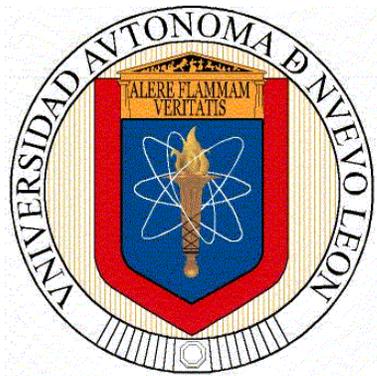


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



INFLUENCIA DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DE
CARBONES ACTIVADOS EN LA PRODUCCIÓN DE
BIOHIDRÓGENO A PARTIR DE GLUCOSA

Por:

CYNTHIA MARISOL LÓPEZ RAYA

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en Procesos
Sustentables

Agosto, 2020

INFLUENCIA DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DE CARBONES ACTIVADOS
EN LA PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO A PARTIR DE GLUCOSA

Aprobación de la tesis:

Dr. Héctor Javier Amézquita García

Presidente

Dr. Carlos Escamilla Alvarado

Secretario

Dra. Esther Emilia Ríos del Toro

Vocal

Dra. María Elena Cantú Cárdenas

Subdirectora de Estudios de Posgrado

INFLUENCIA DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DE CARBONES ACTIVADOS
EN LA PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO A PARTIR DE GLUCOSA

Comité revisor de tesis:

Dra. Mónica María Alcalá Rodríguez

Dr. Carlos Escamilla Alvarado

Dra. Esther Emilia Ríos del Toro

RESUMEN

Cynthia Marisol López Raya

Fecha de graduación: Agosto, 2020

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del estudio: **Influencia de la química superficial de carbones activados en la producción de biohidrógeno a partir de glucosa**

Número de páginas: 56

Candidato para el grado de
Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos
Sustentables

Área de Estudio: Procesos Sustentables

Propósito y método de estudio: Estudiar la influencia de los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del material de soporte microbiano con la producción de hidrógeno bajo condiciones mesofílicas y glucosa como única fuente de carbono. El método de estudio consistió en trabajar con reactores en lote y como material de soporte carbón activado granular, este material tuvo dos modificaciones, una fue la química para lograr una oxidación y posteriormente una física con un tratamiento térmico a una atmósfera inerte, los materiales se caracterizaron para observar los grupos funcionales en la superficie. Además, se realizaron pruebas de adsorción de glucosa con cada material de soporte. Por último, se midió la producción de hidrógeno con cada material de soporte y un control.

Contribuciones y conclusiones: En la presente investigación se demostró que el CAG-OX usado como material de soporte aumentó en un 30% la producción de hidrógeno comparado con el experimento control. Esto ocurrió debido a que este material tenía una cantidad mayor de grupos funcionales ácidos, por lo tanto, la química superficial del CAG influyó en el aumento de la producción de biohidrógeno.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

Al posgrado en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables.

A los asesores de este proyecto el Dr. Héctor Amézquita y el Dr. Carlos Escamilla por su paciencia, dedicación y apoyo.

A mis revisores, la Dra. Mónica Alcalá, el Dr. Felipe Cerino, Dra. Emilia Ríos, por sus valiosas correcciones.

A los maestros de todas mis asignaturas en el posgrado, por el alto nivel de preparación docente y el poder de transmitir sus conocimientos a los alumnos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante la maestría.

Al Dr. Rene Rangel y el Dr. Carlos Flores por la aceptación y apoyo durante la estancia en el IPICYT.

A mis compañeros de generación por siempre apoyarnos.

A mi compañero Santiago que siempre tuvo la mejor disposición de compartir sus conocimientos.

A mis compañeros de laboratorio Jonatan, Paola, Frida, Laura, Luis, Oscar, Nadllely, Roberto por siempre ayudarme a sacar adelante mi experimentación. A los compañeros de CIBYN por su apoyo moral.

Al CIBYN y a la Facultad de posgrado por las instalaciones y equipos prestados durante la investigación.

A la Facultad de Ciencias Químicas y a la Subdirección de posgrado.

DEDICATORIA

Dios, Audelia, Yajaira, David y Matías por siempre apoyarme y tener las palabras correctas para mí.

ABREVIATURAS

CAG	Carbón activado granular
TRH	Tiempo de retención hidráulico
NAD ⁺	Nicotinamida adenín dinucleótido
NADP ⁺	nicotinamida adenín dinucleótido-fosfato
EtOH	Etanol
SPEs	Sustancias poliméricas extracelulares
AC	Lodos activados
AN	Lodos anaerobios
G	Lodos granulares
R	Lodos de reactor
H	Humedad
C	Cenizas
AGV's	Ácidos grasos volátiles
B(t)	Producción acumulada de hidrógeno (mL)
B _{max}	Producción máxima acumulativa específica de hidrógeno (mL)
K	Tasa de producción de hidrógeno (h ⁻¹)
H _t	Volumen total de hidrógeno producido en un tiempo determinado (mL)
H _{max}	Cantidad máxima acumulada de hidrógeno (mL)
R _{max}	Tasa máxima de producción de hidrógeno (mL/h)
λ	Tiempo de latencia (h)
e	Número de Euler
q	Gramos de glucosa adsorbido por gramos de CAG (g/g)
C ₀	Concentración inicial (g/L)
C _f	Concentración final (g/L)
V	Volumen de la solución (L)
CAG-OX	Carbón activado granular oxidado
CAG-HT	Carbón activado granular reducido
CAG-FAB	Carbón activado granular de fabrica
RIS	Relación inóculo-sustrato
FORSU	Fracción orgánica de residuos sólidos urbanos
ST	Sólidos totales
SV	Sólidos volátiles

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Uso del carbón activado granular (CAG) como soporte para la formación de biopelícula.....	2
1.2. Reacciones de oxidación-reducción en los microorganismos	4
1.3. Análisis de literatura.....	5
1.4. Justificación	9
1.5. Hipótesis	9
1.6. Objetivo general.....	10
1.7. Objetivos específicos	10
2. FUNDAMENTOS.....	11
2.1. Hidrógeno	11
2.2. Producción de hidrógeno por fermentación oscura.....	12
2.3. Biopelícula	14
2.4. Carbón activado.....	16
3. MATERIALES Y MÉTODOS	19
3.1. Modificación fisicoquímica del carbón activado	19
3.1.1. Tratamiento químico oxidativo.....	19
3.1.2. Tratamiento térmico reductivo	19
3.2. Caracterización de sitios activos presentes en los CAGs	20
3.3. Producción de hidrógeno en lote con distintos inóculos	22
3.3.1. Obtención y caracterización del inóculo	22
3.3.2. Fermentación oscura en lote	23
3.3.3. Métodos analíticos	24
3.4. Producción de hidrógeno con los mejores inóculos y CAG-FAB como material de soporte	25
3.5. Capacidad de adsorción de glucosa por CAGs de diferente química superficial	26
3.6. Producción de hidrógeno en lotes repetidos con CAGs de diferente química superficial.....	28
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	29
4.1. Caracterización Fisicoquímica de los CAGs	29

4.2. Producción de hidrógeno con distintos inóculos	30
4.2.1. Caracterización del inóculo	30
4.3. Producción de hidrógeno con los mejores inóculos y CAG-FAB como material de soporte	35
4.4. Capacidad de adsorción de glucosa por CAGs de diferente química superficial.....	40
4.5. Producción de hidrógeno en lotes repetidos con CAGs de diferente química superficial.....	43
5. CONCLUSIONES.....	50

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Literatura consultada sobre el CAG en la producción de hidrógeno

Tabla 2. Caracterización de CAG's por la técnica de Boehm

Tabla 3. Caracterización inicial de inóculos de diversa procedencia: lodo anaerobio (AN), lodos activados (AC) y lodo granular (G).

Tabla 4. Coeficientes de la ecuación de primer orden y el coeficiente de correlación para cada inóculo

Tabla 5. Parámetros de estabilidad de los inóculos utilizados para el proceso de fermentación

Tabla 6. Caracterización inicial de inóculos de los inóculos que obtuvieron la mayor producción de hidrógeno: lodo anaerobio (AN), lodo de Reactor (R) y lodo granular (G)

Tabla 7. Coeficientes de la ecuación de Gompertz y el coeficiente de correlación de los mejores inóculos

Tabla 8. Parámetros de estabilidad de los lodos con CAG-FAB utilizados en el proceso de fermentación

Tabla 9. Parámetros ajustados de la Isoterma de Langmuir

Tabla 10. Coeficientes de la ecuación de Gompertz de lotes repetidos

Tabla 11. Parámetros de estabilidad de lotes repetidos

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reacción de enzima con el sustrato y la NAD^+

Figura 2. Etapas para la producción de hidrógeno

Figura 3. Clasificación de las EPS

Figura 4. Producción acumulada de hidrógeno con distintos inóculos ajustada bajo el modelo de primer orden

Figura 5. Rendimiento de los diferentes inóculos

Figura 6. Consumo de azúcares reductores con diferentes inóculos

Figura 7. Producción acumulada del control y los mejores inóculos con CAG-FAB

Figura 8. Rendimiento de mL producidos por g de SV alimentado para el control y los lodos con material de soporte

Figura 9. Consumo de azúcares reductores del experimento control y los lodos con CAG-FAB

Figura 10. Cinética de adsorción de glucosa

Figura 11. Producción acumulada de hidrógeno de los lotes repetidos ajustada bajo el modelo de Gompertz: Lote 1 (a), Lote 2 (b), Lote 3 (c)

Figura 12. Consumo de azúcares reductores después del proceso de fermentación: Lote 1 (a), Lote 2 (b), Lote 3 (c)

1. INTRODUCCIÓN

El uso de combustibles de origen fósil en todo el mundo ha incrementado hasta convertirse en el primer suministro de energía y ha dado lugar a un aumento en la contaminación, como las emisiones de dióxido de carbono (CO₂). Los combustibles fósiles son una fuente de energía no renovable y de acuerdo con el resultado de evaluación de reservas de petróleo crudo en México son de 8.5 años¹. Además la Agencia Internacional de Energía reporta un aumento del 60 % en el consumo energético².

Toda esta situación conlleva a un incremento en la contaminación por las emisiones de dióxido de carbono. Ante esta problemática se busca contar con otras fuentes de energía que sean renovables, eficientes y que sus costos de producción no sean elevados. Por ello se han generado fuentes alternativas de energía: hídrica, eólica, geotérmica, biomasa y solar, etc.

Una fuente alternativa es el hidrógeno, posicionándose como el combustible del futuro ya que su poder calorífico es superior al de los combustibles que son eficientes hoy en día, además de que es amigable con el medio ambiente debido a que durante su combustión solo se generan moléculas de agua³.

Para ciertos géneros de microorganismos es posible la producción de hidrógeno, siendo la fermentación oscura la opción más viable, en la cual a través de sustratos orgánicos y comunidades microbianas se puede llevar a cabo la producción de hidrógeno^{4,5}. Aunque uno de sus inconvenientes es que se produce en pequeñas cantidades. Para aumentar la producción de este

combustible se ha estudiado el pH, la fuente de carbono, la formación de biopelícula, mediadores redox, etc.

El carbón activado granular ha sido estudiado como un material de soporte para la formación de la biopelícula y aumentar la transferencia de masa durante el proceso de fermentación logrando aumentar la producción de hidrógeno. Además, tiene la facilidad de que puede modificarse la superficie agregando grupos funcionales que actúen como mediadores redox favoreciendo la producción de hidrógeno. Por esta razón, este trabajo busca desarrollar un material carbonoso de bajo costo como mediador redox para que interactúe con los microorganismos del medio y se logre un aumento en la producción de este combustible.

1.1. Uso del carbón activado granular (CAG) como soporte para la formación de biopelícula

En la actualidad se han buscado distintas alternativas para incrementar la densidad celular mediante el uso de materiales de soporte como una alternativa a los sistemas convencionales y aumentar la producción de hidrógeno⁶. En estudios recientes el carbón activado granular es uno de los materiales más utilizados, esto se debe a que no es tóxico, es biodegradable, etc. También, ha sido un material de soporte comúnmente utilizado en diferentes investigaciones porque el lodo se adhiere fácilmente al material y propicia la formación de biopelícula⁷. Lo anterior es debido a la porosidad que posee el material y que las sustancias poliméricas extracelulares (EPS) que se encuentran en la biopelícula promueven la adherencia de los microorganismos al alterar las características

fisicoquímicas de la superficie del material⁸. Algunos autores afirman que el CAG también ayuda a mantener viabilidad celular y en caso de que se utilice algún tipo de biorreactor con lecho suspendido y un tiempo de retención hidráulica (TRH) bajo puede evitar el lavado de células productoras de biohidrógeno mejorando así su producción⁶.

1.2. Reacciones de oxidación-reducción en los microorganismos

Los microorganismos llevan a cabo reacciones químicas durante su proceso celular, esto implica reacciones de oxidación reducción, mejor conocidas como redox. Una oxidación se define como la pérdida de electrones y la reducción se define como la ganancia de electrones. La energía liberada en una reacción redox depende del donador y del aceptor de electrones por ello cuando mayor sea el diferencial de potencial entre ellos, mayor será la energía liberada cuando reaccionen.

La reacción redox puede ocurrir en tres pasos, el primero es la transferencia de los electrones del donador primario, el segundo la transferencia de los electrones a través de las coenzimas, y por último la captura de los electrones por el aceptor final. La transferencia de electrones en una reacción oxidación-reducción en la célula, por lo regular necesita uno o varios intermediarios que actúan como transportadores. Las coenzimas nicotinamida adenín dinucleótido (NAD^+) y NAD-fosfato (NADP^+) (Figura 1) funcionan como intermediarias cuando transportan al hidrógeno al siguiente transportador. Las coenzimas aumentan la variedad de reacciones cuando dos agregados químicos muy distintos interaccionen, el primero donador y el último como aceptor de electrones⁹.

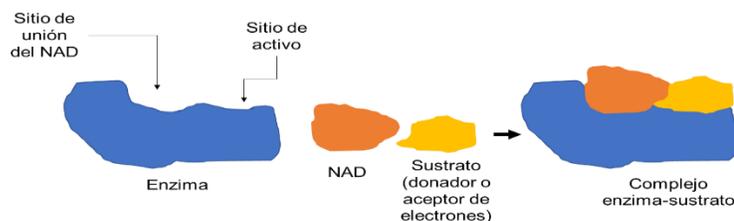


Figura 1. Reacción de enzima con el sustrato y la NAD^+ .

1.3. Análisis de literatura

Distintos investigadores se encuentran buscando soluciones sobre los factores que puedan aumentar la producción de hidrógeno. Se ha encontrado que el CAG se utiliza como material de soporte, en donde estudian el pH óptimo inicial y la mejor concentración de fuente de carbono. Aún no se ha estudiado la influencia que tienen los grupos funcionales del carbón activado con los microorganismos hidrogénicos. Una de las investigaciones es la realizada por Lutpi y colaboradores⁸, en donde pusieron a prueba la producción de hidrógeno a partir de un lodo anaerobio, donde el género *Bacillus*. resultó ser el dominante. Realizaron un experimento en lote por 48 h, en donde se utilizaron el CAG como material de soporte y sacarosa como única fuente de carbono, con el fin de desarrollar una biopelícula y aumentar la transferencia de masa, además de adherir bacterias productoras de hidrógeno en la biopelícula y así lograr un mejor rendimiento de hidrógeno. En sus estudios demostraron que el CAG aumentaba la tasa de producción en un 51% en comparación a la fermentación sin material de soporte, incluso bajo condiciones de pH no favorables.

Wu y colaboradores¹⁰ utilizaron carbón activado como sistema de soporte y como biocatalizador. Los microorganismos fueron inmovilizados por una adsorción física, con el fin de mejorar el tamaño y crecimiento de los gránulos, además de evaluar la estabilidad y la viabilidad de los microorganismos inmovilizados en el carbón activado. La fuente principal de carbono para la producción de hidrógeno fue la sacarosa, agregando diferentes concentraciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCl_2 que utilizaron como aditivo y variando su tiempo de retención

hidráulica. La concentración óptima fue la concentración de 100 ppm, sólo se logró una 12-18% mejora de la tasa de producción del bio-proceso. Las partículas de carbón activado fueron alimentadas al biorreactor en lote por 48 h para adsorber las bacterias. Los resultados de la microscopía electrónica de barrido (SEM) demostraron que el carbón activado adhirió microorganismos con morfología similar a *Clostridium sp.* y esporas conservando su actividad dentro de la biopelícula.

Jamali, N. S. y colaboradores⁶ utilizaron carbón activado granular para la formación de biopelícula en condiciones termofílicas y encontraron la relación óptima de carbón activado y lodo anaerobio para la mejor producción de hidrógeno utilizando glucosa y xilosa como única fuente de carbono, obteniendo la producción más alta en una relación lodo CAG de 1:2. Al encontrar las condiciones favorables probaron en un sistema secuencial donde encontraron bacterias productoras de hidrógeno, predominando los metabolitos acético y butírico. El precursor del carbón activado granular utilizado fue de cáscara de coco, lo tamizaron para obtener un tamaño de partícula de 2-3 mm y se caracterizó su área superficial, volumen de poro, cenizas, humedad. El lodo fue aclimatado en un sistema secuencial. El crecimiento de la biopelícula se comprobó con un análisis de sólidos volátiles donde la relación 1:2 obtuvo 85.41 g/L y el control 4.92 g/L. Ellos atribuyen que esto sucedió debido a la porosidad y el espacio irregular que está en la superficie del CAG. En las relaciones 1:3 y 1:4, sucedió que al agregar más carbón activado al lodo la producción disminuye debido a que la población microbiana tiene un límite para crecer en una gran

cantidad de soporte. Posteriormente operaron un biorreactor semicontinuo y la formación de la biopelícula ayudó a que se tuviera una densidad celular óptima y que las bacterias no salieran por el efluente al momento de cambiar el medio por uno fresco, además de lograr una producción constante y estable. Esto se debió a la estabilidad mecánica de la biopelícula al proporcionar un ambiente suficiente de nutrientes y promover la adhesión de microorganismos. Las imágenes del microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) comprueban que el CAG funcionó como material de soporte debido a que se observan los microorganismos adheridos a la superficie.

Por otra parte, en cuanto a los sistemas que funcionan como mediadores redox durante la fermentación oscura para la producción de hidrógeno, se tiene la investigación realizada por Popovic, & Finneran¹¹, ellos utilizaron antraquinona-2,6-disulfonato y riboflavina como mediador redox, además de agregar Fe^{3+} para mejorar la transferencia de electrones, mejorando la producción de hidrógeno. También analizaron la comunidad microbiana del medio predominando el género *Clorstridium sp.* Asumen que Fe^{3+} y los mediadores redox seleccionan géneros fermentativos para llevar a cabo una rápida proliferación cuando hay sustratos fermentables como xilosa, aumentando su consumo y la producción de metabolitos.

En la literatura consultada, el CAG lo utilizan como formador de biopelícula o como material de soporte para mediadores redox como la riboflavina y la antraquinona generando un costo extra. En los procesos para la producción de

hidrógeno aún no se estudia cómo influyen por si solos los grupos funcionales de un CAG modificado con el fin de aumentar la producción de hidrógeno.

Tabla 1. Literatura consultada sobre el CAG en la producción de hidrógeno

<i>Inóculo</i>	<i>Fuente de carbono</i>	<i>Sistema</i>	<i>Empleo del CAG</i>	<i>Referencia</i>
<i>Lodo anaerobio</i>	Sacarosa	Lote	- Soporte para biopelícula -Carga superficial	8
<i>Lodo granular</i>	Sacarosa	Lote Reactor de lecho fluidizado	- Soporte para biopelícula -Biocatalizador	10
<i>Lodo anaerobio</i>	Glucosa Xilosa	Lote	- Soporte para biopelícula -Aspectos físicos	6

1.4. Justificación

Actualmente los combustibles de origen fósil son los principales productores de energía, la alta demanda de éstos conlleva al agotamiento gradual, además de provocar un impacto negativo al medio ambiente debido a los gases generados durante su combustión. Debido a esta situación se han optado por investigar combustibles que sean sustentables. El hidrógeno se ha estado estudiando porque es combustible limpio y se puede producir de fuentes renovables. Los CAGs han sido estudiados como una herramienta para mejorar la producción de hidrógeno debido a las características superficiales con las que cuenta. En la literatura científica consultada utilizan el CAG como material de soporte en la producción de biohidrógeno. Además, se ha encontrado escasa información sobre la influencia que tienen los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del CAG para aumentar la producción de biohidrógeno. Es necesario estudiar los factores esenciales en la operación de reactores en lote con materiales de soporte con distinta química superficial para la producción de biohidrógeno bajo condiciones mesofílicas, en donde distintos aspectos estarán estrechamente relacionados como: la influencia de la biopelícula para la transferencia de masa en el sistema y la influencia de los grupos funcionales del soporte con las comunidades microbianas productoras de biohidrógeno.

1.5. Hipótesis

El material de soporte microbiano con una mayor concentración de grupos funcionales oxigenados aumentará la producción de hidrógeno durante el proceso de fermentación.

1.6. Objetivo general

Evaluar el efecto de soportes microbianos con diferente química superficial con el fin de aumentar la producción de hidrógeno.

1.7. Objetivos específicos

- Caracterizar la química superficial de los carbones activados granulares (CAGs).
- Evaluar la isoterma de adsorción de glucosa con los diferentes CAGs.
- Analizar distintos inóculos con reactores en lote para la producción de biohidrógeno.
- Evaluar la producción de biohidrógeno con los mejores inóculos y el CAG de fábrica.
- Estudiar en tres ciclos, el efecto de CAGs con diferente química superficial como soporte microbiano para la producción de biohidrógeno.

2. FUNDAMENTOS

2.1. Hidrógeno

El hidrógeno es una fuente alternativa de energía porque tiene un poder calorífico de 142 kJ/g siendo superior al del petróleo y el gas natural¹², además que durante su combustión sólo se producen moléculas de agua, aminorando la contaminación de gases de efecto invernadero¹³. Actualmente el hidrógeno se produce industrialmente por la reformación de vapor del metano, electrólisis del agua, etc.¹⁴, solo que estas tecnologías presentan el inconveniente de que son costosas y requieren alto consumo energético. Estas son algunas razones por las cuales se han investigado diferentes alternativas para producirlo de una manera sustentable, sin emitir dióxido de carbono, azufre o nitrógeno los cuales contribuyen a la contaminación ambiental y al cambio climático¹⁵. Para que esto suceda se debe de utilizar insumos que sean renovables como es el caso de la biomasa, que por medio de la fermentación oscura se produce el hidrógeno, incluso ésta puede ser aprovechada a partir de residuos, es el caso de la investigación realizada por Rodríguez-Valderrama S.^{16,17}, en donde a través de residuos de frutas y verduras (FORSU) produjeron biohidrógeno. El hidrógeno tiene el inconveniente de no ser un combustible primario, ya que hay que producirlo a partir de una reacción química, además presenta el inconveniente de que al ser almacenado puede ser altamente volátil¹⁸. En la actualidad se siguen investigando mejoras sobre esta alternativa para posicionarlo como un sustituto de los combustibles fósiles.

2.2. Producción de hidrógeno por fermentación oscura

Como se mencionó anteriormente existen distintos procesos para la producción de hidrógeno, un ejemplo es el proceso termoquímico pero sus materias primas provienen principalmente de combustibles fósiles. Recientemente existe el interés en la investigación sobre la producción biológica de hidrógeno para aminorar los efectos sobre el medio ambiente y las limitaciones futuras de los combustibles fósiles. La producción de hidrógeno a través de la fermentación oscura tiene ventajas sobre otros procesos debido a la producción continua a partir de materias primas renovables, como azúcares, residuos orgánicos y aguas residuales que no requieren el aporte de energía externa. Los microorganismos encargados de llevar a cabo este proceso pueden ser especies puras como *Enterobacter sp.*, *Clostridium sp.* y *Bacillus sp.*¹⁵ o incluso cultivos mixtos provenientes de lodos residuales. Estas bacterias contienen enzimas (hidrogenasas) que son las encargadas de producir el hidrógeno durante la fermentación¹⁹.

En el proceso de fermentación (Figura 2) distintos microorganismos son los encargados de llevar a cabo cada etapa. En la acidogénesis los microorganismos transforman los monosacáridos en ácidos grasos de cadena corta, alcoholes, así como hidrógeno y dióxido de carbono. En la acetogénesis los productos finales son el acetato, hidrógeno y dióxido de carbono.

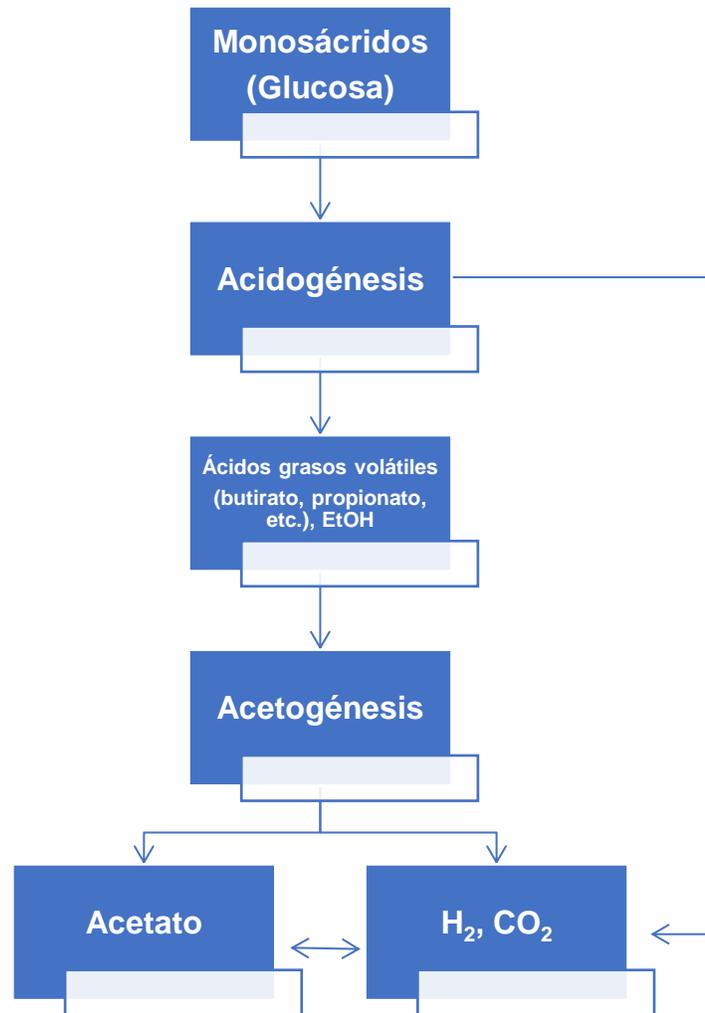
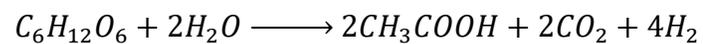


Figura 2. Etapas para la producción de hidrógeno. Modificada de (Sinha & Pandey, 2011)²⁰

El rendimiento producido depende de la vía metabólica tomada por los microorganismos de modo teórico las vías de acetato y butirato producen 4 y 2 mol de hidrógeno molecular por mol de glucosa consumida¹²:

Acetato:

Ec. 1



Butirato:

Ec.2



2.3. Biopelícula

En términos generales una biopelícula está conformada por microorganismos y sustancias poliméricas extracelulares (EPS)⁸. El mecanismo de las biopelículas se lleva a cabo cuando el metabolismo de los microorganismos excreta biopolímeros²¹ y esto tiende a acelerar la formación de las comunidades microbianas que se unen estrechamente en un sistema biotecnológico²². Los biopolímeros son de alto peso molecular, la mayoría los producen los microorganismos y otros son resultado de la lisis celular y de la materia orgánica e inorgánica adsorbida en el sistema²³. Los componentes principales de las EPS son las proteínas y polisacáridos, que representan más del 85% de su peso²⁴, otros componentes son las sustancias húmicas y ácidos nucleicos²³, cada componente es esencial debido a que son los encargados de que la biopelícula sea estable y los microorganismos se adhieran con facilidad en los soportes y a mantener una estabilidad física^{21,25}, además de que existe una mejor transferencia de masa entre el microorganismo y el sustrato, comparado con los sistemas granulares⁷.

La Figura 3 muestra la clasificación de las sustancias poliméricas extracelulares (EPS), las cuales se dividen en unido y soluble. Las EPS unidas determinan las características de adhesión en la biopelícula y la conformación de los consorcios microbianos. Las EPS unidas se dividen en fuertemente unido y débilmente

ligado, el primero se encuentra localizado en la pared celular y es el encargado de mantener las células en grupos, la función del segundo es unir grupos para crear micro colonias estables. Por lo tanto, los dos son de gran importancia ya que cada uno realiza una función diferente en cuanto a la adhesión de la biopelícula^{21,26}.

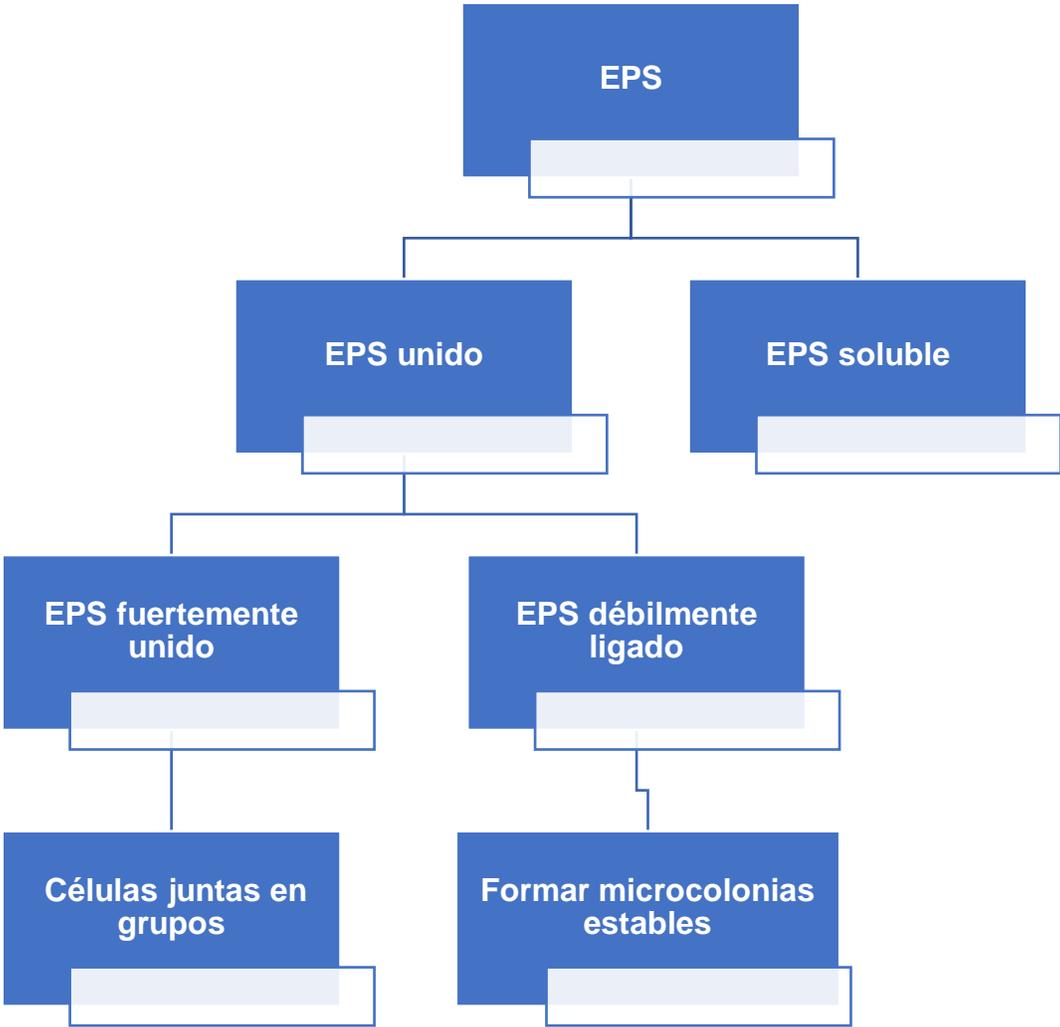


Figura 3. Clasificación de las EPS

Cuando se lleva a cabo el proceso de adhesión existen interacciones hidrofóbicas, hidrofílicas y electrostáticas⁷. Las EPS tienen una influencia importante en las propiedades fisicoquímicas que suceden durante la adhesión microbiana como la estructura para formar un sistema con abundante agua que mantiene a las células hidratadas²⁷, transferencia de masa, carga superficial, floculación, propiedades de sedimentación, propiedades de deshidratación y por último su capacidad de adsorción²³.

2.4. Carbón activado

Son materiales ricos en carbono los cuales son llevados a una carbonización y posteriormente a un proceso de activación química o física con el fin de aumentar sus características como porosidad, área y química superficial, etc^{28,29}. Tiene la característica de ser económicamente viable debido que pueden fabricarse a partir de residuos como cascaras de frutos³⁰, plantas³¹, madera³², etc. Cada precursor hace que cada carbón tenga características únicas y que exista una gran variedad de porosidad, rugosidad, etc., dependiendo de las condiciones de preparación, activación o pretratamiento³³. El ancho de los poros de cada carbón activado puede ser desde milímetros hasta nanómetros. Los carbones activados suelen estar en diferentes formas, las más comunes son granulares³⁴, fibras³⁵, polvo³⁶.

Mediante tratamientos de oxidación la capacidad de adsorción del material puede aumentar agregando grupos funcionales a la superficie. Actualmente se emplean distintos procedimientos para llevar a cabo la oxidación mediante la adición de ácidos como HNO₃, H₂SO₄, H₂O₂, capaces de agregar grupos fenólicos,

lactónicos, hidroxilo, quinona y ácido carboxílico a su superficie³⁷. Los sitios de la superficie oxidada pueden adsorber cationes debido a la atracción electrostática que existe entre los sitios ácidos cargados negativamente y los cationes cargados positivamente³⁸.

Posteriormente la concentración de los grupos funcionales se puede modificar al llevar a cabo un tratamiento térmico en atmósfera inerte con rangos de temperatura ya establecidos en la literatura con el fin de lograr una estabilidad de los grupos funcionales oxigenados que se encuentran en la superficie de un carbón activado, y por último descomponerlos selectivamente, transformando los grupos oxigenados en CO y CO₂ con un alta estabilidad térmica^{39,40}. Kang, Min y colaboradores⁴¹ observaron que se formó una estructura parcialmente grafitizada cuando el carbón activado se calentó a una temperatura alta y que además se crean más sitios π , estos sitios π se forman cuando los grupos oxigenados se eliminan de la superficie del carbón activado⁴¹. La deslocalización de los electrones π pueden describir la basicidad de los carbones que pudieran no tener o contener una mínima cantidad de grupos oxigenados en la superficie⁴².

El carbón activado es comúnmente utilizado como material adsorbente. En el proceso de adsorción está involucrado un adsorbato que es el compuesto que adsorbe y un agente adsorbente que es donde sucede la adsorción⁴³. El concepto de adsorción se puede describir de una manera muy general como la adherencia de un compuesto a la superficie del carbón⁴⁴. La adsorción puede clasificarse en fisisorción y quimisorción, la primera utiliza fuerzas débiles como las de Van der Waals, la molécula que es fisisorbida se mantiene ya que la energía es

insuficiente para romper el enlace. Además, se produce en multicapas en donde sobre una capa que es fisisorbida se puede adsorber otra y esta es más fuerte porque las moléculas se mantienen unidas formando un enlace químico fuerte. Por lo mismo que existe un fuerte enlace entre el adsorbato y adsorbente. La quimisorción se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie, también puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la monocapa⁴⁵.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Modificación fisicoquímica del carbón activado

Un carbón granular de fábrica (CAG-FAB) (Norit GAC 1240W de Sigma-Aldrich) con un 1mm de diámetro y hecho a base de carbón mineral fue utilizado como soporte microbiano. La modificación de sus propiedades fisicoquímicas se realizó por dos tratamientos: oxidativo y reductivo.

3.1.1. Tratamiento químico oxidativo

La oxidación química se llevó a cabo basado en la metodología de Rangel & Streat⁴⁶, en el cual en un matraz bola se agregaron 700 mL de ácido nítrico (Jalmek) 7.66 M y se llevó a una temperatura de 85°C. Después se agregaron 35 g de carbón activado de fábrica y se conectó a un tubo de enfriamiento durante 90 minutos. Posteriormente el CAG se filtró para eliminar el ácido y se lavó con agua desionizada. El material se lavó en un sistema de lecho empacado a un TRH de 48 h, hasta lograr un pH de salida de 5.34. Enseguida el material fue llevado a un horno de secado (Shel lab modelo SGO 6E) a 70°C durante 7 días. Después se mantuvo en el desecador durante 3 días. Por último, el material denominado CAG-OX se almacenó en una bolsa con cierre hermético y en frasco de vidrio.

3.1.2. Tratamiento térmico reductivo

Se pesaron 15 g de carbón activado previamente oxidado y se modificó su química superficial por reducción en atmósfera inerte de N₂ en un horno tubular

(Thermolyne modelo 21100) con una rampa de calentamiento de 20 °C/min llevándolo a una temperatura constante de 700°C durante 60 min. Se dejó enfriar el material denominado CAG-HT y se almacenó en una bolsa con cierre hermético y en un frasco de vidrio.

3.2. Caracterización de sitios activos presentes en los CAGs

Para la caracterización y cuantificación de los sitios activos del CAG-FAB, CAG-OX y CAG-HT, se utilizó la Técnica de Boehm, en la que en tubos falcon se agregaron 0.1 g de CAG de fábrica, oxidado y reducido, posteriormente se añadieron 25 mL de las soluciones HCl, NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ 0.1 N por separado. Se crea una atmósfera de N₂ burbujando el gas por 2.5 min, se sella con parafilm el tubo, cada muestra se realizó por duplicado. Se mantuvieron en agitación a 12 rpm durante 4 días a temperatura ambiente. Pasado los días las muestras se centrifugaron a 3500 rpm durante 15 min. Posteriormente se tomaron 5 ml de muestra filtrada y se diluyeron en 15 mL de agua desionizada, para después llevar a la tituladora automática donde se tituló cada muestra con HCl o NaOH 0.1 N dependiendo la acidez o basicidad de cada muestra. Teniendo los resultados que arrojó la tituladora automática se procedió a calcular las concentraciones de los grupos activos (Ec. 3), la concentración final de la solución neutralizante (Ec. 4) y las concentraciones de los distintos sitios activos al ser neutralizados con HCl y NaOH 0.1 N (Ec. 5-10).

Ec. 3

$$C_{GA} = \frac{V_0(C_0 - C_f)}{m}$$

Donde:

C_{GA} : Concentración de grupos activos (meq/g)

V_0 : Volumen inicial añadido de la solución neutralizante (mL)

C_0 : Concentración inicial de la solución neutralizante (meq/mL)

C_f : Concentración final de la solución neutralizante (meq/mL)

m: Masa del CAG

Ec. 4

$$C_f = \frac{V_T * C_T}{V_m}$$

Donde:

C_f : Concentración final de la solución neutralizante (meq/mL)

V_T : Volumen utilizado de la solución titulante (mL)

C_T : Concentración de la solución titulante (meq/mL)

V_m = Volumen de la muestra de la solución neutralizante (mL)

- C_{BT} HCl 0.1 N Ec.5

- $C_{AT} = C_C + C_L + C_F$ NaOH 0.1 N Ec. 6

- $C_{CL} = C_C + C_L$ Na_2CO_3 0.1 N Ec. 7

- $C_C = C_C$ $NaHCO_3$ 0.1 N Ec. 8

$$- C_F = C_{AT} - C_{CL} \quad \text{Ec. 9}$$

$$- C_L = C_{CL} - C_C \quad \text{Ec. 10}$$

Donde:

C_{BT} : Concentración de sitios básicos totales (meq/g)

C_{AT} : Concentración de sitios ácidos totales (meq/g)

C_{CL} : Concentración de sitios carboxílicos y lactónicos (meq/g)

C_C : Concentración de sitios carboxílicos (meq/g)

C_F : Concentración de sitios fenólicos (meq/g)

C_L : Concentración de sitios lactónicos (meq/g)

3.3. Producción de hidrógeno en lote con distintos inóculos

3.3.1. Obtención y caracterización del inóculo

La producción de hidrógeno por fermentación oscura depende del sustrato seleccionado y de los microorganismos utilizados como inóculo. Por ello se estudiaron lodos de distinta procedencia como inóculos en los experimentos en lote. El primer lodo se obtuvo de un proceso de lodos activados (AC), el segundo de lodos anaerobios (AN) ambos de una planta de tratamiento de agua residual ubicada en el estado de Nuevo León y el último un lodo granular de una cervecera (G) ubicada en el estado de Guadalajara. Cada inóculo se caracterizó tomando en cuenta el pH, sólidos volátiles (SV), sólidos totales (ST), humedad (H), cenizas (C), ácidos grasos volátiles (AGV's).

3.3.2. Fermentación oscura en lote

Para llevar a cabo el proceso de fermentación se trabajó con una relación inóculo/sustrato (RIS) de 1. Posteriormente en botellas serológicas con capacidad de 100 mL, se agregaron 40 mL de un medio mineral similar al utilizado por Lupti y colaboradores⁸ (g/L): NH_4 , 1; NaCl , 2; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.5; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.05; $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 1.5; KH_2PO_4 , 0.75; NaHCO_3 , 2.6; elementos traza, 1 mL. El medio mineral se ajustó a un pH inicial de 7.5 con NaOH 5M. Para crear una atmósfera libre de oxígeno, se burbujeó nitrógeno y fueron selladas con un tapón de hule y un anillo de aluminio. Después, se realizó un pretratamiento térmico llevando los lodos a una temperatura de 96°C a baño maría durante 2 h con el fin de inhibir el crecimiento de microorganismos productores de metano⁴⁷. Se dejaron enfriar las botellas a temperatura ambiente y se inyectaron 10 mL de medio mineral con 0.5 g de glucosa y 0.1 g de extracto de levadura. Para la fermentación se utilizó una incubadora con agitación orbital (Lab Companion modelo IS-971) a 37 °C con 150 rpm. Estos experimentos se llevaron a cabo por cuadruplicado. La medición del hidrógeno producido se cuantificó en una probeta invertida, la cual contaba con una trampa de CO_2 utilizando NaOH 1 M. Durante la cinética se tomaron muestras del biogás con una jeringa comercial y se almacenó en una bolsa Tedlar para su posterior análisis. Al final de la cinética se caracterizó el medio mediante la determinación de la concentración de azúcares reductores, pH, AGV's y alcalinidad. La producción acumulada de hidrógeno se ajustó mediante el modelo cinético de primer orden.

$$B(t) = B_{max} \cdot (1 - \exp^{-k \cdot t})$$

Donde

B(t): es la producción acumulada de hidrógeno (mL)

B_{max}: es la producción máxima acumulativa específica de hidrógeno (mL)

K: es la tasa de producción de hidrógeno (h⁻¹)

Los datos se procesaron en Microsoft Excel® para obtener el coeficiente de determinación de cada cinética.

3.3.3. Métodos analíticos

Para la medición del pH inicial como el final se utilizó un potenciómetro (Conductronic modelo PC40), en el cual se agitaron las botellas y se sumergió el electrodo en el volumen de trabajo.

Para la determinación la concentración de azúcares reductores se utilizó el método de Miller⁴⁸, en el cual la muestra se centrifugó (OHAUS modelo Frontier 5515) a 10000 rpm durante 10 min para sedimentar los lodos del medio y se diluyó a una relación 1:30 posteriormente se tomaron alícuotas de 0.5 mL y se agregó 1.5 mL de la solución digestora DNS, se llevó al vortex (Scientific Industries modelo SI-0136) después se introdujeron a baño maría con agua hirviendo durante 5 minutos, se realizó un choque térmico introduciendo las muestras en agua con hielo, se agregaron 3 mL de agua a cada tubo y se leyeron en un espectrofotómetro UV-VIS (JENWAY modelo 7315) a 550 nm .

Los análisis de sólidos volátiles, sólidos totales, humedad y cenizas se realizó bajo los métodos estándar de APHA⁴⁹. Los ácidos grasos volátiles y la alcalinidad se cuantificaron bajo la técnica potenciométrica de Anderson y colaboradores⁵⁰, en la cual se diluyeron 5 mL de la muestra previamente centrifugada (Centurion Scientific modelo K241) en 25 mL de agua bidestilada, posteriormente se agregaron concentraciones variadas de HCl 0.1 N (Fermont ACS) para determinar la alcalinidad y NaOH 0.1 N (Fermont ACS) para determinar los ácidos grasos volátiles al final de la fermentación.

El biogás almacenado se analizó por cromatografía de gases (Thermo Scientific modelo Trace 1310) el cual contaba con un detector de conductividad térmica (TCD) y una columna de tamiz molecular (30x0.33 mm), como gas acarreador se utilizó nitrógeno a una velocidad de 3 mL/min. La temperatura del inyector, detector y horno fueron de 150, 200 y 100 °C. El volumen de inyección fue de 100µL.

3.4. Producción de hidrógeno con los mejores inóculos y CAG-FAB como material de soporte

Para la siguiente experimentación se utilizaron los inóculos que obtuvieron una mayor producción de hidrógeno (G) y (AN), también se decidió poner a prueba el inóculo de un reactor (R) que se encontraba operando por el grupo de investigación en un reactor alimentado con residuos de frutas y verduras. Cada inóculo se caracterizó igual a los parámetros mencionados en el apartado 3.3.1.

El proceso de fermentación se realizó de igual manera al punto 3.3.2, sólo que antes de realizar el tratamiento térmico se trabajó con una RIS/CAG de 1,

agregando 0.5 g de CAG-FAB. Esta experimentación se realizó por triplicado. La producción de hidrógeno fue monitoreada cada 5 horas y se ajustó de acuerdo con la ecuación modificada de Gompertz⁵¹ procesando los datos en Microsoft Excel® para obtener el coeficiente de determinación.

Ec. 12

$$H_t = H_{max} \exp \left\{ -\exp \left[\frac{R_{max} e}{H_{max}} (\lambda - t) + 1 \right] \right\}$$

Donde:

H_t : Volumen total de hidrógeno producido en un tiempo determinado (mL)

H_{max} : Cantidad máxima acumulada de hidrógeno (mL)

R_{max} : Tasa máxima de producción de hidrógeno (mL/h)

λ : Tiempo de latencia (h)

e : Número de Euler

3.5. Capacidad de adsorción de glucosa por CAGs de diferente química superficial

En botellas serológicas de 100 mL se agregaron 50 mL del medio mineral mencionado en el apartado 3.3.2 con concentraciones de glucosa de 1, 5, 10, 20 y 30 g/L y se llevaron a un agitador orbital (Lab Companion modelo IS-971) a 37 °C con 150 rpm durante 72 h. Por último, se midió la concentración realizando la técnica de azúcares reductores mencionada en el apartado 3.3.3. Esta

experimentación se realizó por triplicado. Los gramos de glucosa adsorbidos se determinaron bajo la siguiente ecuación:

Ec. 13

$$q = \frac{(C_0 - C_f)(V)}{m}$$

Donde:

q= Masa de glucosa adsorbida por unidad de CAG (mg/g)

C₀= Concentración inicial (mg/L)

C_f= Concentración final (mg/L)

V= Volumen de la solución (L)

m= Masa de carbón activado (g)

3.6. Producción de hidrógeno en lotes repetidos con CAGs de diferente química superficial

La experimentación por lotes repetidos se realizó 3 veces. Previamente hervidos los lodos, en botellas serológicas de 100 mL se añadió una RIS/CAG de 1 y el medio mencionado en el apartado 3.3.2. Se pusieron a prueba el CAG-FAB y los materiales modificados CAG-OX y CAG-HT mencionados en el apartado 3.1.1 y 3.1.2, respectivamente. El control para esta experimentación consistió en lodo granular y glucosa como fuente de carbono. Las botellas se incubaron en una cámara oscura de fermentación con temperatura controlada a 37°C, para la agitación se utilizó una plancha orbital (Thermoline modelo M51335) a 150 rpm, los monitores de medición se realizaron cada 3 h. La experimentación se realizó por triplicado. Los parámetros se realizaron con base al apartado 3.3.3. La cinética se ajustó bajo la ecuación de Gompertz y la ecuación de primer orden antes mencionadas.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Caracterización Físicoquímica de los CAGs

En la Tabla 2 se observa que los grupos ácidos totales de CAG-FAB aumentaron un porcentaje del 28% después del proceso de oxidación química con HNO₃, esto debido a la formación de grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, mientras que después del proceso de reducción los ácidos totales del CAG-HT disminuyeron un 90%, debido a que el mayor porcentaje de los grupos ácidos se gasificaron predominando grupos básicos como quinonas, pironas, etc. por otra parte, los grupos básicos totales aumentaron un 86% en CAG-OX comparado con el CAG-FAB. En la investigación de Amezcuita-García y colaboradores⁵², ellos obtuvieron resultados similares, en donde, el material oxidado obtuvo la concentración más alta de sitios ácidos totales en comparación con el material de fábrica y el tratado térmicamente. También se observa en la investigación de este autor que, al tener una concentración alta de ácidos totales, también se tiene una alta concentración de grupos carbonilo. Este grupo funcional es primordial para la presente investigación debido a que funciona como un mediador redox. En la tabla también se observa que los básicos totales aumentan el CAG-HT comparado con CAG-FAB, siendo un comportamiento común en este tipo de material.

Tabla 2. Caracterización de CAG's por la técnica de Boehm

<i>Sitios activos (meq/g)</i>	<i>CAG-FAB</i>	<i>CAG-OX</i>	<i>CAG-HT</i>
<i>Ácidos totales</i>	1.882	2.615	0.245
<i>Básicos totales</i>	0.157	1.180	0.862

4.2. Producción de hidrógeno con distintos inóculos

4.2.1. Caracterización del inóculo

Se utilizaron tres tipos de lodos, el primero fue del proceso de lodos activados (AC), el segundo de lodos anaerobios (AN) y el último un lodo granular de una cervecera (G). En la Tabla 3 se observa que los lodos tenían un pH neutral, lo que concuerda con Wu y colaboradores⁵³ e indica que los lodos no están acidificados. El lodo con mayor cantidad de sólidos volátiles es el activado. Su alto porcentaje de materia orgánica no es indicativo que todos los microorganismos estén activos, ya que los lodos activados se tomaron antes del proceso de aireación y pudieran contener un índice alto de materia orgánica contaminante. Los reactores se trabajaron con una RIS (g de carbohidratos/g SV) de 1⁵⁴.

Tabla 3. Caracterización inicial de inóculos de diversa procedencia: lodo anaerobio (AN), lodos activados (AC) y lodo granular (G).

Parámetro	AN	AC	G
Ph	6.90	6.88	7.05
Humedad (%)	92	94	90
Sólidos totales (%)	7	5	9
Sólidos volátiles (%)	59	79	55
Cenizas (%)	40	20	44

En la figura 4 se puede observar la comparación en la producción de biohidrógeno por los diferentes inóculos estudiados. Se muestra que después de

190 h de fermentación existe una producción máxima de 152 mL, esto ocurrió porque los microorganismos se adaptaron rápidamente y la fase de latencia ocurrió en menos de 19 h. El lodo G logró tener la producción acumulada más alta, seguido del anaerobio con una diferencia del 3%. La mezcla de todos los lodos es un experimento adicional que tenía como objetivo estudiar el efecto de diferentes inóculos sobre la producción de hidrógeno. Lo anterior se descarta porque la producción acumulada de hidrógeno tiene una diferencia del 23% comparada con el G. Sin embargo, el uso de la mezcla de los lodos produjo más hidrógeno que el AC, esto ocurrió debido a que se enriqueció con bacterias productoras de hidrógeno que se encontraban en el lodo G y AN, pero aun así siguieron predominando las comunidades del AC.

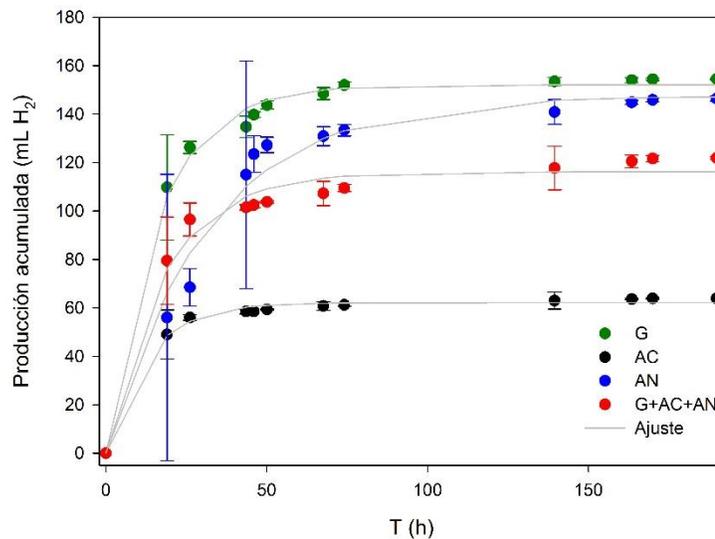


Figura 4. Producción acumulada de hidrógeno con distintos inóculos ajustada bajo el modelo de primer orden

Como se mencionó anteriormente, al no tener la fase de latencia en la cinética se decidió trabajar con un modelo de ajuste de primer orden (Tabla 4). La

producción máxima de hidrógeno (B_{max}) la obtuvo el lodo G y se pudiera atribuir a que este lodo tenía un mayor porcentaje de microorganismos activos en la producción de hidrógeno. Sin embargo, la tasa de producción (K) más alta la obtuvo el lodo activado, se pudiera atribuir a que tenía una mayor proporción de bacterias hidrolíticas, las cuales favorecieron el consumo de glucosa y su fermentación a hidrógeno y otros ácidos grasos volátiles. El lodo que más se ajustó al modelo fue el lodo G obteniendo un coeficiente de correlación mayor, la mezcla de todos los lodos fue la que obtuvo un coeficiente de correlación menor por ello se probó con otro modelo, pero aun así el modelo de primer orden tenía un resultado superior.

Tabla 4. Coeficientes de la ecuación de primer orden y el coeficiente de correlación para cada inóculo

INÓCULO	RIS	B_{max} (mL)	K (h^{-1})	R^2
Anaerobio (AN)	1	147.50	0.03	0.9758
Granular (G)		152.09	0.06	0.9941
Activado (AC)		62.18	0.07	0.9932
G+AC+AN		116.21	0.05	0.9769

En cuanto a los rendimientos, se calcularon dividiendo los mililitros de hidrógeno producido entre los g SV alimentado en cada lote. Como se puede ver en la Figura 5, los cálculos mostraron que el lodo G es el más alto alcanzando 304.19 mL de H_2/g SV alimentado usando glucosa como sustrato, sin embargo, comparándolo con el anaerobio existe una diferencia mínima del 3%. Comparado

con la literatura, Hu, B. & Chen, S.⁵⁵ utilizaron lodos granulares para la producción de hidrógeno y obtuvieron un rendimiento máximo de hidrógeno de 134.1 mL/g de glucosa alimentada, siendo inferior al de este estudio.

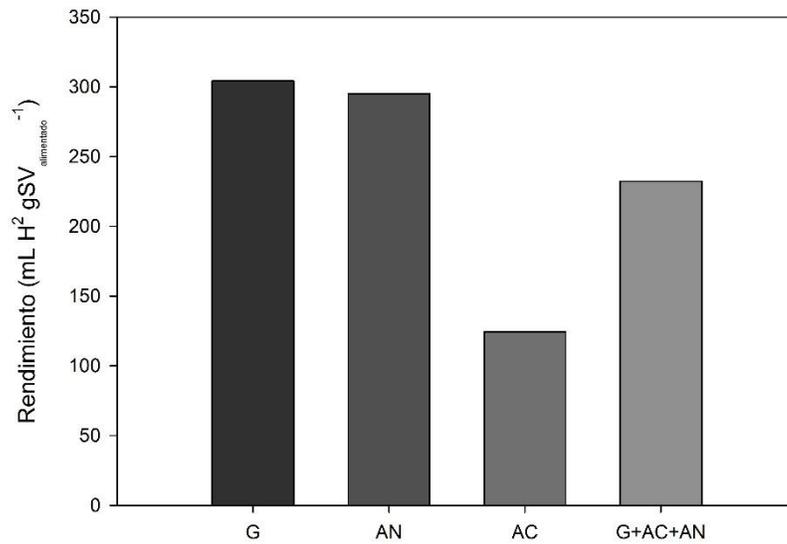


Figura 5. Rendimiento de los diferentes inóculos

La Figura 6 muestra que los lodos tuvieron aproximadamente el mismo consumo de azúcares reductores ya que están en un rango del 82 al 85%. Esto se debe a que los microorganismos estuvieron activos bajo las mismas condiciones como temperatura, agitación, RIS, etc.

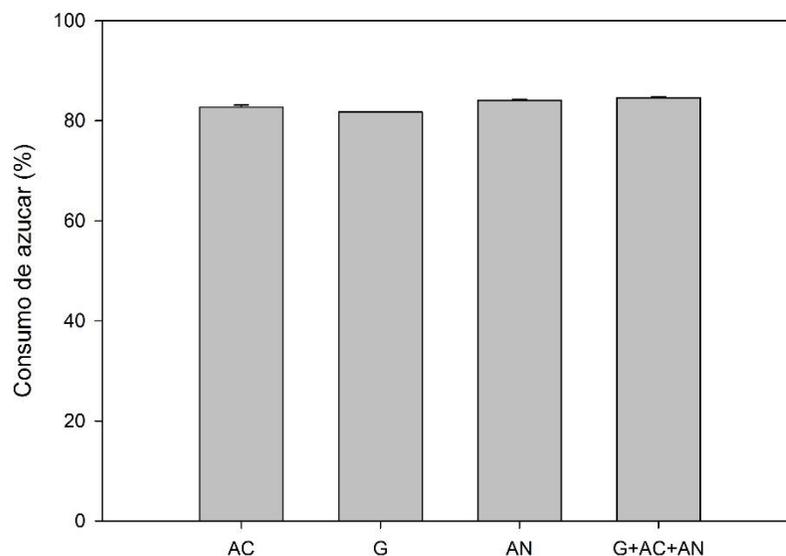


Figura 6. Consumo de azúcares reductores con diferentes inóculos

Los parámetros de estabilidad de este montaje se observan en la Tabla 5, en donde el uso de lodo activado fue el que obtuvo una mayor disminución de pH y como se puede observar en la última columna, se debió a que se produjeron más AGV's en comparación a los demás lodos, pero no se ve reflejado en la producción de hidrógeno (Tabla 4), este fenómeno pudo haber ocurrido debido a que se produjeron otro tipo de metabolitos secundarios como ácido propiónico, láctico, etc. Esto se podría comprobar realizando un análisis analítico para cuantificar la producción de cada metabolito. Por otro lado, el lodo G con mayor producción de hidrógeno disminuyó una unidad de pH y obtuvo una cantidad de 3640 mg AGV/L, esto se podría atribuir a que tomó las vías metabólicas de producir ácido acético y butírico que son metabolitos de interés en la producción de hidrógeno.

Tabla 5. Parámetros de estabilidad de los inóculos utilizados para el proceso de fermentación

<i>Inóculo</i>	<i>RIS</i>	<i>pH inicial</i>	<i>pH final</i>	<i>Alcalinidad Total (mg CaCO₃ L⁻¹)</i>	<i>AGV (mg AGV L⁻¹)</i>
Anaerobio (AN)	1	7.55	6.55	922.5	3060
Activado (AC)		7.49	5.07	689.25	4200
Granular (G)		7.60	6,07	880	3640
G+AC+AN		7.54	6.41	980	3420

4.3. Producción de hidrógeno con los mejores inóculos y CAG-FAB como material de soporte

En cada montaje se caracterizó el inóculo, esto para cuantificar la materia orgánica y trabajar con una RIS de 1. La Tabla 6 muestra que el inóculo con mayor porcentaje de sólidos volátiles fue el lodo granular al igual que en el montaje anterior, sin embargo, entre el lodo G y AN sólo existe una diferencia del 3%, el lodo del reactor fue el porcentaje más bajo de sólidos volátiles de los lodos provenientes del reactor, esto se debe a que se alimentó días antes y para el día en que se realizó el montaje los microorganismos ya habían consumido la mayor parte de la materia orgánica. La humedad y los sólidos totales se encuentran en un rango similar. Por otro lado, el porcentaje de cenizas el más alto es el lodo del reactor se pudiera atribuir a que su porcentaje de sales es más alto comparado a los demás.

Tabla 6. Caracterización inicial de los inóculos que obtuvieron la mayor producción de hidrógeno: lodo anaerobio (AN), lodo de Reactor (R) y lodo granular (G)

Parámetro	AN	R	G
Humedad (%)	90	89	92
Sólidos totales (%)	9	10	7
Sólidos volátiles (%)	55	31	57
Cenizas (%)	44	68	42

Como se puede observar en la Figura 4 el lodo G resultó ser el mayor productor de hidrógeno, para el siguiente experimento se puso a prueba si los microorganismos mostraban afinidad por permanecer en la superficie granular o iban a adherirse al material de soporte y formar una biopelícula. Por ello, para el siguiente experimento se puso a prueba los lodos con mejor producción del primer montaje y el carbón de fábrica como material de soporte. Además, para realizar la comparación del lodo granular se agregó un control donde sólo se tenía el inóculo, sin material de soporte y la fuente de carbono. Los resultados se muestran en la Figura 7, se observa que los inóculos con CAG-FAB no mejoraron la producción de hidrógeno, comparado con el control. Al igual que en la primera experimentación, se observa que el lodo G+CAG-FAB y AN+CAG-FAB tuvieron una diferencia mínima en la producción acumulada. El que obtuvo una menor producción fue el lodo R, sin embargo, a las 44 h seguía produciendo hidrógeno y el resto no, se pudiera atribuir a que ya se tenía el lodo en operación y que las comunidades microbianas existentes en el reactor ya se encontraban con previa aclimatación.

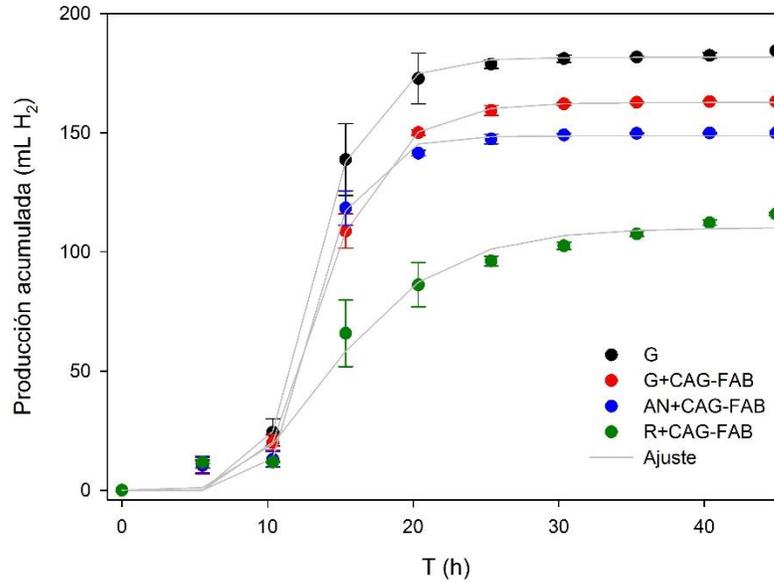


Figura 7. Producción acumulada del control y los mejores inóculos con CAG-FAB

La cinética realizada se ajustó al modelo de Gompertz (Tabla 7) donde los coeficientes de correlación fueron arriba de 0.99 a excepción del R con 0.98. La H_{max} más alta fue obtenida por el control, la tasa de producción (R_{max}) del control y anaerobio tuvieron una mínima diferencia del 4%, mientras que el lodo R obtuvo una tasa lenta logrando 8.13 por h. Esto pudo ocurrir debido a que se cambió de fuente de carbono ya que en el reactor donde se encontraba antes el inóculo se alimentaba con FORSU. En esta cinética al realizar la medición cada 5 h se puede observar la fase latencia donde los inóculos no tienen una diferencia significativa y se encontraron en un rango de 8 a 10 h.

Tabla 7. Coeficientes de la ecuación de Gompertz y el coeficiente de correlación de los mejores inóculos

INÓCULO	RIS	H_{max} (mL)	R_{max} (mL/h)	Λ (h)	R^2
G	1	181.54	26.42	9.57	0.99
G+CAG-FAB		162.60	19.58	9.55	0.99
AN+CAG-FAB		148.59	25.38	10.09	0.99
R+CAG-FAB		110,16	8.15	8.13	0.98

En cuanto al rendimiento Figura 8, el experimento control fue el que obtuvo un mayor rendimiento arrojando 363.09 mL de H₂/g SV alimentado. Sin embargo, el lodo G+CAG-FAB mostró un rendimiento 10% menor al control. Esto debió de haber ocurrido a que el carbón activado no estuvo un tiempo considerable en contacto con los microorganismos y por lo tanto no se formó una biopelícula en su totalidad. Otra hipótesis del bajo rendimiento de los lodos con CAG-FAB es que el tratamiento térmico que se le realiza a los lodos no se debió de haber realizado junto con el carbón activado dentro de las botellas porque el CAG-FAB adsorbe los componentes del lodo y bloquea sus poros. Los siguientes experimentos se realizaron agregando el CAG después del tratamiento térmico. Para que el material de soporte permaneciera más tiempo en contacto con los microorganismos y se promoviera la formación de la biopelícula, se estudiaron en lotes repetidos.

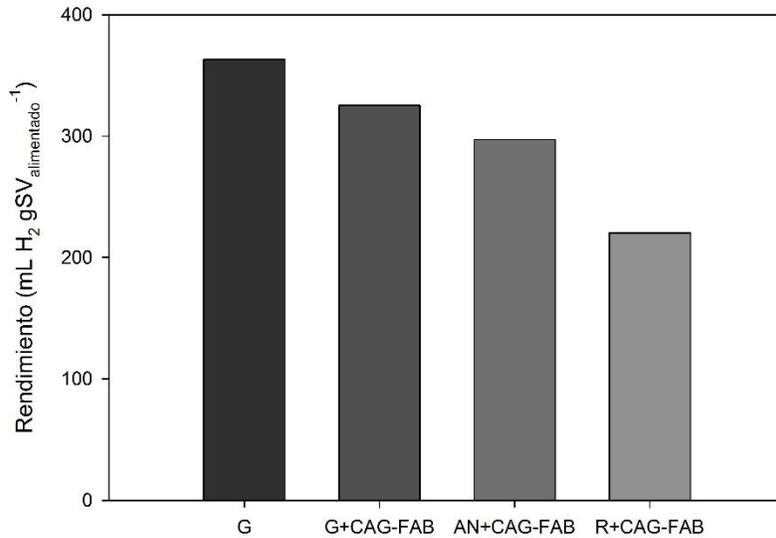


Figura 8. Rendimiento de mL producidos por g de SV alimentado para el control y los lodos con material de soporte

El consumo de azúcares reductores (Figura 9) fue similar en todos los inóculos ya que los porcentajes de consumo estuvieron alrededor de 90 y 91 %. Al observar los resultados de la producción acumulada (Figura 7) se hipotetizó que el CAG-FAB adsorbía la fuente principal de carbono (glucosa) y por esta razón la fermentación con material de soporte no producía más hidrógeno. Para ello se planteó una cinética de adsorción y observar si era significativa.

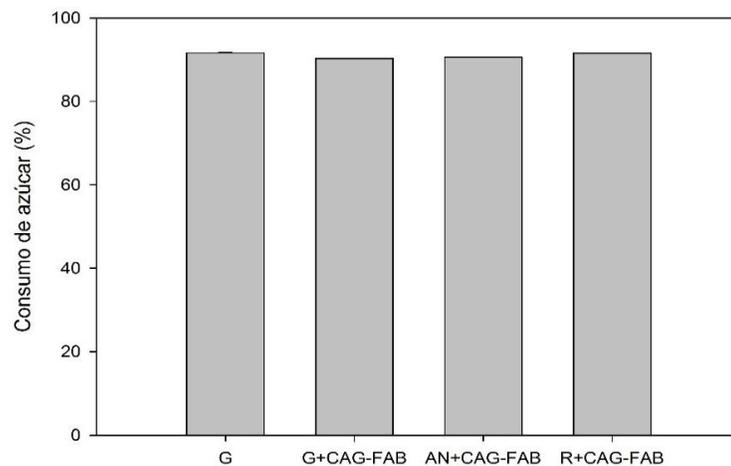


Figura 9. Consumo de azúcares reductores del experimento control y los lodos con CAG-FAB

En cuanto a su estabilidad (Tabla 8) el lodo que obtuvo el pH final más bajo fue el control con esto se hipotetiza que se produjeron más cantidad de AGV's en comparación a los demás lodos, además de que se obtuvo el mayor rendimiento además se podría asimilar que la fermentación se pudo haber llevado a cabo por la vía acetogénica o butírica, el pH del reactor sólo disminuyó un nivel de pH y produjo la mayor cantidad de AGV's, al ser el menor productor de hidrógeno pudo haber producido metabolitos secundarios que no son de interés.

Tabla 8. Parámetros de estabilidad de los lodos con CAG-FAB utilizados en el proceso de fermentación

<i>Inóculo</i>	<i>RIS</i>	<i>pH inicial</i>	<i>pH final</i>	<i>Alcalinidad Total (mg CaCO₃ L⁻¹)</i>	<i>AGV (mg AGV L⁻¹)</i>
AN+CAG-FAB	1	7.51	5.74	650	2440
R+CAG-FAB		7.52	6.44	1080	3840
G+CAG-FAB		7.52	5.10	570	3540
G		7.50	4.97	590	2880

4.4. Capacidad de adsorción de glucosa por CAGs de diferente química superficial

La Figura 10 muestra los resultados de la adsorción de diferentes concentraciones de glucosa. La cinética de adsorción se ajustó bajo el modelo de Langmuir debido a que la adsorción ocurrió en monocapa⁵⁶. En la Tabla 9 se observa que el material con una capacidad máxima (q_m) de adsorción es el CAG-HT obteniendo un resultado mayor al de CAG-FAB y CAG-OX. Su adsorción pudo haber sucedido por la carga superficial del material, en recientes trabajos del grupo de investigación Amezquita-Garcia y colaboradores⁵⁷ realizaron un

tratamiento térmico similar y los resultados del Punto de Carga Cero arrojaron un resultado básico de 9.30 a este pH la carga total fue positiva. Se hipotetiza que el material de esta experimentación pudiera tener la misma carga, debido a que las condiciones del tratamiento fueron similares. Además, los grupos funcionales básicos que posee este material tienen la habilidad de interactuar con cargas negativas. Por lo tanto, las interacciones electrostáticas entre la superficie del CAG-HT y los pares de electrones libres en los seis oxígenos de la glucosa fueron mayores, dando lugar a una mayor capacidad de adsorción. Por otro lado, este mismo autor y García-Rodríguez, J. P y colaboradores^{58,59} realizaron la misma metodología para oxidar fibras de carbón activado y los resultaron arrojaron una superficie ácida con un pH de 3.41 y 3.38, dejando grupos oxigenados en la superficie que se repelen con los pares de electrones libres de la glucosa. El CAG-FAB al no tener una modificación química o térmica, se colocó en un punto intermedio en el cual no modificó sus características físicas, por ello probablemente su área superficial era menor a los demás materiales e hizo que se saturara de glucosa más que el CAG-HT.

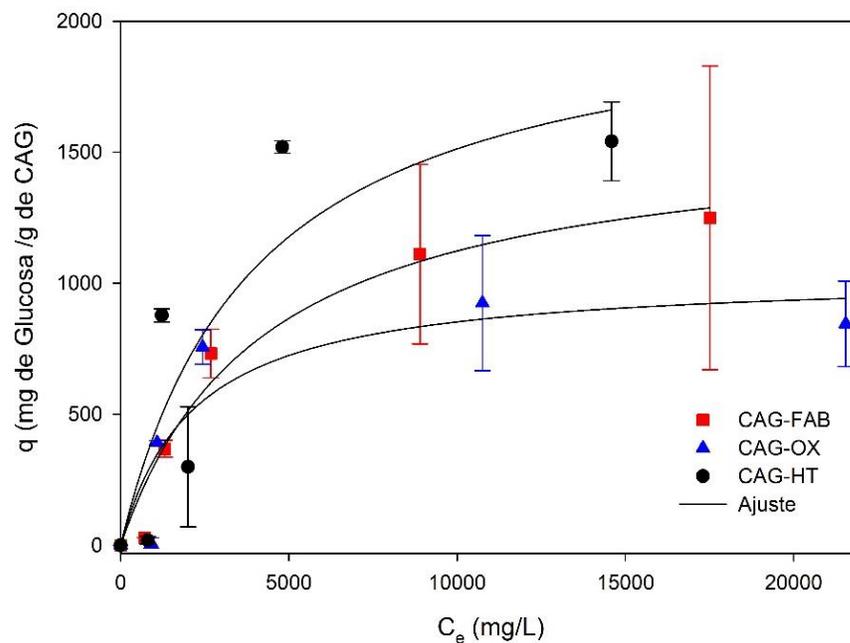


Figura 10. Cinética de adsorción de glucosa

Tabla 9. Parámetros ajustados de la Isoterma de Langmuir.

<i>Isoterma</i>	<i>Adsorbente</i>	<i>Parámetros</i>	<i>Valores</i>
<i>Langmuir</i>	CAG-FAB	q_m (mg/g)	1598.2
		k_L (L/mg)	236.5
		R²	0.95
	CAG-OX	q_m (mg/g)	1035.9
		k_L (L/mg)	465.1
		R²	0.83
	CAG-HT	q_m (mg/g)	2115.1
		k_L (L/mg)	251.1
		R²	0.7174

4.5. Producción de hidrógeno en lotes repetidos con CAGs de diferente química superficial

En la experimentación pasada el material de soporte sólo estuvo en contacto 44 h con las comunidades microbianas de los lodos y el material de soporte se encontraba en agitación. Una estrategia adecuada para aumentar la eficiencia en la producción de hidrógeno es el cultivo por lotes repetidos, donde distintos autores^{60,61,62}, han realizado esta técnica para hacer crecer y aumentar el crecimiento de microorganismos productores de hidrógeno en la superficie de los materiales y que los grupos funcionales del material estén más tiempo en contacto.

La Figura 11 muestra los resultados del cultivo por lotes repetidos durante 24 h (a), 48 h (b) y 72 h (c), en donde se puede observar que en todos los lotes el oxidado obtuvo la producción más alta, esto pudo haber ocurrido porque el material oxidado tenía más grupos funcionales redox que interactuaron con los microorganismos y ayudaron a aumentar la producción de hidrógeno. Para saber la carga del material oxidado se necesitaría hacer la técnica de Punto de Carga Cero, pero por el comportamiento que se obtuvo en la adsorción se podría hipotetizar que su superficie tiene una carga negativa, además de que el tratamiento oxidativo que tuvo el material promovió la acidificación, agregando grupos oxigenados a la superficie, por lo tanto, una superficie negativa. El de fábrica tuvo distintos comportamientos, en el lote a y c produce más hidrógeno que el reducido y el control, pero el oxidado es mayor y se podría hipotetizar que la superficie del material tenía un bajo contenido de grupos funcionales que interactúan con los microorganismos, sin embargo, en el lote b el de fábrica no

produjo más que el control, pero su diferencia no es relevante. El material reducido en los lotes a y b, fue el menor productor de hidrógeno, se presume que durante el tratamiento térmico se volatilizaron la mayor parte de los grupos funcionales oxigenados dejando una superficie sin mediadores redox. En el lote c el reducido produce aproximadamente la misma cantidad de hidrógeno que el material de fábrica, esto pudo haber ocurrido que después de las 48 h hubo más contacto con el material de soporte permitiendo la formación de una biopelícula y mejorar la transferencia de masa. Además pudo haber ocurrido algo similar a Lutpi y colaboradores donde la porosidad de la superficie del CAG facilitó la adherencia de microorganismos a la superficie y la formación de EPS ayudando a minimizar la resistencia de transferencia de masa y estabilizar las bacterias productoras de hidrógeno en la biopelícula para tener un buen rendimiento de hidrógeno⁸.

El consumo de azúcares (Figura 12) el lote (a) solo se observa una mínima diferencia entre el control y los demás materiales. El lote b y c muestran un consumo similar en todos los materiales como el control. En comparación a las experimentaciones pasadas se muestra que en 24 h los microorganismos consumieron aproximadamente el mismo porcentaje que en las fermentaciones de 190 y 44 h. Esto pudo haber ocurrido a las comunidades microbianas que se desarrollaron en esta serie experimental.

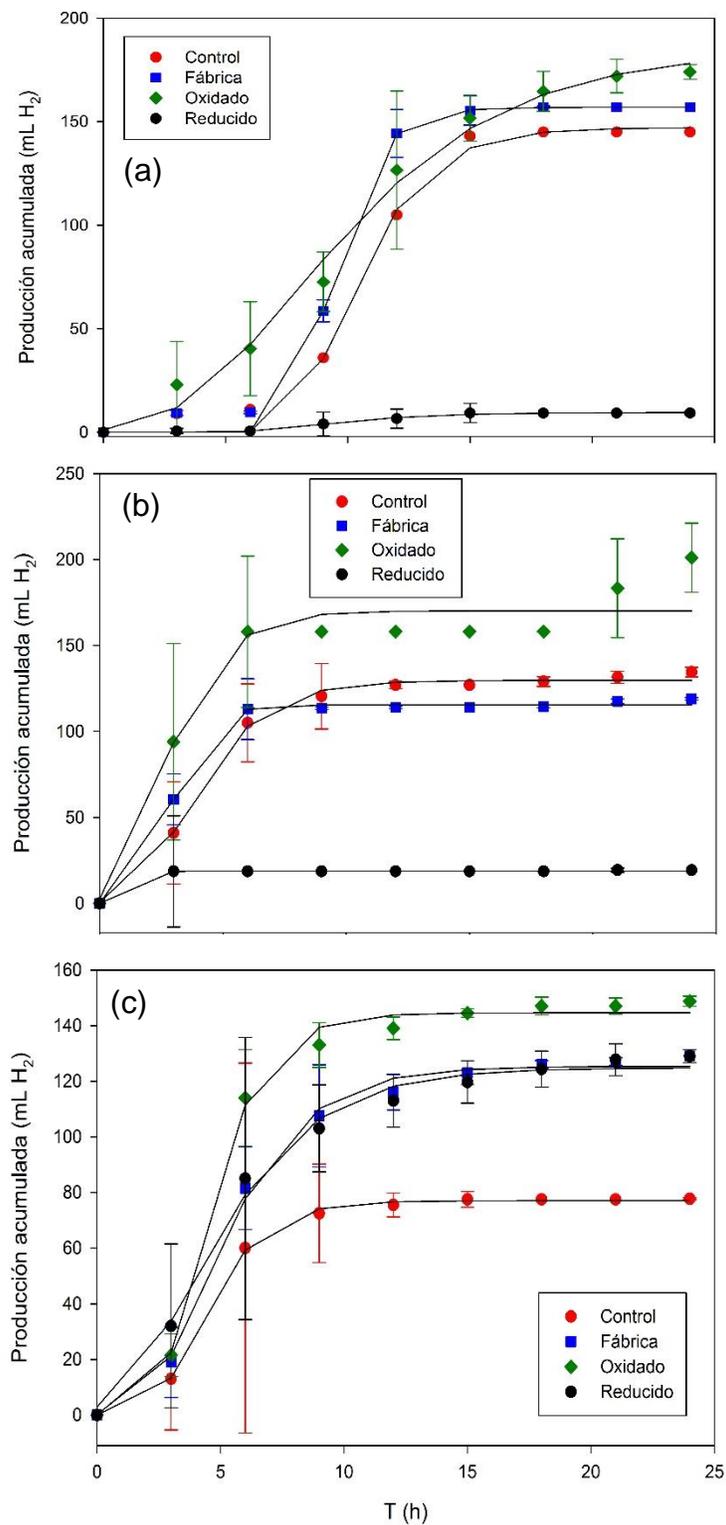


Figura 11. Producción acumulada de hidrógeno de los lotes repetidos ajustada bajo el modelo de Gompertz: Lote 1 (a), Lote 2 (b), Lote 3 (c)

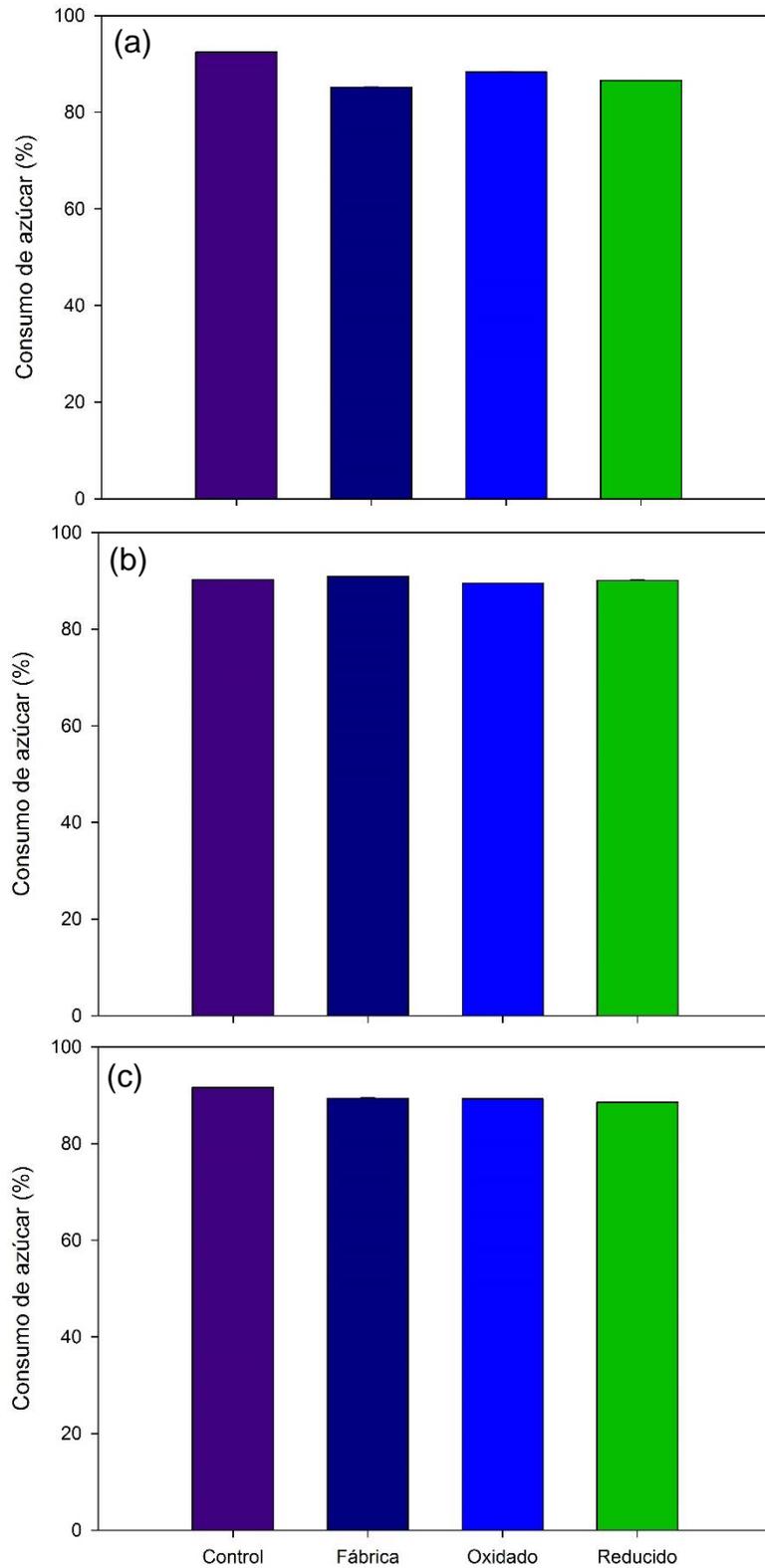


Figura 12. Consumo de azúcares reductores después del proceso de fermentación: Lote 1 (a), Lote 2 (b), Lote 3 (c)

En la Tabla 10 se muestra que, en el lote 1, 2 y 3, el que obtuvo la H_{max} más alta fue el oxidado y en el lote 1 y 2 el que obtuvo la menor fue el reducido, esto como se explicó anteriormente pudo haber sucedido por los grupos funcionales del material, así como su carga superficial. El material de fábrica tiene una tasa constante en el lote 1 y 2, el reducido en el lote 2 y 3, esto ocurre debido a que cuando existe una tasa constante durante el cultivo por lotes repetido el CAG podría facilitar la unión de más células bacterianas en la superficie⁶. En cuanto a la fase de latencia del lote 1 al 3 disminuye, esto concuerda con W. Pattanamane y colaboradores⁶⁰ donde ellos observaron que el cultivo por lotes repetidos mejoran la producción de hidrógeno, debido a una reducción en la fase de latencia durante la fermentación y a la reutilización de los microorganismos, minimizando así la preparación del inóculo, además debido a esto se logró que el reducido aumentara su producción. La mayoría de los coeficientes de correlación fueron superiores a 0.99 a excepción del oxidado en el lote 2, se buscó otro modelo para ajustarlo, pero en el que se obtenía el coeficiente más alto fue el de Gompertz arrojando un resultado de 0.94.

Tabla 10. Coeficientes de la ecuación de Gompertz de lotes repetidos

<i>Inóculo</i>	<i>Lote</i>	<i>H_{max}</i> <i>(mL)</i>	<i>R_{max}</i> <i>(mL/h)</i>	<i>Λ</i> <i>(h)</i>	<i>R²</i>
<i>Control</i>	1	147.1	27.2	7.7	0.99
<i>Fábrica</i>		156.9	47.2	7.7	0.99
<i>Oxidado</i>		184.6	14.01	3.03	0.99
<i>Reducido</i>		9.5	1.3	6	0.99
<i>Control</i>	2	129.7	25.4	1.3	0.99
<i>Fábrica</i>		115.4	47.3	1.7	0.99
<i>Oxidado</i>		170.1	40.4	0.6	0.94
<i>Reducido</i>		18.8	15.3	0.4	0.99
<i>Control</i>	3	77.04	18.02	2.3	0.99
<i>Fábrica</i>		125.3	20.1	2.02	0.99
<i>Oxidado</i>		144.5	34.8	2.4	0.99
<i>Reducido</i>		124.8	16.1	0.9	0.99

En la Tabla 11 se observa que en el lote 1 al 3, el control disminuye su pH final en un 3% más que los que tienen cualquier tipo de material. También se muestra que el pH final del material oxidado disminuye un 31%, porcentaje similar al material de fábrica y reducido, como se explicó anteriormente se oxidó con un ácido, esto se podría explicar a que las soluciones amortiguadoras de pH que estaban en el medio sintético funcionaron correctamente. Además, se observa que el lodo con el paso de los lotes se va acidificando debido a que en cada lote disminuye más su pH final debido a la producción de ácidos durante el proceso de fermentación. La producción de AGV's en los 3 lotes estuvo arriba de 3000 mg AGV/L, en el lote 2 el control aumentó su producción y se puede ver reflejado en los mg de AGV que se produjeron en el lote 2, de acuerdo a lo observado por

Mohan y colaboradores⁶³, se puede atribuir que un valor alto de AGVs es un microambiente deseable para las bacterias acidogénicas, por lo tanto, aumenta la producción de hidrógeno⁶³.

Tabla 11. Parámetros de estabilidad de lotes repetidos

<i>Inóculo</i>	<i>Lote</i>	<i>pH_{inicial}</i>	<i>pH_{final}</i>	<i>Alcalinidad Total (mg CaCO₃ L⁻¹)</i>	<i>AGV (mg AGV L⁻¹)</i>
<i>Control</i>	1	7.49	5.25	780	3120
<i>Fábrica</i>		7.46	5.50	847.5	3060
<i>Oxidado</i>		7.50	5.32	710	3320
<i>Reducido</i>		7.53	5.51	710	3160
<i>Control</i>	2	7.51	4.90	720	4000
<i>Fábrica</i>		7.50	5.25	802.5	3300
<i>Oxidado</i>		7.50	5.20	660	3480
<i>Reducido</i>		7.54	5.28	750	3320
<i>Control</i>	3	7.52	4.68	450	3440
<i>Fábrica</i>		7.54	4.97	502.5	3480
<i>Oxidado</i>		7.52	4.98	500	3760
<i>Reducido</i>		7.53	4.92	350	3760

5. CONCLUSIONES

La modificación ácida tuvo un efecto en las propiedades fisicoquímicas aumentando los grupos funcionales ácidos y los grupos funcionales básicos. La modificación utilizando atmósfera inerte a altas temperaturas también modificó la superficie de los CAG-OX gasificando o volviendo al material más básico y la relación de grupos básicos y ácidos aumentó.

El CAG-HT mostró una capacidad de adsorción mayor debido a los grupos porque tiene una cantidad mayor de sitios básicos los cuales son más electropositivos, logrando una atracción con la glucosa.

El lodo granular y anaerobio tuvieron una mayor producción de hidrógeno comparado con el lodo activado y la mezcla de lodos.

Con el uso del CAG-FAB como material de soporte se pudo determinar que el lodo granular estuvo en un 3% mayor que el lodo anaerobio.

En los experimentos en ciclos el CAG-OX funcionó mejor como mediador redox y material de soporte microbianos porque la producción de hidrógeno aumentó en un 30% comparado con el control.

BIBLIOGRAFÍA

1. Comisión Nacional de Hidrocarburos. Reservas de hidrocarburos en México. 1–86 (2018).
2. Margarita, D. *et al.* Efecto de la configuración de reactores anaerobios de alta tasa en la producción de hidrógeno: biomasa fija y UASB-híbrido. *ION* **29**, 27–36 (2016).
3. Abdeshahian, P. *et al.* The production of biohydrogen by a novel strain *Clostridium* sp. YM1 in dark fermentation process. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 12524–12531 (2014).
4. Venkata Mohan, S., Lalit Babu, V. & Sarma, P. N. Anaerobic biohydrogen production from dairy wastewater treatment in sequencing batch reactor (AnSBR): Effect of organic loading rate. *Enzyme Microb. Technol.* **41**, 506–515 (2007).
5. Venkata Mohan, S. Harnessing of biohydrogen from wastewater treatment using mixed fermentative consortia: Process evaluation towards optimization. *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 7460–7474 (2009).
6. Jamali, N. S., Md Jahim, J. & Wan Isahak, W. N. R. Biofilm formation on granular activated carbon in xylose and glucose mixture for thermophilic biohydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 21617–21627 (2016).
7. Lutpi, N. A., Md Jahim, J., Mumtaz, T., Harun, S. & Abdul, P. M. Batch and continuous thermophilic hydrogen fermentation of sucrose using anaerobic sludge from palm oil mill effluent via immobilisation technique. *Process Biochem.* **51**, 297–307 (2016).
8. Lutpi, N. A., Jahim, J. M., Mumtaz, T., Abdul, P. M. & Mohd Nor, M. T. Physicochemical characteristics of attached biofilm on granular activated carbon for thermophilic biohydrogen production. *RSC Adv.* **5**, 19382–19392 (2015).
9. Madigan, M. T., Martinko, J. M. & Parker, J. *Brock Biología de los microorganismos*. (Prentice Hall, 2003).
10. Wu, S. Y., Chu, C. Y. & Shen, Y. C. Effect of calcium ions on biohydrogen production performance in a fluidized bed bioreactor with activated carbon-immobilized cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 15496–15502 (2012).
11. Popovic, J. & Finneran, K. T. Electron shuttling to ferrihydrite selects for fermentative rather than Fe^{3+} —reducing biomass in xylose—fed batch reactors derived from three different inoculum sources. *Biotechnol. Bioeng.* **115**, 577–585 (2018).
12. Cardoso, V. *et al.* Hydrogen Production by Dark Fermentation. *AIDIC* **38**,

481–486 (2014).

13. Singh, A. *et al.* Biohydrogen production from lignocellulosic biomass: Technology and sustainability. *Energies* **8**, 13062–13080 (2015).
14. Levin, D. B., Pitt, L. & Love, M. Biohydrogen production: Prospects and limitations to practical application. *Int. J. Hydrogen Energy* **29**, 173–185 (2004).
15. Chen, W. H., Chen, S. Y., Kumar Khanal, S. & Sung, S. Kinetic study of biological hydrogen production by anaerobic fermentation. *Int. J. Hydrogen Energy* **31**, 2170–2178 (2006).
16. Rodríguez Valderrama, S. Enfoque de biorrefinería para la producción de hidrógeno y metano a partir de residuos orgánicos. (Universidad Autónoma de Nuevo León, 2018).
17. Rodríguez-Valderrama, S. *et al.* Biorefinery concept comprising acid hydrolysis, dark fermentation, and anaerobic digestion for co-processing of fruit and vegetable wastes and corn stover. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2020) doi:10.1007/s11356-020-08580-z.
18. Gutiérrez Jodra, L. El Hidrógeno, Combustible Del Futuro. *Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)* **99**, 49–67 (2005).
19. Logan, B. E., Oh, S. E., Kim, I. S. & Van Ginkel, S. Biological hydrogen production measured in batch anaerobic respirometers. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 2530–2535 (2002).
20. Sinha, P. & Pandey, A. An evaluative report and challenges for fermentative biohydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* **36**, 7460–7478 (2011).
21. Tang, B. *et al.* Essential factors of an integrated moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor: Adhesion characteristics and microbial community of the biofilm. *Bioresour. Technol.* **211**, 574–583 (2016).
22. Liu, Y.-Q., Liu, Y. & Tay, J.-H. The effects of extracellular polymeric substances on the formation and stability of biogranules. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **65**, 143–148 (2004).
23. Sheng, G. P., Yu, H. Q. & Li, X. Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review. *Biotechnol. Adv.* **28**, 882–894 (2010).
24. Baroutian, S., Eshtiaghi, N. & Gapes, D. J. Rheology of a primary and secondary sewage sludge mixture: Dependency on temperature and solid concentration. *Bioresour. Technol.* **140**, 227–233 (2013).
25. Xue, Z., Sendamangalam, V. R., Gruden, C. L. & Seo, Y. Multiple Roles of Extracellular Polymeric Substances on Resistance of Biofilm and Detached Clusters. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 13212–13219 (2012).

26. Pellicer-Nàcher, C., Domingo-Félez, C., Mutlu, A. G. & Smets, B. F. Critical assessment of extracellular polymeric substances extraction methods from mixed culture biomass. *Water Res.* **47**, 5564–5574 (2013).
27. Wingender, J., Neu, T. R. & Flemming, H.-C. What are Bacterial Extracellular Polymeric Substances? BT - Microbial Extracellular Polymeric Substances: Characterization, Structure and Function. in (eds. Wingender, J., Neu, T. R. & Flemming, H.-C.) 1–19 (Springer Berlin Heidelberg, 1999). doi:10.1007/978-3-642-60147-7_1.
28. Rouquerol, F., Rouquerol, J. & Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. (Academic Press, 1999). doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-598920-6.X5000-3.
29. Carriazo, J. G., Saavedra, M. J. & Molina, M. F. Propiedades adsorptivas de un carbón activado y determinación de la ecuación de Langmuir empleando materiales de bajo costo. *Educ. Química* **21**, 224–229 (2010).
30. Poinern, G. E. J. *et al.* Adsorption of the aurocyanide, Au (CN)₂⁻ complex on granular activated carbons derived from macadamia nut shells - A preliminary study. *Miner. Eng.* **24**, 1694–1702 (2011).
31. Deng, S. *et al.* Enhanced adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate by bamboo-derived granular activated carbon. *J. Hazard. Mater.* **282**, 150–157 (2015).
32. Liu, W. & Zhao, G. Effect of TiO₂ content on the microstructure and antibacterial activity of TiO₂-loaded activated carbon fibers derived from liquefied wood. *Surf. Interface Anal.* **47**, 931–937 (2015).
33. Vargas, J. E., Giraldo, L. & Moreno, J. C. Obtention and characterization of activated carbons from seeds of *Mucuna* sp. *Rev. Colomb. Quim.* **37**, 67–77 (2008).
34. Zhang, K. jia, Gao, N. yun, Deng, Y., Shui, M. hao & Tang, Y. lin. Granular activated carbon (GAC) adsorption of two algal odorants, dimethyl trisulfide and β-cyclocitral. *Desalination* **266**, 231–237 (2011).
35. Fallou, H., Cimetièrre, N., Giraudet, S., Wolbert, D. & Le Cloirec, P. Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths - Modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations. *J. Environ. Manage.* **166**, 544–555 (2016).
36. Wang, W. Chromium (VI) removal from aqueous solutions through powdered activated carbon countercurrent two-stage adsorption. *Chemosphere* **190**, 97–102 (2018).
37. Mangun, C. L., Benak, K. R., Daley, M. A. & Economy, J. Oxidation of Activated Carbon Fibers: Effect on Pore Size, Surface Chemistry, and Adsorption Properties. *Chem. Mater.* **11**, 3476–3483 (1999).
38. Ramos, L. R. Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida.

Sólidos porosos, Prep. Caracter. y Apl. 160–170 (2007)
doi:10.1016/j.jaap.2007.12.007.

39. Jaramillo, J., Álvarez, P. M. & Gómez-Serrano, V. Oxidation of activated carbon by dry and wet methods surface chemistry and textural modifications. *Fuel Process. Technol.* **91**, 1768–1775 (2010).
40. Belhachemi, M. & Addoun, F. Effect of heat treatment on the surface properties of activated carbons. *E-Journal Chem.* **8**, 992–999 (2011).
41. Kang, M., Bae, Y. S. & Lee, C. H. Effect of heat treatment of activated carbon supports on the loading and activity of Pt catalyst. *Carbon N. Y.* **43**, 1512–1516 (2005).
42. Coloma, F., Sepulveda-Escribano, A., Fierro, J. L. G. & Rodriguez-Reinoso, F. Preparation of Platinum Supported on Pregraphitized Carbon Blacks. *Langmuir* **10**, 750–755 (1994).
43. Cooney, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. (Taylor & Francis, 1998).
44. Dural, M. U., Cavas, L., Papageorgiou, S. K. & Katsaros, F. K. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chem. Eng. J.* **168**, 77–85 (2011).
45. Atkins, P. W. *Química física*. (OMEGA, 1999).
46. Rangel-Mendez, J. R. & Streat, M. Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: Influence of surface oxidation and solution pH. *Water Res.* **36**, 1244–1252 (2002).
47. Zinatizadeh, A. A. *et al.* An anaerobic hybrid bioreactor of granular and immobilized biomass for anaerobic digestion (AD) and dark fermentation (DF) of palm oil mill effluent: Mass transfer evaluation in granular sludge and role of internal packing. *Biomass and Bioenergy* **103**, 1–10 (2017).
48. Miller, G. L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for Determination of Reducing Sugar. *Anal. Chem.* **31**, 426–428 (1959).
49. American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. (2005).
50. Anderson, G. K. & Yang, G. Determination of Bicarbonate and Total Volatile Acid Concentration in Anaerobic Digesters Using a Simple Titration. *Water Environ. Res.* **64**, 53–59 (1992).
51. Van Ginkel, S. W., Oh, S. E. & Logan, B. E. Biohydrogen gas production from food processing and domestic wastewaters. *Int. J. Hydrogen Energy* **30**, 1535–1542 (2005).
52. Amezquita-Garcia, H. J., Razo-Flores, E., Cervantes, F. J. & Rangel-Mendez, J. R. Activated carbon fibers as redox mediators for the

- increased reduction of nitroaromatics. *Carbon N. Y.* **55**, 276–284 (2013).
53. Wu, S. Y., Lin, C. N., Chang, J. S. & Chang, J. S. Biohydrogen production with anaerobic sludge immobilized by ethylene-vinyl acetate copolymer. *Int. J. Hydrogen Energy* **30**, 1375–1381 (2005).
 54. Raposo, F. *et al.* Influence of inoculum-substrate ratio on the anaerobic digestion of sunflower oil cake in batch mode: Process stability and kinetic evaluation. *Chem. Eng. J.* **149**, 70–77 (2009).
 55. Hu, B. & Chen, S. Pretreatment of methanogenic granules for immobilized hydrogen fermentation. *Int. J. Hydrogen Energy* **32**, 3266–3273 (2007).
 56. Deng, H., Yang, L., Tao, G. & Dai, J. Preparation and Characterization of Carbon from Cotton Stalk by Microwave Assisted Chemical Activation – Application in Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution. *J. Hazard. Mater.* **166**, 1514–1521 (2009).
 57. Amézquita García, H. J. Activated Carbon Fibers as Biological Supports and Redox Mediators in the Biotic and Abiotic Anaerobic Transformation of Nitroaromatic Compounds. (Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C., 2015).
 58. García Rodríguez, J. P. Cambios en la química superficial de las fibras de carbón activado y la cantidad de biopelícula después de la biotransformación continua de 4-Nitrofenol. (Universidad Autónoma de Nuevo León, 2018).
 59. García-Rodríguez, J., Amezquita-Garcia, H., Escamilla-Alvarado, C., Rangel-Mendez, J. & Gutiérrez-García, K. Biofilm microbial composition changes due to different surface chemical modifications of activated carbon cloths in the biotransformation of 4-nitrophenol. *Biodegradation* **30**, 1572–9729 (2019).
 60. Pattanamane, W., Choorit, W., Kantachote, D. & Chisti, Y. Repeated-batch production of hydrogen using *Rhodobacter sphaeroides* S10. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 15855–15866 (2012).
 61. Liu, D. W., Zeng, R. J. & Angelidaki, I. Enrichment and adaptation of extreme-thermophilic (70 °C) hydrogen producing bacteria to organic household solid waste by repeated batch cultivation. *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 6492–6497 (2008).
 62. Kumar, G. *et al.* Seed inocula for biohydrogen production from biodiesel solid residues. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 15489–15495 (2012).
 63. Mohan, S. V., Mohanakrishna, G., Goud, R. K. & Sarma, P. N. Acidogenic fermentation of vegetable based market waste to harness biohydrogen with simultaneous stabilization. *Bioresour. Technol.* **100**, 3061–3068 (2009).

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Cynthia Marisol López Raya

Candidato para el grado de
Maestro en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables

Tesis: INFLUENCIA DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DE CARBONES ACTIVADOS EN LA PRODUCCIÓN DE BIOHIDRÓGENO A PARTIR DE GLUCOSA

Campo de estudio: Procesos Sustentables

Edad: 26 años

Biografía: Nacida en H. Matamoros, Tamaulipas el 22 de enero de 1994

Educación: Egresada del Tecnológico Nacional de México campus Instituto Tecnológico de Matamoros, grado obtenido de Ingeniero Ambiental en 2016.

Experiencia profesional: Área Científica e Industrial