



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES Y PRODUCCIÓN DE
HIDRÓGENO CON UN SISTEMA BIOELECTROQUÍMICO
ASISTIDO CON DOS DIFERENTES MEMBRANAS.**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL

Presenta:

Q. RUBÉN ALONSO CHACÓN CARRERA

ASESOR:

DR. ALEJANDRO LÓPEZ ORTIZ

CO-ASESOR:

DR. VÍCTOR HUGO RAMOS SÁNCHEZ

CHIHUAHUA, CHIH.

ENERO, 2018

ÍNDICE

RESUMEN.	6
Capítulo 1: INTRODUCCIÓN	7
1.1 Escasez del Recurso Hídrico.	8
1.2 Tratamiento de Aguas Residuales.	11
1.4.1 Materia Orgánica.	12
1.4.2 Metabolismo Microbiano.	15
1.5 Celdas de Electrólisis Microbiana.	17
1.5.1 Termodinámica de las MECs.	18
1.5.2 Microorganismos Electroactivos.	20
1.5.3 Materiales para el funcionamiento de las MEC.	23
1.6 Hipótesis.	30
1.7 Objetivos.	30
1.7.1 Objetivo General.	30
1.7.2 Objetivos Particulares.	30
Capítulo 2: FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS.	31
2.1 Inoculación de Sistemas Bioelectroquímicos.	31
2.2 Caracterización de la Actividad Bioelectroquímica.	32
2.2.1 Potencial a Circuito Abierto.	32
2.2.2 Voltamperometría Cíclica.	33
2.2.3 Técnicas de polarización.	34
2.2.4 Cronoamperometría (CA).	36
2.3 Caracterización del agua residual.	38
2.3.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO).	38
2.3.2 Conductividad electrolítica.	39
2.3.3 pH	40
2.3.4 Espectrometría de fluorescencia de rayos X.	41
CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	42
3.1 Diseño y Construcción del Reactor Bioelectroquímico.	43
3.2 Toma de Muestra.	44
3.3 Caracterización del Agua Residual.	44
3.3.1 Determinación de la DQO en el agua residual.	44
3.3.2 Análisis elemental de metales por XRF.	46
3.3.3 Medición de pH y conductividad electrolítica.	46
3.4 Evaluación Electroquímica con la Membrana de Intercambio Protónico y Bipolar.	47
3.4.1 Voltamperogramas del ánodo.	47
3.4.3 Potencial a Circuito Abierto	48
3.4.2 Curvas de Polarización y Curvas de Potencia.	48
3.4.3 Cálculo de Resistencia Interna.	49
3.5 Remoción de la Demanda Química de Oxígeno como MFC.	49
3.6 Evaluación de la Producción de Hidrógeno.	50
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES.	51

<i>4.1 Diseño y Construcción del Reactor Bioelectroquímico.</i>	51
<i>4.2 Toma de Muestra.</i>	52
<i>4.3 Caracterización del Agua Residual.</i>	53
4.3.1 Determinación de la DQO en el agua residual.	53
4.3.2 Espectroscopía por Fluorescencia de Rayos X.	55
4.3.3 Medición del pH y la conductividad electrolítica.	56
<i>4.4 Evaluación Electroquímica.</i>	57
4.4.1 Potencial a Circuito Abierto	57
4.4.2 Voltamperogramas del ánodo.	60
4.4.3 Curvas de Polarización y Curvas de Potencia.	65
<i>4.5 Remoción de la Demanda Química de Oxígeno MFC.</i>	68
<i>4.6 Producción de Hidrógeno.</i>	71
<i>CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES</i>	75
<i>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.</i>	76
<i>ANEXOS.</i>	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.- Mapas de México: superior) nivel de sequía; inferior) precipitación anual	9
Figura 2.- Porcentaje de precipitación hasta abril de 2017	10
Figura 3.- Esquema de una planta de tratamiento de aguas residuales	12
Figura 4.- Diagrama del funcionamiento de una MEC	18
Figura 5.- Mecanismos de transferencia de electrones: a) Transferencia directa; b) Transferencia por medio de intermediarios; c) Transferencia por medio de biopelícula; d) Transferencia por medio de pili conductores [Modificado de 16]	21
Figura 6.- Mecanismo de transporte iónico: izq) catiónico, der) aniónico.	26
Figura 7.- Mecanismo de las membranas de tamiz molecular	26
Figura 8.- Funcionamiento de las membranas bipolares	28
Figura 9.- Curva de OCP para un sistema bioelectroquímico.	33
Figura 10.- Voltamperometría cíclica	34
Figura 11.- a) Curva de polarización con sus regiones típicas; b) Curva de potencia [Modificado 28].	36
Figura 12.- Curva de Cronoamperometría	37
Figura 13.- Escala de pH y colores típicos de indicadores.	40
Figura 14.- Celda de Electrólisis Microbiana: superior a) vista lateral, b) vista interna; inferior) reactor bioelectroquímico ya construido	51
Figura 15.- a) Sedimentador primario de la PTAR Sur; b) Toma de muestra en la caja de distribución	53
Figura 16.- Elementos identificados por XRF.	¡Error! Marcador no definido.
Figura 17.- Voltaje producido a través del tiempo del sistema MFC-Nafion.	58
Figura 18.- Esquema del proceso de colonización del ánodo (Tomado y Modificado de Chang et al., 2006). 60	60
Figura 19.- Voltamperogramas del ánodo a diferentes tiempos. Líneas: negro (blanco ánodo sin colonizar), azul (medido a los 7 días), morado (medido a los 30 días), rojo (medido a los 60 días).	61
Figura 20.- Representación esquemática del transporte electrónico fuera de la célula por medio del citocromo C. (Tomado y modificado de Chang et al 2006)	62
Figura 21.- Voltamperometría cíclica del sistema con la BPM (85 días).	63
Figura 22.- Izquierda) Cámara anódica después de cambiar la membrana BPM; Derecha) Medio de cultivo con Pseudomonas aeruginosa	64
Figura 23.- Izquierda) Curva de polarización; Derecha) Curvas de densidad de potencia. Negro (0 h), azul (48 h), y rojo (96 h).	65
Figura 24.- Curva de polarización y de Potencia del sistema MFC-BPM	66
Figura 25.- Curvas de polarización y de Potencia del estudio realizado por Ling-Wen y Lee.	68
Figura 26.- Cinética de Remoción de DQO y Densidad de Potencia a los tiempos: a) 0; b) 48 h; c) 96 h.	69
Figura 27.- Cinética de remoción y medición de la potencia en el sistema MFC-BPM.	70
Figura 28.- Producción de Hidrógeno del Sistema MEC-Nafion	73
Figura 29.- Curva de calibración para DQO	81
Figura 30.- Curvas de E vs I para el cálculo de la resistencia interna	81

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.- Distribución de los recursos hídricos	8
Tabla 2.- Componentes de las aguas residuales domésticas [52].	14
Tabla 3.- Grupo genético y ejemplos de microorganismos utilizados en MECs	22
Tabla 4.- Antecedentes más relevantes para la comparación del trabajo	29
Tabla 5.- Longitud de onda empleada para los rangos de DQO.	38
Tabla 6.- Volúmenes empleados para las muestras compuestas (primer muestreo).	52
Tabla 7.- Concentración de DQO de las muestras de agua residual.	54
Tabla 8.- Comparación de parámetros eléctricos en diferentes estudios.	67
Tabla 9.- Constantes cinéticas y orden de reacción para la cinética de degradación.	71
Tabla 10. Parámetros evaluados para medir el rendimiento de hidrógeno sistema MFC-Nafion y MEC-BPM	71
Tabla 11.- Comparación en la recuperación de hidrógeno en sistemas similares.	73
Tabla 13.- Valores de absorbancia para la construcción de la curva de calibración	80

ABREVIATURAS

MEC: Celda de electrólisis microbiana
MFC: Celda de combustible microbiana
BPM: Membrana bipolar
CEM: Membrana de intercambio catiónico
AEM: Membrana de intercambio aniónico
NaCl: Cloruro de sodio
mM: milimolar
BES: Sistemas bioelectroquímicos
EAM: Microorganismos electroactivos
DET: Transferencia directa de electrones
MET: Transferencia mediada de electrones
OCP: Potencial a circuito abierto
CV: Voltamperometría cíclica
mV: milivolt
H₂: hidrógeno
CO₂: Dióxido de carbono
CH₄: metano
pH: Potencial de hidrógeno
CG-TCD: Cromatografía de gases con detector de conductividad térmica
DQO: Demanda química de oxígeno
DBO₅: Demanda bioquímica de oxígeno
COT: Carbono orgánico total
F: Constante de Faraday
E_{cat}: Potencial catódico
E_{anod}: Potencial anódico
E_{celda}: Potencial de la celda
T: Temperatura absoluta
R: Constante de los gases ideales
R_{int}: Resistencia Interna
R_{ext}: Resistencia Externa
PTAR: Planta de tratamiento de aguas residuales
E: Potencial
I: Corriente Eléctrica
kJ/g: kilojoules sobre gramo
mA: miliampere
°C: grado Celsius

RESUMEN.

Los sistemas bioelectroquímicos, en particular, las celdas de electrólisis microbiana son una alternativa para dar tratamiento a las aguas residuales y además de generar un producto de valor agregado como el hidrógeno. En este trabajo se estudió el efecto en el desempeño electroquímico y en la producción de hidrógeno de una membrana bipolar (BPM) como separador de cámaras.

Se diseñó y construyó un reactor bioelectroquímico para dar tratamiento a aguas residuales provenientes de la PTAR Sur de la ciudad de Chihuahua. Se realizó un proceso de colonización en el ánodo, el cual fue monitoreado por la técnica de potencial a circuito abierto (OCP) donde el voltaje máximo fue de 0.7 V. La voltamperometría cíclica (CV) permitió observar el aumento de la corriente eléctrica, asociada al crecimiento bacteriano, de igual forma, permitió conocer el mecanismo de transferencia de electrones. Las curvas de polarización permitieron observar las pérdidas del sistema. En el caso de la membrana de Nafión las pérdidas fueron en su mayoría óhmicas, mientras que en la bipolar fueron de activación. La potencia máxima fue de 102.2 y 2.3 mW/m² para el sistema de Nafión y la BPM respectivamente. Se realizó un análisis de la resistencia interna del sistema, en su mayoría atribuido a la membrana donde se obtuvo que la membrana de Nafión introdujo 6.3 k Ω y la BPM 35.6 k Ω . La cinética de remoción de DQO fue de orden 1 con la membrana de Nafión con un porcentaje de remoción del 74% y de orden 0 con la BPM con 44% de remoción. En cuanto a la producción de hidrógeno, se midió gas hidrógeno con 100% de pureza empleando la membrana de Nafión al aplicar 0.8 V de potencial, sin embargo, con la BPM no se observó hidrógeno.

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

En este capítulo se aborda una problemática de gran importancia para todos los seres humanos: la escasez del agua.

El agua es un recurso vital para una buena calidad de vida, sin embargo, las condiciones de sequía, así como la disminución de recursos de aguas naturales repercuten en una escasez que comienza a extenderse a medida que la población humana crece. Las principales necesidades que se cubren con el agua son: la siembra y cosecha de alimentos, generación de energía y finalmente los requerimientos de la industria.

Un factor que se relaciona de manera directa es el cambio climático. Los cambios en los patrones de precipitaciones son ocasionados en gran parte por las altas temperaturas que experimenta el planeta.

En México, las principales cuencas hidrológicas se clasifican como cuencas explotadas o sobreexplotadas. Particularmente, en las zonas áridas del país los efectos del cambio climático son más evidentes. El cambio de precipitación afectará negativamente los porcentajes de escurrimiento, lo cual se traduce como menor cantidad de agua superficial disponible.

Con base a lo anterior, es necesario lograr una gestión integral del agua, por lo cual, la mejora, optimización e innovación en los tratamientos de aguas son cruciales para poder enfrentar y mitigar los efectos del cambio climáticos sobre los recursos hídricos.

1.1 Escasez del Recurso Hídrico.

Se estima que existen alrededor del mundo 1400 millones de km³ de agua, donde solamente 35 millones (lo que corresponde a un 2.5%) es agua dulce [10]. Las distribuciones de los recursos hídricos a nivel mundial se visualizan en la Tabla 1, que se presenta a continuación.

Tabla 1.- Distribución de los recursos hídricos

	Volumen de agua (millones de km³)	Porcentaje de agua dulce (%)	Porcentaje total del agua (%)
Agua total	1386		100
Agua dulce	35	100	2.53
Glaciares	24.4	69.7	1.76
Agua subterránea	10.5	30.0	0.76
Lagos, ríos y atmósfera	0.1	0.3	0.01
Agua salina	1351		97.47

Actualmente, más del 40% de la población a nivel mundial se encuentra en condiciones de escasez de agua y se estima que para el año 2050 más de 1800 millones de personas vivirán en regiones con problemas relacionados con el agua [10].

México es un país con una amplia variedad de climas distribuidos a lo largo del territorio. La parte norte del país se caracteriza por tener zonas áridas y semiáridas, mientras que la parte sur presenta inundaciones y huracanes [11]. Particularmente, Chihuahua es un estado desértico donde hasta hace unos años vivió una situación de sequía extrema debido a la poca precipitación pluvial. En las Figura 1 se observan las zonas áridas a lo largo del país.

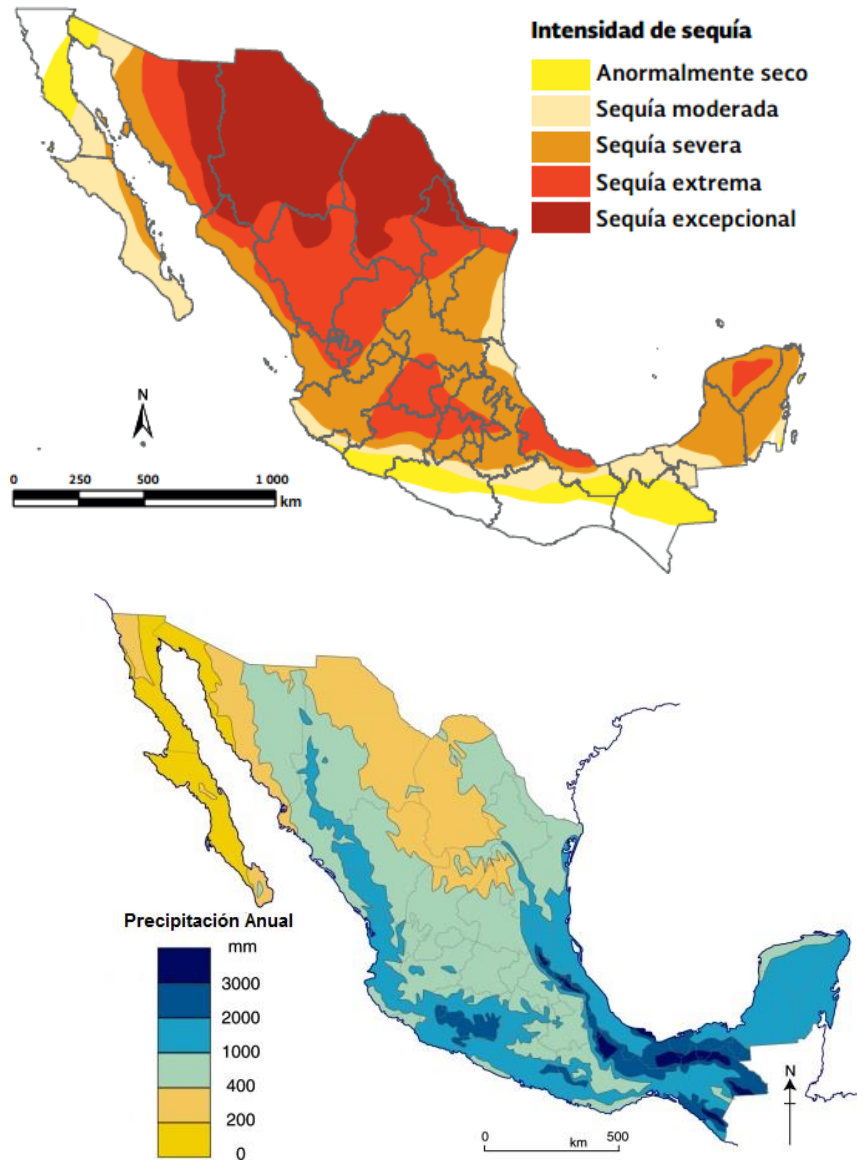


Figura 1.- Mapas de México: superior) nivel de sequía; inferior) precipitación anual

Asimismo, las precipitaciones anuales en el país concuerdan con la distribución de zonas desérticas. De acuerdo con la Organización Meteorológica Mundial (OMM), los valores normales corresponden a los promedios calculados en un periodo de 30 años [12]. Las distribuciones de las precipitaciones se pueden observar en la Figura 3.

En el mapa de la Figura 2 claramente se observa que Chihuahua, en comparación con otros estados no cuenta con una precipitación anual considerable. En la Figura 2 se pueden observar el porcentaje de precipitación hasta el mes de abril de 2017 en México, donde Chihuahua queda por debajo de la media.

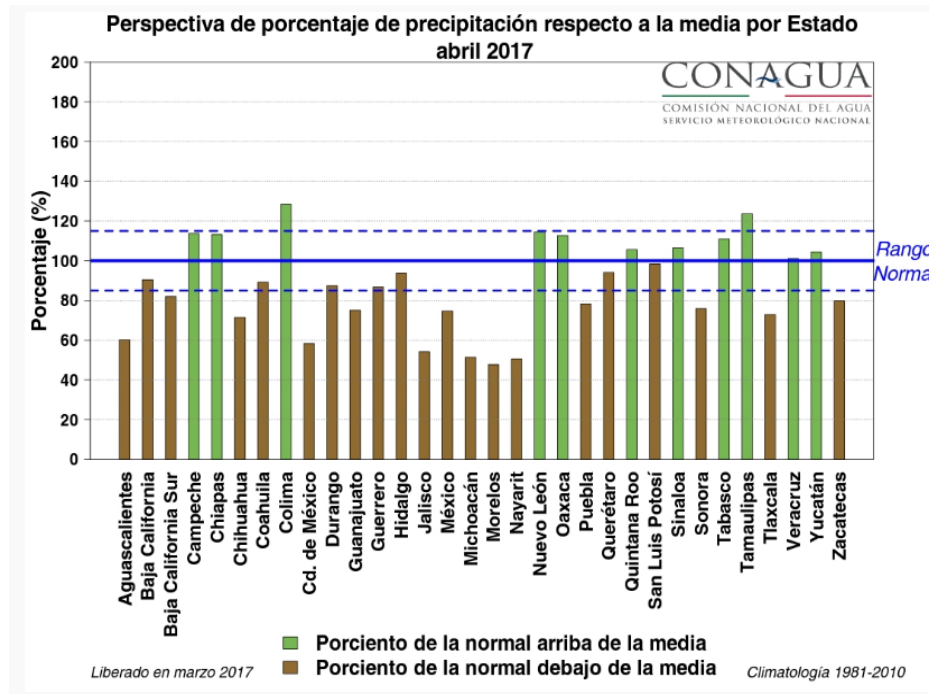


Figura 2- Porcentaje de precipitación hasta abril de 2017

Según el Foro Ambiental [20], en México existen 653 acuíferos clasificados por la Conagua donde 20% ya están agotados y otro 20% está por agotarse debido a que no existe una recarga de volumen igual al de extracción. Chihuahua cuenta 61 acuíferos y todos están sobreexplotados, en 41 de ellos ya no hay disponibilidad de agua y 19 pozos más están en veda.

En una era donde los costos de energía aumentan al igual que la preocupación ambiental, se necesitan desarrollar e implementar procesos de tratamiento de agua alternos a los existentes para disminuir el consumo energético y obtener mejores eficiencias de remoción de contaminantes. Se estima que el agua residual doméstica contiene por si sola

17.8 kJ/g de demanda química de oxígeno (DQO), mientras que los procesos de lodos activados requieren de 2.5-7.2 kJ/g de DQO [13]. Algunos estudios sobre análisis de ciclo de vida han demostrado que los sistemas bioelectroquímicos (BES) son útiles para la obtención de productos de alto valor agregado, como el hidrógeno [14].

1.2 Tratamiento de Aguas Residuales.

El tratamiento de aguas residuales es un proceso de depuración donde, a través de una serie de procesos, se busca remover o disminuir contaminantes presentes en las aguas residuales. Una vez que las aguas tratadas poseen una concentración aceptable de contaminantes, estas proceden a disponerlas en cuerpos de agua o a reutilizarlas en actividades como la agricultura, la industria o la recreación [50].

El proceso de tratamiento de aguas puede dividirse en tres pasos principales:

1. Pretratamiento. Se basa en procedimientos físicos de separación que permite la remoción de sólidos (basura) a través de rejillas de cribado. También, en esta etapa existen los desarenadores, los cuales permiten remover partículas como arena y grava.
2. Tratamiento Primario. Es una serie de procesos físicos o fisicoquímicos que se realizan en un tanque de sedimentación, donde se remueve una parte de los contaminantes presentes al sedimentarse en forma de lodos. Este lodo puede ser reutilizado como abono.
3. Tratamiento Secundario. Es el tratamiento biológico en el cual, bacterias consumen la materia orgánica que quedó después del tratamiento primario. Este es un proceso aerobio, por tanto, una buena aireación en conjunto con

otros factores como temperatura, pH y tiempo de retención son determinantes para el crecimiento adecuado de los microorganismos.

4. Tratamiento Avanzado. En esta parte del proceso, se busca reducir los contaminantes remanentes que no pudieron ser oxidados por los microorganismos. Como ejemplo de tratamientos avanzados existen: 1) filtración; 2) desinfección y 3) procesos avanzados de oxidación.

En la Figura 3 se observa un esquema básico de una planta de tratamiento de aguas residuales.

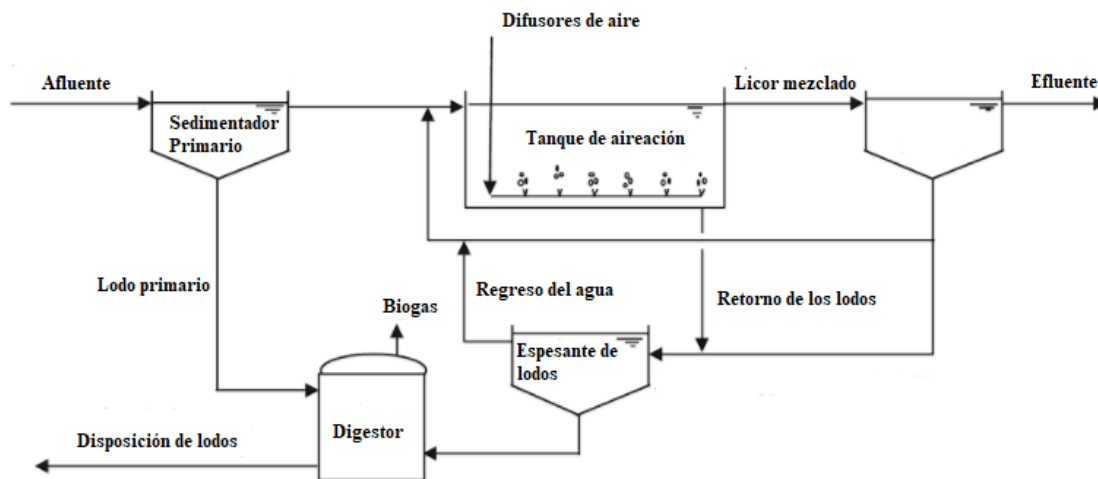


Figura 3- Esquema de una planta de tratamiento de aguas residuales

1.4.1 Materia Orgánica.

Las aguas residuales poseen una enorme cantidad de componentes orgánicos que, para simplificar, se le conoce como materia orgánica. La cuantificación de la materia orgánica es posible debido a dos características que guardan los compuestos orgánicos: 1) son oxidables y 2) poseen carbono orgánico en su estructura química. Existen dos formas estandarizadas para medir la concentración de materia orgánica:

Demanda Química de Oxígeno (DQO). Este parámetro se refiere a la cantidad de un oxidante necesario para la oxidación del material orgánico. En el caso de la DQO, una muestra de agua residual se pone en contacto con una solución de ácido sulfúrico con dicromato (mezcla altamente oxidante), empleando sulfato de plata como catalizador. La muestra es colocada a la temperatura de ebullición de la mezcla (150 °C) y al término de dos horas la oxidación se considera virtualmente completa. La concentración de DQO puede cuantificarse mediante la titulación del ión Cr^{3+} o mediante un espectrofotómetro.

Demanda Biológica de Oxígeno (DBO_5). A diferencia de la DQO, la DBO mide la cantidad de materia orgánica que es oxidable por la acción microbiana. El contenido de macromoléculas en las aguas residuales es alto, por lo cual, estas deben hidrolizarse para después ser metabolizadas por los microorganismos. Debido a esto, el proceso de oxidación es más lento que en la prueba para DQO, por lo que el tiempo para realizar la medición es de 5 días. La materia orgánica metabolizada en este periodo se conoce como material biodegradable [51].

La composición de las aguas residuales es muy variada, sin embargo, en la Tabla 2 se enlistan los componentes típicos de las aguas residuales y la clasificación de acuerdo con los valores medidos de dichos componentes.

Tabla 2.- Componentes de las aguas residuales domésticas [52].

Componente	Alta (mg/L)	Media (mg/L)	Baja (mg/L)
Sólidos Totales	1200	720	35
Disueltos	950	500	250
• Fijos	525	300	145
• Volátiles	325	200	105
Suspendidos	350	220	100
• Fijos	75	55	20
• Volátiles	275	165	80
Sedimentables	20	10	5
DBO	400	220	110
Carbono Orgánico			
Total (COT)	290	160	80
DQO	1000	500	250
Nitrógeno Total	85	40	20
• Orgánico	35	15	8
• Amoniacal	50	25	12
Nitritos	0	0	0
Nitratos	0	0	0
Fósforo Total	15	8	4
• Orgánico	5	3	1
• Inorgánico	10	5	3
Cloruros	100	50	30
Alcalinidad	200	100	50
Grasas y Aceites	150	100	50

1.4.2 Metabolismo Microbiano.

El consumo del material orgánico por las bacterias está definido por el metabolismo que estas presentan. El metabolismo se divide en anabolismo y catabolismo. En el catabolismo se lleva a cabo una transformación química de los compuestos, mientras que en el anabolismo se realiza la biosíntesis de compuestos que componen la estructura celular de las bacterias. En función de los microorganismos involucrados, es el tipo de sustrato empleado para la biosíntesis, puede ser la materia orgánica (microorganismos heterótrofos) o dióxido de carbono (microorganismos autótrofos) [51].

Los principales metabolismos empleados para el tratamiento de aguas residuales se abordan a continuación.

1. Metabolismo oxidativo.

El metabolismo oxidativo se lleva a cabo en condiciones aerobias. El componente catabólico de este metabolismo abarca la oxidación de la materia orgánica por presencia de oxígeno; mientras que el componente anabólico es la utilización de la misma materia orgánica para la formar las células. Este mecanismo lleva consigo un consumo de oxígeno que puede ser medido por técnicas respirométricas.

2. Respiración Anóxica.

Cuando el ambiente en el cual están creciendo los microorganismos no cuenta con oxígeno, se pueden emplear otros componentes alternos a este, por ejemplo: NO_3^- , NO_2^- y SO_4^{2-} . Los nitratos y nitritos son empleados, normalmente, por microorganismos facultativos (que pueden o no emplear oxígeno). El sulfato, en cambio, es utilizado por las bacterias sulfatorreductoras que son bacterias anaerobias.

3. Digestión Anaerobia.

Este metabolismo también es conocido como fermentación, donde los microorganismos presentes llevan a cabo una oxidación de materia orgánica en ausencia de oxígeno. Este proceso tiene como característica que, a manera de productos finales, se forman metano y dióxido de carbono. El metano, comúnmente denominado como biogás, es un subproducto de valor agregado que puede ser empleado para la generación de electricidad.

Existen sistemas más novedosos para tratamiento de aguas llamados Celdas de Electrólisis Microbiana, donde el producto generado es el hidrógeno. Al compararlo con el metano, el hidrógeno posee una serie de características que lo hace más atractivo.

El hidrógeno (H_2) es conocido por ser un transportador de energía o vector energético, ya que éste se necesita producir a través de algún método para después ser utilizado en otro proceso. Este gas se ha convertido en el eje central de nuevas tecnologías para la generación de energía debido en gran parte a las propiedades que presenta. La densidad energética es lo que convierte al hidrógeno en un candidato potencial para sustituir a los combustibles fósiles. Se reporta que la energía liberada en el caso del H_2 es de 120 MJ/kg, lo cual supera por mucho a los hidrocarburos como por ejemplo 50 MJ/kg de gas natural, 44 MJ/kg de petróleo o 20 MJ/kg de metano [1].

1.5 Celdas de Electrólisis Microbiana.

Las celdas de combustible microbianas (MFC) son capaces de utilizar fuentes de carbono presentes en diferentes aguas residuales (aguas municipales e industriales) como combustible para producir electricidad. Una MFC convencional consiste en una cámara anódica y una cámara catódica las cuales se encuentran separadas por una membrana, normalmente de intercambio protónico. La cámara anódica se encuentra bajo condiciones de anaerobiosis, mientras que la catódica tiene una entrada de oxígeno. Dentro de la cámara anódica se lleva a cabo la oxidación de materia orgánica liberando protones, electrones y CO₂. Los electrones viajan por el ánodo pasando por un circuito externo y llegan finalmente al cátodo, mientras que los protones viajan a través de la solución y llegan a la cámara catódica para combinarse con el oxígeno y formar agua.

Una nueva tecnología para producir hidrógeno a partir de biomasa son las celdas de electrólisis microbiana (MECs), las cuales son una modificación de las MFC donde además ofrecen una opción viable para la generación sostenible de un vector energético a partir de desechos domésticos como las aguas residuales [15]. En comparación a las tecnologías convencionales para producir hidrógeno (fermentación oscura, gasificación de biomasa, etc.), las MECs cuentan con varias ventajas, una de ellas y la más atractiva es que los requerimientos energéticos son bajos, aproximadamente de 0.6 kWh/m³ H₂ a 1 kWh/m³H₂, lo cual es menos que lo utilizado para la electrólisis tradicional del agua que es 4.5 kWh/m³H₂-50.6 kWh/m³H₂ [16]. Además de esto, no se necesitan catalizadores para las reacciones del ánodo, sino que los microorganismos actúan como biocatalizadores.

1.5.1 Termodinámica de las MECs.

Tradicionalmente, los componentes de las MECs constan de: una cámara anódica, una cámara catódica, una membrana de intercambio iónico, microorganismos electroquímicamente activos y una fuente de poder. Los microorganismos colonizan el ánodo y oxidan la materia orgánica descomponiéndola en CO_2 , electrones (e^-) y protones (H^+) como parte de su metabolismo. Los electrones son expulsados de la célula para pasarlos al ánodo, donde viajan a través de un circuito externo hasta llegar al cátodo, los protones a su vez viajan por la solución migrando a través de la membrana de intercambio iónico para recombinarse con los electrones y finalmente formar hidrógeno. La Figura 4 esquematiza el funcionamiento de una MEC.

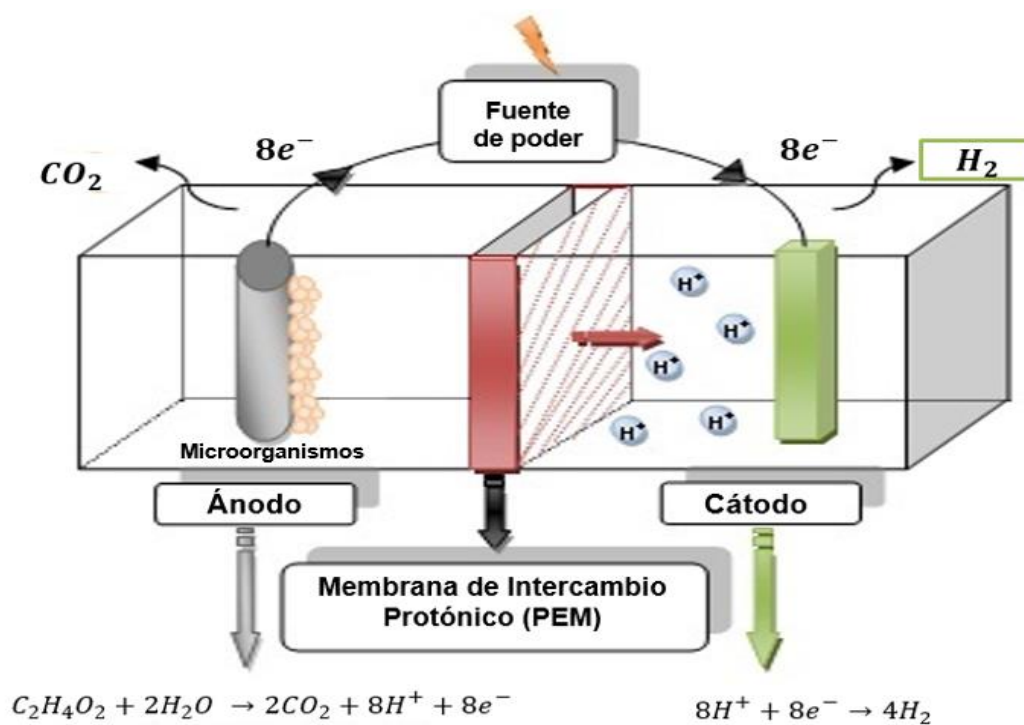
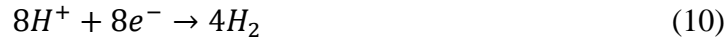


Figura 4.- Diagrama del funcionamiento de una MEC.

La reacción anódica se ejemplifica a continuación empleando acetato de sodio como ejemplo:



La reacción catódica es:



Ecuación global:



A partir de la ecuación de Nernst se puede calcular el potencial teórico de reducción de la siguiente manera:

$$E_{cat} = E^{\circ}_{cat} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}}{[H^+]^8} \quad (12)$$

$$= 0 - \frac{8.314 \times 298.15}{8 \times 96485} \ln \frac{1}{[10^{-7}]^8} = -0.414 \text{ V}$$

Donde E°_{cat} es el potencial estándar del electrodo de hidrógeno (0 V), R es la constante universal de los gases ideales, T es la temperatura absoluta y F es la constante de Faraday (96485 C/mol e⁻).

En el caso de la reacción anódica, la ecuación queda de la siguiente forma:

$$E_{an} = E^{\circ}_{an} - \frac{RT}{8F} \ln \frac{[CH_3COO^-]}{[HCO_3^-]^2 [H^+]^9} \quad (13)$$

$$= 0.187 - \frac{8.314 \times 298.15}{8 \times 96485} \ln \frac{0.0169}{[0.005]^2 [10^{-7}]^9} = -0.300 \text{ V}$$

Donde E_{an}° es el potencial de oxidación del acetato (0.187 V), una solución de $CH_3COO^- = 0.0169$ M y $HCO_3^- = 0.005$ a un pH = 7.

Con la información anterior se puede calcular el potencial necesario para producir hidrógeno en la MEC:

$$E_{celda} = E_{cat} - E_{an} = (-0.414) - (-0.300) = -0.114 \text{ V}$$

El valor negativo confirma que se trata de una reacción no espontánea. El potencial calculado es un valor teórico, ya que en la práctica ocurren otros fenómenos que conllevan una pérdida óhmica, una pérdida de activación y una pérdida por el transporte de masa. En estudios anteriores se ha demostrado que el voltaje necesario para generar una corriente medible, así como para producir hidrógeno debe ser ≥ 0.2 V [18].

1.5.2 Microorganismos Electroactivos.

Se les conoce como microorganismos electroactivos (EAM) o electrógenos a aquellos con la capacidad de intercambiar electrones fuera de la célula hacia diferentes aceptores. Hasta ahora se han estudiado dos mecanismos propuestos para la transferencia electrónica: transferencia directa de electrones (DET), el cual involucra nano-cables microbianos y la membrana externa asociada a citocromos del tipo c, y transferencia de electrones mediada (MET), donde se incluyen al proceso mediadores insolubles [16]. En la Figura 5 se esquematizan los diferentes mecanismos de transferencia electrónica.

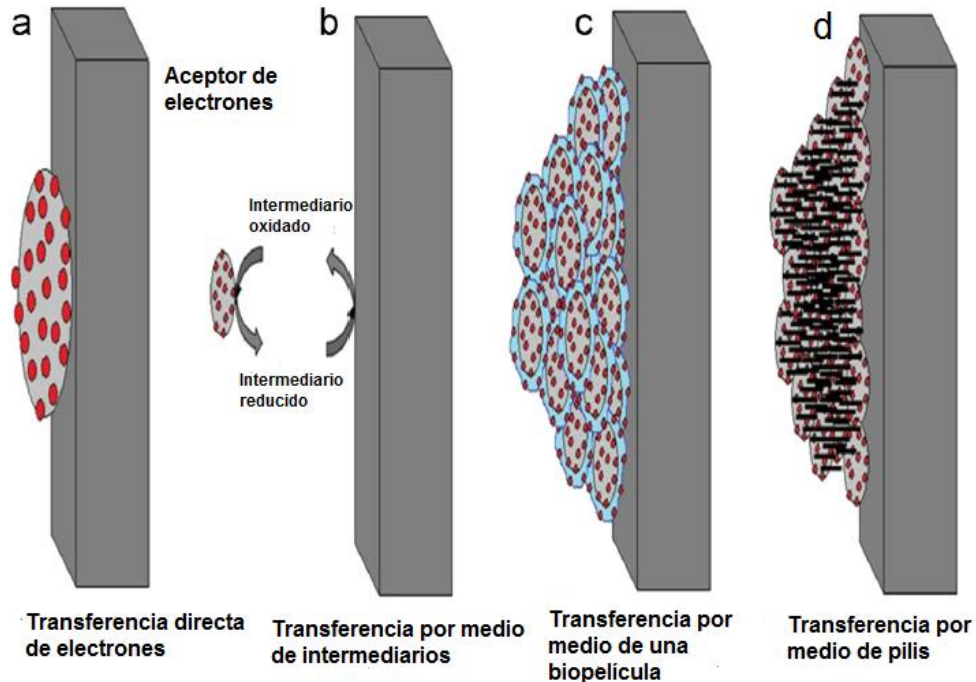


Figura 5.- Mecanismos de transferencia de electrones: a) Transferencia directa; b) Transferencia por medio de intermediarios; c) Transferencia por medio de biopelícula; d) Transferencia por medio de pilis conductores [Modificado de 16]

Los EAM usualmente son encontrados en superficies de ambiente anaerobio donde el potencial redox es bajo y las concentraciones de nutrientes se encuentran limitadas facilitando así que los microorganismos utilicen rutas metabólicas para la reducción de metales. Sin embargo, existen reportes donde los electrógenos pueden desarrollarse en ambientes tales como agua residual, sedimentos y suelo donde la transferencia de oxígeno se ve restringida. Es común que en este tipo de ambientes los microorganismos actúen en forma de consorcios microbianos, de tal manera que, si dentro de la comunidad se encuentran microorganismos aerobios estos pueden ser de ayuda para los EAM al consumir el poco oxígeno en el medio, formando así una sinergia entre los diferentes tipos de bacterias presentes.

Los microorganismos aislados de las MECs pertenecen a diferentes grupos bacterianos, los cuales pueden verse afectados por factores ambientales como: pH,

temperatura y la conductividad iónica. En la Tabla 3 se muestran los microorganismos y el grupo genético correspondiente.

Tabla 3.- Grupo genético y ejemplos de microorganismos utilizados en MECs

Grupo Bacteriano	Microorganismo
	<i>Rhodopseudomonas</i>
α-Proteobacteria	<i>Ochrobactrum</i>
	<i>Acidiphilium</i>
β-Proteobacteria	<i>Rhodopherax</i>
	<i>Citrobacter</i>
	<i>Shewanella</i>
γ-Proteobacteria	<i>Klebsiella</i>
	<i>Enterobacter</i>
	<i>Aeromonas</i>
	<i>Geobacter</i>
δ-Proteobacteria	<i>Geopsychrobacter</i>
	<i>Desulfobulbus</i>
Actinobacteria	<i>Propionibacterium</i>
	<i>Clostridium</i>
Firmicutes	<i>Thermincola</i>

1.5.3 Materiales para el funcionamiento de las MEC.

Dentro de los elementos necesarios para el buen desempeño de una MEC, se encuentran: ánodo, cátodo y, de ser necesario, una membrana o separador cuando son sistemas de dos cámaras. A continuación, se describirán cada uno de estos aditamentos.

1.5.3.1 Ánodo.

Sobre la superficie del ánodo se lleva a cabo la adhesión de los microorganismos para la formación de la biopelícula y así poder efectuar la oxidación de la materia orgánica. Debido a esto, la elección del ánodo es crucial para un funcionamiento adecuado. De acuerdo con la literatura [21], un buen material para ser usado como ánodo debe tener las siguientes características: a) buena conductividad eléctrica y baja resistencia; b) fuerte biocompatibilidad; c) estabilidad química y propiedades anticorrosión; d) gran área superficial; y e) fuerza mecánica apropiada.

Los electrodos base carbono son ampliamente utilizados en los BES ya que poseen los rasgos mencionados, además de ser versátiles en su morfología, bajos potenciales y bajos costos. Los tipos de electrodos más comunes para las MEC son: tela de carbón, papel carbón, tela de grafito, gránulos de grafito, fibra de carbón, escobillas de grafito y mallas de carbón.

1.5.3.2 Cátodo.

De igual forma, el cátodo es muy importante ya que es donde el hidrógeno es producido dentro del proceso. Termodinámicamente, la reacción de evolución de hidrógeno (HER) es muy lenta, por lo que se necesita utilizar catalizadores metálicos para promover la

reacción. El ejemplo típico como cátodo es el platino, sin embargo, ya se han explorado otras alternativas para reducir costos y las propuestas son cátodos de: acero inoxidable, aleaciones de níquel y otros materiales nanoestructurados [22,23,24].

1.5.3.3 Electrolito.

Un factor que también influye en el funcionamiento óptimo de las MEC es el electrolito, ya que las condiciones tales como pH y conductividad. Si en el compartimiento anódico se agrega un electrolito, el pH puede afectar la actividad electroquímica de las bacterias [16]. Por otro lado, en el compartimiento catódico se han estudiado electrolitos que han presentado buenos desempeños en la producción de hidrógeno, por ejemplo: buffer de fosfatos, agua desionizada, NaCl, agua acidificada y buffer de carbonatos. Si bien, los buffers han sido la opción más utilizada ya que el desempeño de las MEC en cuanto a producción de hidrógeno aumenta considerablemente, emplear buffer de fosfatos tiene un alto impacto ambiental ya que se encuentra clasificado como un contaminante dentro de las aguas residuales. Las opciones con menor impacto sobre el medio ambiente y que también presentaron buenos resultados fueron a) soluciones de NaCl, debido a su excelente conductividad y b) soluciones de agua acidificada, donde la presencia de protones extra ayudó considerablemente en el transporte iónico [26].

1.5.3.4 Membranas.

Membranas de Intercambio Iónico.

Normalmente, el uso de una membrana de intercambio iónico se emplea en sistemas de dos cámaras donde se desea que el hidrógeno producido tenga una elevada pureza, además evita el consumo del mismo por acción microbiana y adicionalmente, sirve como un separador para evitar algún corto circuito [16].

Membrana de Intercambio catiónico (CEM).

Las membranas de intercambio catiónico cuentan con grupos funcionales cargados negativamente, tales como: $-\text{SO}_3^{2-}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$ o $-\text{PO}_3\text{H}^-$, estos grupos permiten la migración de cationes. Entre las membranas más conocidas se encuentran las de intercambio protónico (PEM), como su nombre lo indica, permite solamente el paso de iones H^+ [25]. Los BES presentan pérdidas en su desempeño, donde algunas se relacionan con el transporte de especies iónicas diferentes al H^+ , por ejemplo, Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . En el caso de sustratos como el caso del agua residual, se estima que la $[\text{H}^+]$ es aproximadamente de 10^{-4} mM, mientras que otros cationes se encuentran en órdenes de magnitud de 4 a 5 veces más grandes.

La PEM más empleada es el Nafión, ésta ofrece una alta conductividad de protones debido a los grupos sulfónicos adheridos a la estructura inerte de politetrafluoroetileno (PTFE o teflón).

Membranas De Intercambio Aniónico (AEM).

Las membranas de intercambio aniónico se caracterizan por poseer grupos funcionales cargados positivamente de manera covalente en su estructura. La naturaleza de estos grupos puede ser fuertemente básica, como ejemplo se encuentran: amonio terciario, o

débilmente básico como: aminas primarias, secundarias o terciarias. En la Figura 6 se esquematiza el mecanismo por el cual se lleva a cabo el intercambio catiónico y aniónico.



Figura 6.- Mecanismo de transporte iónico: izq) catiónico, der) aniónico.

Membranas de Tamiz Molecular.

Las membranas que poseen poros de nivel nanométrico poseen una alta selectividad hacia el tamaño de ciertas moléculas. Debido a esto, reciben el nombre de membranas de tamiz molecular y son empleadas principalmente para la separación de gases. Las estructuras y la química de las membranas son muy variadas, pueden ir desde compuestos como: zeolitas, óxidos metálicos, carbón activado y polímeros [52]. En la Figura 7 se muestra el mecanismo de tamizado molecular.

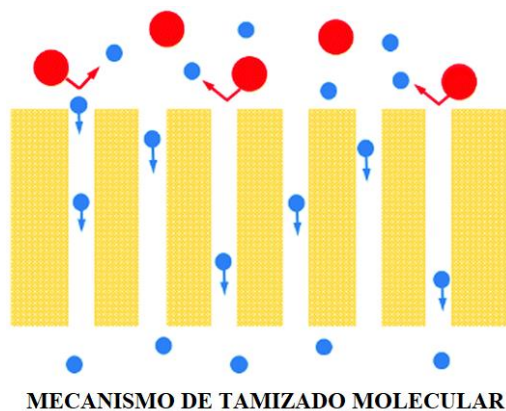


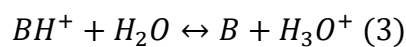
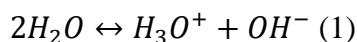
Figura 7.- Mecanismo de las membranas de tamiz molecular

En el caso de las MECs, debido a las comunidades microbianas y a los diferentes metabolismos de sus integrantes, cabe la posibilidad de que haya producción de algún metabolito secundario, como el metano. Este gas, puede permearse a través de la membrana de tamiz molecular y contaminar el hidrógeno producido en la cámara catódica. Es claro que depende mucho del tamaño de poro que esto no ocurra, sin embargo, a pesar de que el metano no pueda pasar, el hidrógeno puede pasar a la cámara anódica y ser consumido por las bacterias homoacetogénicas, disminuyendo el desempeño en términos de producción de hidrógeno.

Membranas Bipolares (BPM).

Las membranas bipolares se conforman por una capa de intercambio catiónico y una capa de intercambio aniónico unidos, de tal manera que, forman una interfase de unión húmeda. En algunas ocasiones, la interfase de unión húmeda es considerada una tercera capa. A través del efecto de un campo eléctrico, el agua que se encuentra en la membrana se separa formando protones y iones hidroxilo [25].

La velocidad de disociación del agua se acelera 50 millones de veces en comparación a la disociación en solución acuosa [26]. La fuerza que impulsa la disociación del agua se basa en el equilibrio reversible de protonación/deprotonación de los grupos funcionales (B) que se encuentran en la estructura de la membrana. Las siguientes ecuaciones representan dicho fenómeno.



Una de las ventajas que poseen las BPM es que reducen los costos de energía asociados con la polarización del electrodo. Teóricamente, el voltaje necesario para comenzar con la electrólisis del agua es de 0.83 V [26]. En las MEC se pueden emplear dichas membranas lo que solucionaría el problema de los gradientes de pH, de tal forma que, las pérdidas de voltaje por este parámetro serían mínimas. En la Figura 8, que se presenta a continuación, se esquematiza el funcionamiento de las BPM.

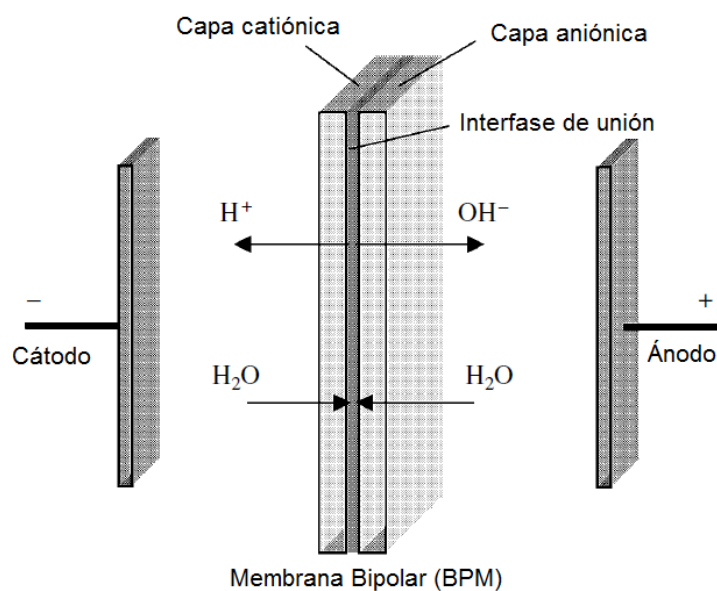


Figura 8.- Funcionamiento de las membranas bipolares

El reto actual en los BES es minimizar costos en materiales, pero al mismo tiempo se busca que el desempeño de estos mejore. A manera de antecedentes se muestran los trabajos más relevantes en términos de comparación con el presente trabajo.

Tabla 4.- Antecedentes más relevantes para la comparación del trabajo

Membrana	Desempeño Electroquímico y Sustrato	Referencia
Nafion 117 y Nafion reforzado con PVA (Polyvinil alcohol)	Medio sintético enriquecido con Fe y Acetato. Potencia: 79 mW cm ⁻² para el Nafion vs. 91 mW cm ⁻²	Kamaraj <i>et al.</i> 2015
Nafion 117	Agua residual + Ácidos grasos volátiles. Potencia: 44.6 ± 5 mW cm ⁻²	Rivera <i>et al.</i> 2014
Nafion 117	Medio mínimo de cultivo + acetato de sodio 10 Mm. Potencia:	Uria <i>et al.</i> 2017
Nafion 117, Membrana Aniónica (FUMASEP), Membrana Bipolar (FUMASEP),	Ácido acético (en exceso) + medio sintético. No hay datos de densidad de potencia.	Rozendal <i>et al.</i> 2008

Como se puede observar en la Tabla anterior, los estudios de sistemas bioelectroquímicos con membranas bipolares para remoción de contaminantes y producción de hidrógeno son muy escasos. El trabajo de investigación realizado por Rozendal, 2008 solamente evalúa el efecto de la membrana y su inferencia con la evolución de pH. Sin embargo, una caracterización electroquímica no existe como tal.

En este trabajo se ha analizado el efecto que tiene en el desempeño de una celda de electrólisis microbiana cuando se utiliza una membrana bipolar y como sustrato se empleó agua residual doméstica proveniente de la Planta de Tratamiento Sur, misma que se colocó en la cámara anódica enriquecida con acetato de sodio 20 mM. El catolito seleccionado fue una solución 100 mM de NaCl debido a la buena conductividad que presenta.

1.6 Hipótesis.

El uso de una membrana bipolar (BPM) mejora el desempeño de una celda de electrólisis microbiana (MEC) en términos de remoción de DQO y producción de hidrógeno.

1.7 Objetivos.

1.7.1 Objetivo General.

Estudiar el efecto de una membrana de intercambio catiónico (CEM) y una membrana bipolar (BPM) en el desempeño de una celda de electrólisis microbiana (MEC) para el tratamiento de agua residual y producción de hidrógeno.

1.7.2 Objetivos Particulares.

Diseñar y construir la celda de electrólisis microbiana para su posterior evaluación electroquímica.

Caracterizar el agua residual proveniente de la PTAR Sur de la ciudad de Chihuahua en los parámetros de: conductividad, pH, metales y DQO, antes y después del proceso.

Evaluar mediante técnicas electroquímicas el desempeño del sistema bioelectroquímico.

Identificar y cuantificar la cantidad de gas producido por medio de CG-TCD.

Capítulo 2: FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS EMPLEADAS.

2.1 Inoculación de Sistemas Bioelectroquímicos.

Como se mencionó en el capítulo anterior, las bacterias exoelectrogénicas llevan a cabo un papel de suma importancia, ya que estas son las que llevan a cabo la oxidación de la materia orgánica, así como la liberación de protones y electrones. Para poder llevar a cabo la inoculación de un sistema bioelectroquímico existen 4 métodos diferentes:

a) Operar el sistema en forma de celda de combustible microbiana (MFC) hasta que se alcance una generación de energía estable, luego los electrodos son colocados en la MEC. Esto asegura la formación de una biopelícula en los ánodos lo que proporciona una puesta en marcha rápida.

b) Raspado directo de las biopelículas formadas de sistemas ya en funcionamiento.

c) Utilizar directamente agua residual o lodos activados como inóculo ya que, en estas muestras se encuentran altas cantidades de microorganismos que son adecuados para el tratamiento de aguas residuales.

d) Emplear cultivos puros de las bacterias que ya se conocen y que existen en estos sistemas [16]. Sin embargo, utilizar cultivos puros implicaría llevar a cabo aislamientos de muestras complejas donde las técnicas convencionales de cultivo difícilmente podrían funcionar.

A pesar de que las muestras de agua residual o lodos activados poseen altas cargas microbianas, no todas las células son consideradas como cultivables. Debido a esto existen las conocidas técnicas independientes de cultivo, donde se utiliza la secuenciación del gen 16S rRNA para llegar a la identificación de género y especie de las bacterias presentes.

2.2 Caracterización de la Actividad Bioelectroquímica.

Debido a la naturaleza electroquímica de las MEC, se han implementado diferentes técnicas para evaluar el desempeño de las mismas. Los BES son sistemas más complejos que los sistemas de la electroquímica tradicional, ya que los procesos involucrados en la transferencia de electrones son mediados por microorganismos, por lo que se debe tener en claro el tipo de técnicas que se emplearan para obtener e interpretar correctamente la información. A continuación, se describen algunas de las metodologías empleadas.

2.2.1 Potencial a Circuito Abierto.

El potencial a circuito abierto (OCP) es el potencial de un electrodo medido contra un electrodo de referencia utilizando, generalmente, un potencióstato. Un sobrepotencial, es la medida de la irreversibilidad de los procesos que ocurren, es decir, es la diferencia entre el potencial de equilibrio (reversible) de un electrodo con corriente neta cero y su potencial operativo con un flujo de corriente neta [27]. Representa el voltaje máximo producido cuando el BES se encuentra a circuito abierto. En la Figura 9 se observa una curva típica de OCP en un sistema biológico.

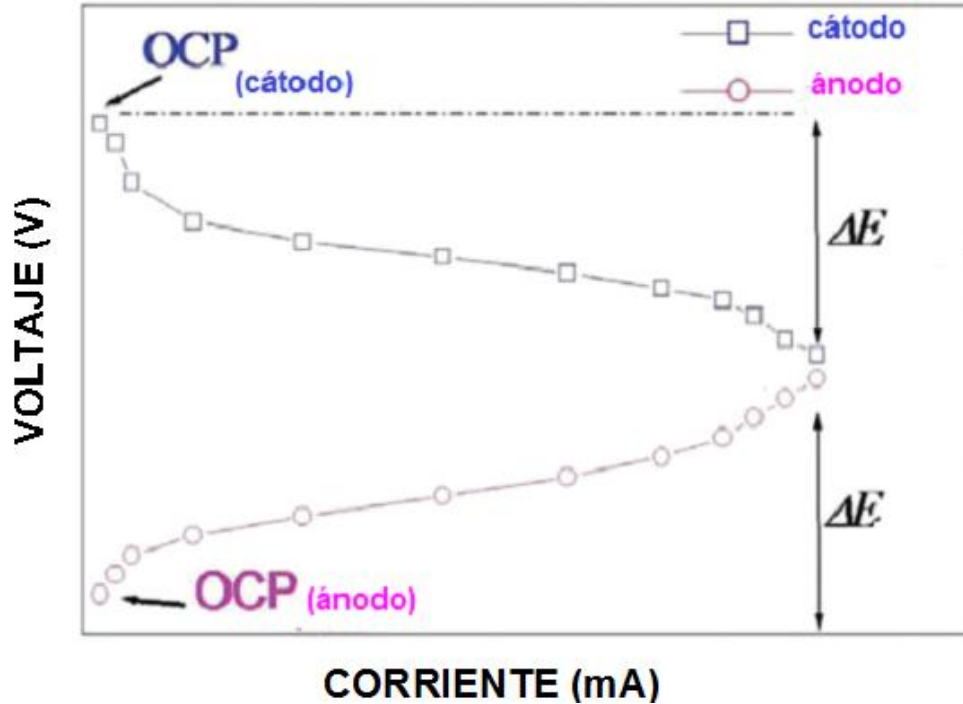


Figura 9.- Curva de OCP para un sistema bioelectroquímico.

2.2.2 Voltamperometría Cíclica.

La determinación de las reacciones redox, así como los mecanismos por los cuales se llevan a cabo, pueden ser identificados por la voltamperometría cíclica (CV). La CV requiere una configuración de tres electrodos para obtener resultados confiables. Los estudios de BES normalmente utilizan barridos de voltaje hacia atrás (backward) y hacia adelante (forward) con velocidades en el rango de 1 a 100 mV s^{-1} [26]. Dentro del comportamiento de una curva de CV se pueden observar los picos de oxidación y reducción, sin embargo, cuando se trabaja con matrices complejas o donde existe más de un sustrato es común encontrar varios picos. En los BES, el objetivo de emplear la CV puede incluir los siguientes puntos:

- a) Investigar los mecanismos de transferencia electrónica, que pueden ser directa o indirecta, entre la biopelícula y el electrodo.

- b) Determinar los potenciales redox de las especies químicas y biológicas presentes.
- c) Evaluar el desempeño de catalizadores empleados.

La técnica permite obtener información en relativamente poco tiempo. Sin embargo, para cuestiones de estandarización y estudios mecánicos es necesario realizar blancos (realizar la técnica solamente con el electrolito o sustrato principal). En la Figura 10 se muestra un gráfico con el resultado de una CV.

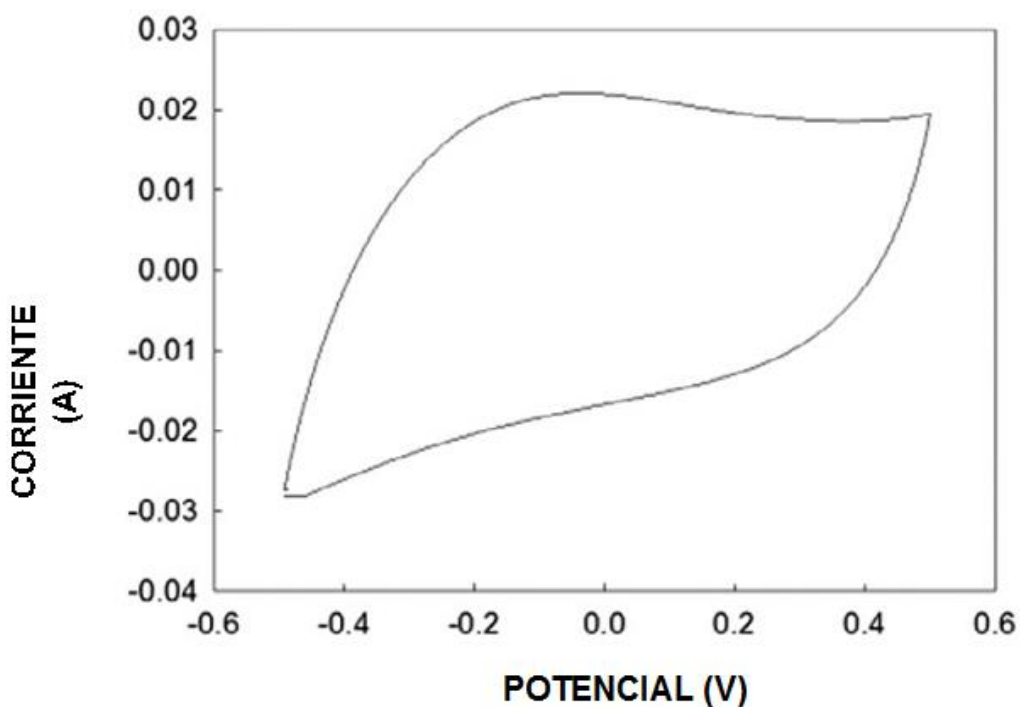


Figura 10.- Voltamperometría cíclica

2.2.3 Técnicas de polarización.

Las curvas de polarización son gráficas del cambio potencial del electrodo (o voltaje de la MEC o MFC) de su estado de equilibrio debido a un flujo de corriente. curva de polarización es una técnica para caracterizar la corriente como función del voltaje. Al cambiar las resistencias del circuito externo, se obtiene un nuevo voltaje, y por lo tanto una

nueva corriente a la resistencia dada. Por ello, para obtener una curva de polarización se evalúan una serie de resistencias externas, midiendo el voltaje en cada una de ellas. Lo siguiente es calcular la corriente $I = E/R_{ext}$ o en su caso, la densidad de corriente al normalizar los datos con el área del electrodo (ánodo) [28]. De forma tradicional, las curvas de polarización poseen tres partes importantes:

- a) Región de activación: se localiza a bajar corrientes y es debido a la irreversibilidad de las reacciones que se llevan a cabo sobre el electrodo. Esta región está controlada por: la naturaleza de los electrodos, catalizadores, especies microbianas, electrolitos, y temperatura.
- b) Región óhmica; aquí se observa una caída casi lineal del voltaje a corrientes intermedias, esto se debe a las resistencias iónicas que presenta el electrolito, la membrana, la biopelícula, etc.
- c) Región de concentración: se da cuando existe un cambio en la concentración de reactivos en la interfase entre el electrodo y el seno de la solución electrolítica. La transferencia de masa se ve afectada por la geometría de los electrodos, la naturaleza del electrolito, metabolitos y los productos.

La curva de potencia es otra información que puede ser obtenida bajo estas técnicas, se calcula a partir del voltaje medido $P = E^2/R$ o también $P = I^2 * R$. El dato más relevante que se puede obtener es la potencia máxima generada por la MEC. Para reportar dichos datos se debe mostrar la curva de voltaje a circuito abierto y la curva de potencia. En la Figura 11 se muestran una curva de polarización y una curva de potencia.

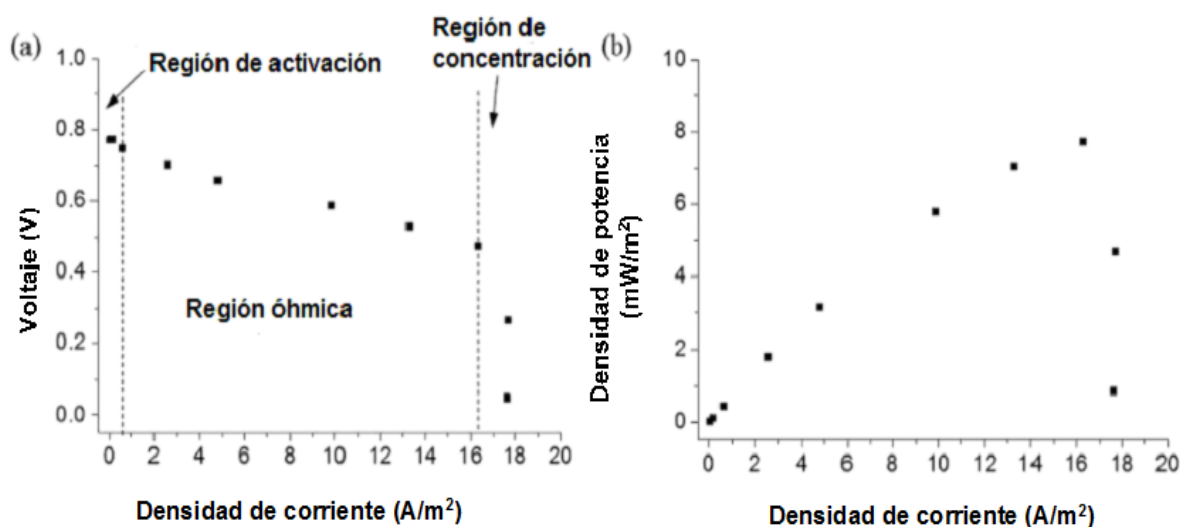


Figura 11.- a) Curva de polarización con sus regiones típicas; b) Curva de potencia [Modificado 28].

2.2.4 Cronoamperometría (CA).

La cronoamperometría (CA) es una técnica electroquímica en la que el potencial de un electrodo (ánodo o cátodo) se mantiene en un valor constante y donde se obtiene como respuesta una corriente en función del tiempo [27]. En los BES, utilizar la CA sirve para monitorear el crecimiento y otros comportamientos de los microorganismos, así como determinar los coeficientes de difusión, cinética y los mecanismos por el cual se están

llevando a cabo las reacciones [28]. Se sabe también que, esta técnica es útil para promover el crecimiento de las biopelículas sobre el ánodo.

En el caso de las MEC, la técnica de CA sirve para aplicar el voltaje necesario para comenzar con el funcionamiento de la celda donde, igualmente, se puede monitorear el crecimiento microbiano en función de la densidad de corriente generada. En la Figura 12 se puede apreciar el comportamiento de una CA.

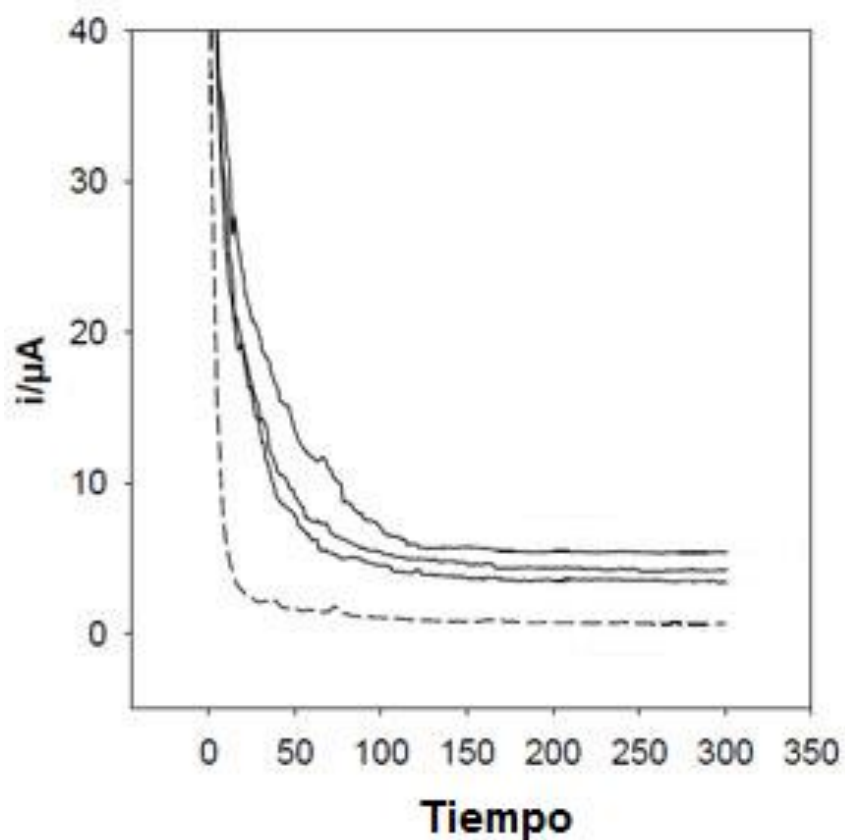


Figura 12.- Curva de Cronoamperometría

2.3 Caracterización del agua residual.

2.3.1 Demanda Química de Oxígeno (DQO).

La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro fundamental para la evaluación de procesos de tratamiento de aguas, ya que mide la cantidad de sustancias susceptibles a ser oxidadas por un medio químico. Se emplea para medir el grado de contaminación y se expresa como $mg O_2/L$ [29].

El método más comúnmente utilizado es el colorimétrico, el cual se basa en la medición de una longitud de onda determinada del ión dicromato o el ión trivalente (Cr^{3+}) resultante, luego de llevar a cabo la oxidación química de la materia orgánica de una muestra, mismo que es equivalente al oxígeno consumido para la reacción. La DQO es un método estandarizado donde el grado de oxidación de la muestra se ve afectado por el tiempo de digestión, la concentración de los reactivos y la concentración de DQO de la muestra. El método colorimétrico cuenta con viales de digestión donde se realiza dicho proceso a una temperatura de $150^{\circ}C$ durante dos horas, luego se espera a enfriar y se realiza la medición en el espectrofotómetro, donde se elaboró previamente una curva de calibración. La Tabla 5 señala las longitudes de onda para cada rango de DQO.

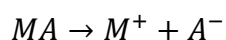
Tabla 5.- Longitud de onda empleada para los rangos de DQO.

Longitud de onda (nm)	Rango de DQO (mg/L)
420	0 -40
620	20-1500

2.3.2 Conductividad electrolítica.

La conductividad electrolítica se define como la capacidad que posee una solución para transportar corriente eléctrica. Esta capacidad depende de la presencia de iones, de su concentración, movilidad, valencia y temperatura. Se considera que la conductividad es un parámetro importante en la caracterización de agua natural, potable, residual, residual tratada y el agua utilizada en el laboratorio.

La conducción de corriente en el agua se debe por la presencia de iones que se encuentran disueltos. Los compuestos que pueden conducir la electricidad pueden ser: ácidos, básicos o sales, los cuales se separan en iones positivos y negativos [31].



Si en una solución electrolítica se colocan dos electrodos de área A separados por una distancia d, y se aplica un campo eléctrico E, la diferencia de potencial V entre los electrodos será proporcional a la distancia d y al campo eléctrico E.

$$V = dE$$

V= es la diferencia de potencial entre los electrodos en volts

E= es el campo eléctrico en amperes

d= es la distancia de separación en cm

Las unidades de conductividad eléctrica son Siemens/cm

2.3.3 pH

El pH queda definido como el logaritmo negativo de la concentración de iones hidronio:

$$pH = -\log[H^+]$$

La medición del valor de pH está basada en la diferencia de potencial de una celda electroquímica empleando un potenciómetro.

El pH es un parámetro de referencia en aguas, ya que hace alusión de las propiedades corrosivas de un ambiente acuático. Los valores altos y bajos son tóxicos para la vida acuática, por lo que se debe tener un control adecuado para mantener los valores cercanos a la neutralidad. Los procesos de tratamiento de aguas se ven afectados grandemente por las fluctuaciones de pH, por ejemplo, en los procesos de floculación-coagulación, así como en los reactores biológicos. En la Figura 13 se ejemplifica la escala de pH.

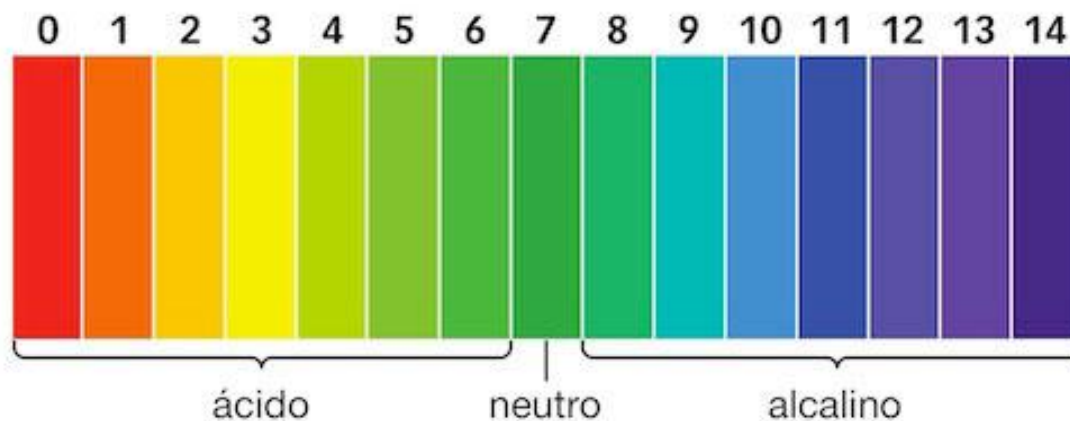


Figura 13.- Escala de pH y colores típicos de indicadores.

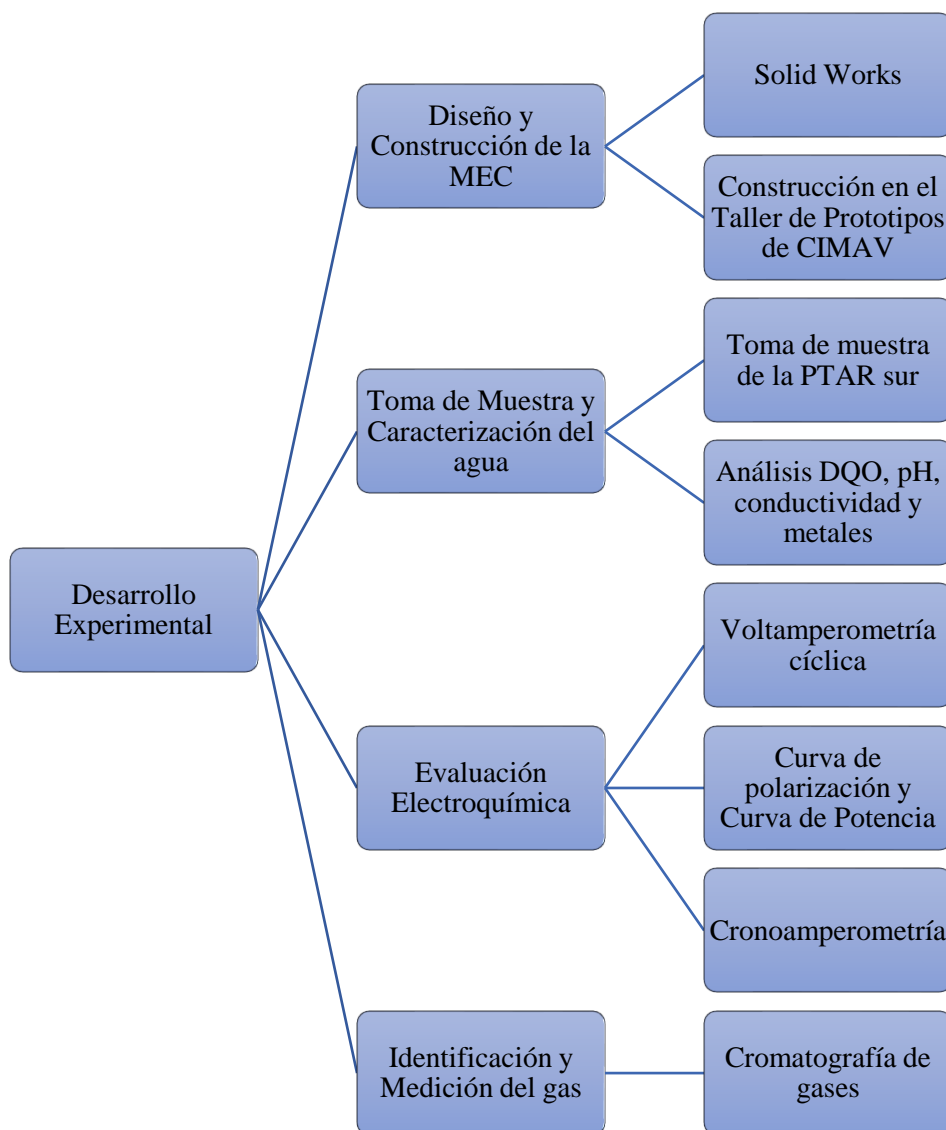
2.3.4 Espectrometría de fluorescencia de rayos X.

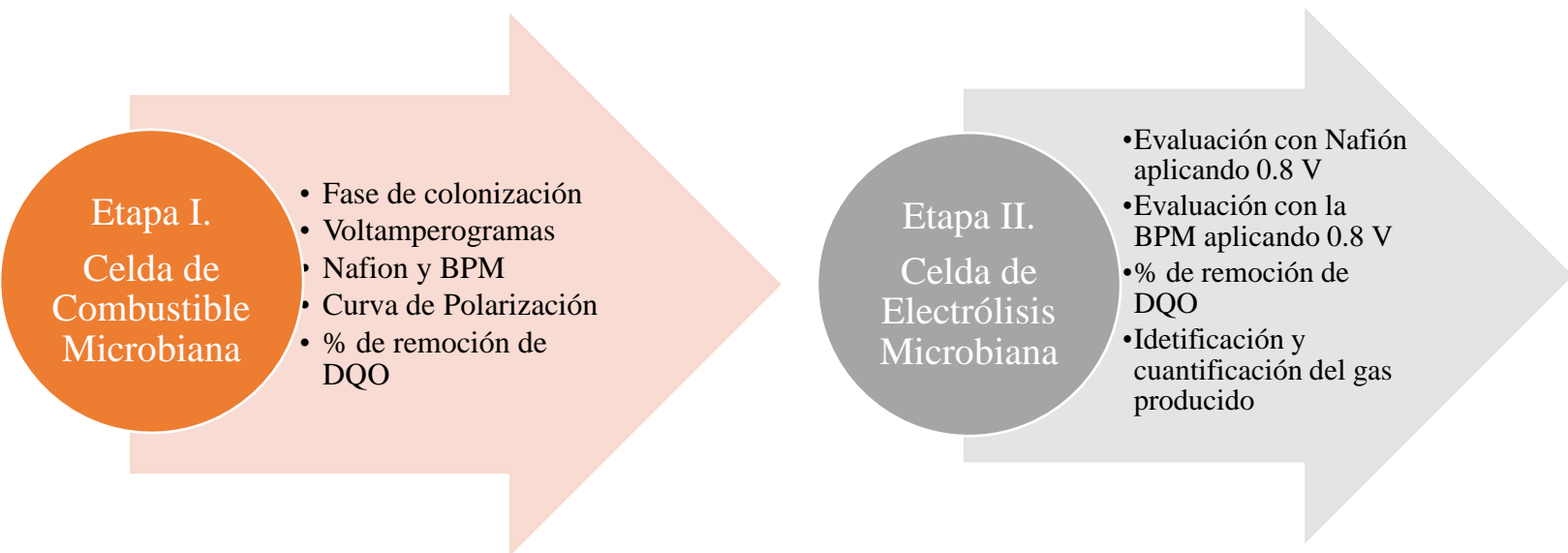
La espectrometría de fluorescencia de rayos X es una técnica de espectroscopia atómica. Esta se basa en las transiciones electrónicas de los átomos cuando son incididos por radiación electromagnética de cierta energía. La excitación del átomo ocurre de su estado basal, el cual es estable, a un estado inestable o excitado. De esto, resultan transiciones en diferentes estados del átomo, mismos que son únicos para cada elemento. Esta técnica posee la ventaja de que no es destructiva, lo cual, es bastante útil cuando se cuenta con poca muestra o bien es una muestra con alto valor económico o cultura.

La absorción de energía por la muestra se lleva a cabo cuando es alcanzada por radiación de altamente energético, como lo son los rayos X. Cuando los átomos del material absorben la energía, un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas interna K o L, es expulsado del átomo. Luego de ser expulsado, el átomo queda en un estado altamente inestable, provocando que los electrones de las capas adyacentes pasen de una capa a otra. La energía de los electrones adyacentes es diferente a la del electrón saliente, por lo que se genera un cambio de energía, la cual se representa en forma de radiación de rayos X. El fotón emitido tendrá una energía específica igual a la diferencia entre la energía de enlace entre el electrón de las capas internas (el expulsado) y el electrón adyacente. Esta es la energía que es única para cada elemento y por el cual se puede identificar fácilmente [30].

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan las metodologías empleadas para la evaluación de la fase experimental, así como los resultados obtenidos hasta el momento. En el siguiente diagrama se muestra, a manera de resumen, las técnicas empleadas.





3.1 Diseño y Construcción del Reactor Bioelectroquímico.

El diseño de la MEC fue realizado mediante SolidWorks tomando en cuenta los antecedentes sobre la arquitectura de dos cámaras, cada cámara tiene un volumen de trabajo de 500 mL. El material para la construcción fue nylamid, ya que este material provee las características de manipulación y resistencia necesarios para trabajar reactores electroquímicos. De igual forma se utilizó acrílico para colocar ventanas en los extremos de la MEC y poder observar el interior del biorreactor. La cámara anódica cuenta con cuatro entradas: una para el electrodo de trabajo, monitoreo de pH, conductividad eléctrica o para la toma de muestra. La cámara catódica solamente cuenta con una entrada para colocar el cátodo y cuenta con un colector para gas de un volumen de 250 mL. La alimentación del sistema será mediante las conexiones rápidas que fueron colocadas en cada cámara, una en la parte superior a 45° con respecto al reactor para la entrada y una en la parte inferior para la salida.

3.2 Toma de Muestra.

La toma de muestra de agua residual fue realizada en la Planta de Tratamiento Sur de la ciudad de Chihuahua bajo los lineamientos de la norma mexicana NMX-AA-3-1980 Norma Mexicana "Aguas Residuales-Muestreo". Se decidió tomar una muestra compuesta, para lo cual, se tomaron muestras durante 24 horas cada 4 horas lo cual permite que los resultados de los análisis sean representativos. La toma se hizo en la caja de distribución, la cual se encuentra situada después de las rejillas y antes de los sedimentadores primarios. En este punto se puede asegurar que las partículas mayores a 1 pulgada ya no se encuentran presentes en la muestra.

3.3 Caracterización del Agua Residual.

3.3.1 Determinación de la DQO en el agua residual.

La curva de calibración para DQO se preparó a partir de una solución estándar de DQO de una concentración de 1002.9 mg/L con las siguientes características:

- Solución Estándar de DQO 1000 mg/L
- No. De Catálogo: 2253923
- Marca: HACH
- Lote: A5134
- Valor Certificado: 1002.9 mg/L

Una vez preparadas las diluciones, se tomaron los viales disponibles (gama de 20-1500 mg/L) y se colocaron 2 mL de los estándares preparados. La muestra de agua residual

fue diluida antes de la digestión para evitar que los valores de DQO quedarán fuera del rango de la curva. Se tomaron 5 mL de alícuota que fueron aforados a un volumen de 25 mL. Luego, del agua residual se tomaron 2 mL por triplicado y 2 mL de agua destilada para el blanco y cada muestra fue colocada en un vial diferente. El reactor para DQO (equipo LR-E37) se calentó, previamente, durante 1 hora a una temperatura de 150°C para lo cual se oprimió el botón con el símbolo de infinito (∞).

Una vez que se añadió la muestra, tanto de agua residual como de estándares a los viales, se cerraron y se mezclaron agitando 5 veces, lo que provocó que la mezcla se calentara al ser una reacción extremadamente exotérmica. Finalmente, se procedió a digerir las muestras colocándolas en el reactor de digestión durante 120 minutos a 150°C. Al término de la reacción, se esperó a que se enfriaran los viales para proceder al análisis espectrofotométrico.

Para la medición en el espectrofotómetro, se encendió 30 minutos antes de realizar las lecturas para alcanzar la estabilidad del equipo, luego se ajustó el valor de la longitud de onda a 620 nm. Se utilizó un blanco para medir el punto cero y se emplearon guantes de látex para manipular los tubos y evitar valores equivocados, además de que cada tubo se limpió con etanol entre cada lectura.

Una vez realizada la caracterización, se calculó el porcentaje de remoción de DQO de cada lote evaluado como MFC, mediante la siguiente fórmula.

$$\% \text{ de Remoción} = \frac{DQO_{inicial} - DQO_{final}}{DQO_{inicial}} \times 100$$

3.3.2 Análisis elemental de metales por XRF.

El análisis para la identificación y cuantificación de metales se llevó a cabo en la Facultad de Ciencias Químicas en el laboratorio de Fisicoquímica. Se procedió a filtrar un volumen de 20 mL de agua residual, empleando un filtro de 0.45 μm para evitar el paso de material orgánico. Luego, se tomaron 995 μL de agua residual y 5 μL de estándar de galio (Ga) y ambos se mezclaron. Se emplearon discos de cuarzo, mismos que se enjuagaron con acetona. Una vez secos, se tomaron 10 μL de muestra y se colocaron en el centro del disco, se realizaron 4 mediciones. Después, se colocaron los discos sobre una parrilla de calentamiento para evaporar el agua. Finalmente, los discos ya secos se instalaron en el carrito de lectura donde el tiempo de irradiación de cada muestra fue de 300 segundos.

3.3.3 Medición de pH y conductividad electrolítica.

La medición de los parámetros de pH y conductividad se midieron con el potenciómetro Oyster pH-conductivity-TDS marca EXTECH Instruments. La calibración para medir pH se realizó con las soluciones buffer de pH 7 y pH 4. Se enjuagó el electrodo con agua desionizada y se ajustó la temperatura de la solución a aproximadamente 25°C. Después, se enjuagó y secó el electrodo para introducirlo en el buffer de valor 7 hasta que se estabilizó. Luego, se enjuagó y secó para colocarlo en el buffer de pH 4 hasta estabilizarlo. Finalmente, se midió el valor de pH en la muestra de agua residual.

La calibración para la medir la conductividad se llevó a cabo colocando el electrodo en agua de la llave, ya que el valor de conductividad debe ser parecido al de la muestra problema. Después se ajustó el potenciómetro para medir conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$) y se midió la conductividad del agua residual.

3.4 Evaluación Electroquímica con la Membrana de Intercambio Protónico y Bipolar.

La evaluación electroquímica fue llevada a cabo de la misma forma como se presenta a continuación, la única variable que cambió fue la membrana. En la primera etapa experimental se evaluó empleando la membrana de intercambio protónico, mientras que en la segunda se cambió por la membrana bipolar.

La configuración que se manejó durante los experimentos electroquímicos fue la siguiente:

- Cámara anódica: electrodo de grafito (bioánodo), agua residual enriquecida con acetato de sodio 20 mM, condiciones de anaerobiosis (purgado con gas N₂). Conexiones del potencióstato al ánodo: azul y verde.
- Cámara catódica: electrodo de Pt (cátodo), solución de NaCl 100 mM. La cámara se purgó con gas N₂ para eliminar la presencia de oxígeno solamente al operar el sistema como MEC. Conexiones del potencióstato al cátodo: rojo y blanco.

3.4.1 Voltamperogramas del ánodo.

La primera prueba para la evaluación del ánodo fue correr acetato de sodio 20 mM como blanco con el ánodo sin colonizar, para después, observar las diferencias en el voltamperograma. Esta técnica provee información valiosa relacionada con la actividad electroquímica del ánodo, principalmente de la difusión del sustrato hacia el ánodo, donde se lleva a cabo la oxidación a través del metabolismo microbiano. La producción de corriente eléctrica aumentará conforme aumente la actividad microbiana, o en otras palabras al

aumentar la biopelícula, misma que no tiene una conformación homogénea ya que va cambiando a medida que el crecimiento microbiano va evolucionando. Dentro de una película se pueden observar dos fases: la primera es la capa externa o superficial y es la que tiene contacto directo con el sustrato mediante un transporte convectivo, la segunda es una capa interna donde la materia se transporte por medio de la difusión [34].

Se corrió a una velocidad de 10 mV/s por 2 ciclos, en una ventana de potencial de -1.1 a 1.1 V empleando como membrana de intercambio iónico Nafion 117.

3.4.3 Potencial a Circuito Abierto

La evaluación del voltaje generado por el sistema se evaluó mediante la técnica de Potencial a Circuito Abierto. El agua residual con acetato de sodio 20 mM fue añadida a la cámara anódica donde se burbujeó con gas N₂ para desplazar el oxígeno y generar un ambiente de anaerobiosis. La cámara catódica se llenó con solución de NaCl 100 mM. Ambas cámaras fueron conectadas a una bomba peristáltica para mantener el flujo de materia en la cámara anódica en movimiento y lograr una buena transferencia hacia el ánodo. Se trabajó con varias muestras de agua residual las cuales fueron cambiadas y reemplazadas al término de 48 horas aplicando una resistencia constante de 1000 Ω .

3.4.2 Curvas de Polarización y Curvas de Potencia.

Después de la fase de colonización, se realizaron curvas de polarización para poder observar las mejores condiciones de operación para el sistema, además de poder conocer la potencia máxima que genera la celda. La curva de Polarización y de Potencia para la primera

parte experimental se llevó a cabo empleando la membrana de Nafion 117 mediante la técnica de voltamperometría lineal de barrido [35] a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Se realizó la técnica al tiempo 0, 48 horas y 96 horas observar la potencia del sistema.

3.4.3 Cálculo de Resistencia Interna.

Un parámetro que es necesario conocer es el valor de la resistencia interna (R_{int}), el cual es un valor que abarca las resistencias en las 3 fases de la curva de polarización: 1) por activación (R_{act}), resistencia óhmica (R_{ohm}) y resistencia por concentración (R_{con}). Para realizar el cálculo de la resistencia se tomaron los datos de potencial (V) y de corriente (I) obtenidos de la curva de polarización para construir otra gráfica que cumple con la ecuación de la recta:

$$y = mx + b$$

Donde:

y= voltaje (V)

m= pendiente (resistencia Ω)

x= corriente (A)

b= intersección adimensional

3.5 Remoción de la Demanda Química de Oxígeno como MFC.

Para la evaluación de la remoción de DQO se trabajó con el sistema como MFC. El tiempo de evaluación fue de 8 horas, periodo en el cual se tomaron muestras de 2 mL para

colocarlos en los tubos para digestión. Una vez recolectadas las muestras lo siguiente fue llevarlas a digerir como lo anteriormente establecido en el punto 3.3.1.

3.6 Evaluación de la Producción de Hidrógeno.

Para medir la cantidad de hidrógeno producido se tomó una muestra de gas proveniente del colector situado sobre la cámara catódica con un volumen de trabajo de 250 mL. La evolución del biohidrógeno se llevó a cabo por medio de cromatografía de gases empleando un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500 equipado con una válvula de muestreo y columnas empacadas Carboxen y Porapak Q. La concentración de hidrógeno se calculó a través de una curva de calibración y del detector de conductividad térmica (TCD). Se tomaron 0.2 mL del gas producido con una jeringa hermética al paso de 24 horas de haber comenzado el experimento y luego se preparó la celda nuevamente y se muestro cada hora durante 8 horas.

Para medir el rendimiento de hidrógeno en términos de DQO se empleó la siguiente ecuación:

$$Y_{H_2} = \frac{n_{H_2}M}{V_L(DQO_{inicial} - DQO_{final})}$$

Donde

n= moles de hidrógeno

M = masa molar del hidrógeno

V = volumen de líquido en la cámara anódica (L)

DQO_{inicial} = el valor antes de iniciar el proceso

DQO_{final} = el valor después de iniciar el proceso

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES.

4.1 Diseño y Construcción del Reactor Bioelectroquímico.

El diseño del biorreactor se puede observar en la Figura 14. Este diseño fue utilizado para la construcción del mismo en el Taller de Prototipos de CIMAV, mismo que se puede observar en la Figura 17.

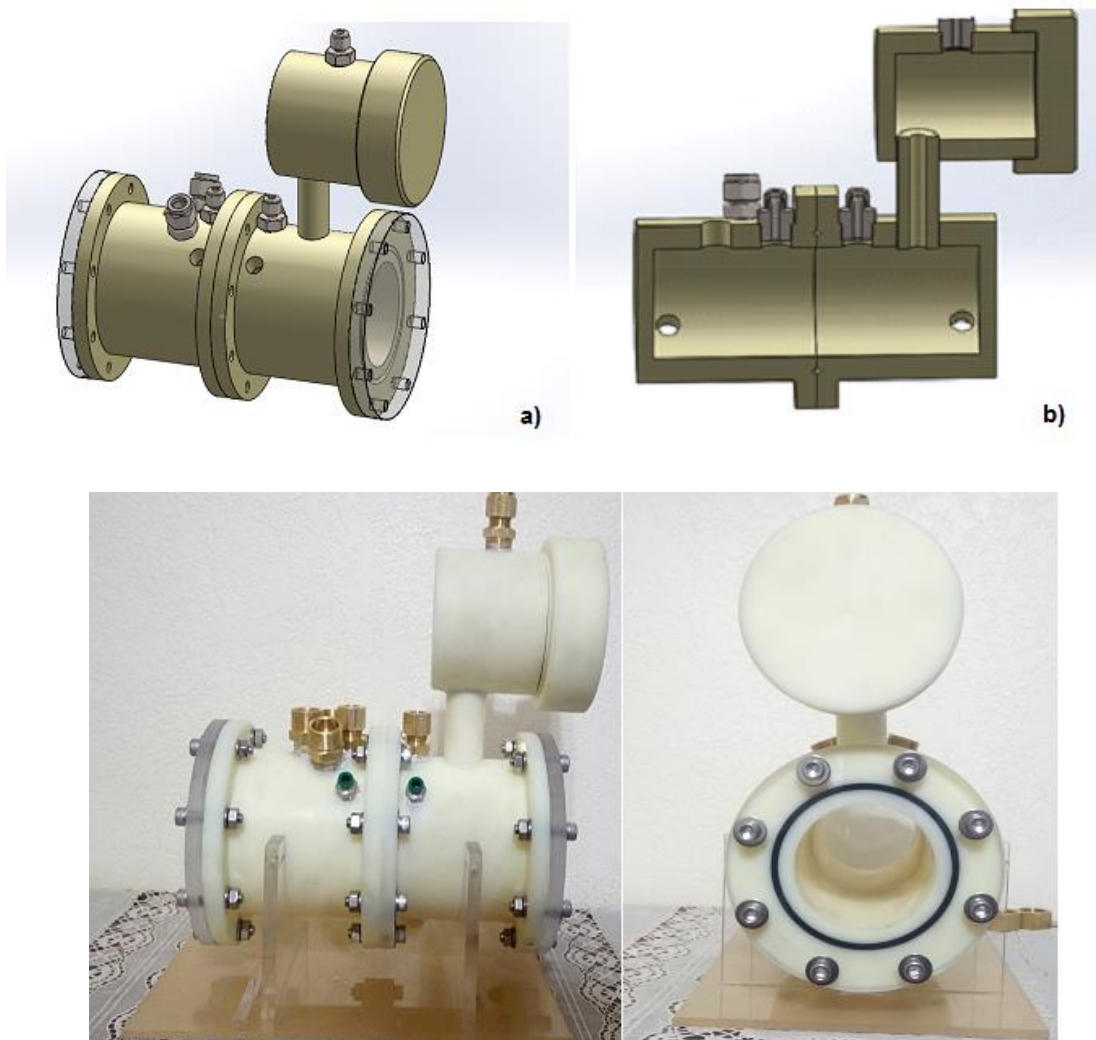


Figura 14.- Celda de Electrólisis Microbiana: superior a) vista lateral, b) vista interna; inferior) reactor bioelectroquímico ya construido

4.2 Toma de Muestra.

Las muestras empleadas para trabajar en el desarrollo de la tesis fueron muestras compuestas. A manera de ejemplo, en la Tabla 6 se muestra la relación de volúmenes que se utilizaron para la toma del primer muestreo.

Tabla 6.- Volúmenes empleados para las muestras compuestas (primer muestreo).

Hora	Volumen Afluyente (mL)
00:00	257
04:00	133
08:00	475
12:00	425
16:00	280
20:00	430
Volumen Total	2000

De acuerdo con la NOM-001-ECOL-1996, si una PTAR se encuentra en operación durante 24 horas, el número de muestras simples que se deben tomar para un muestreo compuesto deben ser de 6. Debido a esto, los muestreos se realizan cada 4 horas partiendo de las 00:00. La cantidad de agua que se debe tomar está relacionada con el valor del caudal que en ese momento esté entrando a la PTAR ya que a diferentes horas los caudales son diferentes. La Figura 16 señala el sedimentador primario de la PTAR y la caja de distribución, donde la se llevó a cabo la toma de muestra.



Figura 1.- a) Sedimentador primario de la PTAR Sur; b) Toma de muestra en la caja de distribución.

4.3 Caracterización del Agua Residual.

4.3.1 Determinación de la DQO en el agua residual.

Las muestras de agua residual fueron medidas utilizando una curva de calibración previamente elaborada. Los valores de absorbancia se muestran a continuación.

Tabla 7.- Concentración de DQO de las muestras de agua residual.

Muestra	Absorbancia	DQO (mg/L)
AG1	0.116	290.5
AG2	0.122	305.5
AG3	0.123	308.0
AG4	0.046	115.5
AG5	0.081	203
AG6	0.074	185.5
AG7	0.115	288
AG8	0.084	210.5
AG9	0.110	275.5
AG10	0.082	205.5

De acuerdo con la clasificación para aguas residuales, los valores de DQO < 400 mg/L son consideradas aguas residuales domésticas con carga baja o con carga orgánica débil.

4.3.2 Espectroscopía por Fluorescencia de Rayos X.

La espectroscopía por fluorescencia de rayos X permitió observar la presencia de los elementos químicos presentes en el agua residual. Estos aparecen en la Tabla 8.

Tabla 8. Elementos identificados por XRF de las muestras de agua residual.

Elemento	Concentración mg/L
Na	163.36 ± 9.42
Cl	135.72 ± 0.39
Ca	77.31 ± 0.16
S	58.43 ± 0.33
K	26.46 ± 0.44
P	6.285 ± 0.26
Sr	0.617 ± 0.0035
Fe	0.401 ± 0.00525
Zn	0.292 ± 0.00375
Br	0.229 ± 0.0025
Ti	0.165 ± 0.0085
Mn	0.065 ± 0.004
Cu	0.051 ± 0.002
Rb	0.021 ± 0.001
Ni	0.011 ± 0.00175

Los resultados obtenidos descartan la presencia de metales pesados en las muestras. Esto muestra una correlación con la carga orgánica mediante la DQO. Una carga orgánica < 450 mg/L y la ausencia de elementos tóxicos corresponden a un agua residual que puede clasificarse como domésticas. Estas aguas son de origen residencial (desechos humanos, baños, cocina) en conjunto con otras actividades (comercial y servicios).

Los elementos más abundantes en las muestras fueron: sodio, cloro, azufre, calcio y potasio con concentraciones mayores de 20 mg/L. La presencia de dichos elementos se puede relacionar con algunos aspectos importantes. El sodio y cloro son los iones más comunes en las aguas domésticas y su alta concentración atribuye una alta conductividad. Por otro lado, el calcio es un elemento que se relaciona con la dureza del agua. Mientras que el azufre y el

potasio son elementos empleados por los microorganismos para sus funciones metabólicas, como ejemplos las bacterias sulfato reductoras.

4.3.3 Medición del pH y la conductividad electrolítica.

Los resultados de la medición del pH y conductividad se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Valores de pH y conductividad para las muestras de agua residual.

Muestra	pH	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
AG1	7.81	1385
AG2	7.55	1380
AG3	7.83	1308
AG4	7.98	1377
AG5	7.88	1385
AG6	7.24	1388
AG7	7.24	1385
AG8	7.80	1383
AG9	7.05	1388
AG10	7.75	1381

Los valores de pH que se midieron en las muestras de agua residual están cerca de la neutralidad. Esto resultó ser benéfico para el proyecto ya que la actividad biológica se

desarrolla en rangos muy estrictos de pH [39]. Un valor entre 5 y 9 no siempre tiene un efecto significativo en el desarrollo microbiano, sin embargo, el crecimiento óptimo se lleva a cabo a valores 6.0 y 8.0 [39].

La identificación de comunidades microbianas no forma parte del alcance de esta tesis, sin embargo, a través de los parámetros anteriormente presentados y las condiciones de anaerobiosis, podemos sugerir el tipo de bacteria que puede estar realizando la actividad microbiana. De acuerdo con Sun *et al* [40] y Guotao *et al* [41], *Geobacter sulfurreducens* tiene un pH óptimo de 7.2 – 7.5, sin embargo, se ha reportado que puede soportar de 6.5 - 8.5. A pesar de conocer esta información, es muy arriesgado concluir que sea esta bacteria la responsable de la actividad. Al tratarse de una muestra ambiental los consorcios microbianos y la interacción de estos puede ser el causante del funcionamiento de la MEC.

La conductividad eléctrica nos provee la información sobre los iones que se encuentran disueltos en el agua. Los valores de conductividad, por ejemplo, del agua natural (0.5 y 1.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$) se encuentran gobernados por factores como el tipo de suelo y la disolución de los minerales del mismo [42]. En el caso del agua residual, los valores que se presentan son superiores debido a la carga de electrolitos disueltos en la misma.

4.4 Evaluación Electroquímica.

4.4.1 Potencial a Circuito Abierto

El potencial del sistema MFC-Nafion fue monitoreado durante un periodo de 12 días en el cual se pudo observar un voltaje máximo producido de 0.7 V al comienzo del día 7,

mismo que se mantuvo constante durante los 5 días restantes. En la Figura 18 se muestra la evolución del voltaje a través del tiempo.

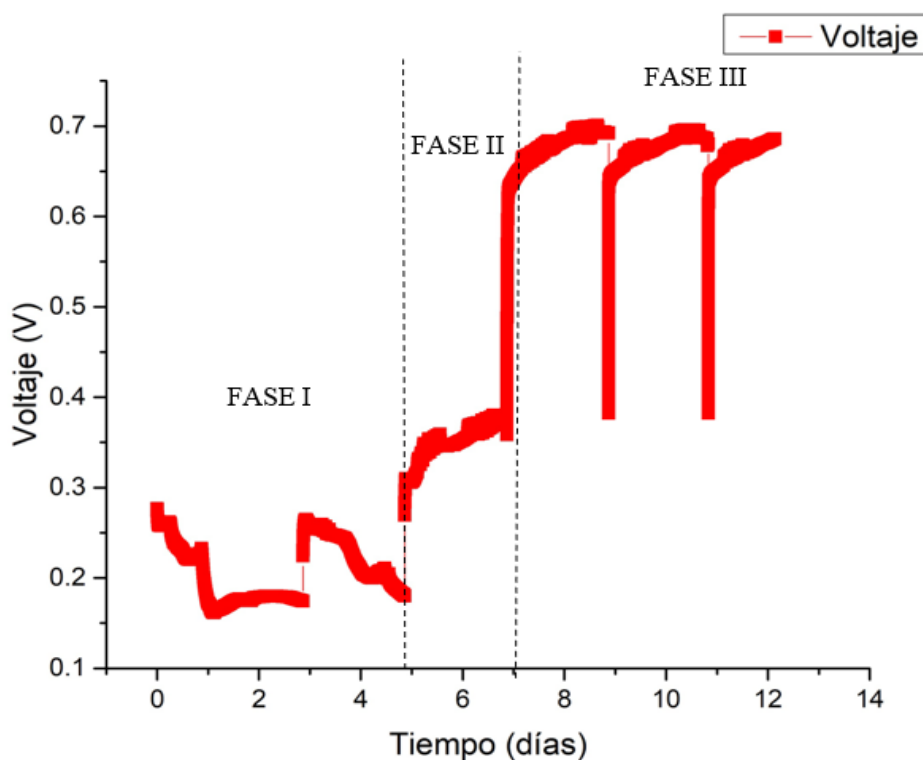


Figura 2.- Voltaje producido a través del tiempo del sistema MFC-Nafión.

La gráfica revela información que se relaciona con la formación de biopelícula. La primera caída se sitúa a las 24 horas de haber colocado el agua residual. Después durante 48 horas el voltaje se mantuvo constante. El cambio de agua residual se realizó cada 2 días y se pueden ver diversas fases que a continuación se explican como una forma indirecta de medir el crecimiento microbiano [46].

- Fase I: lo que se sitúa como primera fase se conoce como la fase de latencia. Esta fase corresponde al periodo de adaptación de los microorganismos. No existe crecimiento, solamente hay consumo de sustrato. De igual forma, como parte de la microbiota normal del agua residual, existe la presencia de coliformes los

cuales poseen nula actividad bioelectroquímica. Esto se refleja con la generación de voltajes bajos entre 150 y 300 mV.

- Fase II: esta fase corresponde al crecimiento exponencial. Las bacterias comienzan a dividirse a la máxima velocidad posible. En esta parte de la gráfica se ve como el voltaje comienza a aumentar de manera *cuasi* lineal del día 5 al 7.
- Fase III: a partir del séptimo día, el voltaje adopta un comportamiento casi constante con un voltaje de 0.7 V. Al momento de cambiar el agua (después de cada 48 h) se ve como el voltaje continúa estable.

Este proceso de crecimiento microbiano sobre el electrodo tiene su principio en la formación de biopelículas. La biopelícula, al formarse, indicará que el número de células situadas sobre la superficie está aumentando, por lo tanto, el aumento de voltaje se relaciona con el crecimiento previamente descrito. El espesor de una biopelícula oscila entre 0.1 y 2 mm, en la cual los nutrientes llegarán a los microorganismos de forma convectiva a la parte superficial (externa). Por otro lado, en la parte interna los nutrientes, así como los aceptores de electrones se rigen por un transporte de materia difusivo [34].

La composición de la biopelícula no es homogénea. La parte electroactiva se encuentra en la parte superficial, mientras que la parte interna se encuentran con porciones de materia orgánica no biodegradable procedente de la muerte celular [34]. Debido a lo anterior, el hecho de tener una película microbiana gruesa no significa que todas las células sean viables para el transporte de electrones. La naturaleza y grosor de este sistema biológico también representa una resistencia al paso de corriente que se puede observar en las curvas de polarización presentadas más adelante. La Figura 19 esquematiza el proceso de colonización del electrodo.

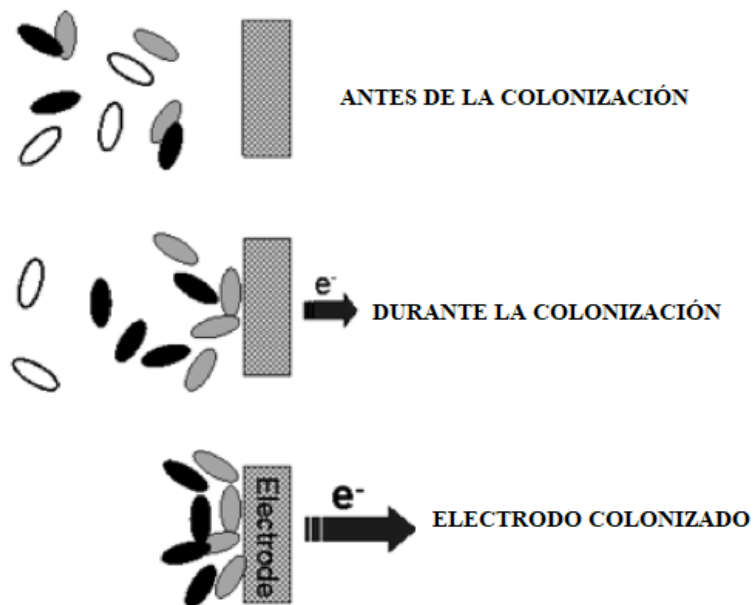


Figura 3.- Esquema del proceso de colonización del ánodo (Tomado y Modificado de Chang et al., 2006)

4.4.2 Voltamperogramas del ánodo.

La técnica de voltamperometría cíclica permitió observar el aumento en la actividad bioelectroquímica por parte de los microorganismos. En la Figura 20 se muestran los voltamperogramas en diferentes etapas de la colonización del ánodo empleando la membrana de Nafion.

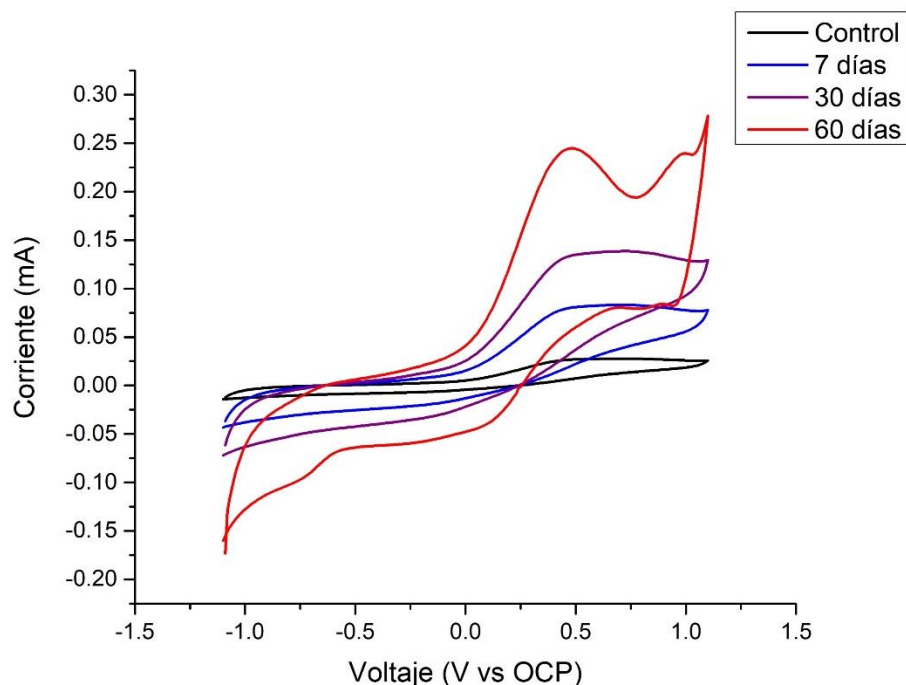


Figura 4.- Voltamperogramas del ánodo a diferentes tiempos. Líneas: negro (blanco ánodo sin colonizar), azul (medido a los 7 días), morado (medido a los 30 días), rojo (medido a los 60 días).

El voltamperograma con el electrodo sin colonizar presenta un pico de oxidación en 0.5 V que corresponde al acetato de sodio. La técnica permite observar si existen procesos redox reversibles e irreversibles. En este caso, el acetato se oxida de manera irreversible presentando una curva de geometría sigmoideal, la cual es característica de este proceso.

A medida que el tiempo avanzó se realizaron las voltamperometrías a los 7, 15, 30 y 60 días para monitorear el comportamiento de la biopelícula. Los gráficos obtenidos revelan que la corriente eléctrica fue aumentando, lo cual se le atribuye a la actividad microbiana. De acuerdo con Uria *et al.*, 2017 la voltamperometría permite discernir el tipo de mecanismo de transferencia electrónica se está llevando a cabo y a su vez esto se relaciona con los tipos de bacterias que se encuentran en la comunidad microbiana. El mecanismo es uno de tipo directo, ya que no existe una reacción irreversible por lo que no hay un mediador que lleve a cabo reacciones redox reversibles. Como se mencionó anteriormente, el pico de oxidación

corresponde a la actividad microbiana sobre el acetato. El pico que se observa en la parte de la reducción electroquímica se asocia al citocromo C, el cual juega un papel fundamental en la cadena transportadora de electrones. El mecanismo de transferencia directa por el citocromo C ya ha sido probado y demostrada en *G. sulfurreducens* [45]. En la Figura 21 se ejemplifica el proceso de la cadena transportadora de electrones.

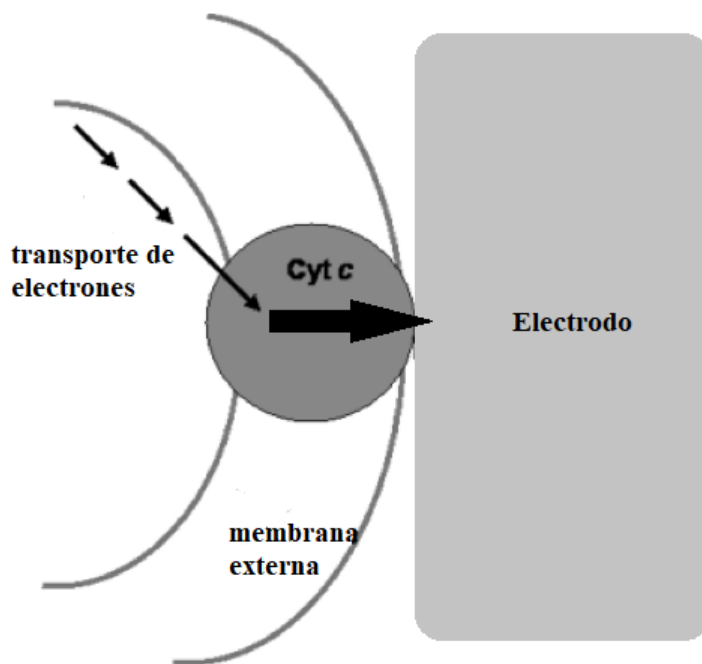


Figura 5.- Representación esquemática del transporte electrónico fuera de la célula por medio del citocromo C. (Tomado y modificado de Chang et al 2006)

Al cambiar la membrana de Nafion por la membrana bipolar, teóricamente la biopelícula ya estaba formada, de acuerdo con los resultados de OCP y de voltamperometría cíclica. Antes de la medición de CV se dejó el sistema en potencial a circuito abierto para esperar a que se equilibrara el voltaje. Una vez alcanzado un potencial estable, se procedió a realizar la medición. En la Figura 22 se observa la voltamperometría con la BPM.

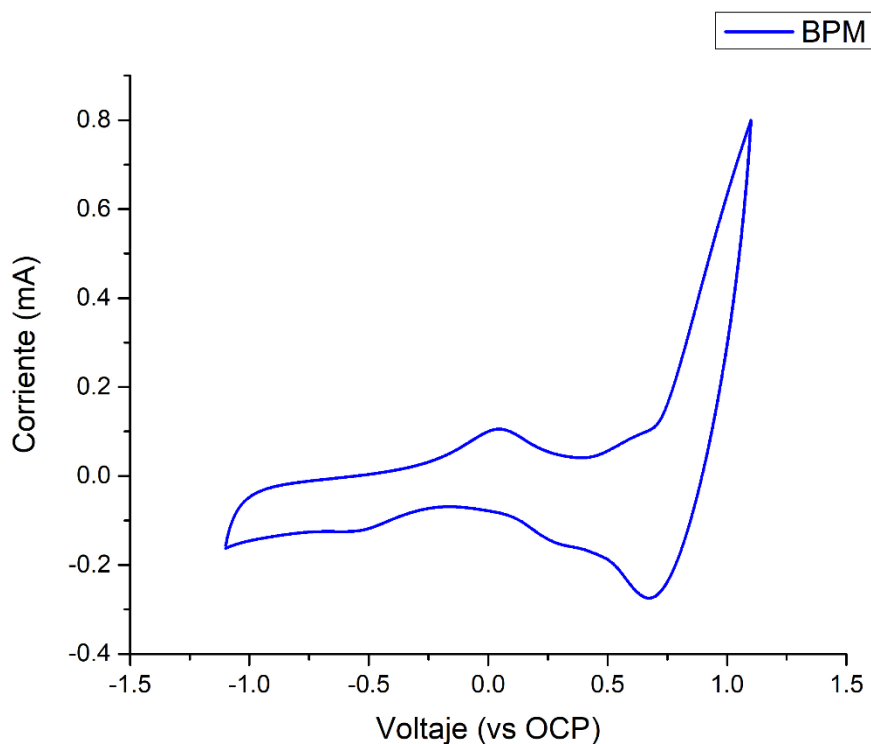


Figura 6.- Voltamperometría cíclica del sistema con la BPM (85 días).

En este caso se observa una curva diferente a lo que se obtuvo empleando Nafion. La diferencia principal es que aquí se puede observar que se está llevando un proceso redox reversible, ya que existe un pico de oxidación y un pico de reducción (O/R). Citando nuevamente a Uria *et al.*, 2017 el hecho de que existan picos de esta naturaleza nos indica la presencia de mediadores redox los cuales son empleados para el transporte de electrones. La literatura marca una serie de mediadores como, por ejemplo: 2-amino-3-carboxil-1,4-naftoquinona (ACNQ), piocinanina, pirroquinolina y flavinas.

Cabe resaltar que durante la estabilización del voltaje con la BPM el agua residual comenzó a tornarse de un color verde, lo que en un inicio se asoció a la presencia de algas. Debido a esto, se cambió el agua residual y se realizó lo ya descrito en la sección de metodología. El color verde volvió a aparecer por lo que se procedió a realizar la medición nuevamente, sin embargo, el resultado de la voltamperometría fue el mismo. El hecho de que

el mecanismo de transferencia haya cambiado, indica la posibilidad de que los consorcios microbianos también lo hayan hecho. La presencia del pigmento verde indica que, probablemente una bacteria predominante en el ánodo sea *Pseudomonas*, quien posee la capacidad de liberar un pigmento verde conocido como piocianina. La piocianina ha sido identificada como la responsable de la actividad electroquímica [45].

La corriente generada fue menor que la obtenida con Nafion, además, el pico de oxidación se encontró desplazado hasta los potenciales negativos. Este comportamiento puede asociarse a un efecto de aumento en la resistencia interna ocasionado por el cambio de membrana [34]. La Figura 23 muestra la ventana de la cámara anódica con la coloración verde mencionada anteriormente.

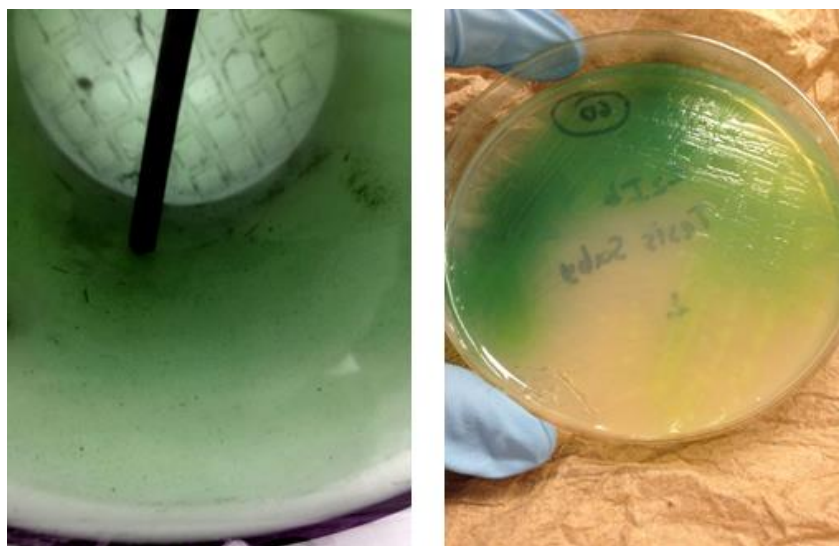


Figura 7.- Izquierda) Cámara anódica después de cambiar la membrana BPM; Derecha) Medio de cultivo con *Pseudomonas aeruginosa*

4.4.3 Curvas de Polarización y Curvas de Potencia.

Mediante las curvas de polarización y las curvas de potencia se pudo evaluar el sistema en términos de trabajo. Las mediciones se realizaron a los tiempos 0, 48 y 96. Los resultados se presentan en la Figura 24.

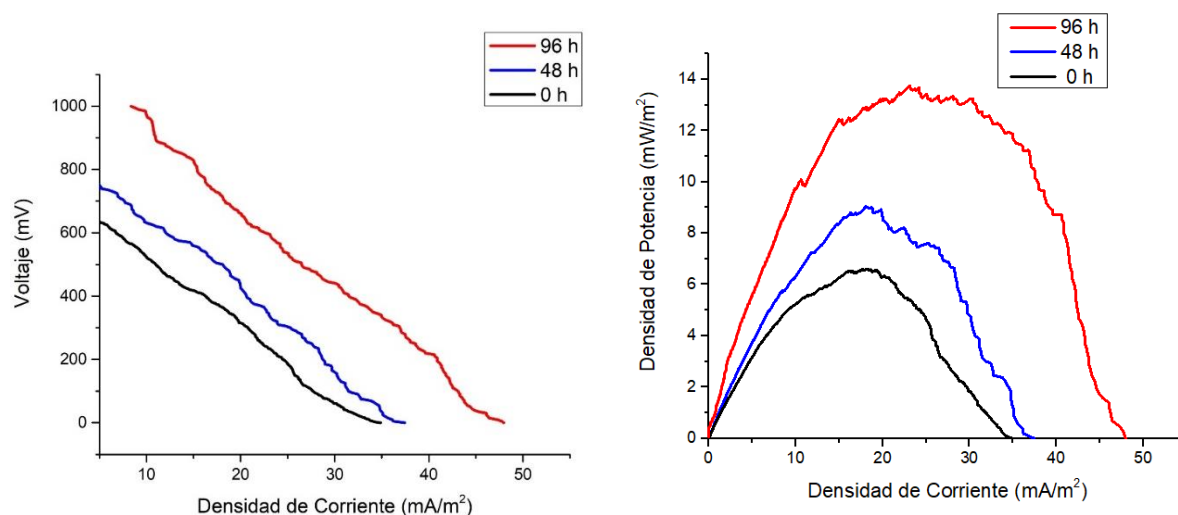


Figura 8.- Izquierda) Curva de polarización; Derecha) Curvas de densidad de potencia. Negro (0 h), azul (48 h), y rojo (96 h).

Las curvas de potencia muestran un comportamiento que va aumentando a través del tiempo. Las potencias máximas reportadas fueron: a) para el tiempo 0: 6.51 mW/m^2 , b) a las 48 horas: 8.22 mW/m^2 y c) a las 96 horas: 13.24 mW/m^2 . Este aumento en la potencia del sistema se relaciona con la actividad de la biopelícula.

Las curvas de polarización permiten establecer cuáles son las pérdidas que lleva el sistema. Los resultados obtenidos revelan que las pérdidas mayoritarias se dan a densidades de corriente de entre 15 y 50 mA/cm^2 , las cuales están asociadas a las pérdidas por el transporte de iones y la resistencia al paso de electrones. Igualmente, estos sobrepotenciales pueden deberse a los materiales que se están empleando para el sistema bioelectroquímico. Otro punto importante que se puede rescatar de las curvas de polarización es que las pérdidas

por concentración (falta de sustrato) no se ven reflejadas de manera tan clara, lo cual nos dice que el transporte de materia es suficiente para su consumo.

En la Figura 25 se observan los resultados obtenidos para el sistema con la membrana bipolar. La potencia máxima para el sistema fue de 2.6 mW/m^2 , lo cual fue bajo al compararlo con lo obtenido con Nafion. Por otro lado, la curva de polarización tiene más marcada la región por activación, lo cual indica pérdidas debido a que no se emplea un sobrepotencial adecuado para que ocurra una reacción electroquímica. Esto puede asociarse con un valor de resistencia interna elevado.

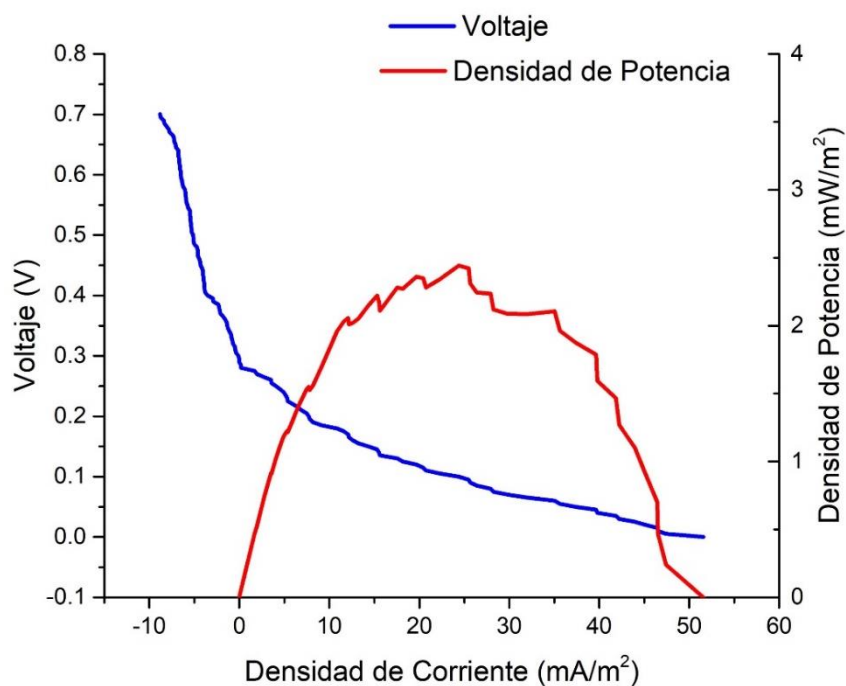


Figura 9.-Curva de polarización y de Potencia del sistema MFC-BPM

La resistencia interna se calculó para el sistema MFC-Nafion y el valor obtenido fue de $6.8 \text{ k}\Omega$. López-Hincapie [43] calculó la resistencia interna para un sistema MFC donde clasifica una resistencia de $1.3 \text{ k}\Omega$ como medianamente alta, mientras que un valor calculado de $14 \text{ k}\Omega$ como extremadamente alto. Por otro lado, la resistencia interna del sistema MFC-

BPM fue de 35.9 k Ω . Este último valor es extremadamente alto, lo que explicaría el pobre desempeño eléctrico del sistema con la BPM. Con fines comparativos y de análisis, en la Tabla 8 se reportan los resultados de potencia, resistencia interna y voltaje generado en este trabajo y con otros estudios comparables.

Tabla 8.- Comparación de parámetros eléctricos en diferentes estudios.

	Potencial (mV)	Potencia Máxima (mW/cm²)	Resistencia Interna (Ω)	Referencia
SRB-A1	632	20.7	3650	Ling Weng y Lee. 2015
SRB-D1	626	2.3	26700	Ling Weng y Lee. 2015
SRB-D2	654	73.8	1340	Ling Weng y Lee. 2015
MFC-Nafion	1500	44.6	580	Rivera-Álvarez. 2014
MFC-Nafion	700	110.2	6800	Este trabajo
MFC-BPM	-	2.3	35900	Este trabajo

Ling Weng y Lee en el 2015, efectuaron un análisis de reproducibilidad en dos sistemas MFC de doble cámara con membrana de intercambio catiónico y obtuvieron resultados más bajos en cuanto a la potencia del sistema, pero mayores en términos de densidad de corriente. De este estudio se pudo concluir que, a pesar de ser los mismos materiales y mismas condiciones, el comportamiento queda gobernado por la interacción

microbiana y por la población que predomine en los ánodos empleados. En la Figura 26 se exponen las curvas de polarización y de potencia construidas en la investigación.

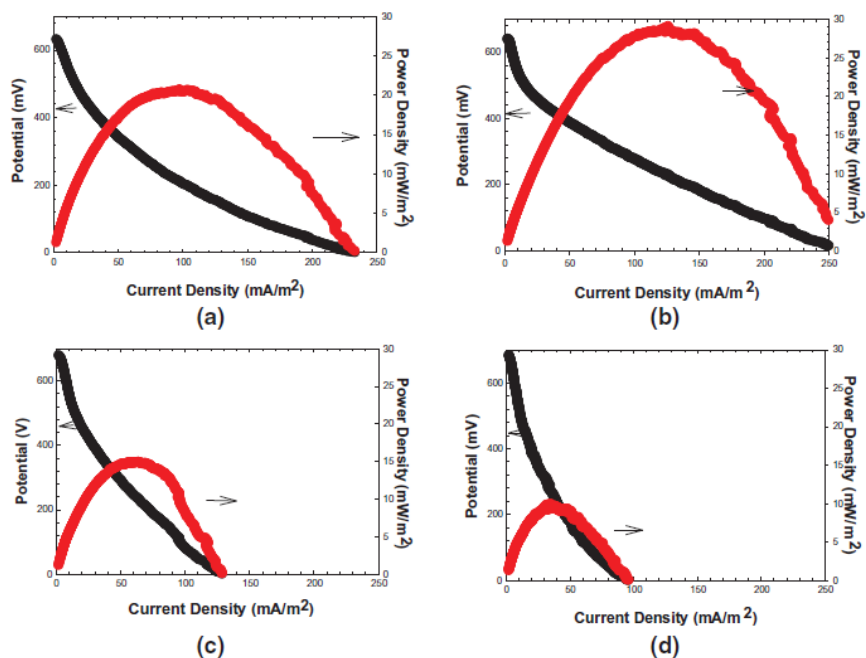


Figura 10.- Curvas de polarización y de Potencia del estudio realizado por Ling-Wen y Lee.

4.5 Remoción de la Demanda Química de Oxígeno MFC.

La remoción de DQO fue evaluada en un periodo de 8 horas. Se construyeron gráficas de DQO vs Potencia para observar si hubo algún cambio en la potencia del sistema.

El porcentaje de remoción de DQO fue en promedio de un 74.77%. Sin embargo, la potencia máxima fue aumentando a medida que pasaba el tiempo, lo cual sugiere que la celda tiene un mejor desempeño en términos de potencia conforme los microorganismos comienzan a oxidar la materia orgánica. Además de esto, la influencia de la membrana es muy importante. Rivera-Álvarez [34] evaluó el efecto de una membrana catiónica contra una membrana de Nafion y encontró que la resistencia interna es menor cuando se emplea una membrana de naturaleza catiónica, teniendo como resultados mayores densidades de potencia. Los resultados de la remoción de DQO y de la potencia generada por la celda se muestran en la Figura 27.

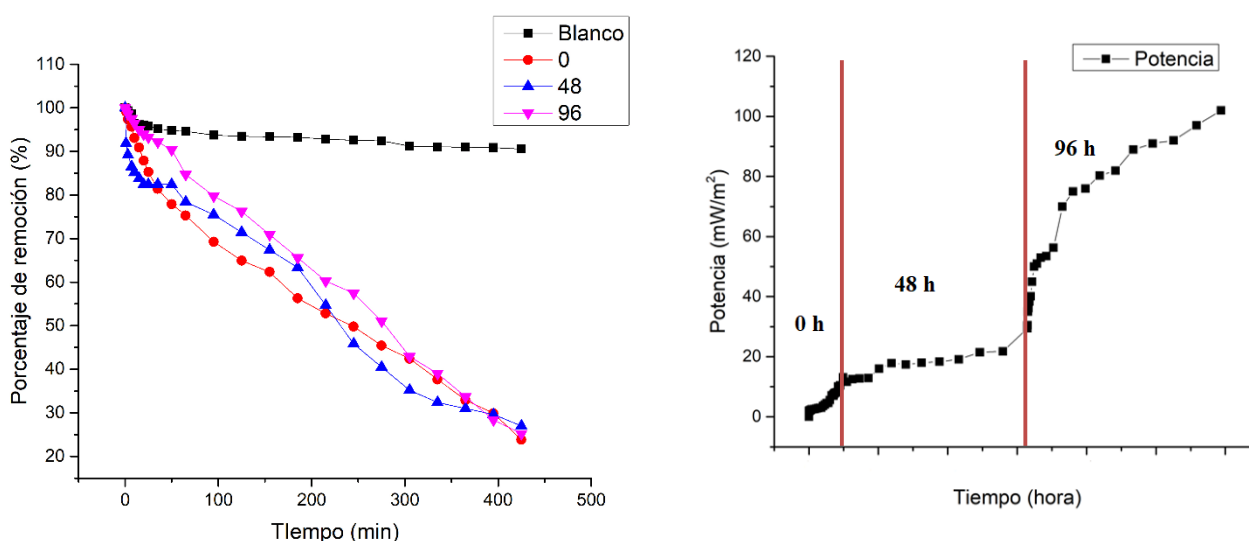


Figura 11.- Cinética de Remoción de DQO y Densidad de Potencia a los tiempos: a) 0; b) 48 h; c) 96 h

Las cinéticas nos proveen de información suficiente para determinar el orden de reacción. En el caso de los sistemas bioelectroquímicos, los microorganismos comenzarán a consumir el sustrato que sea más simple y así comenzar a degradar según una reacción de orden 0 (remoción lineal) [44]. Este comportamiento se presenta típicamente en reacciones que se llevan a cabo sobre superficies [34]. Sin embargo, en este caso, las cinéticas se

ajustaron a un primer orden, cual infiere que la cinética depende directamente de la concentración de un sustrato.

La cinética de remoción empleando la membrana bipolar se muestra en la Figura 28. En este caso se puede ver que la potencia no presenta un comportamiento *cuasi* lineal, como lo reportando con Nafion, de hecho, el comportamiento presenta variaciones que aumentan y disminuyen a medida que pasa el tiempo. El efecto de la membrana, al parecer tuvo un efecto sobre la cinética de reacción. En este caso se ajustó a una cinética de orden 0. La Tabla 9 muestra las constantes y el orden de reacción para cada cinética.

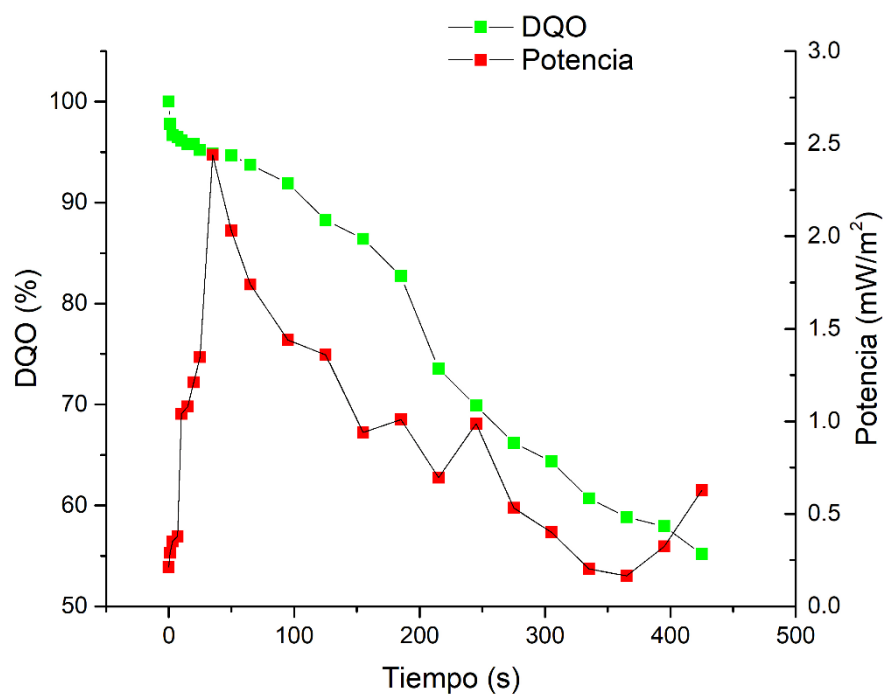


Figura 12.- Cinética de remoción y medición de la potencia en el sistema MFC-BPM.

Tabla 9.- Constantes cinéticas y orden de reacción para la cinética de degradación.

	Orden de Reacción	Constante de Rapidez (K)	R ²	% de Remoción	Potencia Max (mW/m ²)
MFC-Nafion	1	0.0029 min ⁻¹	0.98	74.77	102.2
MFC-BPM	0	0.726 mg L ⁻¹ min ⁻¹	0.98	44.1	2.5

En la sección de Anexos se presenta el método por el cual se obtuvieron los datos presentados en la tabla.

4.6 Producción de Hidrógeno.

La producción al término de 24 horas fue de 90.03 μmoles de H₂. Los parámetros que se evaluaron para medir el rendimiento de producción se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Parámetros evaluados para medir el rendimiento de hidrógeno sistema MFC-Nafion y MEC-BPM

Tiempo de Reacción	Voltaje Aplicado	DQO inicial (mg/L)	DQO final (mg/L)	μmoles de H ₂
24 horas	0.8 V	371	30.1	90.01
8 horas	0.8 V	165.5	44.9	36.33
24 horas	0.8 V	680.5	375.5	5.93

La Figura 29 muestra la evolución del hidrógeno en la cinética de 8 h y la cinética de remoción de DQO. El hidrógeno comenzó a producirse a partir de los 40 minutos con una pureza en su composición del 100% ya que el cromatógrafo no detectó la presencia de otros gases como CO₂ o CH₄. La resistencia del sistema influye igualmente en la producción de hidrógeno, ya que es necesario el transporte eficiente de electrones para la recombinación con los protones. La cinética de producción de hidrógeno reveló un orden 0 y el rendimiento de producción de hidrógeno en términos de DQO para este sistema fue de 0.0103 mg H₂/mg DQO. En el sistema MEC-BPM no se siguió una cinética por 8 horas, sin embargo, se muestreó al inicio y al final de una corrida de 24 horas para calcular el rendimiento de producción.

Los resultados obtenidos, al compararlos con el Nafion, fueron más bajos obteniendo solamente un rendimiento de producción de 0.00007122 mg H₂/mg DQO. En modo MEC, se puede observar que el porcentaje de remoción aumenta un porcentaje significativo como efecto del voltaje aplicado.

Una de las ventajas principales de emplear una membrana como separador de cámaras es, precisamente, que se obtiene un gas de alta pureza. Sin embargo, un factor que se debe tomar en cuenta es la resistencia que este puede aportar a la celda.

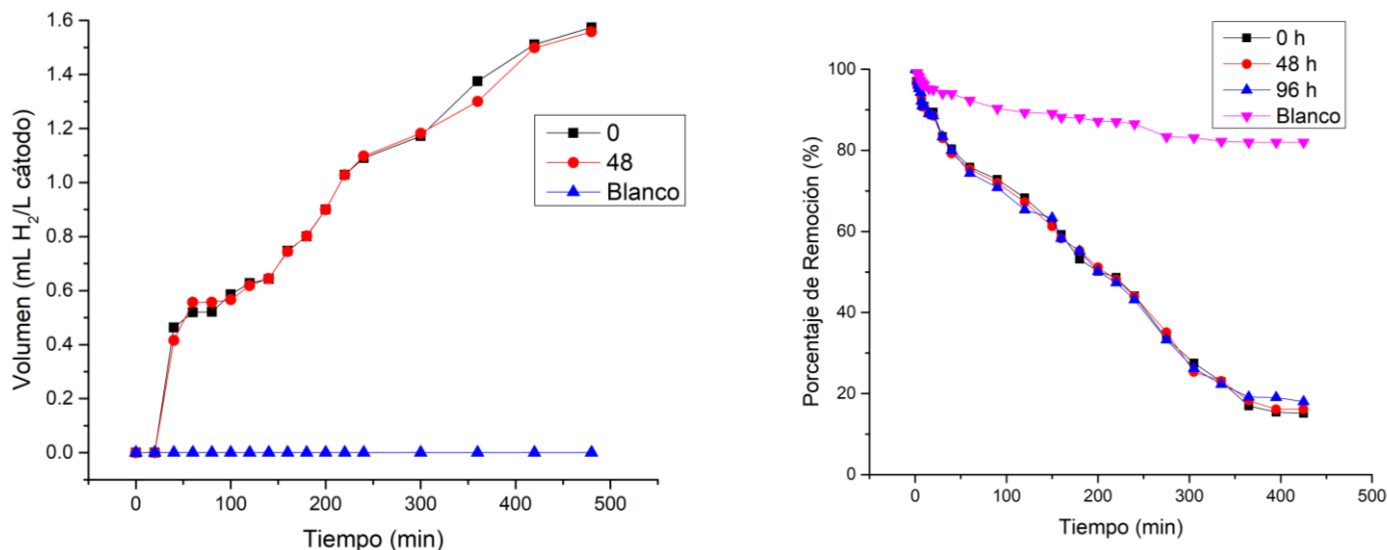


Figura 13.- Producción de Hidrógeno del Sistema MEC-Nafion

Los porcentajes de recuperación de hidrógeno para estos sistemas normalmente no son muy altos. Además, dichos porcentajes están inversamente relacionados con la concentración de DQO inicial. Lo cual sugiere que, si bien los sistemas bioelectroquímicos funcionan correctamente como depuradores de aguas residuales, se obtienen mejores resultados en producción de hidrógeno si se trabaja con concentraciones bajas. Por lo tanto, las celdas de electrólisis microbianas y demás sistemas bioelectroquímicos son idóneos para ser utilizados después de un proceso de tratamiento previo. La Tabla 11 muestra, a manera de comparación, los resultados obtenidos de porcentaje de recuperación de hidrógeno vs. los resultados obtenidos en este trabajo.

Tabla 11.- Comparación en la recuperación de hidrógeno en sistemas similares.

DQO inicial (mg/L)	Voltaje Aplicado (mV)	Membrana	Recuperación de H ₂ (%)
1200†	550	CEM	2.8
600†	550	CEM	4.5
400†	550	CEM	5.2
166*	800	Nafion	7.6
680*	800	BPM	0.5

† Rivera-Álvarez. 2014

*Este trabajo

Como se puede apreciar en la Tabla anterior, los resultados obtenidos con Nafion en el sistema MEC de la presente investigación son más altos que lo reportado por Rivera-Álvarez. Sin embargo, se debe tomar en cuenta dos factores que son cruciales para un desarrollo óptimo: el primero es la concentración, como se había resaltado anteriormente, a bajas concentraciones el porcentaje de recuperación será más alto. El segundo factor es el voltaje, en este proyecto el voltaje empleado fue de 800 mV ya que este es el potencial mínimo para que la BPM pueda funcionar correctamente.

Además de estos factores, la naturaleza del inóculo y cómo cambian las comunidades microbianas son de suma importancia y, como se vio en la sección de voltamperometrías, el desempeño electroquímico y la de producción de hidrógeno está regulado por la presencia o ausencia de bacterias electrogénicas, que no siempre pueden ser controladas cuando se utiliza una muestra ambiental (no una muestra aislada).

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

Las conclusiones a las que se llegaron mediante la elaboración de este trabajo se enumeran a continuación.

- La biopelícula es un proceso continuo y dinámico cuyo avance pudo monitorearse por técnicas electroquímicas midiendo el voltaje (OCP) o el aumento de corriente eléctrica (CV).
- El agua residual empleada como sustrato se clasifica como doméstica debido a la carga de DQO y la ausencia de metales pesados. Los elementos en mayor abundancia fueron Na, Cl, Ca y S los cuales ayudan a interpretar lo medido como conductividad y pH.
- La transferencia electrónica fue directa empleando Nafión. Al cambiar la membrana e instalar la BPM se observó que el mecanismo de transferencia cambio a uno realizado por mediadores. Esto indica un cambio en las poblaciones microbianas. Se sugiere que el mediador utilizado fue la piocianina (*Pseudomonas spp*) debido a la coloración verde que se detectó en el agua.
- La membrana de Nafion aporta una resistencia interna más baja comparada con la BPM, afectando el desempeño electroquímico del sistema.
- Se alcanzaron porcentajes de remoción de DQO altos para el sistema con Nafion con una cinética de primer orden. La BPM tuvo un desempeño bajo con una cinética de orden 0.
- La producción de hidrógeno tuvo porcentajes de rendimientos de 7.6% empleando Nafion. La BPM tuvo rendimientos del 0.5% esto se traduce como que dicha membrana no debería ser empleada como separador de sistemas electroquímicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Kadier, A. Yibatihan, S, Peyman, A., Nadia, K. Chandrasekhar, Mohd S, Kalil, A comprehensive review of microbial electrolysis cells (MEC) reactor designs and configurations for sustainable hydrogen gas production, Alexandria Engineering Journal, 2016, Pages 427-443
- [2] Lamb, R. When will we run out of oil, and what happens then? Website: <http://science.howstuffworks.com/environmental/energy/run-out-of-oil.htm> 2010.
- [3] Cucu A., et al. (2013). "Microbial Electrolysis Cell: Hydrogen Production Using Microbial Consortia From Romanian Waters." Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 8(3): 1179-1190.
- [4] Boden, T.A., G. Marland, and R.J. Andres. 2016. Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO2 Emissions. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S.
- [5] Martinot E. Renewables2007globalstatusreport.REN21; 2007.Website: <http://www.ren21.net/REN21Activities/GlobalStatusReport.aspx>
- [6] Herron, C. 2012. Agua y cambio climático en México 2013.
- [7] C., Aporta, P., Martínez, P., Pasqueich. 2011. Estudio de los ciclos termoquímicos para la producción de hidrógeno solar. Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable. Comisión Nacional de Energía Atómica
- [8] Vázquez-Duhalt, R. Producción fotobiológica de hidrógeno. XI Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería.
- [9] A. Escapa, R. Mateos, E.J. Martínez, J. Blanes, Microbial electrolysis cells: An emerging technology for wastewater treatment and energy recovery. From laboratory to pilot plant and beyond, Renewable and Sustainable Energy Reviews, , 2016 (55) Pages 942-956
- [10] FAO. Agua y cultivos. 2016. <http://www.fao.org/docrep/005/Y3918S/y3918s02.htm#TopOfPage>
- [11] Rocha-Sosa, E. ¿Qué tan factible es poder construir ciudades verdes en México? 2016. <http://www.gstriatum.com/energiasolar/blog/2014/05/28/que-tan-factible-es-poder-construir-ciudades-verdes-en-mexico/>
- [12] CONAGUA
- [13] Heidrich, E.S., Dolfing, J., Scott, K., Edwards, S.R., Jones, C., Curtis, T.P., 2013. Production of hydrogen from domestic wastewater in a pilot-scale microbial electrolysis cell. Appl. Microbiol. Biotechnol. 97 (15), 6979–6989.
- [14] Pant D, Singh A, Van Bogaert G, Gallego YA, Diels L, Vanbroekhoven K (2011) An introduction to the life cycle assessment (LCA) of bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy and product generation: relevance and key aspects. Renew Sust Energ Rev 15:1305–1313.
- [15] Kadier A, Simayi Y, Kalil MS, Abdeslahian P, Hamid AA. 2014. A review of the substrates used in microbial electrolysis cells (MECs) for producing sustainable and clean hydrogen gas. Renew Energ;71: 466–72.
- [16] Kadier, A. Yibatihan, S, Peyman, A., Nadia, K. Chandrasekhar, Mohd S, Kalil, Recent advances and emergencies challenges in microbial electrolysis cells (MECs) for microbial production of hydrogen and value-added chemicals. Alexandria Engineering Journal, 2016, Pages 427-443

- [17] Modificado de Wrana, N; Sparling, R.; Cicek, N.; Levin, D. (2010). Hydrogen gas production in a microbial electrolysis cell by electrohydrogenesis. *Journal of Cleaner Production*. 18: S105-S111.
- [18] Rozendal RA, Hamelers, HVM, Euverink, GJW, Metz SJ, Buisman, CJN. Principle and perspectives of hydrogen production through biocatalyzed electrolysis. *Int J Hydrogen Energy* 2006; 31:1632–40.
- [19] Sistema Meteorológico Nacional. Visitado el día 11 de abril de 2017. URL: <http://smn.cna.gob.mx/es/climatologia/pronostico-climatico/precipitacion-form?view=visproncliprec>
- [20] Foro Ambiental <http://www.foroambiental.com.mx/alertan-cientificos-por-agotamiento-de-acuiferos/>
- [21] Logan BE, Regan JM. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends Microbiol* 2006; 14: 512–8.
- [22] Conway BE, Jerkiewicz G. Nature of electroadsorbed H₂ and its relation to metal dependence of catalysis in cathodic H₂ evolution. *Solid State Ionics* 2002; 150: 93–103.
- [23] Selembo PA, Merrill MD, Logan BE. The use of stainless Steel and nickel alloys as low-cost cathodes in microbial electrolysis cells. *J Power Sources* 2009; 190:271–8.
- [24] Harnisch F, Sievers G, Schroder U. Tungsten carbide as electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction in pH neutral electrolyte solutions. *Appl Catal B: Environ* 2009; 89: 455–8.
- [25] Oliot M., Galier S., Roux de Balman H., Bergel A. Ion transport in microbial fuel cells: key roles, theory and critical review. *Appl Energy* 2016; 188; 1682-1704.
- [26] Yossan S, Xiao L, Prasertsan P, He Z. Hydrogen production in microbial electrolysis cells: choice of catholyte. *Int J Hydrogen Energy* 2013; 38: 9619–24.
- [27] Zhao F., Robert C. T., Varcoe J. R., Varcoe S. Techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective. *Chem. Soc. Rev.* 2009; 1926-1939.
- [28] Logan, B. (2008). *Microbial Fuel Cells*. Pennsylvania, USA. John Wiley and Sons, Inc., Publication.
- [29] Obregón C., Zamora L. Protocolo para la determinación de DQO.
- [30] Meléndez-Pizarro C.O., Camacho-Dávila A.A. Espectrometría de Rayos X. *Aventuras del pensamiento*. Synthesis. 2009.
- [31] NMX-AA-093-SCFI-2000. Análisis De Agua - Determinación De La Conductividad Electrolítica - Método De Prueba.
- [32] Reiter, R. Electrochemical evaluation of bipolar ion-exchange membranes for solar fuels. 2015.
- [33] Buitrón G., Pérez J. Producción de electricidad en celdas de combustible microbianas utilizando agua residual: efecto de la distancia entre electrodos. *Revista especializada en Ciencias Químico-Biológicas*. Universidad Nacional Autónoma de México. Vol. 14; 2011. pp 5-11.
- [34] Rivera-Álvarez I. Generación de hidrógeno en una celda de electrólisis microbiana alimentada con ácidos grasos volátiles. 2014.
- [35] Logan B., Bert H., Rene R., Uwe S., Jurg K., Stefano F. 2006. Microbial fuels cells: methodology and technology. *Environmental Science and Technology* 40 (17): 5181-5185.

- [36] Castillo-Rodríguez, F. *Biotecnología Ambiental*. Capítulo 4: Ciclos biogeoquímicos I. Bioquímica del ciclo del carbono. Editorial Tébar. Madrid. 2005.
- [37] Espigares-García M., Pérez-López J.A. Aguas residuales composición. URL: http://cidta.usal.es/cursos/EDAR/modulos/Edar/unidades/LIBROS/logo/pdf/Aguas_Residuales_composicion.pdf. Consultado el día 3 de noviembre del 2017.
- [38] Marín-Galvín R. *Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos: Tratamiento y control de aguas*. Capítulo 6: Análisis fisicoquímico y microbiológico del agua. 2003.
- [43] López-Hincapie, J.D. Desarrollo de una celda de combustible microbiana (CCM) para aplicación de tratamiento de aguas. 2014.
- [44] Valencia G. *Conceptos generales de tratamiento biológico*. Calí, Colombia. 2016.
- [45] Uria N., Ferrera I., Mas J. 2017. Bioelectrochemical performance and microbial community profiles in MFC in relation to electron transfer mechanisms. *BMC Microbiology* 17: 208
- [46] González Del Campo García-Villarubia A. Valorización energética y tratamiento de efluentes residuales mediante celdas de combustibles microbiológicas. 2014.
- [47] Ling-Weng L., Lee D. 2015. Performance of sulfate reducing bacteria-microbial fuel cell: reproducibility. *Journal of the Taiwan Institutes of Chemical Engineer* 56; 148-153.
- [48] Agostino V., Danyal A., Sacco A., Margaria V, Armato C., Quaglio M. 2017. Electrochemical analysis of microbial fuel cells based on enriched biofilm communities from freshwater sediment. *Electrochimica Acta* 237: 133-143
- [50] López-Vázquez C.M., Buitrón-Méndez G., Cervantes-Carrillo F.J., Hernández-García H.A. *Tratamiento biológico de aguas residuales: principios modelación y diseño*.
- [51] *Handbook of biological wastewater treatment*.
- [52] Li Y., Liang Y., Bux H., Feldhoff A., Yang W, Caro J. 2010. Molecular sieve membrane: supported metal-organic framework with high hydrogen selectivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49: 548-551.

ANEXOS.

Activación de la membrana de Nafion.

La membrana de Nafion se cortó y se procedió a tratarla con H_2O_2 al 3% a una temperatura de 85°C durante 30 min. Enseguida se eliminó el exceso de peróxido con agua desionizada a 100°C por un periodo de 30 min. Se cambió el agua y se repitió este paso para hidratar la membrana.

La protonación de la membrana se realizó por inmersión de la membrana en H_2SO_4 1 M a 85°C durante 1 hora. Al término de la hora, se colocó la membrana en H_2SO_4 a la misma concentración durante 48 horas para asegurar una adecuada protonación.

Finalmente, se retiró el exceso de H_2SO_4 en un baño de agua desionizada durante 30 minutos. Se cambió el agua y se repitió este paso. Las membranas se almacenaron en agua desionizada mientras no se encuentre en uso.

Curva de Calibración para la DQO.

La metodología empleada es la misma señalada en la sección de Metodología y Resultados. Los cálculos elaborados se presentan a continuación.

Se tomaron 5 matraces volumétricos de 25 mL y pipetas serológicas de 1, 2, 5 y 10 mL para preparar las diluciones a partir de la solución madre de DQO. A continuación, se presentan los cálculos elaborados para tomar el volumen necesario para los estándares.

Solución de 100 mg/L en un volumen de 25 mL

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

Escriba aquí la ecuación.

Los valores de absorbancia se muestran en la Tabla 13.

Tabla 12.- Valores de absorbancia para la construcción de la curva de calibración

No. De Muestra	Concentración (mg/L)	Absorbancia
1	100	0.041
2	250	0.108
3	350	0.149
4	450	0.190
5	600	0.255

En la siguiente Figura 30 se muestra la curva obtenida, donde se observa que el valor de R^2 es de 0.9998.

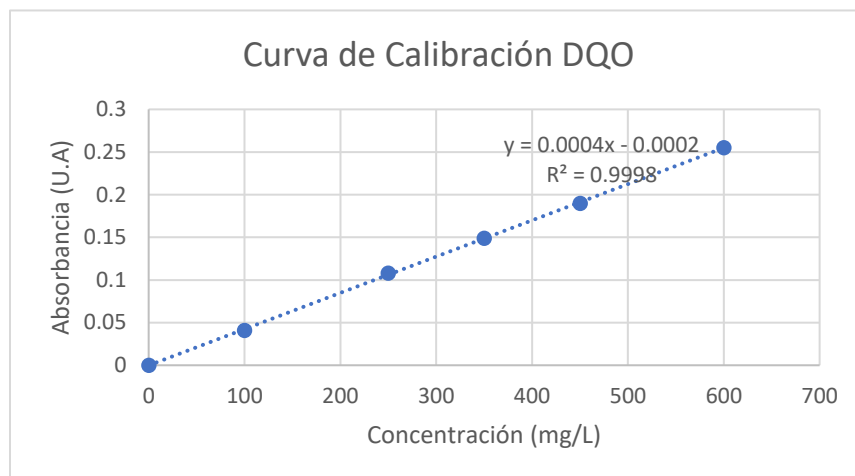


Figura 22.- Curva de calibración para DQO

Curvas para el cálculo de la Resistencia Interna.

Para poder calcular la resistencia interna de la celda de combustible se graficaron los valores de corriente (x) contra voltaje (y) para construir una recta cuya pendiente es el valor de la resistencia (Ω). A continuación, se presenta la gráfica obtenida.

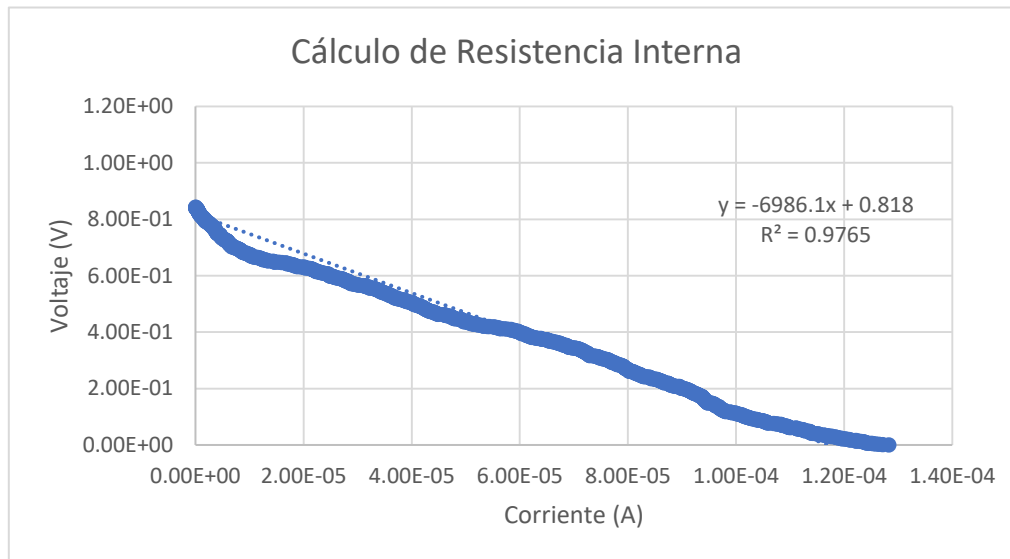


Figura 23.- Curvas de E vs I para el cálculo de la resistencia interna

La técnica se hizo por triplicado para obtener el valor promedio previamente mencionado en la sección de Resultados.

Orden de Reacción y Constante de Rapidez.

La cinética de reacción se evaluó mediante el método integral y se graficó conforme lo establecido para el orden 0, 1 y 2. En la Figura 28 se observa el ajuste y cómo corresponde al orden 1.

