

Análisis de los factores que inciden en la producción de biohidrógeno en celdas de electrólisis microbianas

CERCADO-QUEZADA, Bibiana*†

Recibido Julio 7, 2016; Aceptado Septiembre 13, 2016

Resumen

En el presente trabajo se muestra un análisis de los factores que inciden en la producción de biohidrógeno en celdas de electrólisis microbianas.

Se realizó un compendio de los resultados que se han obtenido en diversas configuraciones de celda, inoculadas con diversas fuentes de microorganismos y alimentadas con medios sintéticos o con aguas residuales. La densidad de corriente obtenida en cada celda se utiliza como parámetro comparativo para evidenciar los límites de electroactividad y la capacidad para producir hidrógeno en cada celda. El análisis de las diversas fuentes de microorganismos muestra que se pueden obtener hasta 250 mA m^{-2} . La evaluación de diversos substratos confirman que éstos deben encontrarse en baja concentración para favorecer el proceso bioelectroquímico, el cual puede alcanzar una corriente de 2400 mA m^{-2} en un ciclo de alimentación. Finalmente, de entre los materiales de carbono, la tela con tratamiento oxidativo por anodización permitió producir una corriente de 14800 mA m^{-2} en 4 ciclos de alimentación. Los materiales de cátodo comúnmente empleados han mostrado un desempeño divergente debido al factor biológico en este tipo de celdas.

Bioenergía, biohidrógeno, celdas de electrólisis microbianas, bioelectroquímica

Abstract

This work shows an analysis of factors that impact the biohydrogen production in microbial electrolysis cells. A resume on electrochemical cell performance as function of inoculum and feeding (synthetic medium or wastewater) is shown. Current density was used as comparative parameter between the electrochemical cells and it was also used to quantify the electroactivity and the hydrogen producing capabilities of the cells. The inoculum sources analysis showed that up to 250 mA m^{-2} can be obtained. The evaluation of substrates confirmed that the substrate must be fed in low concentration to favour the bioelectrochemical process that in turn can reach 2400 mA m^{-2} in one feeding cycle. Finally, the carbon cloth with oxidative anodization produced up to 14800 mA m^{-2} with four feeding cycles. Typical cathode materials showed a divergent performance due to the biological factor involved in this type of electrochemical cells.

Bioenergy, biohydrogen, microbial electrolysis cells, bioelectrochemistry

Citación: CERCADO-QUEZADA, Bibiana. Análisis de los factores que inciden en la producción de biohidrógeno en celdas de electrólisis microbianas. Revista de Tecnología e Innovación 2016, 3-8: 21-34

*Correspondencia al Autor (Correo electrónico: bcercado@cideteq.mx)

†Investigador contribuyendo como primer autor.

Introducción

Entre las fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles se encuentra la biomasa. Se entiende como biomasa la materia proveniente de plantas y animales, principalmente madera y residuos agrícolas, no obstante, es posible extender esta definición de biomasa al contenido orgánico en aguas residuales y a la cantidad de microorganismos presentes en un medio. De esta forma el contenido de materia orgánica y de microorganismos en aguas residuales también puede considerarse biomasa.

La energía proveniente de la biomasa se denomina bioenergía. Los compuestos bioenergéticos más conocidos son el bioetanol, biodiesel, biogás (metano) y biohidrógeno. De entre los cuales, el hidrógeno presenta varias ventajas como combustible: posee una alta energía específica y los productos de su combustión no son perjudiciales al ambiente.

En los casos en que se utiliza biomasa de desecho como materia prima para producir biohidrógeno, se obtienen dos beneficios simultáneamente: reducir la materia contaminante y producir de forma sustentable una forma de energía limpia.

Los bioprocesos para la producción de hidrógeno son variados, entre los más importantes se encuentra la fotofermentación y la fermentación oscura. Una nueva tecnología para la producción de biohidrógeno fue propuesta a mediados de los años 2000; dicha tecnología tiene principios de operación de un reactor anaerobio de biomasa fija (microorganismos) y una celda electroquímica para electrólisis del agua. A este proceso híbrido se la ha nombrado Celda de Electrólisis Microbiana (CEM).

Una CEM consta de dos electrodos, ánodo y cátodo, generalmente separados por una membrana selectiva de intercambio de iones. Las reacciones que ocurren sobre cada electrodo no son espontáneas, por lo que se debe aplicar energía en forma de voltaje o corriente para que éstas ocurran. En el ánodo ocurre la oxidación de la materia orgánica gracias a los microorganismos presentes, la cual es simultánea a la transferencia de carga eléctrica desde el ánodo hacia el cátodo, en donde ocurre la reducción de los protonos para producir hidrógeno gaseoso (Figura 1).

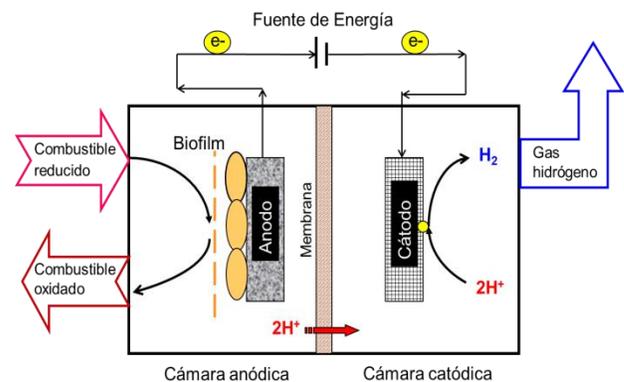


Figura 1 Esquema de una celda de electrólisis microbiana.

El creciente interés en la investigación de las CEMs se debe a los múltiples factores que inciden en la eficiencia de la misma, tanto para remover contaminantes como para producir hidrógeno.

Por una parte, los aspectos biológicos se refieren a la presencia, cantidad y estado fisiológico de microorganismos que poseen la capacidad de transferir o recibir carga eléctrica de un material sólido llamados microorganismos electroactivos.

Por otra parte, la biodegradabilidad y contenido de la materia orgánica definen en cierta medida la supervivencia de dichos microorganismos, la productividad del proceso, y la eficiencia de remoción de contaminación.

Respecto al proceso electroquímico, los materiales de electrodos, metálicos o no metálicos, su geometría, características superficiales y la presencia o no de catalizadores inciden tanto en la adhesión de microorganismos como en la transferencia de carga. El tipo y dimensiones de la membrana de intercambio de iones, así como la conductividad de cada solución de electrolito también afectan el transporte de carga iónica. El diseño del reactor bioelectroquímico debe cubrir necesidades de un sistema de tratamiento de aguas y de una celda electroquímica para producción de gas. Finalmente, la captura y almacenamiento del gas es un por sí mismo otro tema de investigación que aún no se acoplado a la operación de CEMs.

Por todo lo anteriormente mencionado, la investigación sobre las CEMs requiere ser abordada de forma multidisciplinaria. En el presente trabajo se hace un análisis de algunos de los factores que inciden en la producción de biohidrógeno utilizando la tecnología de las CEMs con base en resultados obtenidos en el grupo de investigación.

Materiales y Métodos

Fuente de microorganismos electroactivos.

La población microbiana autóctona de diversas fuentes se utilizó como inóculo. Los medios probados fueron agua residual doméstica, agua residual del lavado de una línea de procesamiento de yogurth, lixiviados fermentados de manzana, lodos activados conservados en anaerobiosis, lixiviados de composta, efluentes de un fermentador productor de hidrógeno alimentado con suero de leche, y efluentes de un fermentador metanogénico alimentado con residuos sólidos orgánicos.

Agua residual y ácidos orgánicos como substrato.

El agua residual fue obtenida de una planta procesadora de yogurth, de una planta de fabricación de vino, y se realizó una preparación manual de lixiviados de manzana que fueron previamente fermentados.

El substrato sintético fue preparado en soluciones de acetato de sodio (10 mM o 20 mM), soluciones de caseína y lactosa en diversas concentraciones, soluciones de propionato y butirato de sodio (250 mg DQO/L), soluciones de una mezcla de acético, propiónico y butírico (250 mg DQO/L), y soluciones de lactato y etanol (1000 mg DQO/L).

Diseño de celdas electroquímicas y operación.

Se utilizaron dos configuraciones de celdas, celdas de dos cámaras con ánodo y cátodo en cada cámara y celdas de 1 cámara con arreglo de tres electrodos (Figura 2).

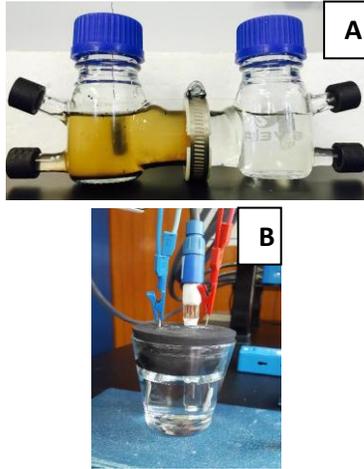


Figura 2 Celdas electroquímicas microbianas. A) Celda de dos cámaras separadas por una membrana. B) Celda de una cámara y tres electrodos.

En la configuración de una cámara la celda tuvo un volumen útil de 50 mL, 100 o 120 mL. Como electrodo de trabajo se utilizó un ánodo de diversos materiales de carbono tales como tela, fieltro, o papel, con o sin pretratamiento oxidativo [4]. Como contra-electrodo se utilizó una malla de platino, y como electrodo de referencia se utilizaron electrodos de calomel saturado (ECS) o electrodos de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). Las celdas de dos cámaras tuvieron un volumen de 500 mL o 120 mL en cada cámara. En ambos casos se colocó una membrana selectiva de intercambio catiónico (Ultrex CMI-7000). En todos los casos las celdas operaron con alimentación en lote, a temperaturas de 25°C o 35°C utilizando un baño termostático.

Análisis fisicoquímicos.

La cantidad de materia orgánica se cuantificó como demanda química de oxígeno (DQO) en el agua residual así como en el anolito al inicio y final de cada prueba. Se utilizó el método de reflujos del kit HACH. La biomasa microbiana se determinó con el método de calcinación en una mufla para obtener sólidos totales, sólidos fijos, y sólidos volátiles (SV).

Características fisicoquímicas básicas como pH, conductividad y temperatura se midieron utilizando un medidor multiparámetros.

Análisis electroquímicos.

Se determinó el potencial de circuito abierto (OCP, V) en las celdas en ambas configuraciones. La corriente eléctrica producida fue normalizada al área proyectada del ánodo para ser registrada como densidad de corriente (J , mA m⁻²). Dicha corriente fue obtenida al aplicar un potencial fijo al electrodo ánodo mediante un potenciostato/galvanostato (BioLogic SAS, EC-Lab ver. 2.0, 10.23), y en algunos casos al cerrar el circuito entre ánodo y cátodo por una resistencia de 1000 Ω. Otras técnicas tal como curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica se reportan en trabajos previos [1, 3, 4].

La corriente eléctrica en amperios se define como la transferencia de carga en Coulombios por segundo ($A = C/s$). La conversión entre la carga y el número de electrones se obtiene por medio de la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C/mol-e}^-$). El número de electrones requerido para formar un mol de H₂ es 2 según la ecuación (1)



Por lo tanto, la capacidad teórica de producción de hidrógeno estará definida por la corriente resultante en cada experimento y la duración del mismo. Con fines comparativos, en el presente trabajo se reporta el desempeño de las celdas como densidad de corriente y se asume éste parámetro como el potencial de producción de hidrógeno en cada uno de los sistemas celda-inóculo-substrato evaluados.

Resultados y discusiones

Fuentes de microorganismos.

Los microorganismos electroactivos son el componente que distingue a las celdas electroquímicas microbianas. Los fenómenos que permiten la transferencia de carga entre las bacterias y el material sólido de electrodo son estudiados en especies de *Geobacter* y de *Shewanella* principalmente. Estructuras de la membrana celular tal como pilis y flagelos, están involucradas en la transferencia directa de carga. Se conoce otro mecanismo de transferencia llamado mediado o indirecto, el cual ocurre en especies de *Shewanella* y de *Pseudomonas*, en este mecanismo diversos metabolitos actúan como transportadores de carga entre la bacteria y el electrodo. Este último mecanismo es más complejo dado que incluye fenómenos de transferencia de masa en el medio y por lo tanto existen aún amplias oportunidades de investigación sobre el mismo.

Desde un punto de vista práctico, las fuentes de microorganismos electroactivos deben ser consorcios o al menos cultivos mixtos, en donde la ecología microbiana tiene un papel fundamental para mantener la estabilidad de la comunidad y permitir adicionalmente, el aprovechamiento de una amplia gama de compuestos orgánicos.

En el presente trabajo se analizaron diversos medios a fin de identificar una fuente de microorganismos electroactivos en forma de consorcio. Esto se logró mediante cronoamperometría al imponer un potencial fijo al ánodo y obtener una respuesta de producción de corriente eléctrica.

Los resultados de diversos trabajos se muestran en la tabla 1.

Fuente de microorganismos	Corriente (mA m ⁻²)	Tipo de celda ^a	Ref.
Lodo anaerobio	110 (sin acetato)	Una	6
Lodo anaerobio	210 (con acetato 2 mM)	Dos	6
Lixiviados de composta de jardín	70 (sin acetato)	Una	6
Lixiviados de composta de jardín	160 (con acetato 2 mM)	Dos	6
Lixiviado de manzana fermentado	50	Una	6
Sedimentos de vino	50	Una	6
Agua de primer lavado de línea	250	Una	6
Agua de primer lavado de línea	49	Dos	6
Agua básica de lavado de línea	55 a 0.5 V/ECS	Una	1
Efluente de nixtamalización	188 Dilución 1:2 a 0.1 V/Ag/AgCl	Una	9

a. Una cámara con tres electrodos o dos cámaras separadas por una membrana selectiva.

Tabla 1 Producción de corriente por diversas fuentes de inóculo.

Se observó que los medios que se encontraban previamente en condiciones anaerobias (lodos) presentaron una mayor densidad de corriente (J) que aquéllos en los que tenía que proliferar la comunidad anaerobia (lixiviados de composta).

Por otra parte, los medios con un contenido de materia orgánica en extremo elevado como los sedimentos de vino (en el orden de g/L de DQO), no fueron aptos para la producción de corriente. Sin embargo en los casos en que se diluyó el medio se mejoraron los resultados como se observa para efluentes de nixtamalización y para el agua de primer lavado de una línea de producción de yogurth (Tabla 1).

Aún cuando el alto contenido de materia orgánica disminuye el desempeño de las celdas, parece conveniente utilizar medios (agua residual) en donde se encuentren presentes tanto materia orgánica como microorganismos electroactivos, de esta manera es posible omitir la etapa de inoculación de la celda. Esta situación se observó utilizando agua de primer lavado de línea. En otros casos, aunque se encontraba presente materia orgánica, principalmente carbohidratos fermentados (lixiviados de manzana), la insuficiencia de microorganismos electroactivos resultó en una J mínima (50 mA m^{-2}).

Se deduce entonces que una mayor diversidad microbiana permitirá utilizar la materia orgánica presente en los residuos y aumentar la probabilidad de encontrar especies electroactivas como es el caso de los lixiviados de composta.

Entre las observaciones prácticas se encontró que el uso de celdas de una cámara (arreglo de 3 electrodos) permite una mayor eficiencia en la producción de corriente que el uso de celdas de dos cámaras, en donde el material de cátodo, catolito, membrana y geometría de la celda, influyen en la J observada. Por lo tanto se propone realizar estudios en semi-celda o celda de una cámara y transferir las condiciones optimizadas a las celdas de dos cámaras. Un ejemplo de ello se encuentra en la evaluación del agua de primer lavado de línea (Tabla 1).

Otra observación importante es incluir en la evaluación de los diversos medios la cuantificación de biomasa microbiana, ya que se ha observado que está directamente relacionada con la corriente producida [3]. Aunque las celdas con lodos anaerobios produjeron 110 mA m^{-2} y con lixiviados de composta 70 mA m^{-2} , la J normalizada al contenido de microorganismos podría haber resultado en un desempeño inverso.

Del compendio de resultados para la evaluación de fuentes de microorganismos electroactivos se establece que los medios naturales evaluados alcanzan una J entre 50 mA m^{-2} como mínimo y 250 mA m^{-2} como máximo.

Substratos y fuentes de materia orgánica.

Las CEMs han sido alimentadas con substratos simples de composición conocida y con materia orgánica presente en aguas residuales, o en hidrolizados o lixiviados de residuos sólidos. Los substratos simples como el acetato y la glucosa se emplean en estudios para la comprensión de los procesos bioelectroquímicos, mientras que la materia orgánica compleja se utiliza en pruebas de concepto para el tratamiento de aguas o estudios de escalamiento.

De entre carbohidratos, proteínas y grasas, éstas últimas han sido poco utilizadas en celdas bioelectroquímicas debido al efecto negativo que presentan hacia los microorganismos al impedir la difusión de los nutrientes solubles hasta la membrana de la bacteria. Sin embargo un pretratamiento de emulsificación podría ser una alternativa para su aprovechamiento y representa una línea de investigación no explorada.

Por su parte, las aguas residuales que se visualizan como sustratos debe cumplir ciertas características básicas: ausencia de compuestos tóxicos o inhibidores de la actividad microbiana, baja concentración de materia orgánica, y contener preferentemente compuestos no fermentables. Estas características son difíciles de cumplir en aguas residuales reales, por ello las investigaciones se dirigen a delimitar el efecto negativo de estas condiciones y proponer alternativas para resolver esas condiciones de proceso.

El efecto tóxico que puede tener el etanol presente en efluentes de fermentadores hacia la producción de corriente en CEMs es amortiguada por la presencia de ácidos orgánicos como el lactato. En la Tabla 2 se muestra que aún cuando el porcentaje de etanol es mayor al porcentaje de lactato (33% y 67% respectivamente) en una mezcla alimentada a una CEM, la J alcanzó uno de los mayores valores (2500 mA m^{-2}).

Materia orgánica	Tipo de inóculo	Corriente (mA m^{-2})	Tipo de celda ^a	Ref.
Agua de primer lavado de línea	Lodo anaerobio	295	Dos	6
Lixiviado de manzana ferment.	Lodo anaerobio	193	Dos	6
Agua de primer lavado de línea	Lixiviado composta	331 404 en curva de potencia	Dos	7
Agua de primer lavado de línea	Lixiviado composta y fieltro de carbón tratado	1452 a 60°C 1796 con sustrato diluido	Una	7, 5
Lixiviado de manzana ferment.	Lixiviado de composta	393	Dos	6
Agua básica de lavado de línea	Lodo anaerobio	54	Una	1
Caseína	Lixiviado composta	331 (1.5 g/L)	Una	5
Lactosa	Lixiviado composta	1276 (0.5 g/L)	Una	5

Mezcla Caseína-Lactosa	Lixiviado composta	154 (1.5 g L ⁻¹ y 5 g L ⁻¹)	Una	5
Acetato	Lodo anaerobio	1200 con 1.0 V	Dos	12
Acetato	Lixiviado composta	2400 con 1.0 V	Dos	12
Propionato	Efluente de fermentador de residuos sólidos	600 a 700 Y 1180 con 15% inóculo y 1.6 V	Dos	14
Mezcla de ácidos grasos volátiles	Lixiviado composta	1750	Dos	12
Mezcla de ácidos grasos volátiles	Agua residual doméstica	113	Dos ^b	13
Acético	Agua residual doméstica	160	Dos ^b	13
Propiónico	Agua residual doméstica	111	Dos ^b	13
Butírico	Agua residual doméstica	122	Dos ^b	13
Lactato-etanol 44-56%	Lixiviado composta	1500	Dos	12
Lactato-etanol 33-67%	Lixiviados de composta	2500	Dos	12
Lactato-etanol 25 - 75%	Lixiviado composta	500	Dos	12
Lactato-etanol 20 -81%	Lixiviado composta	900	Dos	12

- a. Una cámara con tres electrodos o dos cámaras separadas por una membrana selectiva.
- b. Celda galvánica

Tabla 2 Potencial de diversas fuentes de materia orgánica para la producción de corriente eléctrica.

El requerimiento de una baja concentración de materia orgánica se ha cumplido a través de la dilución del agua residual que se encuentra en evaluación. Por ejemplo, el agua de primer lavado de la línea de producción de yogurth fue diluida para reducir su DQO de 136.5 g L^{-1} a 8.1 g L^{-1} obteniéndose así 404 mA m^{-2} con lixiviados de composta como inóculo.

Efluentes de nixtamalización también fueron diluidos utilizando una solución amortiguadora, lo cual provocó un doble efecto: neutralizar el efluente y reducir la concentración de materia orgánica, de tal manera que el mejor desempeño (188 mA m^{-2}) se obtuvo con dilución 1:2.

Aún cuando la dilución del agua ha mostrado ser un método efectivo para mejorar el proceso que ocurre en las CEMs, también se ha observado que el agua residual real puede contener elementos no identificados que favorecen la producción de corriente. El agua de lavado de línea de producción de yogurth produjo 331 mA m^{-2} en comparación con 154 mA m^{-2} que se obtuvieron con una mezcla sintética de los principales elementos en los derivados lácteos, caseína y lactosa, aún cuando se adicionaron en la misma concentración cuantificada en el agua residual real.

El uso de mezclas sintéticas de nutrientes permite dilucidar el componente que tiene un mayor impacto en la producción de corriente. Evaluando la mezcla caseína-lactosa antes mencionada, se encontró que la lactosa producía casi 4 veces más corriente que la caseína (1276 mA m^{-2} vs. 331 mA m^{-2}), y se confirmó que las mezclas de sustratos simples reducen la eficiencia de las celdas bioelectroquímicas (154 mA m^{-2} para la mezcla caseína-lactosa).

Este fenómeno de reducción del desempeño de las celdas con sustratos complejos es influenciado por otros factores, como por ejemplo, el tipo de compuesto orgánico. Estudios similares utilizando mezclas de ácidos grasos volátiles (acético, propiónico y butírico) mostraron que la variación de J entre sustratos simples y la mezcla de 3 ácidos fue apenas del 2% y del 8% para ácido propiónico y ácido butírico respectivamente (Tabla 2).

Los ácidos grasos volátiles mencionados son de particular interés como sustratos para CEMs, dado que se encuentran presentes en una amplia gama de efluentes de bioprocesos y pueden ser alimentados a CEMs en una especie de procesos en cadena de una biorefinería. Sin embargo el efecto de los ácidos grasos volátiles en la producción de corriente es incierto debido a la gran diversidad de combinaciones, concentraciones y proporciones en que pueden encontrarse.

Es ampliamente reportado que el acetato es el compuesto orgánico que permite el más alto desempeño en celdas bioelectroquímicas microbianas. La alimentación de acetato de sodio a lixiviados de composta ha producido 2400 mA m^{-2} en una celda sometida a 1.0 V (Tabla 2). No obstante la J depende también del tipo y contenido de microorganismos, como se ha podido evidenciar al alimentar acetato en un medio con lodos anaerobios obteniendo la mitad de la corriente, 1200 mA m^{-2} .

Anteriormente se mencionó que uno de los requerimientos para el uso de aguas residuales como alimento para CEMs era no contener sustratos fermentables. Esta condición se debe al desvío de electrones que ocurre durante las reacciones fermentativas en donde las moléculas sufren oxidaciones incompletas en cadena.

El acetato, al contrario de los polímeros de carbohidratos, ya no es oxidado por los microorganismos para obtener energía, sino que debe ser reducido mediante el proceso de metanogénesis para obtener energía. Este cambio de acetogénesis a metanogénesis implica también un cambio de población microbiana que disminuye la producción de corriente. Por lo tanto, con ácidos orgánicos de cadena corta como el acetato se obtiene el mejor desempeño en CEMs.

Los ácidos grasos volátiles pueden ser degradados por microorganismos electroactivos de forma espontánea [13], sin embargo al aplicar un voltaje a la celda bioelectroquímica, la J resultante aumenta considerablemente. Utilizando ácido propiónico en una celda galvánica (reacciones espontáneas) se obtuvieron 111 mA m^{-2} , mientras que una celda de electrólisis operando con 1.6 V se obtuvieron 1180 mA m^{-2} .

La densidad de corriente obtenida en una celda es altamente dependiente del voltaje aplicado a la misma. Este proceso electroquímico es comúnmente descrito por la ecuación de Butler-Volmer, el enfoque innovador de este proceso es la presencia de microorganismos que actúan como catalizadores sobre los electrodos de tal manera que dicha ecuación debe ser modificada para incluir términos de actividad y crecimiento microbiano. El modelamiento de los procesos bioelectroquímicos microbianos es un tema que también requiere esfuerzos de investigación multidisciplinaria.

Del análisis de resultados en diversas condiciones de operación substrato-inóculo se deduce que es posible alcanzar una J de 2500 mA m^{-2} en un solo ciclo de alimentación con un voltaje menor al de electrólisis del agua, 1.0 V .

Materiales de ánodo y de cátodo.

Como se mencionó en la sección anterior, los microorganismos actúan como catalizadores sobre el material de electrodo, por lo tanto es de alta importancia el procedimiento para formar bio-electrodos.

El material de electrodo, colector de corriente, substrato, o también llamado soporte de biopelícula debe cumplir dos funciones básicas: recibir y conducir la carga, y soportar el crecimiento de biopelícula.

En la primera función, se considera favorable un material altamente conductor, resistente a la corrosión, químicamente inerte, con alta área electroactiva, y de bajo costo. Para la segunda función se prefieren materiales biocompatibles, de rugosidad equivalente a las dimensiones de las células bacterianas, y de alta área específica.

Características químicas como los grupos superficiales impactan ambas funciones. Grupos químicos con electrones libres (dipletes por ejemplo) favorecen la transferencia de carga, y algunos de ellos (amonio) también promueven la adhesión de bacterias.

Entre los materiales evaluados como ánodo, el carbono se ha explorado ampliamente. El fieltro de carbono se utilizó en los primeros años de investigación de las celdas bioelectroquímicas por considerarlo de gran área superficial, sin embargo, más tarde fue substituído por las telas de carbón debido a que presentaban menores limitaciones difusionales y mejor conducción eléctrica por sus fibras ordenadas.

En el presente trabajo se evaluaron fieltro y tela de carbono con lixiviados de composta y acetato como inóculo y substrato respectivamente (Tabla 3). Se obtuvo una mayor J con tela ($14,800 \text{ mA m}^{-2}$) que con fieltro ($10,000 \text{ mA m}^{-2}$). Es necesario notar que la corriente es un orden de magnitud mayor que la reportada para los estudios de inóculos y de substratos. Esto se debe a un procedimiento de alimentación en ciclos consecutivos, lo cual permite el desarrollo de un biofilm maduro y adaptado al substrato que se utiliza.

Material de electrodo	Inóculo y sustrato	Corriente (mA m ⁻²)	Tipo de celda ^a	Ref.
Filtro de carbono	Lixiviado composta y acetato de sodio 10 mM	10,000 a +0.1 V/ECS	Una	2
Tela de carbono	Lixiviado composta y acetato de sodio 10 mM	14,800 a +0.1V/ECS	Una	2
Tela de carbono con capa polimérica	Lixiviado composta y acetato de sodio 10 mM	9,400 a +0.1 V/ECS	Una	2
Tela de carbono tratam. térmico	Agua residual doméstica con acetato 20 mM	680	Una	4
Filtro de carbón anodizado	En medio buffer sin inóculo	-22,000 en -1.0 V/Ag/AgCl	Una	3
Cartón de carbono anodizado	En medio buffer sin inóculo	-106,000 en -1.0 V/Ag/AgCl	Una	3
Malla de Pt-Rh	Utilizando pH 7	650 a 0.6 V	Dos	11
Espuma de níquel	Utilizando pH 7	3,750 a 0.6 V	Dos	11

a. Una cámara con tres electrodos o dos cámaras separadas por una membrana selectiva.

Tabla 3 Alternativas de materiales de electrodo para uso en celdas bioelectroquímicas microbianas.

Los materiales de ánodo pueden ser modificados para potenciar sus propiedades de conducción eléctrica y promover la adherencia de bacterias [8]. El tratamiento al que se someten los materiales depende de la función final de los mismos. Para uso en sistemas de tratamiento de aguas residuales se buscan tratamientos simples y económicos.

Los tratamientos de oxidación del carbono permiten aumentar la cantidad de grupos oxigenados superficiales. Estos tratamientos pueden consistir en oxidación química con ácidos, oxidación electroquímica por anodización, y oxidación térmica al someter el material a altas temperaturas (500- 600°C) [3].

La eficiencia del tratamiento oxidativo depende de las características iniciales del material de carbono. En general se ha encontrado que el tratamiento térmico aumenta la porosidad y en consecuencia el área superficial específica del material, mientras que el tratamiento electroquímico aumenta los grupos superficiales oxigenados, favoreciendo la transferencia de carga. Una celda inoculada con agua residual doméstica y alimentada con acetato (20 mM), alcanzó 680 mA m⁻² al operar con electrodos de tela de carbono sometidos previamente a un tratamiento térmico.

El tratamiento oxidativo no solo puede favorecer las reacciones de oxidación sino también las de reducción. Utilizando cartoncillo de carbono se encontró que la corriente de reducción aumentaba 100 veces respecto a la corriente del material sin tratamiento, alcanzando así una J de -106 A m⁻² en medio amortiguador. Estos resultados podrían ser favorables para la preparación de bio-cátodos.

Los materiales de cátodo son mayoritariamente metálicos. Para la reacción de desprendimiento de hidrógeno se utiliza comúnmente Pt o Ni, en estudios de laboratorio, y Ni o acero inoxidable en celdas industriales. Depósitos de varios metales, o bien composites que los incluyen son métodos recientes para mejorar la eficiencia de las reacciones de formación de hidrógeno.

Uno de los objetos de investigación en este sentido es substituir los metales preciosos por materiales de eficiencia similar pero de menor costo. Particularmente para CEMs, las reacciones bioquímicas en donde se producen y consumen protones (cámara anódica) es un factor que adicionalmente impacta la reacción de formación de hidrógeno en el cátodo al incidir en el flujo de electrones hacia el cátodo y en la disponibilidad de protones. Los procesos microbianos, a diferencia de los procesos puramente químicos, varían en el tiempo debido a la reproducción, crecimiento y muerte de los microorganismos, por ello los resultados esperados al utilizar metales preciosos pueden no ser obtenidos en CEMs.

Cátodos de malla de Pt y de espuma de Ni fueron empleados en CEMs inoculadas con lixiviados de composta, alimentadas con acetato y operando a un potencial de celda de 0.6 V. La corriente obtenida fue de 650 mA m^{-2} con cátodo de Pt y 3750 mA m^{-2} con cátodo de Ni. Estos resultados son prometedores dado que el costo de Ni es considerablemente menor al costo del Pt, y podría lograrse una reducción adicional al utilizar partículas en lugar de Ni metal macizo.

Voltage aplicado al electrodo y a la celda.

A fin de determinar la presencia y el nivel de electroactividad de la comunidad microbiana autóctona de un medio se aplica un potencial al electrodo. El potencial aplicado debe ser suficientemente alto para estimular la transferencia de carga desde las membranas celulares hacia el electrodo, pero de igual forma debe ser menor a un valor que dañe dichas membranas y en consecuencia, la integridad de la célula.

En la Gráfica 1A se observa la corriente producida en el tiempo para diferentes niveles de potencial aplicado a un electrodo de fieltro de carbono inmerso en aguas de lavado de una línea de producción de yogurth. El perfil comúnmente observado se divide en una fase lag, una etapa de aumento rápido de J, y su decaimiento después de haber alcanzado un valor máximo.

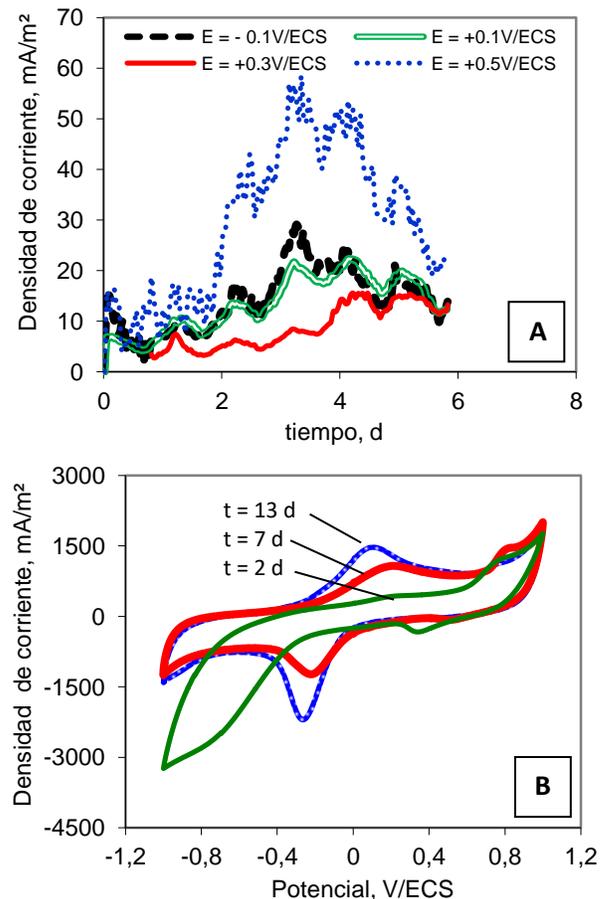


Gráfico 1 Producción de corriente en el tiempo. A) Cronoamperogramas a diferentes valores de voltaje para fieltro de carbono en agua residual, B) Variación del perfil de voltamperogramas en función de la formación de biopelícula en el tiempo.

La comparación de cronoamperogramas debe considerar la fuente y concentración de microorganismos, así como el tipo de substrato y concentración de substrato que se alimenta a la celda.

Además de determinar la presencia de microorganismos electroactivos, los estudios de potencial aplicado permiten determinar el voltaje máximo que puede soportar una celda de dos cámaras sin dañar la integridad microbiana.

Por otra parte, la presencia de especies electroactivas en la biopelícula y su entorno se determina por voltamperometría cíclica. La evidencia de parejas redox es dependiente del tiempo (Gráfica 1B), ya que la cobertura del electrodo por la biopelícula y el engrosamiento de la misma también varían en el tiempo.

La atribución de los picos redox a moléculas o macromoléculas que componen las células bacterianas es un tema de investigación vigente. Actualmente se utiliza esta técnica electroquímica únicamente con un enfoque comparativo.

Conclusiones

La presencia de microorganismos electroactivos en aguas residuales y otros medios naturales se puede llevar al cabo mediante cronoamperometría aplicando diversos potenciales al electrodo. Las investigaciones del grupo muestran que se puede alcanzar una densidad de corriente de hasta 250 mA m^{-2} en aguas residuales de la industria lacto-alimentaria. Por otra parte, aunque la presencia de materia orgánica es extendida en aguas residuales, es necesario que se encuentre en baja concentración y con moléculas parcialmente degradadas a fin de evitar un flujo divergente de electrones. Los trabajos del grupo señalan un máximo de 2400 mA m^{-2} en una celda con lixiviados de composta y acetato de sodio a 1.0 V en un solo ciclo de alimentación. Uno de los componentes de las celdas electroquímicas, el electrodo, debe cumplir funciones de transferencia de carga y soporte para el crecimiento microbiano.

La comparación de diversos materiales de carbono y su modificación oxidativa señalan que la tela de carbono con oxidación por anodización favorece la producción de corriente para llegar a 14800 mA m^{-2} en cuatro ciclos de alimentación.

Claramente las MECs son sistemas complejos que deben ser investigados sistemáticamente y por grupos multidisciplinarios. Debido a los múltiples beneficios que representan, sin duda será una tecnología que será aplicada a nivel industrial en un futuro.

Agradecimiento

Esta investigación ha sido financiada por el Fondo SEP-CONACYT proyecto 177441 y se recibió la beca por European Union Programme of High Level Scholarships for Latin America (Program Alban), No. E06D101223MX.

Referencias

- Cercado, B. (2009). Producción de electricidad a partir de desechos de la industria agrícola y alimentaria con uso de pilas de combustible microbianas. Institut National Polytechnique, Tlse, Francia.
- Cercado, B., Byrne, N., Bertrand, M., Pocaznoi, D., Rimboud, M., Achouak, W., et al. (2013). Garden compost inoculum leads to microbial bioanodes with potential-independent characteristics. *Bioresource Technology*, 134, 276-284.

Cercado, B., Chazaro-Ruiz, L. F., Trejo-Cordova, G., Buitron, G., & Razo-Flores, E. (2016). Characterization of oxidized carbon foil as a low-cost alternative to carbon felt-based electrodes in bioelectrochemical systems. *Journal of Applied Electrochemistry*, 46(2), 217-227.

Cercado, B., Chazaro-Ruiz, L. F., Ruiz, V., de Jesus Lopez-Prieto, I., Buitron, G., & Razo-Flores, E. (2013). Biotic and abiotic characterization of bioanodes formed on oxidized carbon electrodes as a basis to predict their performance. *Biosensors & Bioelectronics*, 50, 373-381.

Cercado, B., Vega-Guerrero, A. L., Rodriguez-Valadez, F., Hernandez-Lopez, J. L., Chazaro-Ruiz, L. F., Delia, M. L., et al. (2014). Carbonaceous and Protein Constituents in Dairy Wastewater Lead to a Differentiated Current Generation in Microbial Fuel Cells (MFCs). *Journal of the Mexican Chemical Society*, 58(3), 309-314.

Cercado-Quezada, B., Delia, M. L., & Bergel, A. (2010a). Testing various food-industry wastes for electricity production in microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 101(8), 2748-2754.

Cercado-Quezada, B., Delia, M. L., & Bergel, A. (2010b). Treatment of dairy wastes with a microbial anode formed from garden compost. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40(2), 225-232.

Cercado-Quezada, B., Delia, M. L., & Bergel, A. (2011). Electrochemical micro-structuring of graphite felt electrodes for accelerated formation of electroactive biofilms on microbial anodes. *Electrochemistry Communications*, 13(5), 440-443.

Garita Meza MA, Cercado B. (2016). Electricity production from maize processing wastewater in a microbial electrochemical cell. 12o Congreso Internacional de Ingeniería. Universidad Autónoma de Querétaro, Qro. México.

Gonzalez-Nava, C., Godinez, L. A., Chavez, A. U., Cercado, B., Arriaga, L. G., & Rodriguez-Valadez, F. J. (2016). Study of different carbon materials for their use as bioanodes in microbial fuel cells. *Water Science and Technology*, 73(12), 2849-2857.

Luna López R. (2016). Material de cátodo para la producción de hidrógeno en celdas de electrólisis microbianas (Tesis de maestría en curso). Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Qro., México.

Paz Mireles C.L. (2016). Efecto de la composición de mezclas de metabolitos procedentes de la fermentación oscura para su uso en la producción de biohidrógeno en celdas de electrólisis microbiana (Tesis de maestría). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, S.L.P., México.

Rosales Sierra M. A. (2013). Producción de electricidad en celdas de combustible microbianas a partir de efluentes de fermentaciones oscuras: estudio de mezclas de ácidos grasos volátiles (Tesis de pregrado). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, S.L.P., México.

Segundo Aguilar A. (2016). Evaluación del efecto de la concentración de inóculo y del voltaje aplicado en la producción de hidrógeno en celdas de electrólisis microbianas (Tesis de maestría). Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Qro., México.