BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

COLEGIO DE INGENIERÍA AMBIENTAL

“Análisis del efecto de las condiciones termo-hidráulicas de un sistema bio-electroquímico para generación de potencia eléctrica a partir de la degradación de azúcares”

TESIS

Presentada para obtener el título de:

Maestría en Ingeniería Química

Presenta:

Nayeli López Tirado

Director de Tesis:

Dra.Mayra Ruiz Reyes

Puebla, Pue.

FEBRERO 2020

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA

ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre del (de la) estudiante: Nayeli López Tirado

Matrícula: 216470565

Nombre del director: DRA. MAYRA RUIZ REYES

Nombre del codirector:

Título de la Tesis:

"ANÁLISIS DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES TERMO-HIDRÁULICAS DE UN SISTEMA BIO-ELECTROQUÍMICO PARA GENERACIÓN DE POTENCIA ELÉCTRICA A PARTIR DE LA DEGRADACIÓN DE AZÚCARES"

Comisión Revisora:

Presidente: Dr. Álvaro Sampieri Croda Firma: _____

Secretario(a): Dr. Francisco Manuel Pacheco Aguirre Firma: _____

Vocal (1): Dra. Edith Corona Jiménez Firma: _____

Vocal (2): Dra. Mayra Ruiz Reyes Firma: _____

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de maestría que presenta el (la) estudiante arriba indicado, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el (la) estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, horario y lugar que se indican a continuación.**

Fecha de examen: 12 marzo 2020 Hora: 12:00 PM

Día de la semana: jueves Lugar: FIQ 7/sala audiovisual

Revisa y Autoriza: Sello de la Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado - FIQ - BUAP

ÍNDICE GENERAL

OBJETIVO GENERAL 2

OBJETIVOS ESPECÍFICOS 2

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES 3

1.1 El agua residual y sus impactos a nivel mundial. 6

1.2 El agua residual y sus impactos en México. 8

1.2 Aguas residuales con alto contenido de azucares 9

1.3 La bioelectricidad como alternativa energética sustentable 10

1.4 Sistemas bio-electroquímicos 12

1.5 Tipos de Sistemas bio-electroquímicos 14

1.5.1 Celdas de combustible microbianas 14

1.5.2 Las celdas de electrólisis microbianas (CEM) 15

1.5.3 Las celdas de electro síntesis microbiana (CESM) 16

1.6 Transferencia de electrones 16

1.7 Sustratos en una Celda de Combustible Microbiana 17

1.8 Voltaje 19

1.9 pH 19

1.10 Temperatura 20

1.11 Mezclado 20

1.12 Modelado de condiciones hidrodinámicas en un sistema bio-electroquímico . 21

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL 23

2.1 Desarrollo experimental 24

2.2 Selección del inóculo para la producción de voltaje 24

2.3 Sistema de geometría cilíndrica, híbrido con frontera imaginaría 26

2.4 Sistema de geometría rectangular, híbrido de dos cámaras (frontera real)..... 28

2.5 Preparación de soluciones y puesta en marcha del sistema de reacción de geometría cilíndrica ..... **¡Error! Marcador no definido.**

2.6 Preparación de soluciones y puesta en marcha del sistema de reacción de geometría rectangular ..... **¡Error! Marcador no definido.**

2.7 Caracterización del sistema bio-eletroquímico cilíndrico y rectangular ... **¡Error! Marcador no definido.**

2.8 Determinación de condiciones de mezclado..... 31

2.9 Muestreo para el sistema bio-electroquímico cilíndrico..... 31

2.10 Pruebas fenotípicas 32

2.11 Tinción de Gram 33

2.12 Crecimiento de biomasa ..... **¡Error! Marcador no definido.**

2.13 Modelación 33

2.13.1 Conceptualización y formulación de la secuencia de cálculo..... 33

2.13.2 Consideraciones generales del modelo 33

2.13.3 Consideraciones específicas del sistema de coordenadas..... 34

2.13.4 Balance de energía en el sistema de reacción del sistema bio-electroquímico cilíndrico..... 36

2.13.5 Distribución de fases en el sistema de reacción cilindrico 36

2.13.6 Balance de energía en el sistema de reacción rectangular 36

2.13.6 Balance de energía en la chaqueta en operación en paralelo..... 37

2.13.7 Distribución de fases en el sistema de reacción del sistema rectangular..... 37

2.13.8 Balance de masa crecimiento celular..... 38

2.13.8 Solución numérica del modelo hidráulico del sistema de reacción de geometría cilíndrica 38

CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS 41

3.1 Selección del inóculo con mayor capacidad de producción de voltaje 42

3.2 Resultados preliminares del modelado 50

CONCLUSIONES ..... **¡Error! Marcador no definido.**

REFERENCIAS 51

OBJETIVO GENERAL

Determinar las condiciones termo-hidráulicas para la generación de potencia eléctrica a partir de la degradación de azucares en un sistema bio-electroquímico de operación continua

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Evaluar el efecto de la agitación en la distribución térmica y producción de voltaje
2. Caracterización morfológica de la biomasa durante la producción de voltaje
3. Establecer las condiciones termo-hidráulicas que incrementen la producción de voltaje en el sistema bio-electroquímico

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

« »

—

1.1 El agua residual y sus impactos a nivel mundial.

La base de datos AQUASTAT de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FA0) considera que las extracciones de agua dulce a nivel mundial son de 3.928 Km^3 al año. Se estima que principalmente la agricultura, mediante evaporación en tierras de cultivos irrigadas, consume el 44% (1.716 Km^3 por año) de esta agua. La Figura 1, muestra que el 56% restante (2.22 Km^3 por año) es liberado al medio ambiente como aguas residuales en forma de efluentes municipales e industriales y agua de drenaje agrícola.

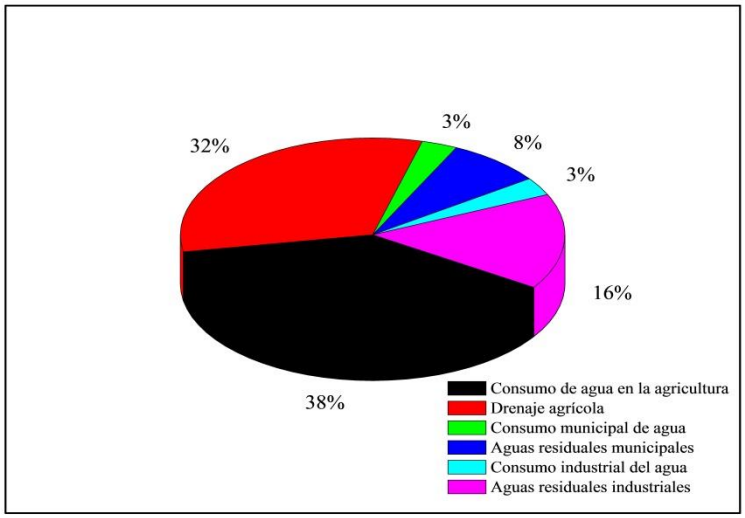


Figura 1-0-1Destino de la extracción del agua dulce

A nivel mundial, es probable que más del 80% de las aguas residuales sean vertidas al medio ambiente sin un tratamiento adecuado afectando peligrosamente a las comunidades rurales de bajos recursos que dependen de la pesca de agua dulce. La grave contaminación orgánica ya afecta alrededor de un séptimo de todos los tramos de los ríos de África, Asia y América Latina, y ha ido aumentando constantemente durante años.

El vertido de nutrientes y agroquímicos puede acelerar aún más la eutrofización de los ecosistemas marinos de agua dulce y costera y aumentar la contaminación de las aguas subterráneas. La mayor parte de los lagos más grandes de América Latina y África han visto aumentar las cargas antropogénicas de fósforo.

El aumento del vertido de aguas residuales tratadas de forma inadecuada, consecuencia del desarrollo económico e industrial, la intensificación y expansión de la agricultura y el crecimiento de los volúmenes de aguas negras de las zonas urbanizadas rápidamente, contribuyen a la degradación de la calidad del agua superficial y subterránea en todo el mundo.

En la tabla 1 se muestran los principales impactos a nivel mundial de las aguas residuales.

Tabla 1-1Impactos del agua residual a nivel mundial

Impactos en	Ejemplos de impactos
Salud	➢ Aumento de la carga de morbilidad debido a la reducción de la calidad del agua potable, a la reducción de la calidad del agua de baño, a alimentos nocivos (pescado contaminado, verduras y otros productos de regadío) ➢ Aumento de riesgo de morbilidad cuando se trabaja o juega en un área irrigada por aguas residuales
Medio ambiente	➢ Disminución de la biodiversidad ➢ Degradación de los ecosistemas acuáticos ➢ Olores desagradables ➢ Disminución de oportunidades recreativas ➢ Aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero ➢ Aumento de la temperatura del agua ➢ Bioacumulación de toxinas
Economía	➢ Reducción de la productividad industrial y agrícola ➢ Reducción del valor de mercado de los cultivos cosechados ➢ Reducción de las oportunidades de actividades recreativas acuáticas ➢ Reducción de las capturas de peces y mariscos o reducción del valor de mercado de pescados y mariscos ➢ Aumento de la carga financiera sobre la asistencia sanitaria ➢ Aumento de las barreras al comercio internacional ➢ Costos más altos del tratamiento del agua

1.2 El agua residual y sus impactos en México.

México dispone de aproximadamente el 0.1% del total de agua dulce disponible a nivel mundial, lo que determina que un porcentaje importante del territorio esté catalogado como zona semidesértica. México recibe alrededor de 1,489 mil millones de metros cúbicos al año de agua en forma de precipitación, de los cuales el 67% cae entre junio y septiembre, sobre todo en la región sur-sureste (Chiapas, Oaxaca, Campeche, Quintana Roo, Yucatán, Veracruz y Tabasco), donde se recibe 49.6% de la lluvia.

En México los usos del agua se han clasificado en dos grandes grupos: el uso consuntivo y el uso no consuntivo, que involucra el uso de la energía motriz del agua para producir electricidad.

Año con año la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), emite un informe en que analiza el volumen de agua autorizado por tipos de uso. En el último informe de estadísticas de agua en México 2016, el volumen total concesionado para usos consuntivos, a 85,664.6 hm^3 se distribuyó de la manera en que se representa en la Figura 2.

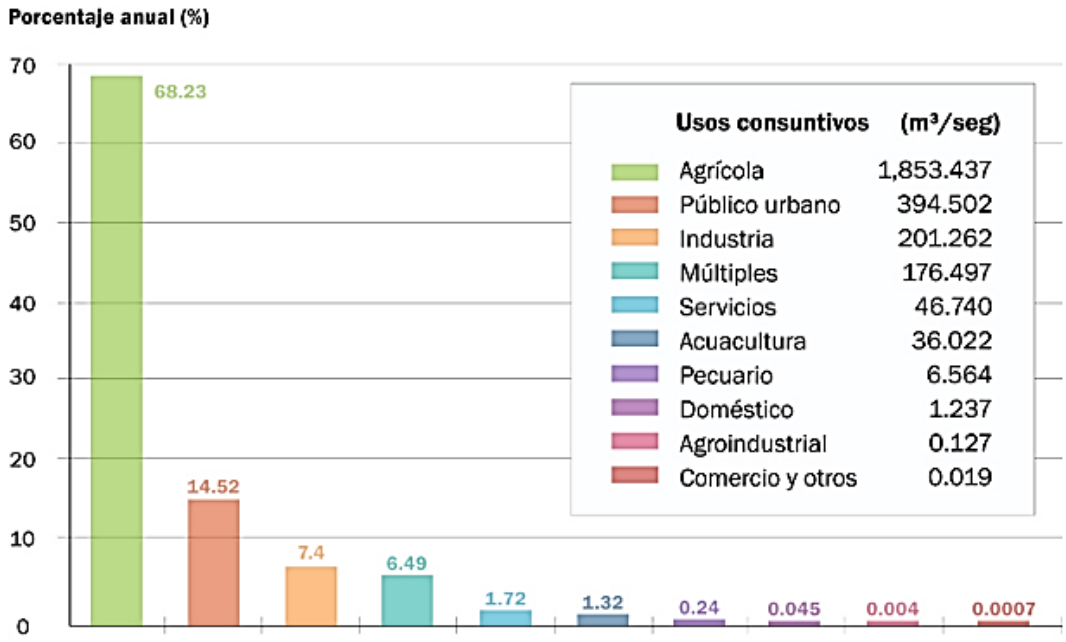


Figura 1-0-2 *Principales destinos de uso del agua*

Se observa que el uso agrícola ocupa el primero lugar con el 68.23% de este volumen, le siguen en importancia el uso público con el 14.52% y el uso industrial con el 7.41%.

La contaminación de los cuerpos de agua es producto de las descargas de aguas residuales sin tratamiento, ya sea de tipo doméstico, industrial, agrícola, pecuario o minero. A finales del año 2010, más de 70% de los cuerpos de agua del país presentaba algún indicio (Estadísticas del agua en México, edición 2011).

Si bien la industria autoabastecida sólo consume 4% (3.5 km^3) del agua total, la contaminación que genera en demanda bioquímica de oxigeno es tres veces mayor que la que producen 100 millones de habitantes. En 2009, los giros industriales con mayores descargas contaminantes sumaban un volumen total de 173 m^3/s. la actividad con mayor volumen de descarga es la acuacultura, con 60 m^3/s (39%), seguida por la industria azucarera con 46 m^3/s, la petrolera 12 m^3/s, los servicios 11 m^3/s y la química 7 m^3/s.

La industria azucarera es la que produce una cantidad mayor de materia orgánica contaminante y la petrolera y la química son las que producen los contaminantes de mayor impacto ambiental (Agua.org.mx, 2016).

1.2 Aguas residuales con alto contenido de azucares

El agua se utiliza ampliamente por la industria de procesos, pero su consumo no siempre está formulado de una manera racional. Debido a la creciente demanda de agua por parte de la población y las industrias, es necesario tener en cuenta el nuevo problema de suministro de agua. En los últimos años, los efectos ambientales de las actividades industriales han aumentado considerablemente y las perspectivas actuales indican que la tendencia para este problema va a empeorar. Por lo tanto, como ha señalado (Klemers, et al., 2005) los métodos que mejoran los sistemas productivos deben no solo tener en cuenta el consumo de materias primas, energía y economía del proceso global sino que deben de contemplar una política activa de reducción de la contaminación y la conservación del entorno.

El consumo de volúmenes grandes de agua y la generación de compuestos orgánicos como efluentes líquidos, son los principales problemas ambientales en la industria de procesamiento de caña de azúcar (Ingaramo, et al., 2009). La industria azucarera utiliza alrededor de 1500 a 2000 litros de agua y genera aproximadamente 1000 litros de aguas residuales por tonelada de proceso, estas aguas residuales provienen principalmente del lavado de pisos, de la condensación, las fugas, los derrames en las tuberías y válvulas (Sahu, et al., 2015). La composición generada a partir de las industrias azucareras tienen un alto contenido de material orgánico debido a la presencia de azúcar y material orgánico en la remolacha, estas industrias producen efluentes no tratados con una DBO de hasta 1700 a 6600 mg/dm^3, una DQO de 2300-8000 mg/dm^3 y un total de solidos suspendidos de 5000 mg/dm^3 .

De acuerdo con Sepúlveda Asprilla (2015), la inadecuada recolección, tratamiento y disposición de las aguas residuales ha generado una creciente problemática de contaminación ambiental y sanitaria principalmente en las fuentes hídricas, limitando así la disponibilidad y restringiendo su uso. A partir de esta problemática también se conocen procesos para remover los contaminantes orgánicos presentes en las aguas residuales, la mayoría de estos procesos son aeróbicos, los cuales consumen grandes cantidades de energía en el proceso de aireación, sin embargo, los bio-tratamientos de aguas residuales han empezado a ser reconocidos como una fuente renovable para la producción de electricidad.

Las aguas residuales contienen normalmente una mezcla compleja de componentes que se degradan por una amplia gama de células microbianas en las reacciones bioquímicas. La disponibilidad de oxígeno influirá en las vías metabólicas utilizadas por las células así como los fenómenos biológicos, bioquímicos y físicos propios del sistema, influirán en la eliminación de nutrientes presentes (Low, et al., 1999).

1.3 La bioelectricidad como alternativa energética sustentable

Las energías renovables son indispensables para asegurar la sustentabilidad y el cuidado del medio ambiente, así como una mayor independencia energética del país. Es por esto que los temas de investigación y desarrollo en el área de fuentes alternas de energía

son de vital importancia para el desarrollo del país, ya que nos permite ir mitigando la falta de capacidad técnica que actualmente se tiene, para poder lograr un mayor aprovechamiento de las fuentes alternas en la generación de energía (García Gómez, et al., 2014)

Los organismos vivos incluyendo plantas, animales, microorganismos, adquieren continuamente energía a través de la fotosíntesis, la respiración o fermentación, que se basa en la oxidación y reducción de los compuestos químicos y la trasferencia de electrones concomitante (Madjarov, et al., 2017).

Los requerimientos de energía han aumentado exponencialmente, desde los inicios de la era industrial, la principal fuente de energía mundial ha sido el petróleo (Carreón Rodrigez *et al*., 2009). En la actualidad las necesidades mundiales de energía dependen en gran medida de los combustibles fósiles, lo que con el tiempo llevará al agotamiento de estos. El aumento de la demanda del petróleo y reservas de gas natural y las preocupaciones de seguridad energética han intensificado la búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles (Majumder *et al*., 2014).

Carreón *et al*., (2009) menciona que la oferta de energía requiere de una transición desde su actual dependencia de los hidrocarburos hacia fuentes de energía alternativas y renovables, esta trancisión debe realizarse de forma gradual y ordenada, logrando el aprovechamiento de diferentes fuentes de energía con mayor enfoque en las fuentes renovables como la eólica, hidráulica, geotermica, mareomotriz, solar y la obtenida a partir de la biomasa. De esta última se pueden obtener combustibles sólidos, gaseosos y líquidos.

En los últimos años se han desarrollado diversas tecnologías que se enfocan en la utilización de la energía acumulada en la biomasa de desechos, para ser redirigida a otras formas de energía que la humanidad pueda utilizar como son: la metanogénesis, el biohidrógeno y la bioelectricidad (Falcón *et al*., 2009). Logan *et al*., (2012) asegura que la biomasa presente en los residuos es una fuente barata y relativamente abundante de electrones para los microorganismos capaces de producir corriente eléctrica fuera de la célula.

Falcón *et al*., (2009), menciona que las Celdas de Combustible Microbianas, resultan ser una opción prometedora para la generación de energía renovable que se pueda emplear como electricidad, mientras que Revelo *et al*., (2013) menciona que estas celdas son una tecnología emergente que podría contribuir a solucionar dos de los problemas más críticos que afronta la sociedad actual: la crisis energética y a la disponibilidad de agua no contaminada.

Las celdas de combustible microbianas son transductores bioelectroquímicos renovables que convierten la energía bioquímica en electricidad. Las celdas de combustible microbianas facultan el tratamiento simultáneo de las aguas residuales y la extracción de energía a partir de medios orgánicos mixtos a través del uso de consorcios microbianos como bio-catalizadores. Además de tratar los desechos antropogénicos y de aguas residuales, mientras que la producción en lugar de consumir energía eléctrica, las celdas de combustible microbianas tienen la capacidad de degradar los contaminantes tóxicos y la ventaja de no sobrecargar aún más el ciclo de carbono en la forma que los combustibles fósiles lo hacen (Tsompanas, et al., 2017).

1.4 Sistemas bio-electroquímicos

La fermentación es básicamente un flujo de electrones que va de compuestos que se oxidan a compuestos que se reducen mediante moléculas trasportadoras. Por lo tanto es factible que este flujo se modifique por una fuente de poder externa y con ello se alteraran los patrones de fermentación (Aguilar González *et al*., 2016). Con este fin se desarrollaron técnicas conocidas como sistemas bio-electroquímicos.

Los sistemas bio-electroquímicos se basan en la capacidad de algunos microorganismos para catalizar diferentes reacciones electroquímicas, específicamente, reacciones que involucren una transferencia de electrones, como las de óxido-reducción. Un sistema bio-electroquímico imita las interacciones bacterianas con los donadores de electrones y los aceptores (Rabaey *et al*., 2007).

Antonopoulou *et al*., (2010) señala que las CCM consisten de cámaras anódicas y catodicas separados fisicamente por una membrana de intercambio de protones como lo muestra la Figura 1. Dentro del sistema bio-electroquíco y de acuerdo con lo señalado por

Sharma *et al*., (2010), se encuentra presente y activo el biocatalizador en el ánodo donde se oxidan los sustratos orgánicos y producen electrones y protones.

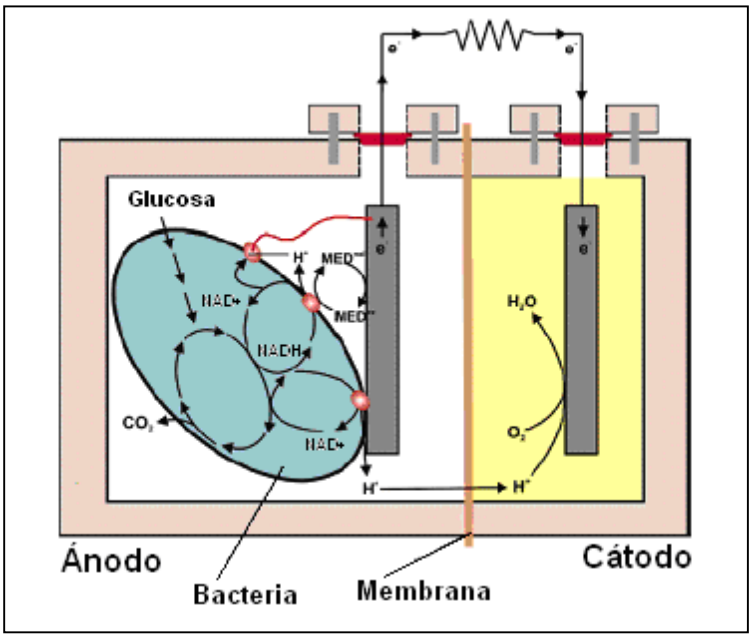


Figura 1-0-3 *Representación esquemática de una Celda de Combustible Microbiana*

Hamelers et al., (2010) definen a los sistemas bio-electroquímicos como tecnologías emergentes que utilizan microorganismos en el ánodo para catalizar reacciones de oxidación y en el cátodo para reacciones de reducción, es decir, puede haber microorganismos en los dos electrodos al mismo tiempo. Por otra parte Aguilar González et al., (2016) señala que cuando los microorganismos están presentes en la cámara anódica, estos le transfieren electrones al ánodo; y cuando están en la cámara catódica, la transferencia ocurre en dirección opuesta, el cátodo cede electrones a los microorganismos. La finalidad de consumir y aprovechar estos electrones, se enfoca en estimular y modificar el metabolismo microbiano. Los sistemas bio-electroquímicos más estudiados son las Celdas de Combustible Microbianas (CCM) y las Celdas de Electrólisis Microbiana (CEM), y una característica importante de ellos es la ausencia de microorganismos en el cátodo.

Además de producir electricidad, un objetivo de estos sistemas es también el tratamiento de contaminantes tales como los nitratos, sulfuros y sulfatos (Pant *et al*., 2010).

En un sistema bio-electroquímico, las bacterias necesitan establecer un enlace eléctrico con el donador o aceptor de electrones. El sistema bio-electroquímico más ampliamente descrito es la celda de combustible microbiana (Rabaey et al., 2007).

Santoro et al., (2017) describe a los sistemas bio-electroquímicos como atractivos puesto que operan en condiciones suaves de reacción, temperatura de funcionamiento controlable y presión ambiente, emplean electrolitos neutros o y utilizan catalizadores de bajo costo y el combustible presente en la cámara anódica puede ir desde moléculas orgánicas simples, como la glucosa hasta residuos orgánicos complejos.

1.5 Tipos de Sistemas bio-electroquímicos

1.5.1 Celdas de combustible microbianas

Las CCM se basan en la capacidad de los microorganismos para utilizar compuestos inorgánicos como aceptor de electrones y así obtener energía eléctrica directamente del metabolismo del microorganismo (Janelli *et al*., 2017).

Miran *et al*., (2016) menciona que las CCM son un tecnología renovable emergente, que estan diseñadas para explotar la degradación de sustratos biológicos para la producción de bioenergía mediante microorganismos activos. Por otra parte Iannaci *et al*., (2017) menciona que las CCM son una tecnología innovadora que se basa en la capacidad de las bacterias específicas llamadas exoelectrogenas para digerir la materia orgánica y transferir los electrones a un electrodo a través de una cascada de reacciones redox.

En una CCM, las bacterias se separan de un aceptor terminal de electrones en el cátodo de modo que el único medio para la respiración es transferir electrones al ánodo (Logan *et al*., 2006). Los electrones fluyen hacia el cátodo como resultado del potencial electroquímico entre la enzima respiratoria y el aceptor de electrones en el cátodo.

Según su modo de operación y de su aplicación se clasifican en cuatro grandes categorías (Aguilar González *et al*., 2016):

- Celdas de combustible microbianas para la generación de energía eléctrica

- Celdas de electrólisis microbiana que producen principalmente compuestos químicamente inorgánicos como el hidrógeno
- Celdas de electrosíntesis microbiana para la síntesis de compuestos químicos orgánicos
- Celdas de desalinización del agua en combinación con otras funciones

Una CCM se compone básicamente de dos electrodos, el ánodo y el cátodo, que son comúnmente separados por una membrana de intercambio de protones. En condiciones anaerobias, el sustrato se oxida por microorganismos adheridos al ánodo para generar electrones y protones (Li *et al*., 2017)

En la cámara anódica los microorganismos crecen y oxidan el sustrato disponible en condiciones anaerobias, liberan electrones, protones y CO_2 al medio. Los protones se dirigen a la cámara catódica atravesando la membrana de intercambio protónico, y al mismo tiempo los electrones son dirigidos al ánodo, gracias a la habilidad que tienen algunos microorganismos de transferir electrones fuera de la célula, lo que se conoce como transferencia de electrones extracelular. Una vez en el ánodo viajan al cátodo a través del cable externo que conecta a los electrodos, cuando los electrones llegan al cátodo en condiciones aerobias, se combinan con los protones para reducir moléculas de oxígeno hasta formar agua, lo que crea un flujo de corriente eléctrica (Rabaey *et al*., 2005).

Cuando en lugar de utilizar las celdas para producir electricidad, se hace el proceso inverso y se aplica al sistema una corriente eléctrica desde una fuente externa, se desarrolla el sistema conocido como celdas de electrólisis microbianas.

Por otra parte (García Gómez, et al., 2014) señala que las celdas de combustible microbianas ofrecen la posibilidad de extraer alrededor del 90% de los electrones compuestos orgánicos y pueden ser auto-sostenibles y autor generables. También señala que son tecnologías económicas y sencillas, debido a que cualquier materia orgánica biodegradable se puede utilizar en una celda de combustible microbiana.

1.5.2 Las celdas de electrólisis microbianas (CEM)

Las, celdas de electrólisis microbianas, son un tipo de sistema bio-electroquímico al que se le proporciona energía eléctrica para lograr un determinado proceso o la formación

de productos químicos principalmente inorgánicos como el hidrógeno, el peróxido de hidrógeno, el hidróxido de sodio, y otros. Funcionan de manera parecida a una CCM, ya que son modificación de éstas y fueron principalmente diseñadas para producir H_2 (Khan *et al*., 2017).

Lee *et al*., (2017) menciona que las CEM son una tecnología nueva que mejora la eficiencia de los digestores anaerobios convencionales, esta tecnología esta relacionada con las CCM. Mientras una CCM produce una corriente electrica de la descomposición microbiana de la materia orgánica, las CEM es el proceso para aumentar biogas a partir de materia organica mediante la aplicación de una corriente electrica para los microorganismos.

El sistema consiste en utilizar los electrones que llegan al cátodo, como ocurre en una CCM, pero con la finalidad de combinarse con los protones para producir H_2, por lo tanto, este sistema debe de estar en anaerobiosis para que los electrones y protones no se combinen con el oxígeno. Esta reacción no se produce espontáneamente, necesita de una cantidad de energía externa y la generada por las bacterias para llevar a cabo la reacción. Este proceso es conocido como electro hidrogénesis o electrólisis microbiana (Aguilar González *et al*., 2016)

1.5.3 Las celdas de electro síntesis microbiana (CESM)

Las celdas de electro síntesis microbiana son un tipo de sistemas bio-electroquímicos basadas en la electro síntesis microbiana, proceso en el cual la electricidad es fuente de energía para que algunos microorganismo sinteticen compuestos orgánicos a partir de CO_2. Algunos ejemplos de los compuestos obtenidos mediante esta técnica son acetato, butirato e incluso metano (Aguilar González *et al.*, 2016).

1.6 Transferencia de electrones

De acuerdo con Sharma *et al*., (2010), cuando se producen electrones y protones dentro de la CCM. Estos últimos son conducidos a la cámara catódica a través de la membrana permeable y los electrones se transmiten a través del circuito externo (Rahimnejad *et al*., 2016).

Los mecanismos por los cuales los microorganismos transfieren o reciben los electrones hacia o desde un electrodo son dos (Aguilar González *et al*., 2016):

- ***Transferencia de electrones directa***: se da mediante el contacto directo de los microorganismos con la superficie de un electrodo. Las bacterias presentan en su membrana celular o en la matriz extracelular, diversidad de proteínas redox activas como los citocromos c o complejos enzimáticos asociados a membrana. El mecanismo también incluye la transferencia de electrones mediante pilis conductivos o nanocables; estas estructuras tienen una forma de pelo muy delgado, los microorganismos los forman en respuesta a la transferencia limitada de electrones, y permiten a las células que no se encuentran unidas a los electrodos establecer un contacto directo.
- ***Transferencia de electrones indirecta***: mediante moléculas redox orgánicas e inorgánicas, que los microorganismos pueden secretar al medio o liberar en la degradación de materiales biológicos. Estas moléculas son reducidas u oxidadas fuera de la membrana celular para posteriormente donar o aceptar los electrones hacia o desde un electrodo. Se conocen como mediadores redox endógenos y los más estudiados son las piocianinas y los ácidos húmicos. Este mecanismo también funciona con moléculas redox artificiales que son agregadas al medio. Estas moléculas son mediadores redox exógenos y los más utilizados son el rojo neutro, el metil viológeno y el ácido antraquinona-2,6-disulfónico. A pesar de sus ventajas, los mediadores artificiales pueden ser tóxicos para los microorganismos y son un costo adicional de operación.

1.7 Sustratos en una Celda de Combustible Microbiana

El sustrato es importante para cualquier proceso biológico, ya que sirve como fuente de carbono (nutriente) y fuente de energía, es decir, es un factor biológico que afecta a la generación de electricidad (Pant *et al*., 2010).

Una gran variedad de sustratos pueden ser utilizados en una CCM para la producción de electricidad que van desde compuestos puros a mezclas complejas de materia orgánica presente en aguas residuales por mencionar algunos sustratos que se han empleado en el ánodo para la generación de energía, se incluyen el acetato, la celulosa, las aguas residuales

municipales e industriales. El factor más importante para que una CCM genere una corriente de electrones que pueda ser utilizada es, sin duda alguna, el microorganismo o microorganismos utilizados para llevar a cabo el proceso de degradación de la materia orgánica a compuestos como CO_2 y H_2O y la liberación de electrones al sistema. Otro factor es el tipo de inóculo, se pueden emplear diferentes tipos de inóculos en las CCMs que pueden provenir de lodos activados, lodos anaeróbicos, aguas residuales domésticas, aguas residuales industriales, sedimentos marinos o acuáticos. (Falcón *et al*., 2009).

La eficiencia y la viabilidad económica de la conversión de residuos orgánicos a la bioenergía dependen de las características y los componentes del material de desecho. Especialmente la composición química y las concentraciones de los componentes que se pueden transformar en producto o combustibles (Pant *et al*., 2010).

El azúcar es unos de los sustratos más importantes para la dieta humana y es un producto esencial de la vida humana. La caña de azúcar es un cultivo valioso para los productos biológicos y el bagazo de caña proporciona energía en forma de combustible para la generación de electricidad y vapor. Actualmente las industrias azucareras están involucradas en la producción de electricidad y etanol (Pradeep Kumar *et al*., 2015).

La industria azucarera genera un gran volumen de manera significativa de los residuos durante la fabricación de azúcar y contiene una alta cantidad de carga de contaminantes, particularmente en términos de sólidos en suspensión, materia orgánica, bagazo y los contaminantes del aire.

A partir de esto se han creado grandes expectativas en la comunidad científica ya que es posible producir energía limpia mediante la explotación de la biomasa que existe en las aguas residuales domésticas e industriales. Al utilizar la materia orgánica de las aguas residuales como combustible simultáneamente con la producción de energía, se consigue la depuración de las aguas contaminadas (Revelo *et al*., 2013).

Se señala que los principales factores que influyen en la generación de energía son las vías metabólicas que gobiernan el flujo de electrones y protones, la influencia del sustrato y el potencial del ánodo. A altos potenciales anódicos, las bacterias pueden usar la cadena respiratoria en un metabolismo oxidativo y transferir electrones al ánodo, sin

embargo, si el potencial del ánodo disminuye los electrones probablemente se depositan sobre aceptores de electrones alternativos (sulfato, nitrato, entre otros) y en su ausencia, ocurrirá la fermentación (Rabaey *et al*., 2005)

1.8 Voltaje

El voltaje o también denominado diferencia de potencial, es la presión o la fuerza con la que se empuja a los electrones para que lleguen al cátodo, y se administra a través de una fuente de poder de corriente directa o de un potensiostato. Para la producción de hidrógeno, el voltaje generado por los microorganismos en el ánodo no es suficiente para dirigir la reacción, por lo cual un voltaje externo debe aplicarse al sistema. Los cálculos para determinar el voltaje que se necesita se basan en la energía libre de Gibbs de la reacción redox (Aguilar González *et al*., 2016).

La materia orgánica biodegradable que se puede utilizar en estos sistemas es variable, desde moléculas simples como acetato, glucosa, almidón o celulosa, hasta mezclas complejas como las presentes en aguas residuales de diferentes industrias (Pant *et al*., 2010).

Logan *et al*., (2006b) señalan que la electricidad se genera en una CCM sólo si la la reacción general es termodinámicamente favorable. A su vez Li *et al*., (2016) mencionan que el voltaje generado por la CCM está restingido internamente por la velocidad de reacción de los aceptores de electrones y la velocidad de transferencia de estos desde el ánodo al cátodo. Recalcando que la fuerza adecuada de los protones en la cámara anódica proporciona una diferencia de potencial para acelerar la transferencia de electrones desde un donador de electrones primario a un aceptor de electrones terminal.

1.9 pH

Li *et al*., (2016) enuncian que el ajuste del pH de la solución contribuye para promover una fuerza en los protones que permite rompeer las restricciones en la generación de voltaje dentro de la CCM. Es decir el pH puede restringir la transferencia de protones de la cámara anódica a la cámara catódica. Por otro lado, estudios realizados por Janelli *et al*., (2017) han encontrado que a un pH bajo en un sistema bio-electroquímico, se crean

condiciones desfavorables para la producción de bioelectricidad ya que con un valor bajo de este parámetro se promueve una mayor fuerza iónica.

De acuerdo con Li *et al*., (2016), el ajuste del pH puede permitir diferentes condiciones favorables dentro del sistema bio-electroquímico, una de ellas es proporcionar protones adecuados en la reacción de óxido-reducción, la aceleración de la transferencia de elctrones y el aumento de la conductividad del electrolito.

1.10 Temperatura

Xiaoxue , et al., (2017) Menciona que la el parámetro temperatura es el factor ecológico más importante que afecta al crecimiento microbiano y la actividad metabólica. La densidad de potencia y la eliminación de la demanda química de oxígeno de una celda de combustible microbiana se reducen con la disminución de la temperatura debido a la desaceleración de la formación de biopelículas y de la actividad enzimática. A su vez reportan que el conocimiento relacionado con la respuesta de las estructuras de la comunidad microbiana en una celda de combustible microbiana a la temperatura es menos conocido.

Larrosa Guerrero *et al*., (2010), hacen referencia a que las CCM se ven fuertemente afectadas por la temperatura y describen una comparación de estas celdas respecto a los digestores anaerobios convencionales. También señalan que los cambios de temperatura afectan al sistema con respecto a la cinética (energía de activación, coeficientes de tranferencia de masa, conductividad de la solución…), termodinámica (energía libre de Gibbs, potencial de electrodos…), naturaleza y distribución de la comunidad microbiana.

1.11 Mezclado

Se sabe que el mezclado es necesario para la mayoría de los procesos, y dentro de la producción de bioelectricidad también es de vital importancia, ya que con la inclusión de este parámetro aseguramos una adecuada distribución del sustrato en el sistema bio-electroquímico y a su vez el sustrato estará disponible para toda la comunidad microbiana existente dentro del sistema.

Sing, (2013) menciona que el uso de la agitación influye en la determinación de los factores de crecimiento y de rendimiento en la biomasa presente en el sistema bio-electroquímico.

1.12 Modelado de condiciones hidrodinámicas en un sistema bio-electroquímico

Ortiz Martinez *et al*., (2015) menciona que las celdas de combustible microbianas son dispositivos complejos cuyo estudio requiere un enfoque interdisciplinario. Dada la complejidad de estos sistemas, el número de parámetros que afectan a sus resultados y los costes en tiempo y dinero que se necesita para llevar a cabo experimentos de laboratorio, el desarrollo de modelos matemáticos computarizados que simulan estos sistemas es de gran importancia. La aplicación de técnicas de modelado pueden contribuir a la investigación de los principios que cubren su funcionamiento y que afectan a su rendimiento, la producción de mejores diseños de disposición de celdas de combustible microbianas y circunstancias de trabajo (Tsompanas, et al., 2017).

El modelado es una poderosa herramienta para un profundo estudio y la optimización de los sistemas bio-electroquímicos. Un modelo está básicamente dirigido a describir las características del sistema basado en ciertas leyes y ecuaciones, la complejidad de este depende de diferentes factores tales como la dimensión seleccionada, las suposiciones hechas y el nivel de detalle utilizado en la descripción de los procesos implicados. Los fenómenos que tienen lugar en una celda de combustible microbiana son complejos, ya que proceden de procesos biológicos, físico-químicos y electro-químicos, (Ortiz Martinez *et al*., 2015). La importancia de la modelación radica en que nos permite la abstracción de la fenomenología de los procesos claves, a partir de datos experimentales (Zhao *et al*., 2016).

Luo *et al*., (2017) señala que para las celdas de combustible microbianas se han desarrollado diversos modelos matemáticos para la interpretación del impacto de varios factores de entrada como la concentación organica del inóculo y de salida como la generación de corriente, por mencionar algunos. Ortiz Martinez *et al*., (2015), clasifica a la diversidad existente de modelos de las celdas de combustible microbianas en dos grupos principales: (1) La primera clasificación corresponde a los modelos integrales, cuyo

objetivo es estudiar el comportamiento global del sistema bioelectroquímico, mientras que, (2) La segunda clasificación corresponde a los modelos específicos para el estudio de los componentes clave, procesos o variables en el sistema bio-electroquímico. Actualmente la mayoria de modelos propuestos se inclinan al primer grupo de esta clasificación.

Algunos modelos reportados se enfocan al estudio de la vía metabólica anaerobica en la celda de combustible microbiana, otros se enfocan a las redes o reacciones metabolicas incompletas dentro de la celda de combustible microbiana, estos dos factores en conjunto con los procesos de transporte a través de la membrana son considerados por González-Cabaleiro *et al*., (2015) como factores clave que limitan la capacidad predictiva de los modelos ya existentes. Estos factores clave se ven afectados directamente por las condiciones de operación de la celda de combustible microbiana.

Una de las condiciones importantes a considerar es la hidródinámica del flujo en la cámara anódica y se le atribuye como un factor clave ya que de esta condicion depende el transporte del sustrato, que a su vez tendrá efectos asociados sobre la activación potencial, la distribución de la misma y las reacciones químicas presentes en el sistema bio-electroquímico (Zhao *et al*., 2016). Actualmente los modelos presentados con la consideración de la hidródinamica han sido bajo velocidades calculadas en un régimen de flujo laminar pero no han sido corroboradas experimentalmente. A partir de esto se logra un área de oportunidad que permite iniciar el estudio del efecto de la hidródinamica en un sistema bio-electroquímico.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

« ».

–

2.1 Desarrollo experimental

Se llevaron a cabo en el Laboratorio 302-FIQ4, pruebas experimentales para determinar la producción de potencia eléctrica en un sistema bio-electroquímico. Las pruebas experimentales para este trabajo de tesis, se dividieron en tres partes, la primera parte incluyó la determinación del sistema bio-electroquímico que permitiera una mayor producción de potencia eléctrica, durante la degradación del sustrato. Este sistema tuvo a su vez dos configuraciones, la primera; estuvo conformada por sustrato-levadura y la segunda configuración fue sustrato-lodos activados.

En la segunda etapa, se realizaron pruebas experimentales para la producción de voltaje en un sistema bio-electroquímico inoculado con lodos activados, de geometría cilíndrica con frontera imaginaria.

Para la tercera parte, se realizaron pruebas experimentales para la determinación de voltaje en un sistema bio-electroquímico inoculado con lodos activados, de geometría rectangular de dos cámaras, es decir, con frontera real.

2.2 Selección del inóculo para la producción de voltaje

Para la adecuada selección del inóculo, se realizaron pruebas experimentales de producción de voltaje en dos sistemas bio-electroquímicos con inóculo diferente. Las soluciones se prepararon de acuerdo a la tabla 2.1, para un volumen de reacción de 0.800 L.

Tabla 2-1Concentraciones para el sistema bio-electroquímico

Inóculo	Concentración microorganismos (g/L)	Concentración fuente de carbono (g/L)
Levadura	25	2
Lodos activados	25	2

Los sistemas bio-electroquímicos se representan en la figura 2-1. Estos sistemas se prepararon en recipientes de vidrio de fondo plano de tres bocas, con una altura de 14 cm,

un diámetro interno de 10.40 cm y un espesor de 0.03 cm, con una capacidad de almacenamiento de 1.0 L.

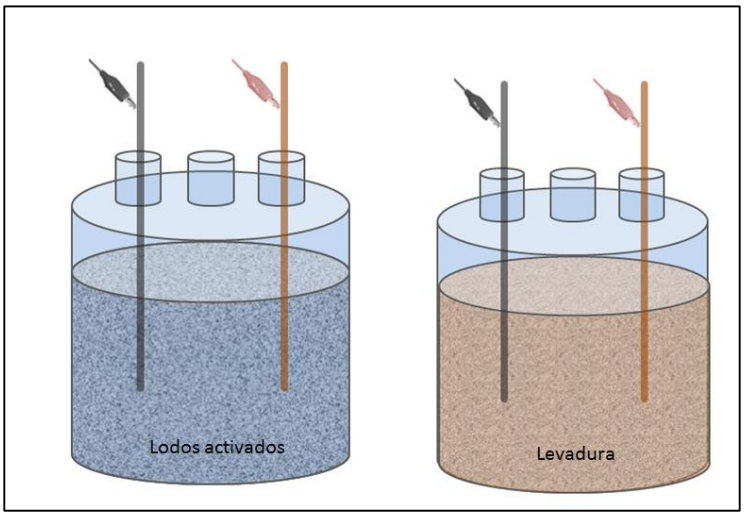


Figura 2-1 Representación de los sistemas bio-electroquímicos de la primera parte experimental

En la boca central de cada sistema bio-electroquímico se colocaron los sensores para el monitoreo en línea de pH y temperatura, mientras que en las bocas laterales del sistema se colocaron los electrodos. Las bocas del sistema bio-electroquímico son de forma circular lo que permitió que los electrodos se colocaran justamente en el centro de cada boca con 7.5 cm de separación entre los electrodos. Los electrodos tienen una dimensión de 23.5 cm y un grosor de 2 cm, estos se colocaron a una distancia de separación de 3.0 cm con respecto al fondo del sistema bio-electroquímico generando una superficie de contacto con la solución de 47.124 cm^2 para cada electrodo, mientras que generó una superficie de contacto total en el sistema de 91.124 cm^2. El sistema de agitación para esta primera etapa experimental fue magnético a 60 rpm.

Para ambos sistemas bio-electroquímicos, se tomó una gota del inóculo para realizar la tinción de Gram, con ello se identificó el tipo de células, el tamaño y su morfología. Para esta prueba la alícuota se colocó en un porta objetos e inmediatamente se analizó en un microscopio óptico binocular marca Motic, modelo BA310E, con un aumento total de 2800X, a este equipo se le adaptó una cámara digital marca OLYMPUS, modelo LENS µ-7010 la cual permitió la captura de imágenes. Para el análisis de crecimiento de

biomasa se realizó por conteo celular, para este análisis se tomó una gota de la solución del sistema bio-electroquímico y se colocó en una cámara de neubauer y se analizó mediante microscopía óptica, el muestreo se realizó a las 0, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 24, 48, 72 horas después de haber inoculado el sistema

El desarrollo de las pruebas experimentales correspondientes a la primera etapa, permitió la correcta elección del inóculo para el sistema bio-electroquímico, asegurando una mayor producción de potencia eléctrica.

2.3 Sistema de geometría cilíndrica, híbrido con frontera imaginaría

En las pruebas experimentales correspondientes a la segunda etapa, se utilizó como sistema bio-electroquímico un reactor tipo tanque agitado de geometría cilíndrica, enchaquetado de vidrio borosilicato, el cual cuenta con tres puertos de muestreo, en los puertos extremos se colocaron los electrodos (anódico y catódico), mientras que en el puerto central se colocaron el sensor de temperatura y pH marca HANNA instruments modelo HI2223, el volumen de reacción corresponde a 0.900 L.

Los electrodos catódicos y anódicos son de cobre y acero galvanizado respectivamente, con 23.5 cm de largo y un grosor de 0.2 cm, los cuales se colocaron a una distancia de separación de 5.0 cm con respecto al fondo del sistema bio-electroquímico. Las señales detectadas por cada electrodo se registrarán en tiempo real, empleando software y hardware Arduino como se representa en la Figura 2-2.

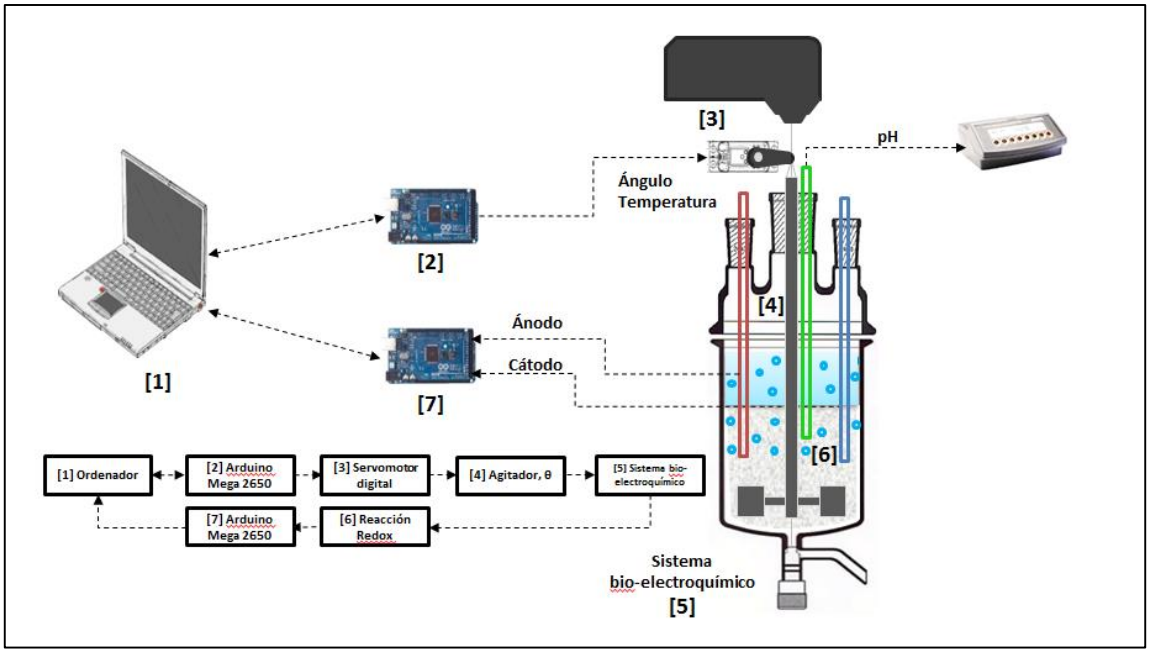


Figura 2-2 Sistema de monitoreo en línea para el sistema bio-electroquímico cilíndrico

Para la selección del material de los electrodos se consideró alambre de cobre y alambre de acero galvanizado por su factibilidad económica. Estos electrodos se recortaron para un largo igual a 23.5 cm, las señales detectadas por cada electrodo se registraron en tiempo real y para ello se empleó el software y hardware Arduino.

Las pruebas experimentales corresponden a tres condiciones de agitación como se representa en la tabla 2-2 y a una concentración de lodos activados como se reporta en la tabla 2-4.

Tabla 2-2 Condiciones de agitación para el sistema bio-electroquímico cilindrico

Agitación	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
rpm	40	60	80
Ángulo de inclinación	45°	45°	45°

El sistema se sometió a una velocidad de 20 rpm como prueba de acondicionamiento, posteriormente se aumentó a 40 rpm, en dicha condición se observó que el cambio de pH era lento y con ello la producción de voltaje también lo era.

En base a lo anterior, el sistema se somete a la prueba dos que corresponde a una velocidad de agitación de 60 rpm y se compara con la velocidad correspondiente a 80 rpm, de esta última se observa que los flóculos formados se rompen y a su vez se genera estrés en los microorganismos provocando una mínima producción de voltaje.

El establecimiento del ángulo de la paleta del agitador fue mediante pruebas de agitación como lo señala la tabla 2-3.

Tabla 2-3 Condiciones del ángulo de inclinación para el sistema bio-electroquímico cilíndrico

Agitación	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
rpm	40	60	80
Ángulo de inclinación	20°, 45°, 60°	20°, 45°, 60°	20°, 45°, 60°

Tabla 2-4 Concentraciones para el sistema bio-electroquímico cilíndrico

Solución	Componentes	Concentración (g/L)
S-1	Glucosa-Agua	2.5
S-2	Nutrientes-Agua	1
S-3	Microorganismos-Agua	25

El parámetro de selección fue de manera visual, y se eligió la condición que favoreciera un arrastre completo de los sólidos para evitar canalización o estancamiento en dicha fase.

2.4 Sistema de geometría rectangular, híbrido de dos cámaras (frontera real)

Este sistema es un reactor de geometría rectangular conformado por dos cámaras una anaerobia con agitación mecánica (tipo tanque agitado), el agitador de esta cámara es de paso variable, esta cámara está acoplada en serie a una segunda cámara aerobia donde se acondicionó un difusor de aire, cada cámara mide de largo 10.5 cm, de ancho 10.5 cm y

de profundidad 12.5 cm. Ambas cámaras tiene el mismo volumen de operación y están separadas por un puente electrolítico en estado sólido Figura 2-3.

Los electrodos catódicos y anódicos inicialmente fueron de cobre y acero galvanizado respectivamente, con 15 cm de largo y un grosor de 0.2 cm, los cuales se colocaron a una distancia de separación de 5.0 cm con respecto al fondo del sistema bio-electroquímico, pero el efecto de corrosión sobre los electrodos persistió.

Se acondicionaron 2 electrodos de grafito con recubrimiento de cobre, como se representa en la figura 2-3, en reactores cilíndricos con capacidad de 0.400 L un electrodo se acondiciono en un reactor con condiciones aeróbicas, mientras que el segundo electrodos se acondiciono con condiciones anaeróbicas todo esto con el fin de formar una bio-pelicula.

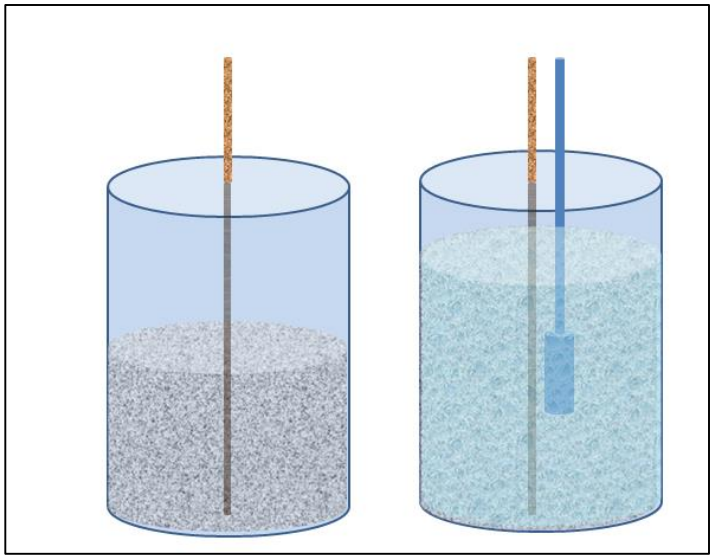


Figura 2-3 Acondicionamiento de electrodos de grafito con recubrimiento de cobre

Posteriormente se emplearon como electrodos placas de acero inoxidable de 9 cm de ancho y 9 cm de largo. Las señales detectadas por cada electrodo se registrarán en tiempo real, empleando software y hardware Arduino como se representa en la Figura 2-4.

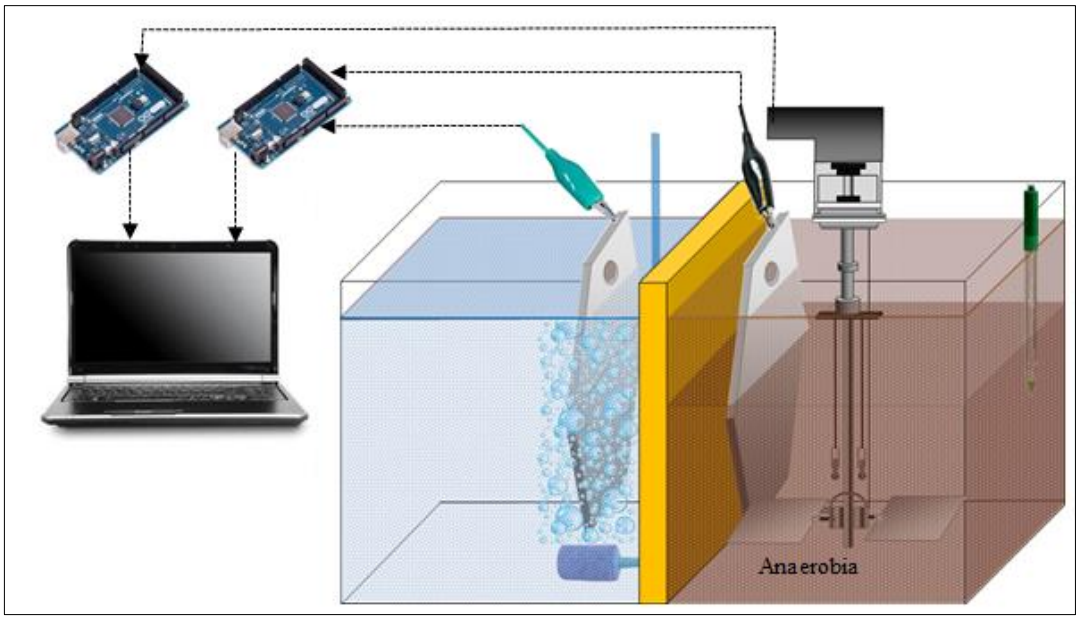


Figura 2-4 Sistema de monitoreo en línea para el sistema bio-electroquímico rectangular

Las pruebas experimentales corresponden a tres condiciones de agitación como se representa en la tabla 2-5 y a una concentración de lodos activados como se reporta en la tabla 2-4.

Para los cambios en las condiciones de agitación se sometió al inóculo a una velocidad de 20 rpm como prueba de acondicionamiento, después se aumentó a 40 rpm, misma condición que servirá como re-acondicionamiento, posteriormente se someterá a 60 rpm, para finalizar con pruebas experimentales de 80 rpm.

Tabla 2-5 Condiciones de agitación para el sistema bio-electroquímico rectangular

Agitación	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
rpm	40	60	80
Ángulo de inclinación	45°	45°	45°

El establecimiento del ángulo de la paleta del agitador fue mediante pruebas de agitación como lo señala la tabla 2-3.

El objetivo de los cambios en el ángulo de la paleta es para generar un arrastre continuo de sólidos, evitando la sedimentación o el estancamiento debido a la nueva configuración del sistema bio-electroquímico.

Tabla 2-6 Condiciones del ángulo de inclinación para el sistema bio-electroquímico rectangular

Agitación	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
rpm	40	60	80
Ángulo de inclinación	20°, 45°, 60°	20°, 45°, 60°	20°, 45°, 60°

2.5 Muestreo para el sistema bio-electroquímico cilíndrico

Para cada prueba experimental, se tomaron alícuotas de 5 mL a intervalos de tiempos establecidos por la *Tabla 2-4*

Tabla 2-7 Tiempos de muestreo para el sistema bio-electroquímico cilíndrico

No. Muestra	Tiempo (horas)	Volumen de alícuota (mL)
1	0	5
2	1	5
3	2	5
4	4	5
5	6	5
6	8	5
7	12	5
8	24	5
9	48	5
10	72	5
11	96	5

Cada alícuota tomada durante el experimento fue centrifugada a 5000 rpm por 30 min, en una centrifugadora marca LABNET, modelo HERMLE Z 300. En la Figura 4 se muestran los análisis realizados.

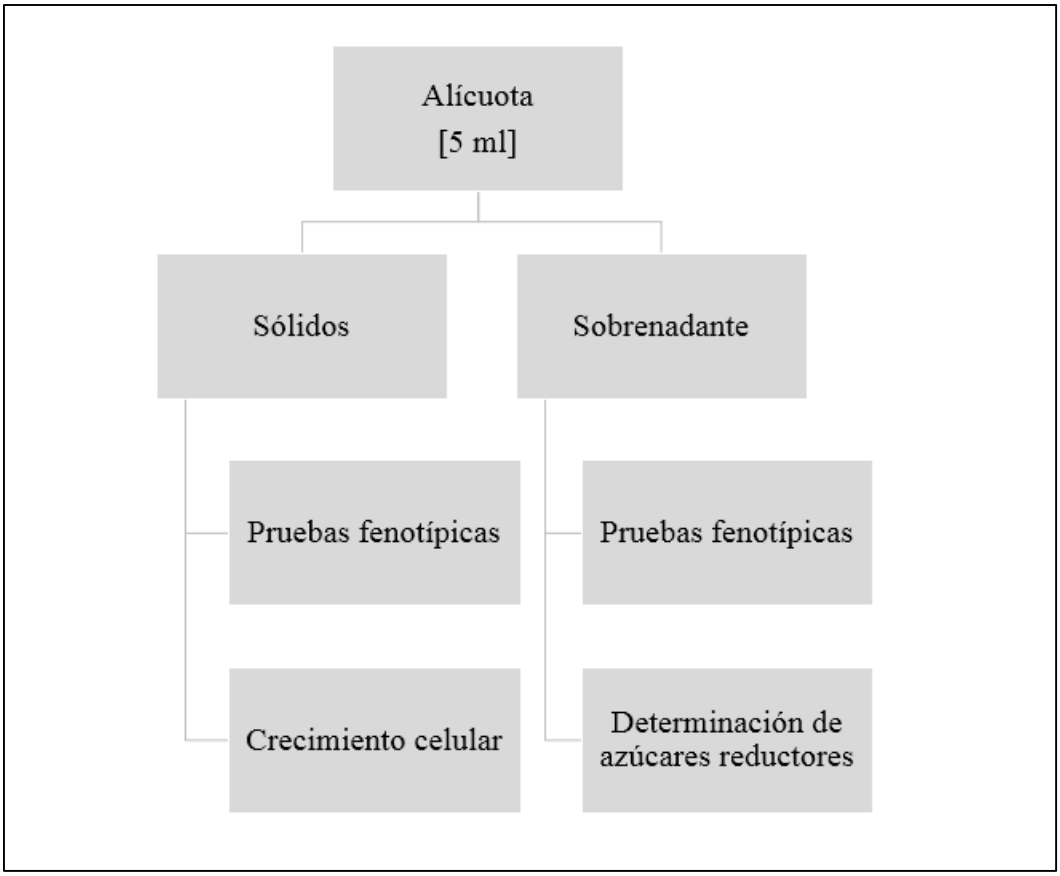


Figura 2-4 Análisis realizados para cada alícuota

2.6 Pruebas fenotípicas

Con el fin de determinar las características del sistema microbiano se realizaron pruebas de carácter fenotipo, las cuales incluyen: Tinción de Gram, sensibilidad al sustrato y actividad metabólica (prueba catalasa y medición de productos finales del metabolismo) de acuerdo a los métodos estándar de análisis de agua y aguas residuales (APHA-AWWA-WPCF, 1998). El crecimiento microbiano se realizó preliminarmente a nivel matraz empleado 1 g/L de extracto de levadura (fuente de nitrógeno) y 2 g/L de glucosa (como fuente de carbono) como sustratos; disueltos en 1 L de una solución agua destilada-agua artificial en una relación de 3:1. El crecimiento se realizó a 30°C tomando muestras cada 4, 6, 12, 18, 24, 48, 72 y 96 horas.

2.8 Tinción de Gram

Se tomó una gota del inóculo para realizar la tinción de Gram, con ello se tiñeron las células presentes y se pudo identificar el tipo de células, el tamaño y su morfología.

Para esta prueba la alícuota se colocó en un porta objetos e inmediatamente se analizó en un microscopio óptico binocular marca Motic, modelo BA310E, con un aumento total de 400X, a este equipo se le adaptó una cámara digital marca OLYMPUS, modelo LENS µ-7010 la cual permitió la captura de imágenes para previos análisis.

2.9 Modelación

2.9.1 Conceptualización y formulación de la secuencia de cálculo

Durante esta fase se definirán y seleccionarán las variables principales del proceso de (Temperatura, agitación, concentración, dominio) que actuarán en los procesos de transporte de materia y energía así como las ecuaciones características del proceso. Definir los elementos de dependencia, tipo de relación, los límites espaciales y temporales del modelo; desarrollo preliminar de las relaciones matemáticas del ajuste del sistema de agitación en relación a la condición del medio a mezclar.

Para la solución del sistema de ecuaciones, se desarrolló una secuencia de cálculo, que permitan la simulación del proceso cinético sujeto a los mecanismos de transporte de masa y energía extrapartícula, así como la distribución de fases. En las ecuaciones (1), (2) y (3), se muestran el modelo preliminar del sistema.

Consideraciones generales del modelo

Para modelar este fenómeno se realizaron las siguientes consideraciones:

- La difusividad efectiva se considera constante.
- Todos los gránulos son esféricos y del mismo tamaño.
- Las partículas en el reactor son tan pequeñas que los gradientes intragranulares de concentración y temperatura resultan insignificantes.
- La velocidad de biodegradación depende de la concentración que exista en un punto dentro del reactor.
- Las velocidades de transferencia de calor entre el fluido las partículas es muy alta, por lo que la diferencia térmica entre el fluido y la partícula despreciable.

- El decaimiento de las bacterias se describe mediante la cinética de primero orden.
- El volumen de la masa microbiana es constante, una vez que el sistema ha alcanzado el estado estacionario.
- La tasa de crecimiento de los microorganismos puede ser descrita por una ecuación autocatalítica corregida por un factor que representa la tasa de muerte de microorganismos, siguiendo una cinética de primer orden.
- No existen gradientes térmicos en el enchaquetado.
- No se desarrolla procesos de incrustación de lodos sobre las paredes del sistema de reacción.

Consideraciones específicas del sistema de coordenadas

- En el sistema de reacción de geometría rectangular, las resistencias al transporte másico angular son insignificantes en comparación con las resistencia al transporte másico axial y radial.
- Para el sistema de geometría cilíndrica, los gradientes de velocidad en la dirección angular son despreciables, por lo que la magnitud del vector velocidad está determinada por las componentes en la dirección axial (z) y radial (r).
- Para el sistema de geometría rectangular, la magnitud del vector velocidad está determinada por las componentes en la dirección axial (z) y perpendicular al flujo predominante (x).

En la Figura X se esquematiza el sistema de coordenadas de los sitemas de reacción 1 y 2, en donde se describen las condiciones de fontera del balance térmico y másico. Los balances en estado dinámico se describen a continuación.

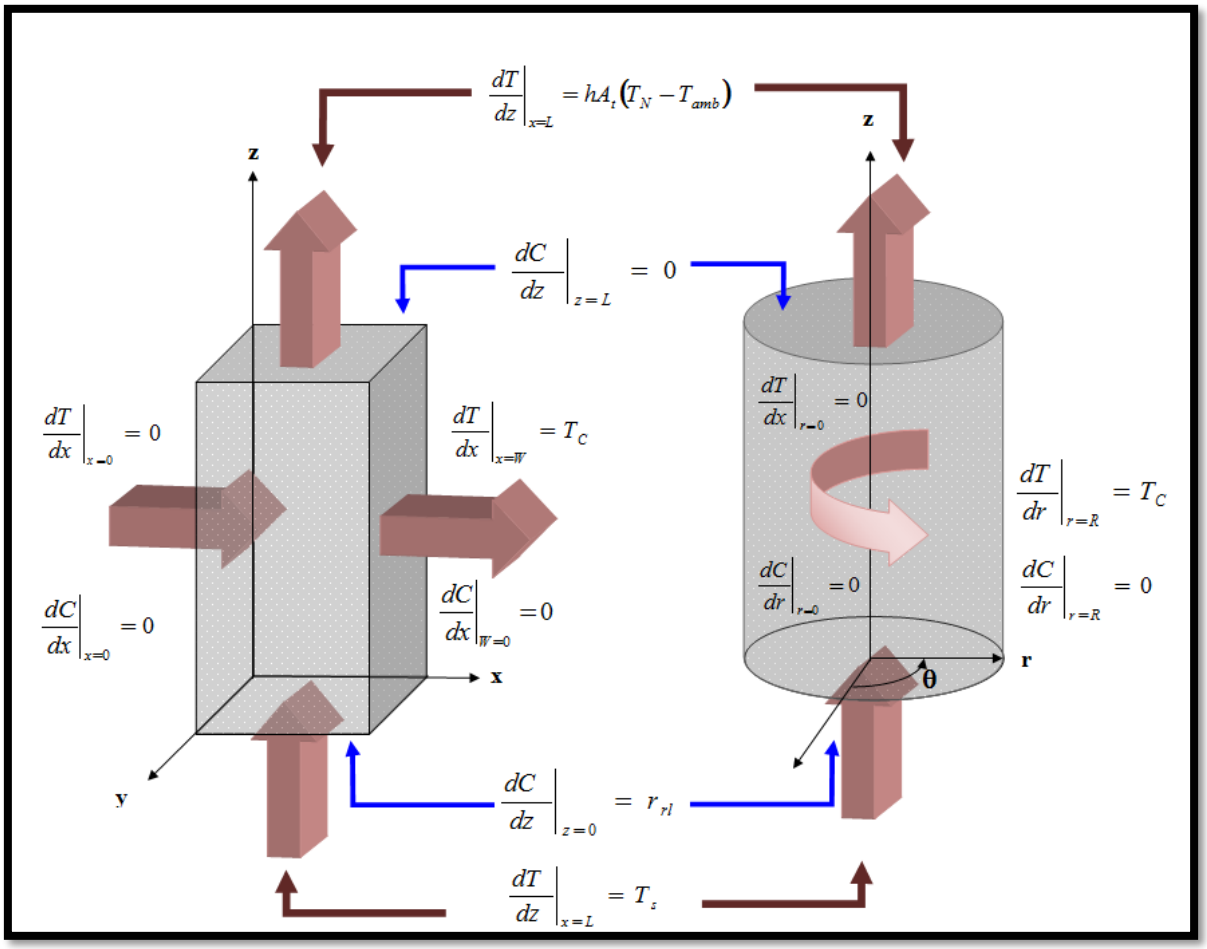


Figura 2-5 Condiciones de frontera de los sistemas de reacción en coordenadas rectangulares y cilíndricas

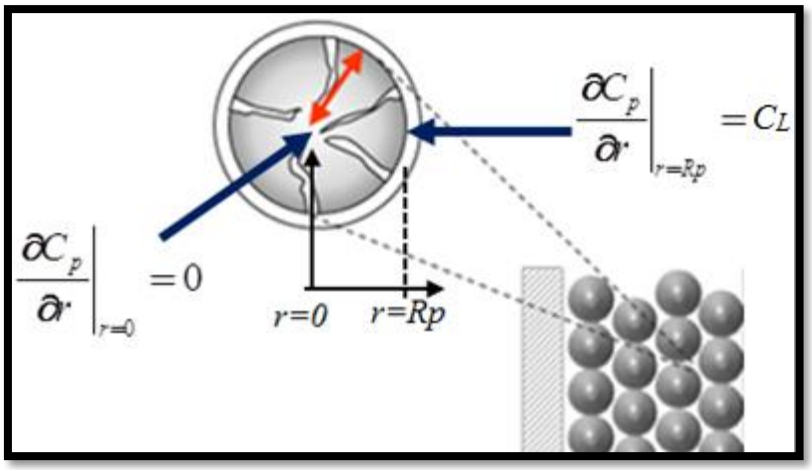


Figura 2-6 Condiciones de frontera en la partícula (gránulo).

Balance de energía en el sistema de reacción del sistema bio-electroquímico cilíndrico

Suponiendo que la disipación viscosa es despreciable, se tiene el siguiente balance de energía.

$$\rho Cp V \frac{\partial T_i}{\partial t} = k\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T_i}{\partial r}\right)+\frac{\partial^2 T_i}{\partial z^2}\right]-\left[v_z\frac{\partial T_i}{\partial z}+v_r\frac{\partial T_i}{\partial r^2}\right] \qquad \textit{Ec.2.1}$$

Ec.1

Condiciones de frontera

r=0	$\frac{\partial T}{\partial r}=0$	z=0	$\frac{\partial T}{\partial r}=Ts$
r=Rt	$\frac{\partial T}{\partial r}=T_C$	z=L	$\frac{\partial T}{\partial z}=hA_t\left(T_N-T_{amb}\right)$

Distribución de fases en el sistema de reacción cilindrico

$$\frac{\partial C_{Li}}{\partial t} = D_j\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial C_{Li}}{\partial r}\right)+\frac{\partial^2 C_{Li}}{\partial z^2}\right]-\left[v_z\frac{\partial C_{L,i}}{\partial z}+v_r\frac{\partial C_{Li}}{\partial r^2}\right]+\sum r_{rl} \qquad \textit{Ec.2.2}$$

Condiciones de frontera

r=0	$\frac{\partial C_L}{\partial r}=0$	z=0	$\frac{\partial C_L}{\partial r}=r_{rl}$
r=Rt	$\frac{\partial C_L}{\partial r}=0$	z=L	$\frac{\partial C_L}{\partial r}=0$

Balance de energía en el sistema de reacción rectangular

Suponiendo que la disipación viscosa es despreciable, se tiene el siguiente balance de energía.

$$\rho CpV\frac{\partial T_i}{\partial t}=k\left[\frac{\partial^2 T_i}{\partial z^2}+\frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2}\right]+-\left[v_z\frac{\partial T_i}{\partial z}+v_r\frac{\partial T_i}{\partial x^2}\right] \qquad \textit{Ec.2.3}$$

Condiciones de frontera

r=0	$\frac{\partial T}{\partial r}=0$	z=0	$\frac{\partial T}{\partial r}=Ts$
r=Rt	$\frac{\partial T}{\partial r}=T_C$	z=L	$\frac{\partial T}{\partial z}=hA_t\left(T_N-T_{amb}\right)$

Balance de energía en la chaqueta en operación en paralelo

$$\frac{dT_C}{dV_R}=-\frac{\frac{4}{D}U\left(T_C-T_i\right)}{F_C\cdot Cp_C} \qquad \textit{Ec.2.4}$$

Distribución de fases en el sistema de reacción del sistema rectangular

$$\frac{\partial C_{p.i}}{\partial t}=D_j\left[\frac{\partial^2 C_{L,i}}{\partial z^2}+\frac{\partial^2 C_{L,i}}{\partial x^2}\right]-\left[v_z\frac{\partial C_{L,i}}{\partial z}+v_x\frac{\partial C_{L,i}}{\partial x^2}\right]+\sum r_{rl} \qquad \textit{Ec.2.5}$$

Condiciones de frontera

r=0	$\frac{\partial C_L}{\partial r}=0$	z=0	$\frac{\partial C_L}{\partial r}=r_{rl}$
r=Rt	$\frac{\partial C_L}{\partial r}=0$	z=L	$\frac{\partial C_L}{\partial r}=0$

Donde T,= temperatura; k, conductividad térmica; Cp, capacidad calorífica; V, volumen del sistema de reacción, ρ densidad de la fase fluida; C_L, concentración en la fase líquida; r,

coordenada radial; z coordenada axial, D_j, coeficiente de dispersión; v, velocidad; r_{rl}, velocidad de reacción del reactivo limitante.

Balance de masa crecimiento celular

$$r_X = \frac{dX}{dt} = \left(\mu_X - K_d\right) X \qquad \textit{Ec.2.6}$$

Donde rx = representa la velocidad de crecimiento de microorganismos, X = concentración de microorganismos; μ = tasa específica de crecimiento de los microorganismos; t= tiempo y Kd= tasa de muerte celular.

Siguiendo la cinética de Monod, considerando inhibición del crecimiento debido a la fuente de carbono puede representarse como:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_s + S} \cdot \frac{C_i}{K_i + C_i}$$

2.9.2 Solución numérica del modelo hidráulico del sistema de reacción de geometría cilíndrica

Para la solución espacial del sistema de ecuaciones se eligió el método de colocación ortogonal, por su efectividad y rápida convergencia empleando RKG (RUNGE-KUTTA-GILL 4° ORDEN) como método de integración numérica.

Balance de materia del trazador para la Zona de reacción:

$$\frac{dC_{1,j}}{dt} = \frac{u_z}{H}\left[\frac{1}{Pe_z}\sum_{I=1}^{N+2} Bz_{j,i} C_{1,i} - \left(1 - \frac{D_z}{u_z H}\right)\right]\sum_{i=1}^{N+2} Az_{j,i} C_{1,i} + \ldots$$

$$\frac{u_r}{Rt}\left[\frac{1}{Pe_r}\sum_{I=1}^{N+2} Br_{j,i} C_{1,i} - \left(1 - \frac{D_1}{u_r Rx}\right)\right]\sum_{i=1}^{N+2} Ar_{j,i} C_{1,i} - \sum r_{rl}$$

j = 2,..., N + 1 *Ec.2.7*

Condiciones de frontera:

$$\sum_{i=1}^{N+2} Ar_{1,i} C_{1.i} = r_{rl} \qquad j = 1$$

$$\sum_{i=1}^{N+2} A1_{N+2,i} C_{1,i} = 0 \qquad j = N + 2$$

Balance de materia del trazador para la Zona 2:

$$\frac{dC_{1,j}}{dt} = \frac{u_z}{H}\left[\frac{1}{Pe_z}\sum_{I=1}^{N+2} Bz_{j,i} C_{1,i} - \left(1 - \frac{D_z}{u_z H}\right)\right]\sum_{i=1}^{N+2} Az_{j,i} C_{1,i} + \ldots$$
$$\frac{u_r}{Rt}\left[\frac{1}{Pe_r}\sum_{I=1}^{N+2} Br_{j,i} C_{1,i} - \left(1 - \frac{D_1}{u_r Rx}\right)\right]\sum_{i=1}^{N+2} Ar_{j,i} C_{1,i} - \sum r_{rl}$$

j = 2,..., M + 1 *Ec.2.8*

Condiciones de frontera:

$$\frac{1}{\boldsymbol{Pe}_2}\sum_{i=1}^{M+2} \boldsymbol{A2}_{2,i}\boldsymbol{C}_{2.i} = \boldsymbol{r}_i \qquad j = 1 \qquad \textit{Ec.2.9}$$

$$\sum_{i=1}^{M+2} A2_{M+2,i} C_{2,i} = 0 \qquad j = M + 2 \qquad \textit{Ec.2.10}$$

El número Pe está definido como $Pe_i=H_iu_i/D_i$, las matrices A1 y B1 son las matrices correspondientes a la primera y segunda derivada de la zona 1, respectivamente, A2 y B2 son las correspondiente a la Zona 2.

En la solución del sistema se considera que el coeficiente de dispersión varía con la altura, decreciendo a lo largo del reactor, siendo función solo de la altura del reactor. Los nodos para la zona 1 son mayores que para la zona 2, ya que se considera que en la zona 1 se presenta mayor variabilidad del coeficiente de dispersión a lo largo de esta zona.

CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

« ».

–

3.1 Selección del inóculo con mayor capacidad de producción de voltaje

En la Figura 3-1 se observa la capacidad de producción de voltaje de los sistemas correspondientes a la primera etapa experimental, en el eje principal se grafica la producción de voltaje en el sistema inoculado con levadura y sus cambios con respecto al tiempo, mientras que en el eje secundario se grafica la producción de voltaje en el sistema inoculado con lodos y sus cambio con respecto al tiempo.

En la Figura 3-1, en el área I que corresponde a la fase de arranque del sistema, es decir el sistema ya fue inoculado, se observa que el inóculo de levaduras interacciona con el sustrato en menor tiempo en comparación con el sistema con lodos activados.

Para el área intermedia entre I y II, el sistema con levaduras prosigue su interacción y por ende su producción de voltaje en comparación con el sistema con lodos. El sistema con lodos activados presenta en el área intermedia una producción de voltaje constante

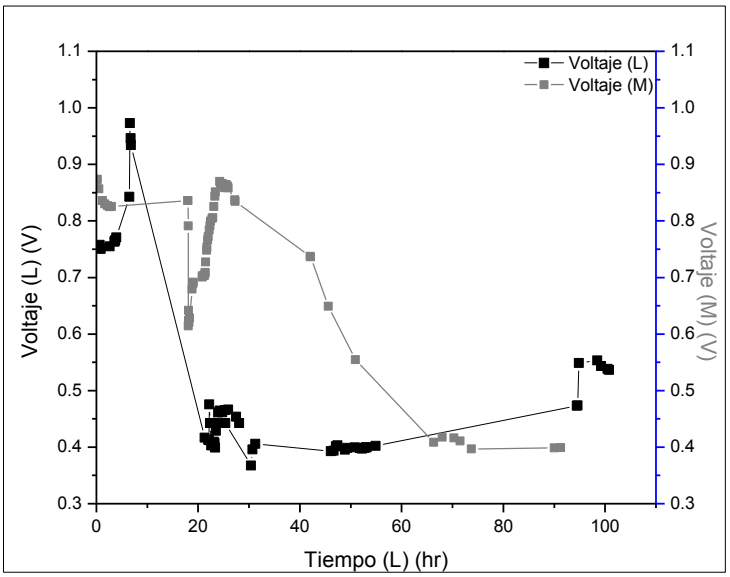


Figura 3-1 Producción de voltaje en la primera parte experimental

También se observa que en el área II, hay un incremento en la producción de voltaje en el sistema inoculado con lodos y aunque en menor proporción, este incremento también se da en el sistema inoculado con levaduras, esto debido a un ajuste de pH para ambos sistemas. Los resultados muestran que en el sistema inoculado con lodos activados se obtuvo una mayor producción de voltaje en comparación con el sistema inoculado con levaduras, en donde además se observa que en ambos sistemas ocurre un decaimiento máximo en un intervalo de tiempo parecido.

En el gráfico de la Figura 3-2 los resultados muestran que el sistema inoculado con lodos activados sufre un mayor impacto respecto a las condiciones de pH del medio.

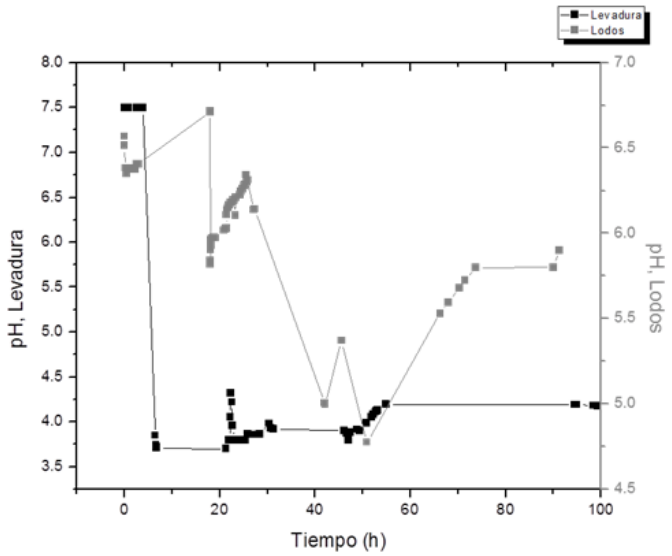


Figura 3-2 Cambios de pH en la primera parte experimental

Se puede decir que los microorganismos son más sensibles a los cambios de este parámetro que se puede deber a subproductos generados por su propio metabolismo o a las interacciones de estos microorganismos con el sistema en general y sus nutrientes.

3.2 Análisis microscópico

Las alícuotas fueron sometidas a un análisis microscópico, para poder identificar el tamaño y la morfología de los flóculos, así mismo se pudo observar la presencia de microorganismos filamentosos.

Para este análisis fue necesario recolectar alícuotas y examinarlas microscópicamente en intervalos de tiempo 0 horas, 1 hora, 2 horas, 4 horas, 8 horas, 16 horas como se muestra en la figura 3-3.

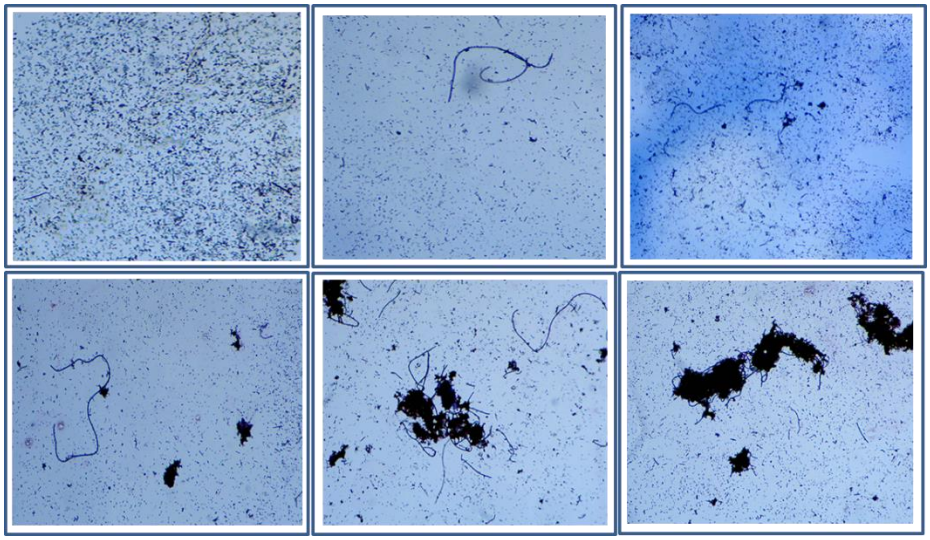


Figura 3-3 Análisis microscópico de lodos activados

3.3 Producción de voltaje en un sistema de geometría cilíndrica, híbrido con frontera imaginaría

Para este sistema bio-electroquímico se obtuvieron datos favorables de producción de voltaje a la condición de operación establecida previamente en la tabla 2-6

Tabla 2-6 Condiciones del ángulo de inclinación para el sistema bio-electroquímico cilíndrico

Agitación	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
Rpm	40	60	80
Ángulo de inclinación	20°, 45°, 60°	45°	20°, 45°, 60°

Se descartaron las condiciones de operaciones de la Prueba 1 y de la Prueba dos, debido a que la agitación correspondiente a 40 rpm con sus respectivos cambios de ángulo

de paso generaba canalización y estancamiento en la fase sólida correspondiente a la parte anódica del sistema bio-electroquímico, mientras que la agitación de 80 rpm generaron rompimiento en los flóculos formados por los lodos activados y generando una dispersión completa de la fase sólida dentro de todo el sistema bio-electroquímico, por lo que, la prueba 3 no permitió cumplir el parámetro de separación previamente establecido.

Por el contrario la condición de agitación correspondiente a 60 rpm permitió dicha separación en el sistema, mientras que el ángulo de 45° genero una noble dispersión, evitando sedimentación.

En la figura 3-3, se describe gráficamente el comportamiento de producción de voltaje y sus respectivos cambios de pH con respecto al tiempo (min).

Para este sistema bio-electroquímico se observa que mientras se genera acidez dentro del sistema, se produce una mayor cantidad de voltaje, pero a su vez esta acidez genera corrosión en poco tiempo para los electrodos, es decir la vida útil de los electrodos se reduce.

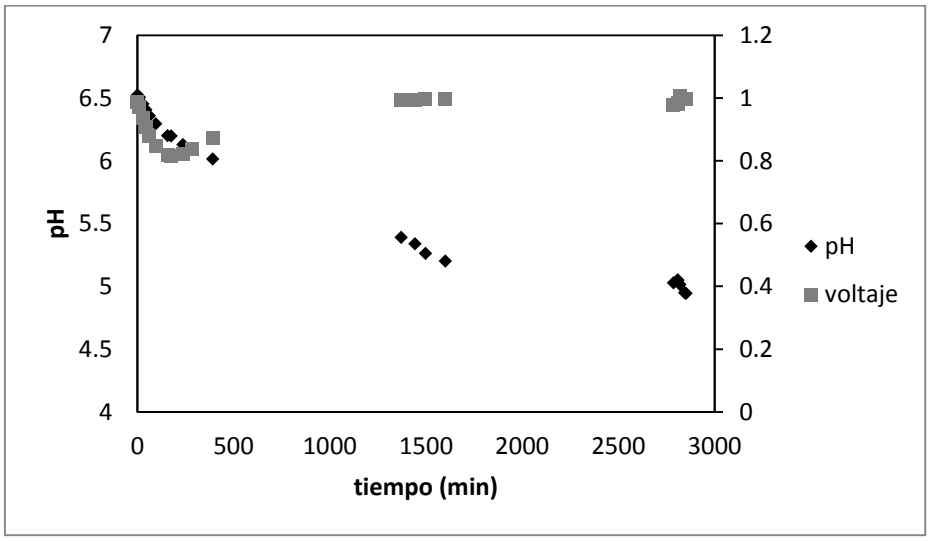


Figura 3-3 Producción de voltaje en la segunda etapa experimental

El cambio de pH dentro del sistema generó una perturbación en cuanto al desarrollo de los microorganismos y muy poco control en cuanto a la corrosión de los electrodos.

Para el control de los cambios de pH, se adicionó NaOH al 0.1 M, pero la adición de esta solución no generaba un cambio significativo en el pH, por el contrario aceleraba

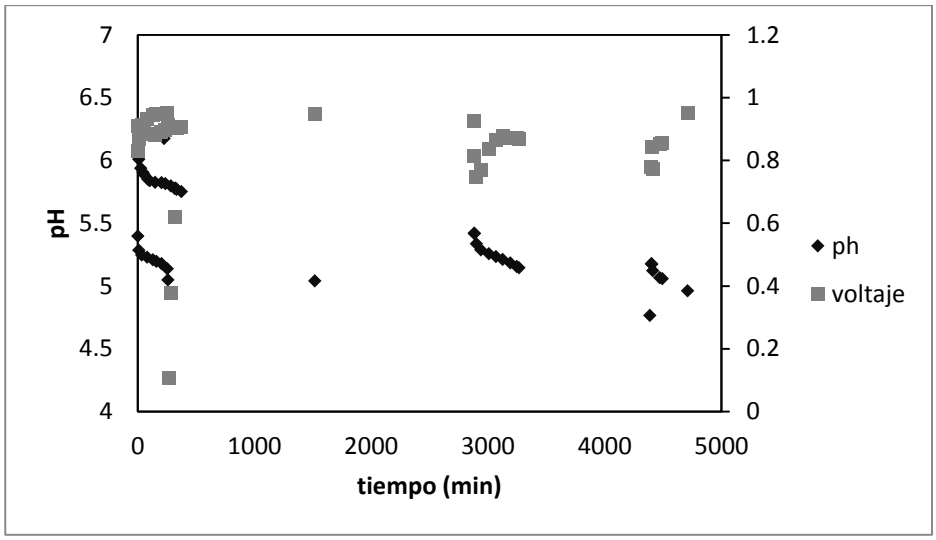


Figura 3-4 Producción de voltaje en la segunda etapa experimental

Debido al poco control de la corrosión de los electrodos en el sistema hibrido con frontera imaginaria, se construye un sistema híbrido de geometría rectangular, de dos cámaras (con frontera real).

3.4 Producción de voltaje en un sistema de geometría rectangular, híbrido de dos cámaras

Para esta configuración del sistema bio-electroquímico se eliminó la adición de NaOH como regulador de pH y se sustituyeron los electrodos de filamentos por electrodos en forma de placas, el material es acero inoxidable.

Esto debido a que los electrodos en forma de filamentos presentaban un desgaste por corrosión, también se descartó el uso de los electrodos de grafito ya que presentaron poca porosidad y no se observó la generación de bio-pelicula, cabe mencionar que aunque la parte que mantenía el recubrimiento de cobre estaba fuera del reactor de acondicionamiento, también se generó corrosión como se observa en la figura 3-5.

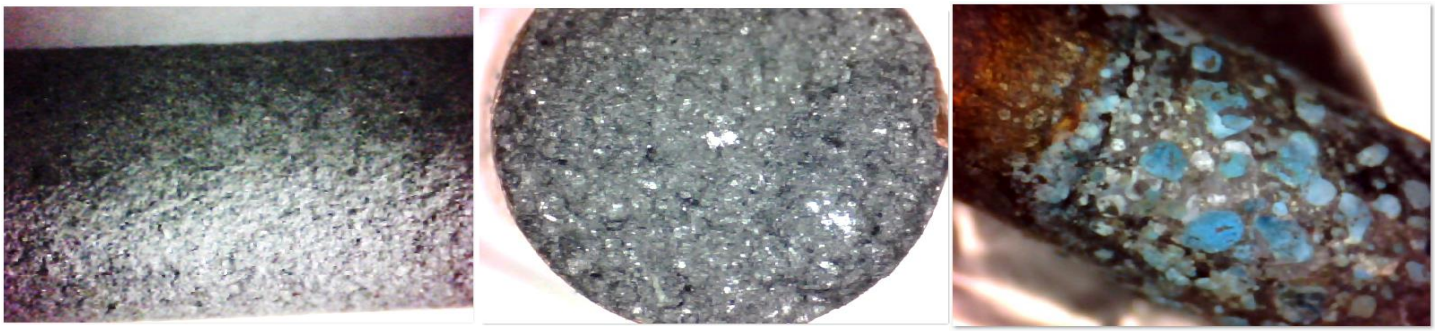


Figura 3-5 Porosidad y desgaste por corrosión en electrodos de grafito

Debido a esto las pruebas experimentales correspondientes a la etapa tres, se realizaron con electrodos de acero inoxidable. La velocidad de agitación analizada corresponde a la prueba 1 señalada en la tabla 2-6

Tabla 2-6 Condiciones del ángulo de inclinación para el sistema bio-electroquímico rectangular

Agitación	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
rpm	40	60	80
Ángulo de inclinación	20°, 45°, 60°	20°, 45°, 60°	20°, 45°, 60°

Para esta condición de operación se observa en la figura 3-5 que la producción de voltaje se ve directamente afectada por los cambio de pH, es decir si el pH desciende, el voltaje también lo hace

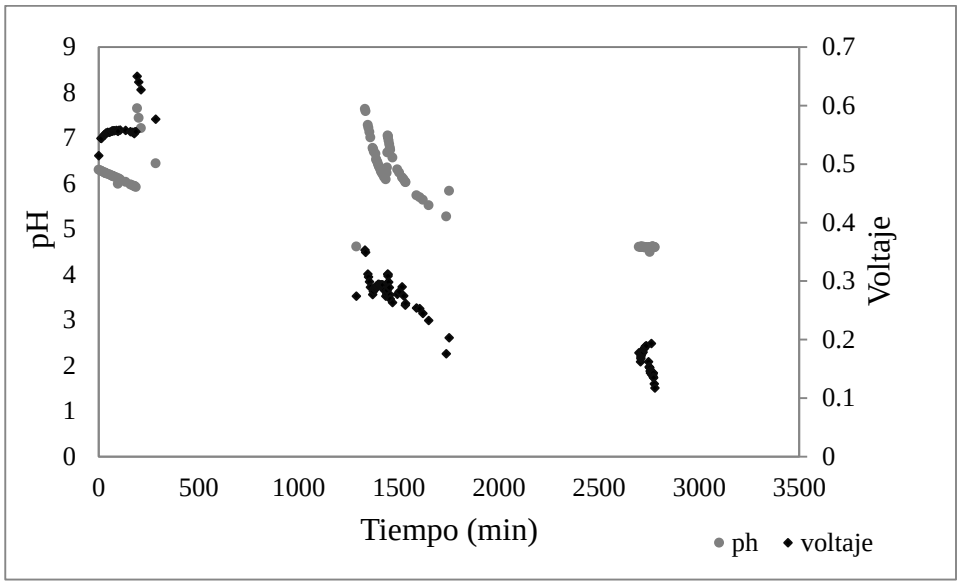


Figura 3-6 Producción de voltaje en la tercera etapa experimental

Para el análisis del efecto de la temperatura en el sistema bio-electroquimico, se acoplo al sistema un termostato de manera preliminar, para poder observar el efecto de este parámetro con respecto a la generación de potencia eléctrica y al cambio de pH del sistema.

El la figura 3-7 se observa un comportamiento parecido al de la figura 3-6, es decir el descenso del parámetro pH, también provoca un descenso en la producción de voltaje.

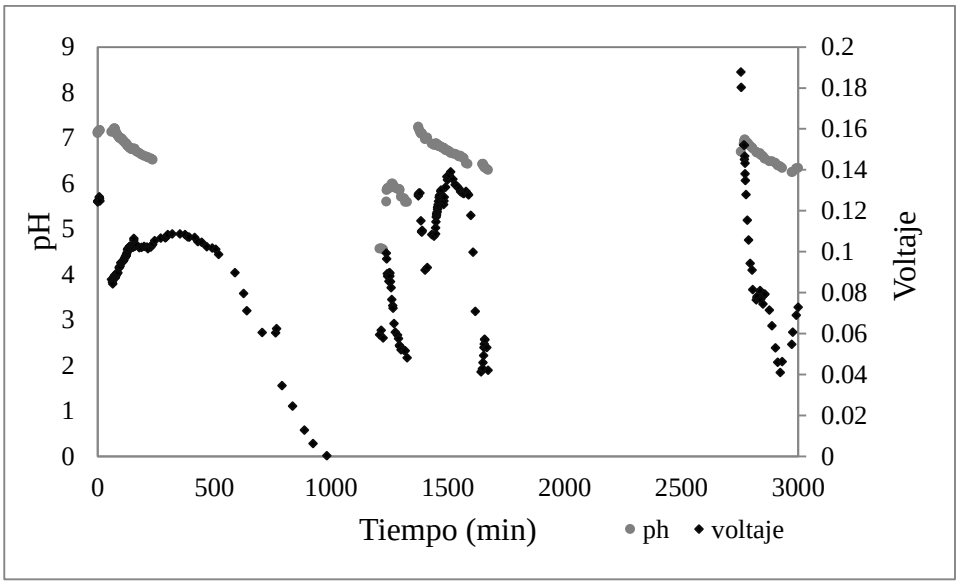


Figura 3-7 Producción de voltaje en la tercera etapa experimental

De acuerdo a los tiempos de monitoreo se observa que las lecturas más bajas sobre producción de voltaje no se pueden atribuir a los cambio de pH ya que las lecturas de este parámetro permanecen casi constantes, pero si se observa un cambio con respecto a la temperatura del sistema.

Este efecto se observa detalladamente en la figura 3-8

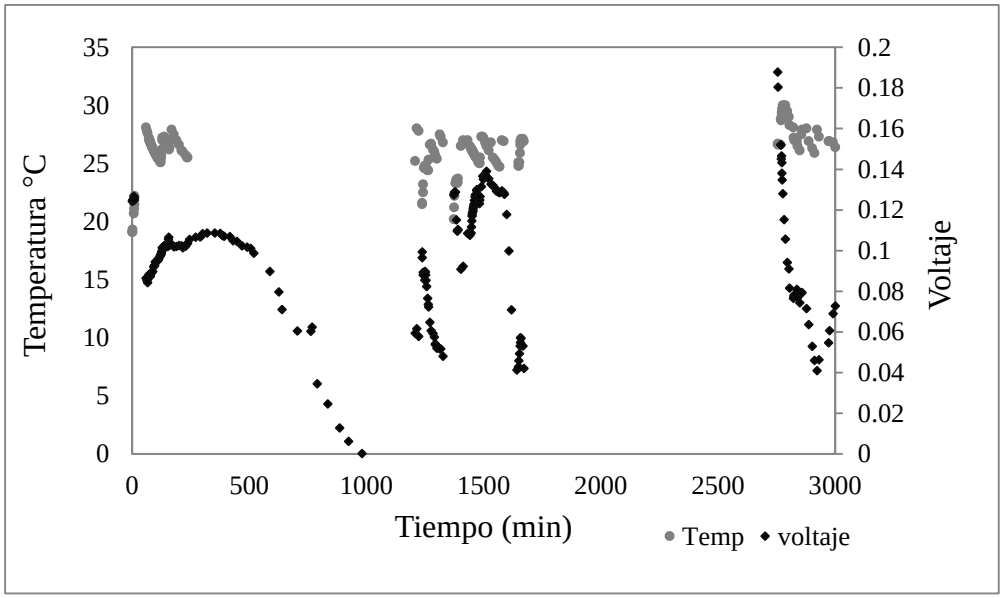
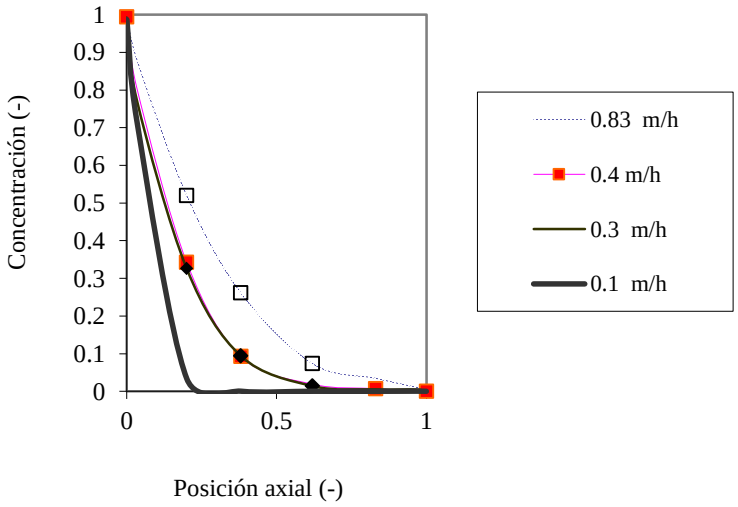
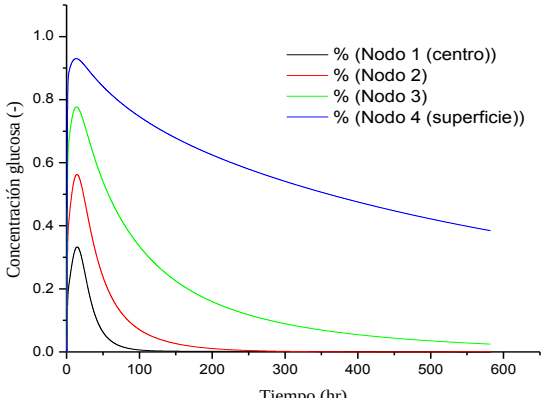


Figura 3-7 Producción de voltaje y el efecto de la temperatura

La variación del pH está relacionada con los cambios de temperatura y estos cambios generan conjuntamente un cambio en la variación de la producción de potencia eléctrica.

3.2 Resultados preliminares del modelado





CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

« ».

–

Conclusiones

Por medio de las pruebas experimentales realizadas en este trabajo de tesis se observó lo siguiente

1 Para las pruebas experimentales preliminares del sistema bio-electroquímico, se observó que los microorganismos presentes en los lodos activados, fueron mejores productores de voltaje en comparación con la saccharomyces cerevisiae, esto debido a que el tiempo de vida de los lodos es más largo que el de levadura.

2 La naturaleza propia de estos lodos activados, permitió someterlos cambios de agitación, sin que su desarrollo se afectara gradualmente.

3 A nivel microscópico se observó la presencia de flóculos bien formados, tanto en los sistemas bio-electroquímicos de configuración cilíndrica, como en configuración rectangular. La presencia de bacterias filamentosas originó la formación de puentes entre los flóculos que permitieron una óptima separación de fases.

4 El uso de cobre y acero galvanizado como materiales para los electrodos, originó una perturbación en el sistema bio-electroquímico debido a su pronta corrosión, afectando directamente al cambio de pH y generando un ambiente ácido para los microorganismos.

5 Se determinó que el ángulo de inclinación de la paleta del agitador fuera de 45°, ya que bajo esta condición se logró una favorable separación de fases en el sistema bio-electroquímico de coordenadas cilíndricas , permitiendo con ello la frontera imaginaria entre cámara anaerobia y aerobia.

6 Se estableció una velocidad de agitación de 60 rpm en el sistema bio-electroquímico de coordenadas cilíndricas, ya que bajo este parámetro se logró un favorable crecimiento y desarrollo de los flóculos.

7 Se determinó que el ángulo de inclinación de la paleta del agitador fuera de 45° en el sistema bio-electroquímico de coordenadas rectangulares, ya que bajo esta condición se logró una completa homogenización en la cámara anaerobia, evitando la canalización y el estancamiento.

8 Se estableció una velocidad de agitación de 40 rpm en el sistema bio-electroquímico de coordenadas rectangulares, ya que bajo este parámetro se logró un favorable crecimiento y desarrollo de los flóculos sin generar estrés en su ambiente

9 El efecto de la temperatura es de mayor impacto en la configuración del sistema bio-electroquimico de coordenadas rectangulares en comparación al de coordenadas cilíndricas

10 La mayor producción de voltaje se dio en el sistema bio-electroquímico de coordenadas rectangulares, con una velocidad de agitación de 40 rpm y 45° de inclinación a una temperatura de 30°C

REFERENCIAS

[1] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), «Water Uses, » 2013. [En línea]. Available: http://www.fao.org/nr/water/aquastat/ water_use/index.stm. [Último acceso: 08 08 2016].

[2] P. Nigam, I. M. Banat y D. Singh, «Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes,» Process Biochemistry, vol. 31, pp. 435-442, 1996.

[3] O. F. López, E. C. Paris y C. Ribeiro, «Synthesis of Nb_2O_5 nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study,» Applied Catalysis B: Environmental, vol. 144, p. 800–808, 2014.

[4] O. J. Hao, H. Kim y P. C. Chang, «Decolorization of wastewater.,» Critical Reviews in Environmental Science and Technology , vol. 30, pp. 449-505, 2000.

[5] D. R. Waring y G. Hallas, The Chemistry and Application of Dyes., New York: Plenum Press, 1990.

[6] M. Clark, Handbook of Textile and Industrial Dyeing, Cambridge: Woodhead Publishing, 2011.

[7] M. A. Salleh, D. K. Mahmoud y W. A. Karim, «Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review,» Desalination, 280 (2011), pp. 1–13, vol. 280, pp. 1-13, 2011.

[8] R. F. Yunus y Y. M. Zheng, «Electrochemical removal of rhodamine 6G by using RuO_2 coated Ti DSA,» Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 48, pp. 7466-7473, 2009.

[9] M. Dükkancı, G. Gündüz y S. Yılmaz, «Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis,» Journal of Hazardous Materials, vol. 181, pp. 343-350, 2010.

[10] J. Rochat, P. Demenge y J. C. Perat, «Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B » Toxicilogical European Research, vol. 1, pp. 23-26, 1978.

[11] R. Jain, M. Mathur y S. Sikarwar, «Removal of the hazardous dye Rhodamine B througt photocatalytic and adsorption treatmemts,» Journal of Environmental Management, vol. 85, pp. 956-964, 2007.

[12] D. Kornbrust y T. Barfknecht, «Testing of 24 food, drug, cosmetic, and fabric dyes in the in vitro and the in vivo/in vitro rat hepatocyte primary culture/DNA repair assays,» Environmental Mutagenesis, vol. 7, p. 101–120, 1985.

[13] SEMARNAT, «SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES,» 20 Enero 2015. [En línea]. Available: http://www.semarnat.gob.mx/leyes-y-normas/normas-oficiales-mexicanas. [Último acceso: 10 julio 2016].

[14] Comité Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental Consultivo Nacional de Normalización para la Protección Ambiental, « NOM-CCA-014-ECOL/1993,» Diario Oficial de la Federación, 18 Octubre 1993.

[15] H. Zangeneh, A. A. Zinatizadeh y M. Habibi, «Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review,» Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 26, pp. 1-36, 2015.

[16] T. Robinson, G. McMullan y R. Marchant, «Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative,» Bioresource Technology, vol. 77, pp. 247-255, 2001.

[17] F. Shahrezaei, Y. Mansouri y A. A. Zinatizadeh, «Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO_2 nanoparticles,» Powder Technology, vol. 221, pp. 203-212, 2012

[18] M. Mishra y D. M. Chun, «α-Fe_2O_3 as a photocatalytic material: A review,» Applied Catalysis A: General, vol. 498, pp. 126-141, 2015.

[19] International union of pure and applied chemistry, «Glossary of Terms Used in Photochemistry,» Pure and Applied Chemistry, vol. 79, p. 293–465, 2007

[20] D. S. Bhatkhande, V. G. Pangarkar y A. A. Beenackers, «Photocatalytic degradation for environmental applications,» Journal of Chemical Technology and Biotechnology, vol. 77, pp. 102-116, 2001.

[21] J. M. Herrmann, «Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions,» Applied Catalysis B: Environmental, vol. 99, p. 461–468, 2010.

[22] T. Wu, G. Liu y J. Zhao, «Photoassisted degradation of dye pollutants. V. Self-photosensitized oxidative transformation of rodamina B under visible light irradiation in aqueous TiO_2 dispersions,» The Journal of Physical Chemistry B, vol. 102, pp. 5845-5851, 1998.

[23] A. Ajmal, I. Majeed y R. N. Malik, «Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO_2 based photocatalysts: a comparative overview,» Royal Society of Chemistry, vol. 4, pp. 37003-37026, 2014.

[24] J. Zhao, C. Chen y W. Ma, «Photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light irradiation,» Topics in Catalysis, vol. 35, pp. 269-278, 2005.

[25] C. Chen, W. Ma y J. Zhao, «Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation,» Chemical Society Reviews, vol. 39, pp. 4206-4219, 2010.

[26] T. Watanabe, T. Takizawa y K. Honda, «Photocatalysis through excitation of adsorbates 1. Highly efficient N-Deethylation of Rodamine B adsorbed to CdS,» *Journal of Physical Chemistry,* vol. 81, p. 1845, 1977.

[27] J. M. Hermann, «Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications,» Topics in Catalysis, vol. 34, pp. 49-65, 2005.

[28] W. Nam, J. Kim y G. Han, «Photocatalytic oxidation of methyl orange in a three-phase fluidized bed reactor,» Chemosphere, vol. 47, pp. 1019-1024, 2002.

[29] A. H. Mahvi, M. Ghanbarian y S. Nasseri, «Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO_2 nanoparticles,» Desalination, vol. 239, p. 309–316, 2009.

[30] H. Zangeneh, A. A. Zinatizadeh y M. Habibi, «Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A

comparative review,» Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 26, pp. 1-36, 2015.

[31] H. Zhu, R. Jiang y Y. Fu, «Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO_2/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation,» Desalination, vol. 486, pp. 41- 48, 2012.

[32] E. C. Ilinoiu, R. Pode y F. Manea, «Photocatalytic activity of a nitrogen-doped TiO_2 modified zeolite in the degradation of Reactive Yellow 125 azo dye,» Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 44, pp. 270-278, 2013.

[33] P. A. Carneiro, M. E. Osugi y J. J. Sene, «Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO_2 thin-film electrodes,» Electrochimica Acta, vol. 49, pp. 3807-3820, 2004.

[34] A. Di Paola, E. García y G. Marcì, «A survey of photocatalytic materials for environmental remediation,» Journal of Hazardous Materials, vol. 211, pp. 3-29, 2012.

[35] F. Tzompantzi, Y. Piña, A. Mantillab, O. Aguilar-Martínez, F. Galindo-Hernández, X. Bokhimi y A. Barrera, «Hydroxylated sol–gel Al_2O_3 as photocatalyst for the degradation of phenolic compounds in presence of UV light,» *Catalysis Today,* vol. 220– 222, p. 49– 55, 2014.

[36] S. J. Xia, F. X. Liu y Z. M. Ni, «Layered double hydroxides as efficient photocatalysts for visible-light degradation of Rhodamine B,» *Journal of Colloid and Interface Science,* vol. 405, pp. 195-200, 2013.).

[37] M. Y. Nassar, I. S. Ahmed y I. Samir, «A novel synthetic route for magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) nanoparticles using sol–gel auto combustion method and their photocatalytic properties,» Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 131, p. 329–334, 2014.

[38] A. Dowling, J. O'Dwyer y C. C. Adley, «Lime in the limelight,» Journal of Cleaner Production, vol. 92, pp. 13-22, 2015.

[39] N. Hiroyasu , T. Hidekazu , K. Daisuke , S. Hiroshi y K. Masaya , «A role for calcium hydroxide and dolomite in water: Acceleration of the reaction under ultraviolet light,» Chemosphere, vol. 101, pp. 8-14, 2014.

[40] V. Vimonsesa, B. Jina, C. W. Chowc y C. Saint, «Enhancing removal efficiency of anionic dye by combination and calcination of clay materials and calcium hydroxide,» Journal of Hazardous Materials, vol. 171, pp. 941-947, 2009.

[41] Y. Fu y D. Chung, «Coagulation of oil in water using sawdust, bentonite and calcium hydroxide to form floating sheets,» Applied Clay Science, vol. 53, p. 634–641, 2011.

[42] S. Zhang, «A new nano-sized calcium hydroxide photocatalytic material for the photodegradation of organic dyes,» RSC Advances, vol. 4, pp. 15835-15840, 2014.

[43] K. W. Watkins, «Lime,» Journal of Chemical Education, vol. 60, pp. 60-63, 1983.