3

Metodología, cálculos y descripción experimental

3.1. Técnicas de análisis

3.1.1. Voltamperometría Cíclica

La técnica de voltamperometría cíclica (Vc) también permite confirmar el confinamiento de algunas especies en un sustrato por medio de los cambios en la corriente en función de un potencial aplicado y la velocidad con la que se aplica. La relación entre la velocidad de barrido de potencial y las corrientes de pico (de oxidación o reducción) describen si el tipo de superficie en estudio es o no controlada por un proceso electroquímico. Con los datos obtenidos en Vc es posible calcular parametros cineticos de la biopelícula como son: el coeficiente de transferencia de electrones (α ; $\alpha > 0.5$ predomina la oxidacion), la constante de velocidad aparente de transferencia de electrones

(κ_{ap} , s^{-1}) y la concentración (Γ) de especies electroactivas (ee) en la superficie ($\text{mol ee}/\text{cm}^2$). Los cálculos de estos se encuentran desarrollados más a detalle en la sección 3.5. Para obtener la respuesta electroquímica de cada uno de los electrodos con biopelícula, estos fueron analizados en una celda electroquímica de tres electrodos conectada a un potenciostato solartron. El electrodo con la biopelícula fue conectado al equipo solartron como electrodo de trabajo. El cátodo se conectó como contraelectrodo y el electrodo de Ag / AgCl como un electrodo de referencia. Sin embargo los valores de los potenciales son reportados con respecto al electrodo de hidrógeno estándar (SHE). Se realizaron Vcs a diferentes velocidades de barrido de 10, 20, 40 y 50 mV/s. El potencial del ánodo $E_{ánodo}$ consistió en un barrido de potencial de -0,47 V a 0,62 V vs SHE.

3.1.2. Demanda química de oxígeno

La demanda química de oxígeno (DQO) es la medición del equivalente de oxígeno del contenido de materia orgánica de una muestra que es susceptible a oxidación por medio de un oxidante químico fuerte como es $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que es actualmente el de mayor uso. La oxidación de la materia orgánica con este método es de un 95-100 %.

3.1.3. Cromatografía de gases

La cromatografía de gases, es un método de separación de compuestos presentes en una muestra. En la técnica de cromatografía de gases en columna capilar (empleada en este trabajo), la separación se produce por efecto de elución de un analito o muestra transportado por un gas inerte. El efecto

de elución se produce cuando el gas inerte arrastra una muestra inyectada a la cabeza de una columna capilar recubierta en su interior con un material adsorbente (fase estacionaria). La muestra es entonces conducida por la columna hasta un detector que produce una señal que se procesa con un algún programa de computo para generar gráficos (picos). Dependiendo de la fase estacionaria las moleculas serán detectadas en diferentes tiempos de elución. Para identificar cada una, se inyecta una muestra (blanco) de composición conocida y con base a su cromatograma se identifican los componentes de la muestra desconocida.

La composición del gas producido y colectado en este trabajo fué analizado por la técnica de cromatografía de gases. (GC- ThermoFinnigan) con detector de conductividad termica. La columna empleada para el análisis fue de tipo Molsieve 5a (0.53 mm; 50 Mm; 25 m). Los parámetros de temperatura en el cromatógrafo de gases fueron los siguientes: temperatura en el inyector 120 °C, columna 100 °C y detector 180 °C.

3.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para obtener imágenes del ánodo enriquecido con bacterias, se preparó una muestra de este con glutaraldehido 2,5 % durante 15 min. Se secó y se formó una capa delgada con oro con la tecnología de "Sputtering-(13). Posteriormente las muestras se observaron en un microscopio electrónico de barrido.

3.2. Cálculos

3.2.1. Volumen de gas

El volumen de biogas producido se cuantificó con el metodo de desplazamiento de agua. Este método consiste en la conexión a través de una manguera desde la celda de electrólisis hacia una probeta graduada llena de agua. El gas producido, queda atrapado en la parte superior de la probeta desplazando un volumen de agua. Para identificar el H_2 en el gas producido, se tomaron muestras del gas atrapado en la probeta y se almacenaron en recipientes sellados llenos con una solución saturada de cloruro de sodio a pH 2. Posteriormente fueron analizadas con un equipo de cromatografía de gases.

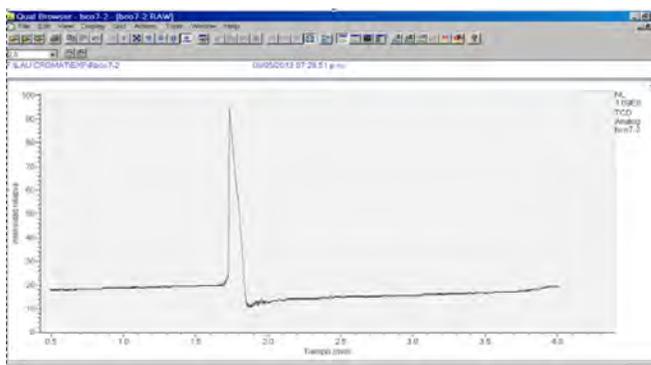


Figura 3.1: Cromatograma de un blanco de hidrógeno puro

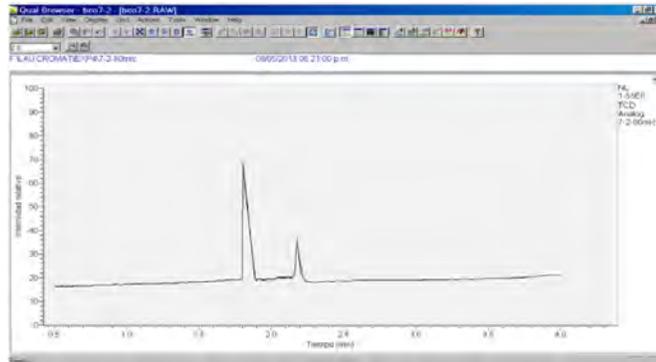


Figura 3.2: Cromatograma de una muestra de la mezcla de gas producido en la CEM

Con los cromatogramas obtenidos (ejemplos en las figuras: 3.1 , 3.2) se determinó la fracción específica del H_2 en la mezcla de gases y se calculó el volumen real de este con la siguiente ecuación (3.1) (26) :

$$V_t = (H_s + V_{T,t})G_f \quad (3.1)$$

Donde $V_{T,t}$ es el volumen total de gas (en mL) producido compuesto entre otros, por: H_2 , CH_4 and CO_2 . G_f es la fracción de gas obtenida con el análisis de cromatografía y H_s es el volumen de gas (en mL) en la parte superior de la celda de electrólisis. También se calculó el volumen de gas H_2 esperado (teórico) $V_{E,t}$ (en mL) en función de la corriente (A) registrada durante un ciclo de 22 h de electrólisis microbiana con la ecuación (3.2) (26):

$$V_{E,t} = \frac{C_t V_M}{2F} \quad (3.2)$$

Donde C_t es el total de Coulombs (C) obtenidos de la integral de la corriente medida respecto al tiempo de duración de un ciclo de electrólisis.

V_M es el volumen molar del H_2 (25200 mL/mol a 30 °C), F es el numero de Faraday (96485 C/mol) y el coeficiente 2 se usa para convertir los moles de electrones para formar una mol de H_2 .

3.2.2. Eficiencias catódica y coulóbica

Se ha definido como eficiencia catódica a la relación entre el volumen de la mezcla de gases producidos y el volumen de H_2 . Esta relación expresa el porcentaje electrones que forman H_2 en la superficie del cátodo y se calcula con la ecuación (3.3) (26)

$$R_C = \frac{V_t}{V_{E,t}} \quad (3.3)$$

La eficiencia coulóbica expresa la razón de los electrones que se obtienen en forma de corriente eléctrica con respecto a los electrones disponibles en la materia orgánica. Ya que como se describió en el capítulo 2, durante la electrólisis microbiana se generan electrones durante la oxidación del sustrato (materia orgánica) en la biopelícula. La cantidad de electrones disponibles en el sustrato dependerá de su concentración. La cantidad de sustrato oxidado se cuantifica con la técnica de demanda química de oxígeno (DQO). La eficiencia coulóbica se calcula con la ecuación (3.4) (5)

$$R_{CE} = \frac{\eta_{CE}}{\eta_{th}} \quad (3.4)$$

Donde η_{CE} es la razón de los moles de hidrógeno que pueden ser obtenidos en función de la corriente registrada (I) y η_{th} es el máximo de moles de hidrógeno producido con el sustrato consumido (5) cuantificado por la demanda química de oxígeno (DQO) como:

$$\eta_{CE} = \frac{\int_{t=0}^t I dt}{2F} \quad (3.5)$$

$$\eta_{th} = Y_{th} v_L \Delta DQO \quad (3.6)$$

Donde Y_{th} es el rendimiento máximo teórico (con base en la estequiometría) en unidades de mol H_2/g DQO y v_L es el volumen del líquido en la celda.

3.2.3. Velocidad máxima de producción de hidrógeno

La velocidad máxima de producción de hidrógeno (Q_{H_2}) fué calculada con la corriente registrada durante la electrólisis y el volumen de gas colectado por día ($m^3 H_2 m^{-3} d$) como en la ecuación (3.7) (5):

$$Q_{(H_2)} = \frac{43,2 I_v R_C}{F c_g(T)} \quad (3.7)$$

Donde I_v (A/m^3) es la densidad de corriente volumétrica y c_g es la concentración de gas (mol/L) a una temperatura T calculada usando la ley de gases ideales y 43.2 es un factor de conversión de unidades.

3.3. Selección del inóculo para la formación de la biopelícula en el ánodo

Previo a la caracterización de la celda de electrólisis microbiana (CEM), se realizaron estudios para determinar el procedimiento de formación de la

biopelícula (enriquecimiento del ánodo con bacterias), el origen del inóculo, las condiciones de operación (temperatura, agitación, sistema aerobio o anaerobio) y el tiempo para la formación de la biopelícula. Los resultados obtenidos en esta etapa serán empleados posteriormente para desarrollar un proceso estandarizado de la producción de ánodos con biopelícula. Además, durante esta etapa, también se determinó que la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica sería el procedimiento para el análisis y comprobación de la existencia de dicha biopelícula. Con base a los mejores resultados (ver capítulo 4 de estos análisis se seleccionó el procedimiento para formar la biopelícula en las etapas de experimentación siguientes.

3.3.1. Descripción experimental

Dado que en la literatura se ha reportado que las bacterias ARB se encuentran en lodos aerobios y anaerobios, en este trabajo se emplearon inóculos de estos dos tipos de lodos. Se extrajeron lodos activados de la planta de tratamiento de aguas residuales municipales del Instituto Mexicano para el Tratamiento de Agua (IMTA) de Jiutepec Morelos. Estos lodos fueron previamente estabilizados en condiciones anaerobias, a 37° c, pH 6-6.5, un tiempo de retención hidráulica de 24h y con agitación hasta obtener lodos anaerobios. Durante dos semanas fueron sometidos a las condiciones que indica la *“American Total Culture Collection”* (ATCC) para obtener una mayor población de bacterias de tipo *Geobacter Sulfurreducens*. Para formar la biopelícula en el electrodo y formar el ánodo de la CEM, se empleó un electrodo (tela de carbón sin teflón marca Electrochem 3 × 3 cm²) que había sido empleado como un ánodo durante 24 h en un sistema de electrólisis de agua

residual sintética sin membrana. Este electrodo se colocó de forma suspendida dentro de una celda que contenía lodos anaerobios y de la misma forma se colocó un segundo electrodo en una celda con lodos activados. Esta última celda (con lodos activados) fué acondicionada con una bomba de aire para peceras de 2 L para el suministro de aire. Se experimentó con diferentes tiempos de residencia de los electrodos (sumergidos) en los diferentes tipos de lodos. Los tiempos fueron: 1, 7 y 14 días. Cada experimento se realizó por triplicado. Los electrodos fueron analizados con la técnica de voltamperometría cíclica en una celda de tres electrodos siendo el electrodo con lodos el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M KCl) y un contra-electrodo compuesto por 13 de telas de carbón (electrochem sin teflon) con las mismas dimensiones que el electrodo de trabajo. El medio consistió en agua residual sintética (pH 7) de la siguiente composición: 1 g/L NH_4Cl , 1 g/L NaHCO_3 , 1 g/L Na_2CO_3 , 0.2 g/L K_2HPO_4 and $10\mu\text{L}$ de una solución de vitaminas y $10\mu\text{L}$ de una solución de minerales (12) y 2 g/L de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ como sustrato (donador de electrones). Durante el análisis, la celda se mantuvo en agitación y a una temperatura de $37\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de N_2 . Posterior al análisis el ánodo se colocó en una celda de electrólisis con ARS pH 7, $E_{ap}=1\text{ V}$, $T=37\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación durante 22 h en un medio con glucosa 11 mM como sustrato. El cátodo consistió en una tela de carbón con las mismas medidas que el ánodo y del mismo material. Este último fué catalizado con Platino (Pt 20 wt % E-TEK) en una proporción de 0.5 mg Pt/cm^2 . La adición del Pt en el electrodo se llevó a cabo por medio del atomizado de una pasta sobre la tela de carbon a través de un aerógrafo. La pasta contenía el Pt/C y Nafion (5 %) líquido en una proporción de 7 ml/mg Pt/C. El biogás

generado durante la electrólisis fué colectado y cuantificado. La corriente registrada cada 30 minutos con el adquirente de datos marca Keithley, 2700 USA. Se calcularon los parámetros descritos anteriormente de: V_t , $V_{E,t}$, y las eficiencias R_C .

3.4. Selección de sustrato y su concentración para operar la CEM

En la búsqueda de la optimización del proceso descrito en la sección 3.3.1, se estudió el efecto en la formación de la biopelícula durante un día con dos diferentes sustratos en dos concentraciones diferentes cada uno. Los ánodos fueron analizados con CV y puestos en operación en la CEM. Con base en los resultados (sección 4.2) obtenidos con VC y los parámetros calculados: V_t , $V_{E,t}$, y la eficiencia R_C , se determinó el tipo de sustrato y su concentración.

3.4.1. Descripción experimental

Al término del proceso de formación de la biopelícula, los ánodos fueron analizados con voltamperometría en una celda de tres electrodos con el electrodo de referencia de Ag/AgCl (3 M KCl) y un contra-electrodo de carbón. Los ánodos se analizaron en electrolitos con diferentes concentraciones de sustrato: 11mM y 28 mM de glucosa y 14mM y 34 mM de acetato de sodio. El medio consistió también en: 1 g/L NH_4Cl , 1 g/L NaHCO_3 , 1 g/L Na_2CO_3 , 0.2 g/L K_2HPO_4 and 10 μL de una solución de vitaminas y 10 μL de una solución de minerales con la composición que describe D. Bond et al, 2003 (12).

Durante el análisis la celda se mantuvo en agitación y a una temperatura de 37 °C. Posteriormente el ánodo se colocó en una celda de electrólisis con ARS $\text{pH}=7$, $E_{ap}=1$ V, $T=37^{\circ}\text{C}$ con agitación durante 22h y se probó el efecto de la concentración de sustrato seleccionado en la etapa anterior con base en el voltamperograma en el que se observaran mayores densidades de corriente en etapa de oxidación. El biogás generado en la electrólisis fué colectado y cuantificado. La corriente registrada cada 30 minutos con el adquirente de datos marca Keithley, 2700 USA. Se calcularon los parámetros de: V_t , $V_{E,t}$, y las eficiencias R_C .

3.5. Formación de la biopelícula

Una vez comprobado la necesidad de un proceso selectivo de bacterias para la formación de biopelícula, se estudió el desempeño de ánodos con tela de carbón pre-tratada para posteriormente formar la biopelícula aplicando un potencial conocido para la actividad de las bacterias ARBs.

3.5.1. Pretratamiento del electrodo previo al enriquecimiento del ánodo con bacterias

Para hacer los electrodos, se cortó tela de carbón sin teflón, con medidas de 3 x 3 cm² marca E-Tek. Para someter el electrodo al proceso de enriquecimiento con bacterias, previamente fue empleado como ánodo en una celda de electrólisis (100 ml) sin membrana con un electrolito de la siguiente composición: 1 g/L NH₄Cl, 1 g/L NaHCO₃, 1 g/L Na₂CO₃, 0.2 g/L K₂HPO₄. El electrolito se ajustó a pH 7 con una solución 1M de HCl y se mantuvo en con-

diciones anaerobias, con agitación y a una temperatura de 37 °C durante las 22h de electrólisis. El cátodo consistió en una tela de carbón con las mismas medidas que el ánodo y del mismo material. Este electrodo fué catalizado con Platino (Pt 20 wt % E-TEK) en una proporción de 0.5 mg Pt/cm².

3.5.2. Enriquecimiento del electrodo con bacterias para formar el ánodo

El electrodo empleado como ánodo en el procedimiento descrito anteriormente, fué empleado como electrodo de trabajo en una celda electroquímica de 3 electrodos de 100 ml. El contra-electrodo consistió en tela de carbón sin teflón (marca E-TEK) con una superficie 10 veces mayor a la del electrodo de trabajo. Como método de selección de bacterias, se aplicó un potencial de -0.42 V vs el electrodo de referencia Ag/AgCl (3 M KCl) para propiciar la adhesión de las bacterias en la superficie del electrodo de trabajo (enriquecimiento). El medio en la celda consistió en una solución amortiguadora de carbonatos con acetato de sodio 34 mM, inoculado a una razón de 3:1 con lodos anaerobios provenientes de la planta de tratamiento de aguas de lodos activados del *Instituto Mexicano del Tratamiento del Agua* (IMTA) previamente estabilizados y sometidos a condiciones anaerobias como se reporta en la *“American Total Culture Collection”* (ATCC) para cultivos de bacterias de tipo *Geobacter Sulfurreducens*. El potencial fué aplicado durante 8 h en condiciones anaerobias, con agitación, a una temperatura de 37 °C y pH 7. El electrodo fué analizado con la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica en una ventana de potencial de -0.7 V - 0.4 V a diferentes velocidades de barrido: 10, 20, 40 y 50 mV/s. Cada barrido se realizó durante 10 ciclos.

El electrolito para este análisis es el descrito en la sección anterior para el proceso de electrólisis. Los análisis con VC se realizaron antes y después del proceso de enriquecimiento con bacterias.

3.6. Aumento de la eficiencia en la CEM

El proceso de formación de la biopelícula desarrollado en la sección 3.5 permite la formación de biopelículas de forma más selectiva que en los procesos anteriores, se empleó este método para elaborar los electrodos y producir H_2 en una CEM. Además se tomaron en cuenta diferentes combinaciones de los parámetros de operación de la CEM con el objetivo de aumentar la eficiencia en la producción de H_2 y del desempeño de los electrodos.

3.6.1. Descripción experimental

En búsqueda del aumento en la eficiencia de la CEM por medio de la selección de los parámetros óptimos de operación, se estudió el efecto de la conductividad en el electrolito y el efecto de la relación de la superficie anódica/volumen de electrolito. En este trabajo, superficie anódica se define como el área geométrica superficial del ánodo (tela de carbón) previo a la formación de la biopelícula. Se experimentó con tres relaciones de superficie electródica/volumen de electrolito $462.5 \text{ m}^2/\text{m}^3$, $925 \text{ m}^2/\text{m}^3$ y $1850 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Estas dimensiones se obtuvieron al relacionar el tamaño de electrodo (0.074 m^2) en volúmenes diferentes de electrolito (40 ml, 80 ml y 160 ml). El electrolito empleado fue agua residual sintética con la siguiente composición: 1 g/L NH_4Cl , 1 g/L $NaHCO_3$, 1 g/L Na_2CO_3 , 0.2 g/L K_2HPO_4 y 10 μL de una

solución de vitaminas y 10 μ L de una solución de minerales (12) la concentración del carbonato y bicarbonato de sodio proveyó al sistema un efecto buffer de pH 9 y la conductividad del electrolito fue de 7.5 mS/cm. Posteriormente se realizaron los mismos experimentos proveyendo una conductividad en el electrolito de 15 mS/cm. Se empleó acetato de sodio 34 mM como sustrato. El electrolito se reemplazó al inicio de cada ciclo de 22 h de electrólisis, en total cada una de estas condiciones fueron estudiadas durante 4 ciclos continuos de electrólisis. El volumen de la mezcla de gases producidos fue cuantificada por el método de desplazamiento de agua. De cada uno de los ciclos se tomaron 5 ml de muestra y fueron almacenados para posteriormente ser analizados por la técnica de cromatografía de gases. Al final de cada uno de los ciclos, también se tomaron 5 ml de muestra del electrolito para realizar el análisis de DQO. Los datos de la corriente registrada con el adquisitor de datos marca Keithley, 2700 USA, fueron empleados junto con los datos obtenidos con los análisis anteriores para calcular la velocidad de producción de hidrógeno (Q_{H_2}), y las eficiencias de los electrodos R_C y R_{CE} .

Capítulo 4

Resultados

4.1. Selección del inóculo para la formación de la biopelícula en el ánodo

4.1.1. Biopelículas formadas en diferentes tiempos con lodos activados

Como se explicó anteriormente, con la finalidad de obtener biopelículas con ARBs en los electrodos para obtener ánodos y probarlos en una CEM, estos fueron sumergidos en cultivos mixtos de diferente naturaleza pero del mismo origen (planta de tratamiento de aguas residuales municipales del IMTA), es decir: lodos activados y lodos anaerobios. Para determinar la formación de la biopelícula en la superficie del electrodo (tela de carbón) se empleó la técnica de voltamperometría cíclica, ya que esta técnica permite comprobar el confinamiento de especies electroactivas en un sustrato por medio de los cambios en la corriente registrada en función del potencial aplicado

y la velocidad con la que se aplique (53). De aquí en adelante las bacterias con capacidad de transferir electrones (ARBs) serán referidas como especies electroactivas. En la Figura 4.1 se observan las gráficas obtenidas al finalizar los diferentes tiempos de formación de las biopelículas en lodos activados. Para tener una mejor visualización de los picos de oxidación y reducción se realizó una ampliación de la gráfica como se puede ver en la Figura 4.2. En esta gráfica se puede observar que con las tres condiciones de formación de la biopelícula se aprecian pequeños picos de corriente de oxidación y oxidación que no se visualizan en el electrodo sin bacterias. Con esto se puede comprobar que las superficies fueron modificadas debido a la adhesión de especies electroactivas.

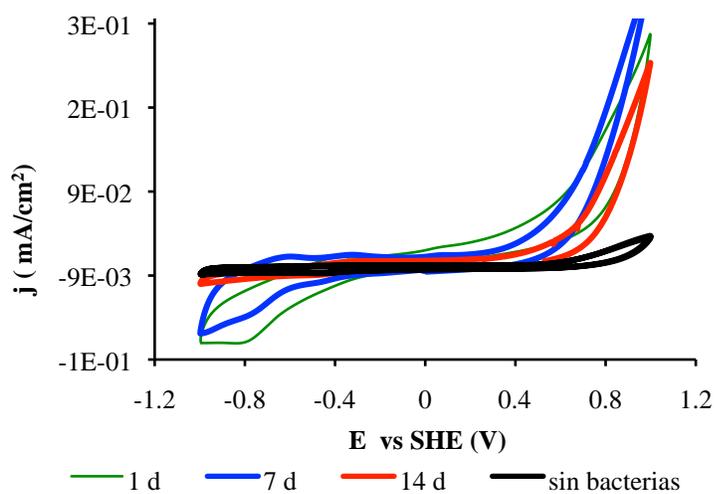


Figura 4.1: Voltamperometrías cíclicas de biopelículas formadas en lodos activados durante 1 día, 7 días y 14 días (a)

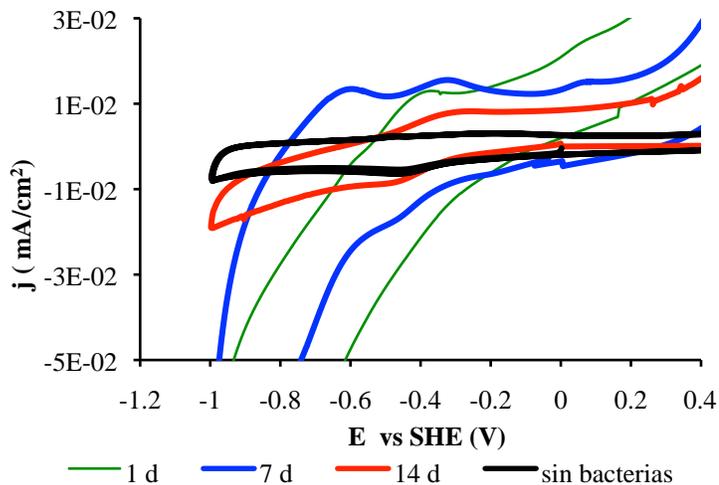
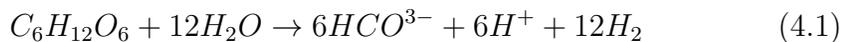


Figura 4.2: Voltamperometrías cíclicas de biopelículas formadas en lodos activados durante 1 día, 7 días y 14 días (b)

Los picos de oxidación que se observan en la Figura 4.2 están involucrados con la reacción de oxidación del sustrato (ejemplo ecuación (4.1)). Se puede apreciar que el tiempo de formación de cada biopelícula tiene un impacto en el potencial de oxidación y su intensidad de corriente para cada uno de los ánodos.



En el ánodo con biopelícula formada en 7 días presenta dos picos con mayor densidad de corriente en potenciales de $E_{ox}=-0.61$ V con densidad de $J=1.32 \times 10^{-2}$ mA/cm² y $E_{ox}=-0.34$ V con $J=1.54 \times 10^{-2}$ mA/cm². Sin embargo este último corresponde a una reacción reversible cuya reducción ocurre en el potencial $E_{red}=-0.43$ V de acuerdo con la teoría que indica que una reacción es reversible cuando $\Delta E_p > 200/n$ mV. Para este caso $\Delta E_p=90$ mV y

$n=2$ (2). La diferencia entre la densidad de corriente máxima presentada por el ánodo con biopelícula formada durante 7 días y el ánodo con biopelícula formada durante 1 día son muy similares. Sin embargo la máxima densidad de corriente ($J=1.26 \times 10^{-2}$ mA/cm²) se observa en la respuesta de línea azul (7 días de formación de biopelícula) con un potencial de pico de $E_{ox}=-0.39$ V. Este pico de oxidación también aparece en la curva realizada con el ánodo con biopelícula formada durante 14 días pero con un orden de magnitud menor en el valor de la densidad de corriente, esto es en un $E_{ox}=-0.31$ V con densidad de $J=7.88 \times 10^{-3}$ mA/cm². La diferencia entre cada respuesta voltamperométrica indica la diferencia que hay en la composición de biopelículas en cada caso. Una vez comprobada la presencia de especies electroactivas en el ánodo con la técnica de Vc, estos se probaron en una CEM como la que se describió en el capítulo 3. Con la corriente registrada se calculó el $V_{E,t}$ con la ecuación (3.2) y con la técnica de cromatografía de gases se analizaron muestras del gas colectado para determinar la G_f y con esto el volumen de hidrógeno en cada experimento. En la Figura 4.3 se observan los volúmenes obtenidos.

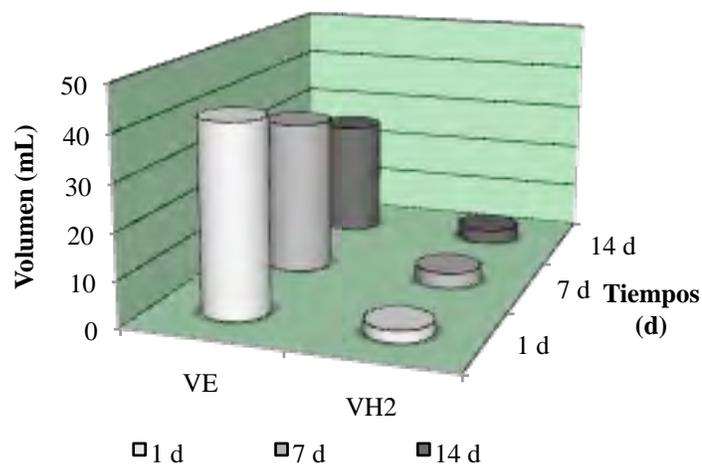


Figura 4.3: Comparación del hidrógeno producido en una CEM con glucosa como sustrato y ánodos con biopelículas formadas en lodos activados

En esta gráfica se puede observar que el volúmen de gas hidrógeno esperado (calculado con la Ec. (3.2)) en todos los casos es mayor de 20 mL. Sin embargo el máximo volúmen de hidrógeno contenido en el total del gas colectado fue de ≈ 3 mL. Además no se observa que haya diferencias en la producción de hidrógeno en función del tiempo de formación de la biopelícula en lodos activados. Es posible predecir este resultado (producción escasa de hidrógeno) desde el análisis con voltamperometría cíclica ya que en la gráfica de la Figura 4.2 se observan picos de oxidación poco definidos que se puede deber a la presencia de diferentes tipos de bacterias y las densidades de corriente pequeñas a la baja concentración de bacterias de tipo ARBs.

4.1.2. Biopelículas formadas en diferentes tiempos con lodos anaerobios

Los ánodos con biopelículas formadas en lodos anaerobios, también se analizaron con voltamperometría cíclica. En la gráfica 4.4 se observan las gráficas para cada conjunto de condiciones de formación de biopelícula.

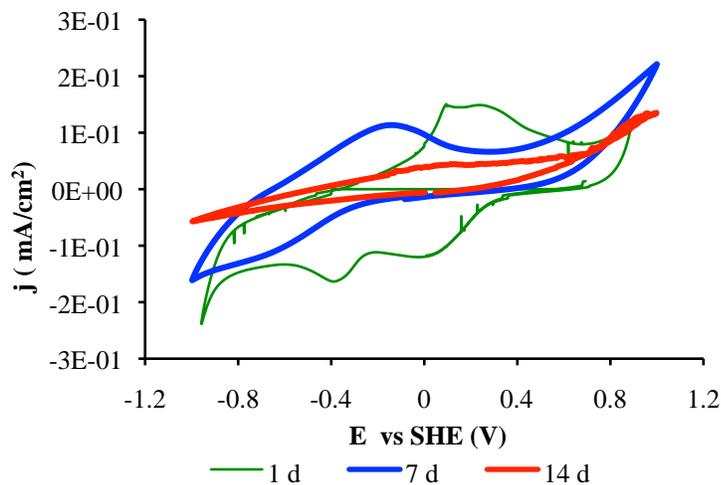


Figura 4.4: Voltamperometrías cíclicas de biopelículas formadas en lodos anaerobios durante 1 día, 7 días y 14 días

En las gráficas de esta Figura se observan picos de oxidación con mayores intensidades que las presentadas anteriormente (con lodos activados). La máxima densidad de corriente es de $J=0.15$ mA/cm² que se mantiene en la meseta que se forma en la corriente de oxidación de la biopelícula formada durante 1d. Esta meseta se extiende desde el $E_{ox}=0.07$ V hasta $E_{ox}=0.24$ V. Dentro de este intervalo de potencial se encuentran involucradas reacciones reversibles, ya que se observan dos picos en la corriente de reducción

con potenciales de $E_{red}=86$ mV y $E_{red}=-0.33$ mV. Esto indica que hay una mayor contribución de especies ARBs en las reacciones de oxidación y por ello se tienen mayores densidades de corriente comparado con las obtenidas con lodos activados. En el caso de la gráfica de la biopelícula formada en 7 días también se observa una curva en un potencial de $E_{ox}=-0.17$ V y $J=0.12$ mA/cm². Esto podría indicar que el potencial requerido para llevar a cabo las reacciones de oxidación que ocurrieron con una biopelícula con 1 día de madurez requieren un potencial menor cuando la biopelícula tiene 7 días de formación. Sin embargo, hay una pequeña disminución en la densidad de corriente y esta es prácticamente nula para el caso de la biopelícula con 14 días de formación. En ambos casos las bases de las curvas son muy amplias debido a la diversidad de especies que se encuentran en la superficie del electrodo. En el caso de la biopelícula formada en 14 d no se observan picos involucrados con reacciones redox. Probablemente esto se debe a que la biopelícula tenga un espesor tal que la difusión sustrato en la biopelícula se inhibe y por ello no se observan reacciones de oxidación. Cada uno de los ánodos analizados fueron trasladados a una CEM para la producción de H₂ con glucosa como sustrato. Los resultados se presentan en la Figura 4.5:

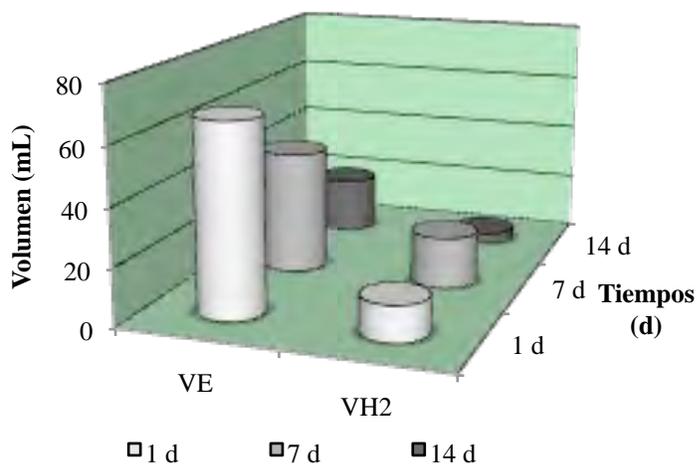


Figura 4.5: Comparación del hidrógeno producido en una CEM con glucosa como sustrato y ánodos enriquecidos con bacterias de lodos activados

Como era esperado la producción de H_2 fue mayor que en el caso de las biopelículas formadas con lodos activados. Con esto se comprueba que los picos de oxidación y las densidades de corriente observadas en los voltamperogramas (4.4) están relacionados con la presencia de especies ARBs. La mayor producción de H_2 se obtuvo con la biopelícula formada durante 7 días. Este resultado podría suponerse desde que se realiza el análisis del ánodo con la técnica de V_c ya que la curva de oxidación se observa con mejor definición en comparación con la curva de la biopelícula formada durante 1 d. Sin embargo, con base a los resultados del V_{Et} se observa que la mayor densidad de corriente se obtuvo con la biopelícula de 1 día. Esto se debe a la contribución de las reacciones reversibles en la densidad de corriente debido a la concentración de ARBs por unidad de área. Para comparar y determinar el tipo de lodos para la formación de la biopelícula se compararon todos los resul-

tados obtenidos y se calculó la eficiencia R_C . Estos resultados se encuentran resumidos en el cuadro 4.1:

Desempeño de la CEM.				
Tiempo de formación de biopelícula (d)	Origen del inóculo (Tipo de lodos)	Volumen de gas (mL)	Fracción masa de H ₂ en el gas (%)	Eficiencia catódica (%)
1	activados	33	8	6
7	activados	28	12	10
14	activados	20	16	12
1	anaerobios	38	33	19
7	anaerobios	45	40	42
14	anaerobios	14	28	20

Cuadro 4.1: Resumen de resultados del hidrógeno producido en CEM con ánodos enriquecidos durante diferentes tiempos con bacterias de diferentes tipos de lodos

En esta tabla se observa que los mayores volúmenes de biogás fueron obtenidos con películas formadas durante 1 d. Sin embargo, la fracción masa de hidrógeno fue mayor en las películas formadas con lodos anaerobios (28-33 %) debido a que se encuentran mayores concentraciones de ARBs en los lodos anaerobios que en los activados. Como se vio anteriormente la mayor producción de H₂ se obtuvo en las CEM con ánodos de biopelículas anaerobias y para determinar el tiempo óptimo de formación de estas biopelículas se calculó la eficiencia catódica como una medición indirecta del desempeño del ánodo. La mayor eficiencia de 42 % se obtuvo con la biopelícula formada con lodos anaerobios durante 7d en una CEM con glucosa como sustrato. Este resultado fue visible en el análisis de V_c ya que fue la biopelícula con la que se registró la mayor densidad de corriente de oxidación. Sin embargo cuando

se probaron estos ánodos se analizaron en presencia de acetato de sodio como sustrato se encontró que la máxima densidad de corriente ($E_{ox}=0.24$ V y $J=0.11$ mA/cm²) se obtuvo con la biopelícula de 1 d. Esto se puede ver en la siguiente gráfica 4.6:

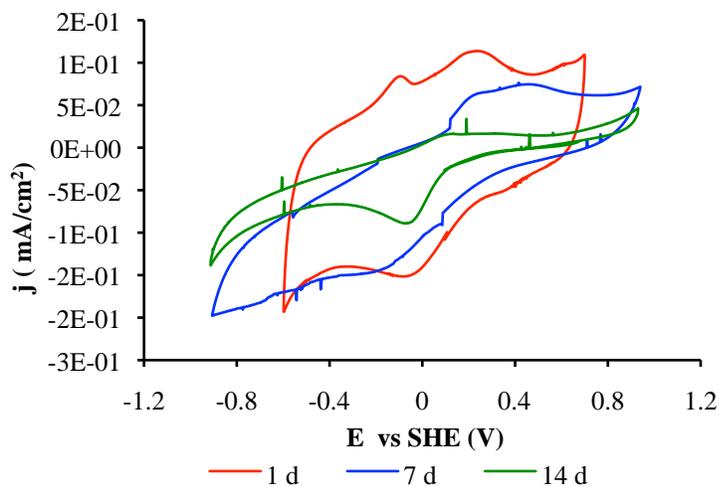


Figura 4.6: Voltamperometrías cíclicas de biopelículas formadas en lodos anaerobios durante 1 día, 7 días y 14 días en un medio con acetato como sustrato

En esta Figura se pueden observar dos picos de oxidación mejor definidos que en los casos anteriores, sin embargo el primero de la biopelícula 1 d ($E_{ox}=-0.015$ V y $J=0.07$ mA/cm²) corresponde a reacciones reversibles.

4.2. Selección de sustrato y su concentración para operar la CEM

Las biopelículas formadas en cultivos anaerobios durante un día, fueron analizadas en dos medios con sustratos diferentes. También se probaron dos concentraciones diferentes de cada sustrato. Los voltamperogramas se muestran en la siguiente Figura 4.7:

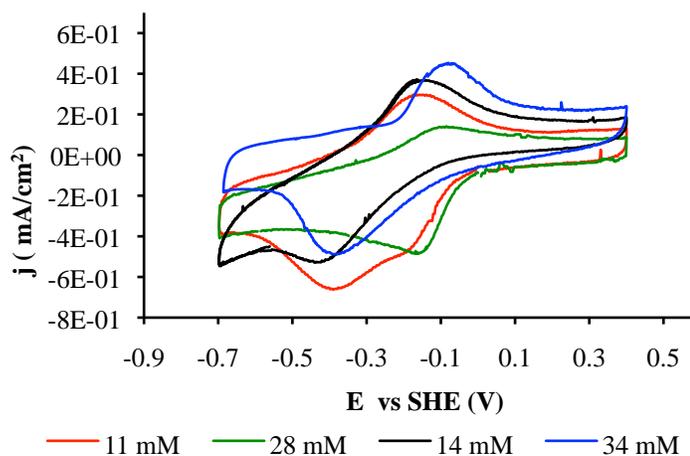


Figura 4.7: Voltamperometrías cíclicas (10mV/s) de ánodos en medios con sustratos: glucosa 11mM y 28 mM y acetato de sodio 14mM y 34 mM

En esta gráfica se puede ver que en los cuatro medios aparecen picos de oxidación como los que habían sido obtenidos anteriormente. Para ambos tipos de sustratos se observa que la densidad de corriente aumenta con el aumento de la concentración del sustrato debido al aumento de la cantidad de reacciones de oxidación en el ánodo. El resumen de los potenciales de oxidación de cada una de las corrientes máximas de oxidación se muestran

en la siguiente tabla 4.2

Comparación del potencial de pico de corriente de oxidación máxima.			
Sustrato	Concentración (mM)	E_{ox} (V)	J (mA/cm ²)
glucosa	11	-0.09	0.16
glucosa	28	-0.18	0.23
acetato	14	-0.10	0.34
acetato	34	-0.13	0.39

Cuadro 4.2: Resumen de resultados de potenciales de oxidación y densidades de corriente de la grafica 4.7

En este cuadro se observa que los potenciales de oxidación se encuentran en un valor de ≈ -0.1 V. Sin embargo, este pico se encuentra desplazado a la izquierda en el caso del medio con glucosa 28 mM. Esto se debe principalmente a la contribución de las reacciones reversibles que ocurren en el potencial $E_{red}=-0.16$ V con una $J=-0.41$ mA/cm². La reversibilidad en este caso puede deberse principalmente a que la concentración de glucosa (28 mM) que puede causar saturación en la superficie de la biopelícula creando un efecto de polarización superficial temporal. Para comprobar de forma cualitativa la presencia de las ARBs en el ánodo, se obtuvieron imágenes de SEM (Figura 4.8) después del proceso de enriquecimiento con bacterias.

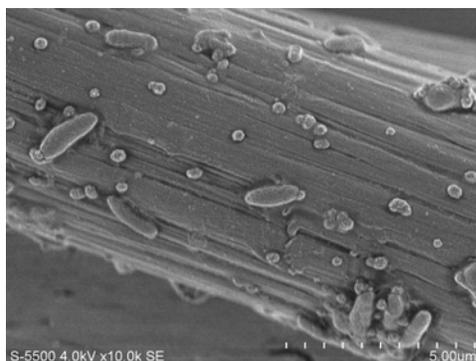


Figura 4.8: Anodo enriquecido con bacterias durante 1 día a partir de un cultivo mixto. Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido

4.2.1. Producción de hidrógeno en CEM

Una vez comprobada la formación de la biopelícula con la técnica de VC, los ánodos se trasladaron a una CEM. Los volúmenes de la mezcla de gases y de hidrógeno obtenidos con glucosa se muestran en la gráfica de la Figura 4.9.

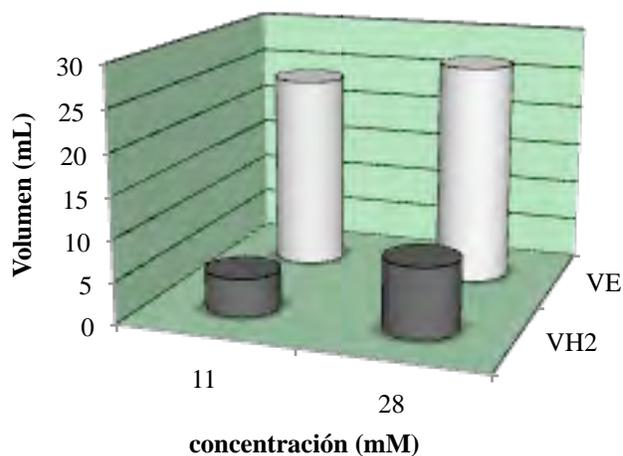


Figura 4.9: Comparación del hidrógeno producido en una CEM con concentraciones diferentes de glucosa

En la gráfica de esta Figura se observa que con la concentración de glucosa de 11 mM se obtuvo una eficiencia catódica $R_C=19\%$ y fue obtenida con una producción total de gas de 42 mL. Es decir, se produjo gas con $G_{fH_2}=11\%$. Con una concentración de 28 mM se obtuvo un aumento del 83% en el $V_{H_2}=8.5$ mL y también un aumento en la eficiencia de producción de hidrógeno del 62% al obtenerse una $R_C=32\%$. Las eficiencias obtenidas en la CEM con acetato de sodio fueron mayores que con glucosa: $R_C=50\%$ y $R_C=65\%$ para las concentraciones de 14 mM y 34 mM respectivamente. Sin embargo el aumento en la eficiencia del 30% con respecto al aumento de la concentración tuvo un menor impacto que el observado con glucosa como sustrato.

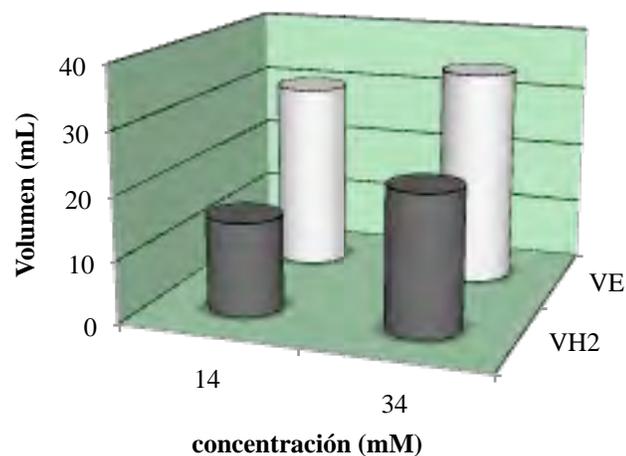


Figura 4.10: Comparación del hidrógeno producido en una CEM con concentraciones diferentes de acetato de sodio

En la gráfica de la Figura 4.10 se muestran los resultados del volumen de gas producido y el volumen de gas calculado en función de la corriente registrada. El máximo volumen de hidrógeno fue de 22.5 mL con 34 mM de acetato de sodio y esto es mas del doble de volumen de hidrógeno obtenido con 28 mM de glucosa como sustrato. Como se puede ver en la siguiente tabla 4.3 el contenido de hidrógeno en el gas o fracción masa de hidrógeno (G_{fH_2}) fue muy similar en todos los casos sin embargo el aumento en la concentración de cada uno de los sustratos tiene un efecto positivo en el aumento del valor de G_{fH_2} .

Comparación del desempeño de la CEM con diferentes concentraciones de sustrato.				
Sustrato	Concentración (mM)	Volumen de gas (mL)	Fracción masa de H ₂ en el gas (%)	Eficiencia catódica (%)
glucosa	11	42	11	19
glucosa	28	47	18	32
acetato	14	43	35	50
acetato	34	56	40	65

Cuadro 4.3: Resumen de resultados del hidrógeno producido en una CEM con concentraciones diferentes de sustratos

También se puede ver en este cuadro que el valor de la eficiencia catódica puede aumentar en más de un 50 % cuando se emplea acetato de sodio como sustrato en lugar de glucosa. Dados los resultados anteriores, se puso en operación una CEM con acetato de sodio 34 mM como sustrato durante 4 ciclos continuos de 22 h. Los resultados se muestran en la gráfica de la Figura 4.11.

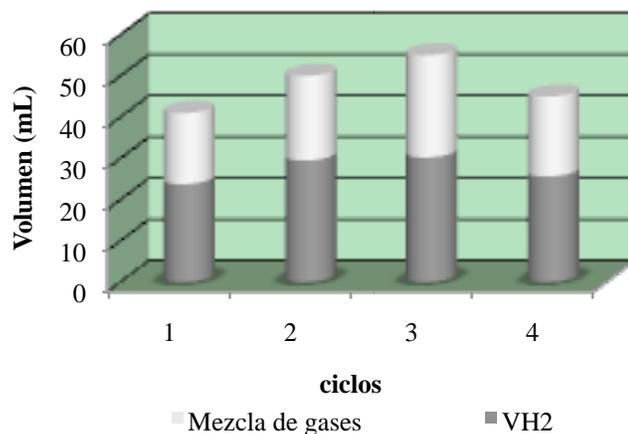


Figura 4.11: Producción de hidrógeno durante 4 ciclos con acetato de sodio 34 mM como sustrato

En la gráfica de esta Figura se observa que la fracción masa de hidrógeno se mantiene estable en un valor promedio de $G_{fH_2}=43 \pm 2\%$ equivalente a un $V_{H_2}=20 \pm 3$ mL. También se observa un aumento de forma lineal en la producción de gas hasta el tercer ciclo y este disminuye en el cuarto. La eficiencia catódica se mantuvo en un intervalo de 29-51 % siendo el ciclo 3 el de mejor desempeño. Esto se debe posiblemente al equilibrio entre la concentración de bacterias, el tipo de especies de bacterias presentes y la velocidad con la que oxidan determinada concentración de sustrato.

4.2.2. Producción de hidrógeno en una CEM con un efuente de un reactor digestor

También se realizaron electrólisis empleando como sustrato un efuente de un digestor anaerobio a escala laboratorio (80 mL) para la producción

de hidrógeno. El efluente tuvo una DQO=490 mg/L que es equivalente a la DQO medida con acetato de sodio 34 mM. Este experimento tiene como finalidad comprobar la factibilidad de acoplar una CEM como un sistema secundario para la continuación de la producción de hidrógeno empleando como sustratos los productos no fermentables contenidos en el efluente del digestor anaerobio y estos sean oxidados en la CEM. Los resultados de los volúmenes de gas obtenidos durante los cuatro ciclos de electrólisis realizados se muestran en la gráfica de la Figura 4.12.

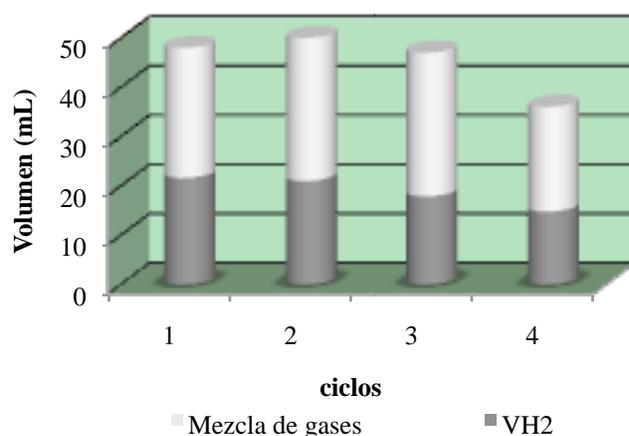


Figura 4.12: Producción de hidrógeno durante 4 ciclos alimentado por el efluente de un digestor anaerobio como sustrato

En la gráfica de esta Figura se puede observar que el volumen promedio de hidrógeno es de 19 ± 3.15 mL y la $G_{fH_2}=41 \pm 3\%$. Estos valores son menores que los valores obtenidos con acetato de sodio 34 mM debido a que el efluente de digestor anaerobio está compuesto por materia orgánica y bacterias que pueden contaminar la biopelícula e inhibir la transferencia de

electrones y por lo tanto la producción de H_2 disminuye así como la eficiencia catódica que se obtuvo de 39-43%. También se observa que el volumen de producción de gases disminuye con cada cada ciclo.

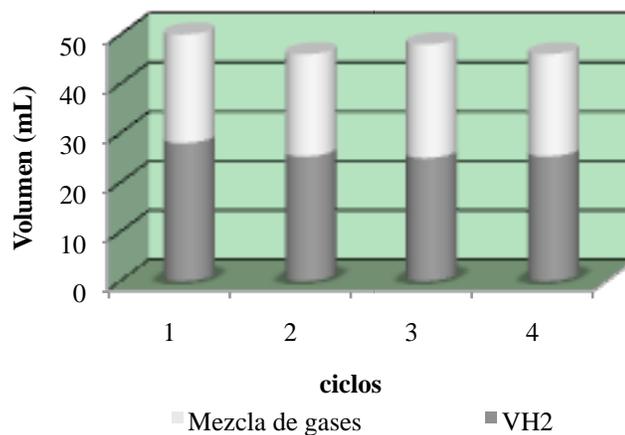


Figura 4.13: Producción de hidrógeno durante 4 ciclos alimentado por el efluente de un digestor anaerobio como sustrato y pH=9

También se experimentó la producción de hidrógeno en la CEM empleando el efluente de un digestor anaerobio como sustrato (DQO=490 mg/L). El pH se ajustó a 9. Los resultados se pueden observar en la Figura 4.13. En comparación con el caso anterior, se observa que el aumento en el pH de 7 a 9 tuvo un efecto positivo en la estabilidad de producción de H_2 y en el volumen promedio de hidrógeno (26 ± 3.17 mL) obtenido. Este valor aumentó en un 37% debido al aumento de la fracción masa de H_2 , con un valor promedio de $G_{fH_2}=54 \pm 2\%$. También se observa que la disminución en la producción de hidrógeno es menor entre cada ciclo. En este caso la eficiencia catódica varió en un intervalo de 36-62% obteniéndose el mejor desempeño en el últi-

mo ciclo. Esto indica que la operación de la CEM en un pH= 9 permite una producción constante de H₂ por una mayor cantidad de ciclos de electrólisis (más tiempo) en comparación con la operación de la CEM con pH=7.

4.3. Formación de la biopelícula con un método selectivo de bacterias

4.3.1. Enriquecimiento del ánodo con bacterias

El ánodo fué caracterizado con la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica (VC). Este análisis se realizó antes del enriquecimiento y al término de éste.

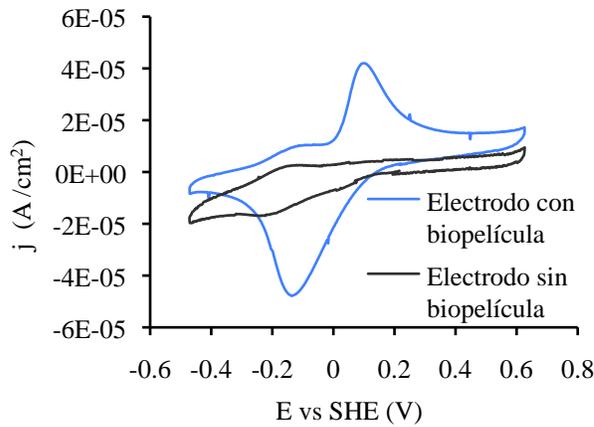


Figura 4.14: VC del ánodo enriquecido con bacterias durante un proceso de 8 h

En la Figura 4.14 se presentan los voltamperogramas de estos análisis. El voltamperograma en color gris no presenta picos de oxidación o reducción;

éste corresponde al electrodo sin bacterias. El voltamperograma en color azul corresponde al electrodo después del proceso de formación de la biopelícula. En éste último se observa un par de picos de corriente de las reacciones de oxidación y reducción que ocurren en el ánodo (WE) durante el barrido de potencial de 10 mV/s. El pico de oxidación se encuentra en 0.1 V. El comportamiento que se describe en este voltamperograma es similar a lo que se encuentra reportado en la literatura en análisis con especies de bacterias *G. Sulfurreducens* en donde el potencial de oxidación se encuentra en valores dentro de un intervalo de -0.2 V hasta 0.1 V (34) (13). De acuerdo con estudios previos, este par redox puede corresponder a los citocromos tipo c OmcB que se encuentran en la membrana externa de las células o bacterias, ya que se ha reportado que son estos los que participan en la transferencia de electrones de la célula hacia un aceptor sólido (52) (53) . Estudios con *G. Sulfurreducens* sugieren que esta bacteria puede adaptar su actividad redox al potencial del aceptor de electrones. Esta adaptabilidad puede deberse posiblemente a los 111 citocromos tipo C, sin embargo estos se encuentran todavía sin caracterizar

4.3.2. Cálculo de la concentración de bacterias sobre el ánodo

Para correlacionar la densidad de corriente que hay en los picos de oxidación y reducción del voltamperograma al enriquecimiento del electrodo con bacterias, se calculó con la ecuación ((4.2)) la concentración de especies electroactivas (ARBs) en la superficie del electrodo en unidades de: mol de

especies electroactivas/cm².

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (4.2)$$

Donde Q es la carga (C) obtenida de la integral de la corriente del pico de oxidación con respecto al tiempo, A es el área de la superficie del electrodo y n es el número de electrones (53), (27). El resultado de Γ fue de 2.2×10^{-9} moles de especies electroactivas por unidad de área. Este resultado no es muy diferente de lo reportado por Yong Yuan et al (3.27×10^{-9} moles de especies electroactivas por cm²) (53). Para confirmar que la respuesta de la corriente en los voltamperogramas está asociada con el enriquecimiento con bacterias del ánodo, se analizó la dependencia entre las corriente de pico y la velocidad de barrido como se muestra en la figura 4.15. El aumento en la corriente en los picos de oxidación tienen una dependencia lineal con un $R^2=0.999$. La diferencia ΔE_p ($\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$) también aumenta conforme aumenta la velocidad de barrido. Este es un comportamiento típico de una superficie controlada por procesos electroquímicos que ocurren en un sistema inmóvil. Dado que cuando ΔE_p es mayor que 200 mV/n se puede calcular la constante de velocidad estándar y el coeficiente de transferencia de electrones con los datos obtenidos de la gráfica de: $E_p - E^0$ versus $\ln v$ figura 4.16. y con las ecuaciones de la teoría de Laviron (53).

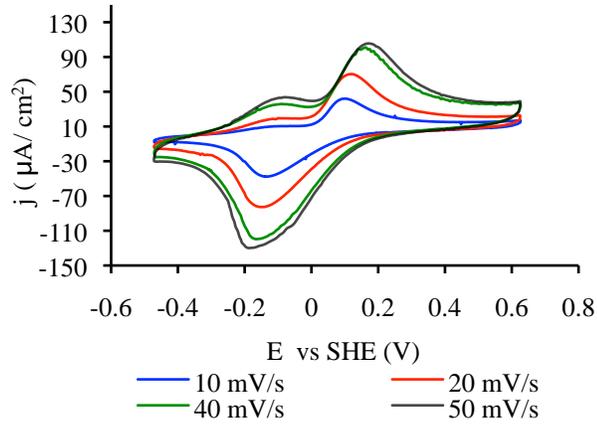


Figura 4.15: Voltamperometrías cíclicas en diferentes velocidades de barrido de un electrodo enriquecido con bacterias durante 8h

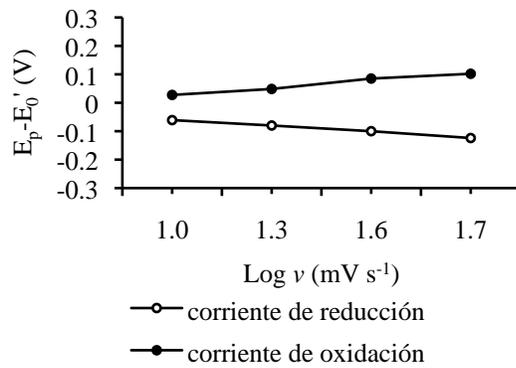


Figura 4.16: Diferencias de los potenciales de los picos redox como función del logaritmo de la velocidad de barrido del ánodo con bacterias

$$E_{pc} = E_c^{0'} - \left(\frac{RT}{\alpha nF} \right) \ln \left[\frac{\alpha nF v_c}{RT k_{app}} \right] \quad (4.3)$$

$$E_{pa} = E_a^{0'} - \left(\frac{RT}{(1 - \alpha)nF} \right) \ln \left[\frac{(1 - \alpha)nF v_a}{RT k_{app}} \right] \quad (4.4)$$

Donde α es el coeficiente de transferencia E_{pc} es el potencial de pico catódico y E_{pa} el potencial de pico anódico para calcular: $\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa}$. v es la velocidad de barrido, y k_{app} es la constante de velocidad aparente. R , T , y F tienen sus significados usuales (

4.4. Aumento de la eficiencia en la CEM

4.4.1. Producción de hidrógeno con electrolito de conductividad 7.5 mS/cm

Durante la experimentación se observó que la velocidad en la producción de hidrógeno (Q_{H_2}) aumenta con el aumento en la relación superficie electródica/volumen de electrolito. En la gráfica de la Figura 4.17 se muestran estos resultados.

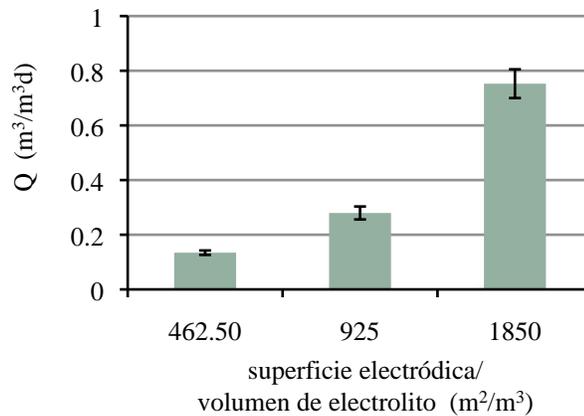


Figura 4.17: Velocidad de producción de hidrógeno promedio durante 4 ciclos de 22 h de electrólisis cada ciclo. Buffer 7.5 mS/cm.

La velocidad promedio de producción de hidrógeno con la relación superficie electrodica/volumen de electrolito fue de $0.134 \pm 0,008 m^3 H_2 / m^3 \text{ reactor día}$. Al duplicar la relación superficie electrodica/volumen de electrolito también la velocidad de producción aumentó al doble, es decir: $0.28 \pm 0,024 m^3 H_2 / m^3 \text{ reactor día}$.

Sin embargo, la máxima velocidad de producción de H_2 obtenida fue de $0.75 \pm 0,052 m^3 H_2 / m^3 \text{ reactor día}$ cuando se operó la CEM con la relación superficie electrodica/volumen de electrolito de $1850 m^2 / m^3$.

Eficiencias electrónicas

El aumento de la relación superficie electrodica/volumen de electrolito mostró un efecto positivo en la producción de hidrógeno.

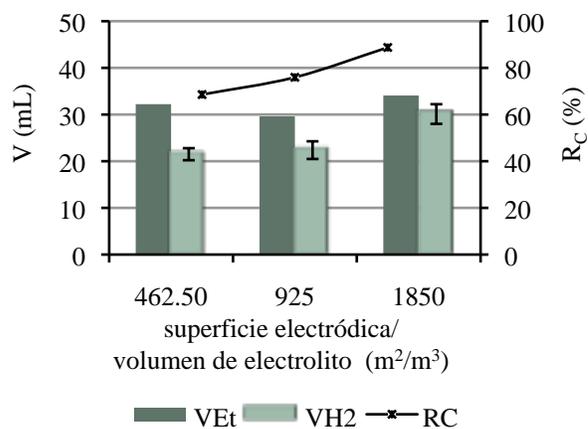


Figura 4.18: Volumen de hidrógeno teórico y experimental; durante 4 ciclos de 22 h de electrólisis cada ciclo y su eficiencia catódica. Buffer 7.5 mS/cm.

En la figura 4.18 se muestra el aumento del 68.5 % al 88.7 % en la eficiencia catódica cuando una misma superficie electrodica es expuesta a un menor volumen de electrolito, es de decir; cuando la relación superficie electrodica/volumen de electrolito aumenta. También se puede observar en esta misma gráfica que el volumen de producción de hidrógeno es muy similar al esperado (calculado).

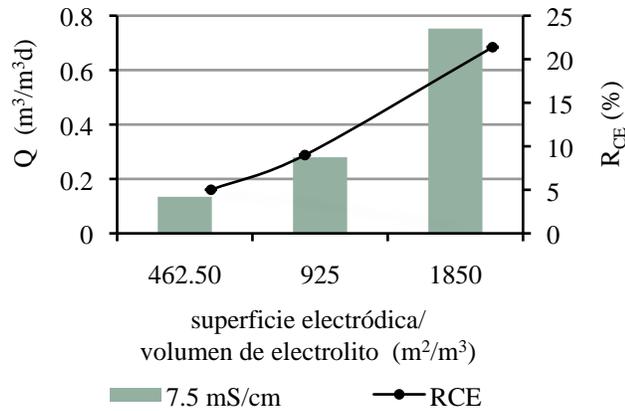


Figura 4.19: Velocidad promedio de producción de hidrógeno durante 4 ciclos de 22 h de electrólisis cada ciclo y su eficiencia coulombica. Buffer 7.5 mS/cm.

La eficiencia coulombica 4.19 también tuvo este efecto, sin embargo, se obtuvieron eficiencias muy bajas (5-21 %) en comparación con las eficiencias catódicas.

4.4.2. Producción de hidrógeno con electrolito de conductividad 15 mS/cm

Con el objetivo de aumentar la producción de hidrógeno y mejorar los resultados obtenidos de las eficiencias electródicas; se aumentó la concentración de iones en el electrolito a través del aumento en la concentración de la solución amortiguadora de carbonatos y la conductividad del electrolito fué de 15 mS/cm. Como era esperado, la velocidad de producción de hidrógeno aumentó en comparación con las electrólisis con conductividad de 7.5 mS/cm. Sin embargo este aumento fue de un 10-60 %. El menor efecto (aumento del

10 %) se obtuvo con la relación superficie electródica/volumen de electrolito de $1850 \text{ m}^2/\text{m}^3$. En la gráfica de la Figura 4.20 se muestran estos resultados.

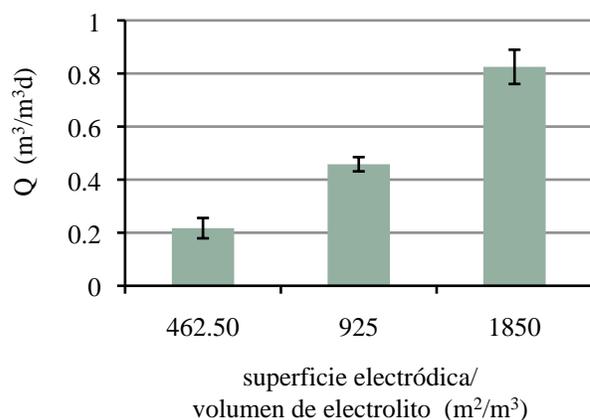


Figura 4.20: Velocidad de producción de hidrógeno promedio durante 4 ciclos de 22 h de electrólisis cada ciclo. Buffer 15 mS/cm.

La velocidad promedio de producción de hidrógeno con la relación superficie electródica/volumen de electrolito de $462.5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ fue de $0.21 \pm 0,038 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3 \text{ reactor día}$. Se observó el mismo efecto que en las condiciones descritas anteriormente (con conductividad de 7.5 mS/cm) cuando al duplicar la relación superficie electródica/volumen de electrolito a $925 \text{ m}^2/\text{m}^3$ también la velocidad de producción aumentó al doble a $0.46 \pm 0,026 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3 \text{ reactor día}$. La máxima velocidad de producción obtenida fue de $0.82 \pm 0,064 \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3 \text{ reactor día}$, cuando se operó la CEM con $1850 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Eficiencias electrónicas

Como era esperado, al aumentar la conductividad del electrolito la concentración de iones H^+ causaron un aumento la eficiencia del cátodo.

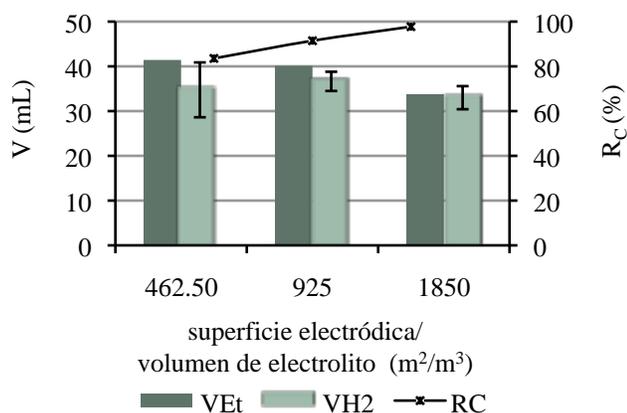


Figura 4.21: Volumen de hidrógeno teórico y experimental; durante 4 ciclos de 22 h de electrólisis cada ciclo y su eficiencia catódica. Buffer 15 mS/cm.

De igual forma que en el caso de electrólisis con conductividad de 7.5 mS/cm, en la figura 4.21 se muestra el efecto del aumento en la eficiencia catódica con respecto al aumento en la relación superficie electródica/volumen de electrolito. En comparación con el caso descrito anteriormente (electrolito conductividad 7.5 mS/cm) se obtuvieron eficiencias catódicas mayores en un 20 % para la relación superficie electródica/volumen de electrolito de 462.50 m^2/m^3 y 925 m^2/m^3 y un aumento del 10 % para 1850 m^2/m^3 . Sin embargo, a pesar de este aumento en la eficiencia el volumen de hidrógeno producido y el volumen esperado (calculado) presentaron un efecto contrario. Es decir, en la medida que la relación superficie electródica/volumen de

electrolito aumentó, el volumen de hidrógeno disminuyó posiblemente debido a la resistencia óhmica causada por la saturación de cationes adsorbidos en la superficie del cátodo. Los valores de la eficiencia coulombica (Figura 4.22) se encuentran en un intervalo de 5-21.3%. Este intervalo es similar a los resultados presentados para el caso de electrólisis con un electrolito de conductividad de 7.5 mS/cm.

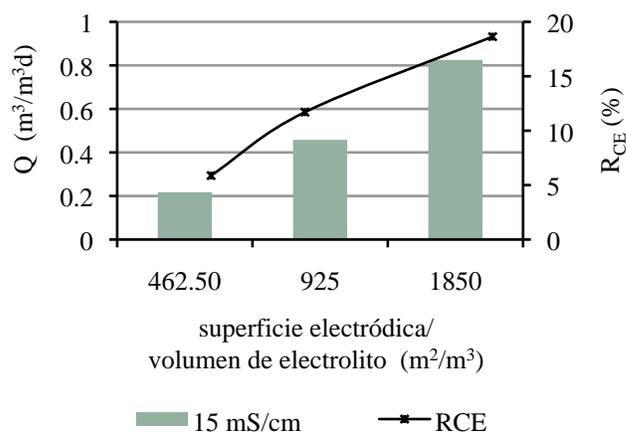


Figura 4.22: Velocidad promedio de producción de hidrógeno durante 4 ciclos de 22 h de electrólisis cada ciclo y su eficiencia coulombica. Buffer 15 mS/cm.

Se observó que con el aumento en la conductividad del electrolito y la relación superficie electrodica/volumen de electrolito se obtuvo un aumento en la velocidad de producción de hidrógeno (Q_{H_2}). En el cuadro 4.23 se muestra el resumen de los resultados obtenidos:

Producción de hidrógeno promedio (mL) en condiciones STP durante 4 ciclos de 22 hrs de electrólisis				
Relación superficie electródica/ Volumen de electrolito (m ² /m ³)	Conductividad del electrolito mS/cm	V_t (H ₂ mL)	R_C (%)	R_{CE} (%)
462.5	7.5	21.5	68.5	5.0
	15	34.7	83.5	5.9
925	7.5	22.4	75.9	8.9
	15	36.6	91.4	11.7
1850	7.5	30.1	88.7	21.3
	15	33.0	97.7	18.6

Figura 4.23: Resumen de resultados

Los resultados en éste cuadro muestran que el aumento en el transporte iónico disminuye la resistencia óhmica y por lo tanto contribuye al aumento en la producción de hidrógeno. Se observa que el aumento en la relación superficie electródica/volumen de electrolito tiene un efecto positivo para esta producción. Sin embargo también se observa que la combinación de estos parámetros pueden ocasionar la acumulación de especies electroactivas y con esto causar un efecto de resistencia óhmica y por lo tanto la producción de hidrógeno disminuye. El volumen total de hidrógeno producido fue mayor de 21 mL STP en todos los casos y el máximo fué de 36.6 ± 2.1 mL. La máxima velocidad de producción de hidrógeno fué de 0.82 ± 0.064 m³H₂/m³ reactor día y fué obtenida con una conductividad de 15 mS/cm y 1850 m²/m³. Estos resultados se encuentran dentro del intervalo de velocidades de producción de hidrógeno de 0.052- 3.6 m³H₂/m³ reactor día (56) (39) reportados en la literatura. Estos resultados han sido obtenidos en dispositivos de CEM en las que se emplea acetato de sodio como sustrato y un electrolito con bufer de

fosfatos. Sin embargo, también se ha reportado que es posible obtener hasta Q_{H_2} de $17.8 \text{ m}^3\text{H}_2/\text{m}^3\text{d}$ (15). En este estudio se demostró que es posible obtener hidrógeno en cantidades comparables con las reportadas y además se demostró la factibilidad de su producción con bufer de carbonatos que tiene un menor costo que el de fosfatos lo cual podría tener un impacto positivo en el escalamiento de esta tecnología. La mayor eficiencia en la producción de hidrógeno en el cátodo obtenida en este trabajo fué de 97.7%. Este resultado se obtuvo cuando la producción de hidrógeno fué de $33.0 \pm 2.6 \text{ mL STP}$ y la producción de hidrógeno esperada (calculada) fué de 33.7 mL. Lo anterior indica que hay una combinación de parámetros de operación que tienen un efecto positivo en el desempeño del cátodo, sin embargo esto no garantiza el máximo volumen de hidrógeno debido a la saturación de iones adsorbidos en la superficie del electrodo que causan un efecto resistivo. En cambio no se observó algún efecto en el desempeño del ánodo debido al cambio en la conductividad del electrolito. En la literatura se ha reportado eficiencias coulombicas (en el ánodo) de hasta el 92% (18). La gran diferencia entre este último dato y los resultados de este trabajo (máxima $R_{CE}=21.3\%$) es el método de formación de la biopelícula que consistió en un tratamiento con gas Nitrógeno a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (70 mL/min) por al menos una hora y el proceso descrito en este trabajo consiste en un procedimiento más sencillo (electrólisis) pero de una duración de 22 h.

Conclusiones

Se comprobó que con la técnica de voltamperometría cíclica es posible comprobar la presencia de una biopelícula en un electrodo de carbón. También se comprobó que es una técnica que permite visualizar si la biopelícula presente tendrá un buen desempeño en la producción de H_2 , es decir, a medida que los picos de oxidación estén mejor definidos y estrechos, la fracción masa de H_2 será mayor.

Se observó que el tiempo de formación de la biopelícula sobre electrodos sin pretratamiento sumergidos en lodos activados no influye en su desempeño en la CEM para producir H_2 .

Con base a los resultados obtenidos, se determinó que los lodos anaerobios contienen el tipo de bacterias necesarias para la formación de las biopelículas que se pueden emplear en la producción de H_2 en una CEM.

Se comprobó la factibilidad de la producción de hidrógeno en CEM con todos los sustratos empleados en este estudio: glucosa, acetato de sodio y de un efluente de digestor anaerobio.

Se comprobó que con el aumento en la concentración de los sustratos se aumenta la producción de hidrógeno en un 83 % con glucosa de 11 mM a 28 mM y del 48 % con acetato de sodio de 14 mM a 34 mM.

Cuando la CEM se operó con sustrato de acetato de sodio 34 mM durante 4 ciclos de 22 h cada uno, la producción de H₂ en la CEM fué ascendente (20 ±3.17 mL) hasta el último ciclo en el que la producción de hidrógeno decayó hasta un 22 %. Por lo tanto, es posible que el número de especies electroactivas (bacterias) que conforman la biopelícula disminuyan con cada ciclo por efecto de lavado.

Se observó que la producción de hidrógeno tiene un efecto descendente cuando el sustrato consistió en el efluente de digestor y el promedio del volumen de hidrógeno obtenido fué ligeramente menor (19 ± 3.15 mL) que con acetato de sodio. También se observó que la producción de H₂ disminuyó en cada ciclo debido a la posible contaminación de la biopelícula con la población bacteriana contenida en el efluente del digestor ya que como se muestra en la Figura 4.8 la población bacteriana presente en el ánodo tiene diferentes morfologías.

El desempeño de la CEM alimentada con efluente de digestor tuvo un efecto positivo cuando se experimentó con un medio de pH=9 comparado con un pH=7. La producción de hidrógeno se mantuvo estable en un promedio de 26 ± 3.27 mL. Ésto indica la posibilidad de aumentar el número de ciclos de producción de hidrógeno a través de la selección óptima de pH.

Se comprobó que el método de formación de biopelícula que involucra un pretratamiento de la tela de carbón permite la formación selectiva de una biopelícula comparado con el procedimiento que consiste en sólo la permanencia de un electrodo sumergido en el inóculo.

También se comprobó que las técnicas de análisis empleadas en éste trabajo permitieron comprobar la presencia de bacterias en la superficie y el

cálculo de parámetros con información suficiente para ser comparada con la información encontrada en la literatura. Sin embargo, también se observó de forma cualitativa que es necesario el perfeccionamiento de este proceso para obtener una mayor población de bacterias en el electrodo.

Se logró aumentar la eficiencia del cátodo con el aumento de la relación superficie electródica/volumen de electrolito y también con el aumento en la conductividad del electrolito. Sin embargo, existe un punto en que la combinación de estos parámetros puede ocasionar efectos de resistencia en la CEM.

La eficiencia en el ánodo no presentó algún efecto con el aumento en la conductividad del electrolito pero si hubo un pequeño aumento en ésta eficiencia con el aumento de la relación superficie electródica/volumen de electrolito. Esto puede deberse al que con una relación superficie electródica/volumen de electrolito mayor, las especies iónicas en solución tienen mas alternativas de reaccionar y con esto obtener productos no deseados.

Bibliografía

- [1] *Hydrogen fuel for surface transportation*. Warrendale, 1996.
- [2] *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2001.
- [3] *Hydrogen and Fuel Cells Emerging Technologies and Applications*. New York, 2005.
- [4] *Hydrogen Production Methods*. MPR Associates Inc, 2005.
- [5] *Microbial Fuel Cells*. John Wiley and Sons, 2008.
- [6] ADRIS2009. On the reported attempts to radically improve the performance of the steam methane reforming reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* (2009).
- [7] AKIKUSA, J., AND KHAN, S. Photoelectrolysis of water in p-sic/pt and p-sic/n-tio₂ cells. *International Journal of Hydrogen Energy* (2002).
- [8] AMBLER, J. R., AND LOGAN, B. E. Evaluation of stainless steel cathodes and a bicarbonate buffer for hydrogen production in microbial electrolysis cells using a new method for measuring gas production. *International Journal of Hydrogen Energy* (2010).

- [9] AROUTIOUNIAN, V., ARAKELYAN, V., AND SHAHNAZARYAN, G. Metal oxide photoelectrodes for hydrogen generation using solar radiation-driven water splitting. *Solar Energy* (2005).
- [10] ASADULLAH, M., ITO, S., KUNIMORI, K., YAMADA, M., AND TOMISHIGE, K. Energy efficient production of hydrogen and syngas from biomass: Development of low-temperature catalytic process for cellulose gasification. *Environmental Science and Technology* (2002).
- [11] AW, J., HVM, H., J, M., AND CJN, B. Use of biocompatible buffers to reduce the concentration overpotential for hydrogen evolution. *Environmental Science Technology* (2009).
- [12] BOND, D., AND LOVELY, D. R. Electricity production by geobacter sulfurreducens attached to electrodes. *Applied Environmental Microbiology* (2003).
- [13] BUSALMEN, J., ESTEVE-NUNEZ, A., AND FELIU, J. Whole cell electrochemistry of electricity-producing microorganisms evidence an adaptation for optimal exocellular electron transport. *Environmental Science Technology* (2008).
- [14] CALL, D., AND LOGAN, B. E. Hydrogen production in a single chamber microbial electrolysis cell lacking a membrane. *Environmental Science Technology* (2008).
- [15] CHAE, K.-J., CHOI, M.-J., LEE, J., AJAYI, F., AND KIM, I. S. Biohydrogen production via biocatalyzed electrolysis in acetate-fed bio-

- electrochemical cells and microbial community analysis. *International Journal of Hydrogen Energy* (2008).
- [16] CHAUDRHURI, S., AND LOVELY, D. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Natural Biotechnology* (2003).
- [17] CHEN, G., LV, X., LI, Q., DENG, N., AND JIAO, L. Production of hydrogen-rich gas through pyrolysis of biomass in a two-stage reactor. *Proceedings of the ASME Turbo Expo* (2004).
- [18] CHENG, S., AND LOGAN, B. E. Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications* (2007b).
- [19] COSTERTON, J., LEWANDOWSKI, Z., CALDWELL, D., KORBER, D., AND LAPPIN-SCOTT, H. Microbial biofilms. *Annual Review Microbiology* (1995).
- [20] DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in energy and combustion science* (2004).
- [21] DF, C., RC, W., AND BE., L. Hydrogen production by geobacter species and a mixed consortium in a microbial electrolysis cell. *Applied Environmental Microbiology* (2009).
- [22] DITZIG, J., LIUA, H., AND E., B. Production of hydrogen from domestic waste water using a bioelectrochemically assisted microbial reactor (beamr). *International Journal of Hydrogen Energy* (2007).

- [23] ERABLE, B., DUTEANU, N. M., GHANGREKAR, M. M., DUMAS, M. M., KEITH, C., AND KEITH, S. Application of electro-active biofilms. *Biofouling* (2012).
- [24] FARRAUTO, R., HWANG, S., SHORE, L., RUETTINGER, W., LAMPERT, J., GIROUX, T., LIU, Y., AND ILINICH, O. New material needs for hydrocarbon fuel processing: Generating hydrogen for the pem fuel cell. *Annual Review of Materials Research* (2003).
- [25] HOLLADAY, J., J.HU, KING, D., AND WANG, Y. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today* (2009).
- [26] HU, H., FAN, Y., AND LIU, H. Hydrogen production using single-chamber membrane-free microbial electrolysis cells. *Water Research* (2008).
- [27] JEUKEN, L., JONES, A., CHAPMAN, S., CECCHINI, G., AND ARMSTRONG, F. Electron-transfer mechanisms through biological redox chains in multicenter enzymes. *Journal of American Chemical Society*. (2002).
- [28] KI, D., PARK, J., LEE, J., AND YOO, K. Microbial diversity and population dynamics of activated sludge microbial communities participating in electricity generation in microbial fuel cells. *Water Science and Technology* (2008).
- [29] KOVACS, K., MAROTI, G., AND RAKHELY, G. A novel approach for biohydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* (2006).

- [30] LEVIN, D., PITT, L., AND LOVE, M. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. *International Journal of Hydrogen Energy* (2004).
- [31] LEWANDOWSKI, Z., AND CHARACKLIS, W. Reaction kinetics in biofilms. *Biotechnology and Bioengineering* (1991).
- [32] LICHT, S. Solar water splitting to generate hydrogen fuel a photothermal electrochemical analysis. *Journal of Physical Chemistry B* (2003).
- [33] MARCUS, A., AND ET AL. Conduction-based modeling of the biofilm anode of a microbial fuel cell. *Biotechnology Bioengineering* (2007).
- [34] MARSILI, E., ROLLEFSON, J. B., BARON, D. B., HOZALSKI, R. M., AND BOND, D. R. Microbial biofilm voltammetry: Direct electrochemical characterization of catalytic electrode-attached biofilms. *Applied Environmental Microbiology* (2008).
- [35] MD, M., AND BE., L. Electrolyte effects on hydrogen evolution and solution resistance in microbial electrolysis cells. *J Power Sources* (2009).
- [36] MOR, G., VARGHESE, O., PAULOSE, M., SHANKAR, K., AND GRIMES, C. A review on highly-ordered tio₂ nanotube-arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2006).
- [37] MU, Y., AND YU, H. Biological hydrogen production in a uasb reactor with granules. i: Physicochemical characteristics of hydrogen-producing granules. *Biotechnology Bioengineering* (2006).

- [38] MURADOV, N. Emission-free fuel reformers for mobile and portable fuel cell applications. *Journal of Power sources* (2003).
- [39] NAM, J.-Y., TOKASH, J. C., AND LOGAN, B. E. Comparison of microbial electrolysis cells operated with added voltage or by setting the anode potential. *International Journal of Hydrogen Energy* (2011).
- [40] OF ENERGY HYDROGEN, U. D., CELLS, F., AND PROGRAM, I. T. Multi-year research. Tech. rep., U.S. Department of Energy Hydrogen, 2007.
- [41] PARAMESWARAN, P., AND ET AL. Syntrophic interactions among anode respiring bacteria (arb) and non-arb in a biofilm anode: electron balances. *Biotechnology Bioengineering* (2009).
- [42] RA, R., AW, J., HVM, H., AND CJN, B. Hydrogen production with a microbial biocathode. *Environmental Science Technology* (2008).
- [43] RAJESHWAR, K., MCCONNELL, R., AND LICHT, S. Solar hydrogen generation. *Toward a Renewable Energy Future* (2008).
- [44] ROZENDAL, R., HAMELERS, H., MOLENKAMP, R., AND BUISMAN, C. Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. *Water Research* (2007).
- [45] S., C., H., L., AND BE., L. Increased power generation in a continuous flow mfc with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. *Environmental Science Technology* (2006).

- [46] SHUKLA, A., SURESH, P., BERCHMANS, S., AND RAJENDRAN, A. Biological fuel cells and their applications. *Current Science* (2004).
- [47] TARTAKOVSKY, B., MANUEL, M., WANG, H., AND GUIOT, S. High rate membrane-less microbial electrolysis cell for continuous hydrogen production. *International Journal Hydrogen Energy* (2009).
- [48] TORRES, C., AND ET AL. Kinetics of consumption of fermentation products by anodorespiring bacteria. *Applied Microbiology Biotechnology* (2007).
- [49] TORRES, C., MARCUS, A., AND RITTMAN, B. Proton transport inside the biofilm limits electrical current generation by anode-respiring bacteria. *Biotechnology Bioengineering* (2008).
- [50] TORRES, C. I., KRAJMALINK-BROWN, R., PARAMESWARAN, P., MARCUS, A. K., WANGER, G., GORBY, Y. A., AND RITTMANN, B. E. Selecting anode-respiring bacteria based on anode potential: phylogenetic, electrochemical and microscopic characterization. *Environmental Science Technology* (2009).
- [51] TURNER, J., SVERDRUP, G., MANN, M., MANES, P. C., KROPOSKI, B., GHIRARDI, M., EVANS, R., AND BLAKE, D. Renewable hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* (2008).
- [52] WARANA, N., SPARLING, R., CICEK, N., AND LEVIN, D. B. Hydrogen gas production in a microbial electrolysis cell by electrohydrogenesis. *Journal of Cleaner Production* (2010).

- [53] YUAN, Y., ZHOU, S., XUB, N., AND ZHUANG, L. Electrochemical characterization of anodic biofilms enriched with glucose and acetate in single-chamber microbial fuel cells. *Colloids Surface B Biointerfaces* (2011).
- [54] ZHANG, Z., SHOW, K., TAY, J., LIANG, D., LEE, D., AND JIANG, W. Rapid formation of hydrogen-producing granules in an anaerobic continuous stirred tank reactor induced by acid incubation. *Biotechnology Bioengineering* (2007).
- [55] ZHEN-PENG, Z., SUNIL, S. A., KUAN-YEOW, S., JOO-HWA, T., TEE, L. D., DUU-JONG, L., AND AY, S. Characteristics of rapidly formed hydrogen-producing granules and biofilms. *Biotechnology Bioengineering* (2008).
- [56] ZHU, G., WU, T., JHA, A. K., ZOU, R., LIU, L., HUANG, X., AND LIU, C. Review of bio-hydrogen production and new application in the pollution control via microbial electrolysis cell. *Desalination and Water Treatment* (2013).