

PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUAS RESIDUALES

Dr. Germán Buitrón Méndez
Investigador del Instituto de Ingeniería, UNAM
Email: GbuitronM@ii.unam.mx
<http://sitios.iingen.unam.mx/LIPATA>

Ing. Carolina Carvajal Monroy
Estudiante de Maestría del Programa de Maestría y Doctorado en
Ingeniería, UNAM

Producción de hidrógeno a partir de aguas residuales

Resumen

Recientemente se ha observado que existe la posibilidad de emplear los procesos anaerobios para la producción de hidrógeno, sin llegar a la transformación de la materia orgánica contenida en el agua a metano. El hidrógeno producido por microorganismos anaerobios en reacciones de fermentación tiene el potencial para ser una fuente sostenible de energía, ya que es una alternativa de energía limpia que podría reemplazar a los combustibles fósiles convencionales en el futuro, pues el único producto de combustión es el agua. En este estudio se evaluó la factibilidad de producir hidrógeno a partir de aguas residuales de la industria tequilera, empleando un biorreactor anaerobio. Se determinaron las mejores condiciones en cuanto a la carga orgánica, temperatura y tiempo de residencia hidráulicas del reactor en función de la composición del biogás y de la velocidad de producción de hidrógeno.

Palabras clave

Aguas residuales, hidrógeno, bioenergía, tequila, biodegradación

HYDROGEN PRODUCTION FROM WASTEWATERS

Abstract

Biogas production from animal wastes and wastewaters is a viable alternative. Recently it has been shown that anaerobic processes are suitable for biohydrogen production, without methane generation. Hydrogen is considered as a clean source of bioenergy that can replace fossil fuels since the only byproduct during its combustion is water. In this study the feasibility of hydrogen production from wastewater generated by the tequila industry was evaluated in an anaerobic bioreactor. The best conditions regarding organic load, biogas composition, hydrogen production rate were determined.

Key words

Wastewaters, hydrogen, bioenergy, tequila, biodegradation

Antecedentes

Los procesos biológicos han sido utilizados desde hace mucho tiempo para el tratamiento de aguas residuales. Estos se pueden dividir, de acuerdo al aceptor final de electrones involucrado en la vía metabólica de los microorganismos, en dos procesos: procesos aerobios, en los cuales el oxígeno es el principal aceptor de electrones y los anaerobios que funcionan en ausencia de oxígeno. Entre las principales ventajas de emplear procesos anaerobios en el tratamiento biológico de aguas residuales, están los bajos costos de operación, bajo consumo de energía, la capacidad de degradar altas cargas orgánicas, resistencia de la biomasa a permanecer mucho tiempo en ausencia de sustrato, sin perder su actividad metabólica, además de bajos requerimientos nutricionales. Gujer y Zenhder (1983) propusieron seis etapas bajo las cuales se lleva a cabo la degradación anaerobia: hidrólisis de proteínas y carbohidratos; fermentación de azúcares y aminoácidos; oxidación anaerobia de los ácidos grasos de cadena larga y alcoholes; oxidación anaerobia de intermediarios como ácidos grasos volátiles; conversión de acetato a metano, y conversión de hidrógeno a metano. Durante el tratamiento clásico de aguas residuales por vía anaerobia, la materia orgánica utilizada como sustrato por los microorganismos, es transformada, principalmente, en una mezcla de metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2), a la que se le conoce como biogás.

Recientemente se ha observado que existe la posibilidad de emplear los procesos anaerobios para la producción de hidrógeno, sin llegar a la transformación del sustrato a metano (Hallenbeck, 2005). El principal interés en el uso del hidrógeno es que este combustible no contribuye a la generación de gases de efecto invernadero, pues, como subproducto de su combustión, sólo se genera agua. Además, tiene un alto poder calorífico (120 MJ/kg). Por ejemplo, el valor energético de un kg de hidrógeno es equivalente al de 2.4 kg de metano o 2.75 veces más energía que los hidrocarburos. Si bien es cierto que la materia orgánica procedente de aguas residuales es probablemente insuficiente para sostener una economía global basada en el hidrógeno, esta forma de producción de energía renovable podría ayudar a compensar de forma sustancial los costos del tratamiento de las aguas residuales (sobre todo aquéllas con muy altas concentraciones en materia orgánica), así como contribuir al aprovechamiento del hidrógeno como fuente de energía.

En los procesos anaerobios tradicionales, el hidrógeno se produce a través de la hidrólisis de la materia orgánica; sin embargo, éste se utiliza inmediatamente por los microorganismos consumidores de hidrógeno, tales como los formadores de metano y las bacterias sulfato-reductoras. Por lo tanto, la cantidad de hidrógeno presente en la fase gas es insignificante. No obstante, en ausencia o debido a la inhibición de las bacterias consumidoras de hidrógeno, la cantidad de H_2 formada bajo condiciones apropiadas se puede incrementar significativamente. Por ejemplo, Fang y Lui (2002) reportaron un porcentaje de H_2 formado en la fase gas de hasta 60%.

El biohidrógeno (aquel obtenido con procesos biológicos) puede ser producido por cultivos puros o cultivos mixtos de bacterias provenientes de diferentes fuentes, suelo, sedimentos, composta, lodos aerobios y

anaerobios. Muchos organismos anaerobios pueden producir hidrógeno en ausencia de la luz, a partir de los carbohidratos contenidos en los residuos orgánicos (Kapdan y Kargi, 2006). Los organismos pertenecientes al género *Clostridium*, estrictamente anaerobios y formadores de esporas, han sido ampliamente estudiados para la producción fermentativa de hidrógeno, con muy buenos resultados.

Generalmente los consorcios bacterianos (inóculo) utilizados en la producción de hidrógeno son sometidos a diferentes pretratamientos con el fin de seleccionar a las bacterias generadoras de hidrógeno, alterando la comunidad microbiana presente en la población inicial (Cheong y Hasen, 2006). Las especies *Clostridium*, formadoras de esporas, son seleccionadas de los ambientes naturales por tratamiento térmico o sometidas a condiciones ácidas (bajos pH). Cuando los cultivos mixtos son utilizados como inóculo, las especies predominantes en el reactor dependen de las condiciones de operación como temperatura, pH, sustrato, tipo de inóculo, pretratamiento del inóculo, presión parcial de hidrógeno, entre otros. En los últimos años, varias investigaciones se han llevado a cabo para identificar la comunidad microbiana presente en los cultivos mixtos, usados para la producción de hidrógeno. Fang *et al.*, (2002), identificaron las especies microbianas en un lodo granular para la producción de hidrógeno, a partir de sacarosa. Ellos encontraron que el 69 % de los microorganismos eran especies *Clostridium* y 13.5% eran especies *Bacillus* y *Staphylococcus*.

Se ha visto que la producción de hidrógeno se ve influida por varios factores, entre los que se encuentran el tipo y la concentración de sustrato (Okamoto *et al.*, 2000), la relación carbono/nitrógeno (Lin y Lay, 2004), el pH (Fang y Liu, 2002), el tiempo de retención de hidráulica (Fan *et al.*, 2006) y la temperatura (Zhang *et al.*, 2003). De esta manera, se ha estudiado la producción de hidrógeno a partir de residuos orgánicos (Noike *et al.*, 2005; Fang *et al.*, 2006), de azúcares, almidón y materiales celulósicos (Lloyd y Wyman, 2005) y desechos de la industria papelera (Valdez-Vázquez *et al.*, 2005). El hidrógeno producido por microorganismos anaerobios en reacciones de fermentación, tiene el potencial para ser una fuente sostenible de energía, ya que es una fuente de energía limpia que podría reemplazar a los combustibles fósiles convencionales en el futuro.

Algunos estudios se han enfocado en la bioproducción de hidrógeno por fermentación, usando cepas puras anaerobias o una mezcla de ellas (Lay, 2000). Sin embargo, los rendimientos de la transformación de la materia orgánica a H₂ durante la etapa de fermentación pueden ser bajos (Hallenbeck y Beneman, 2002), por lo cual es necesario desarrollar más investigación en el tema, con el fin de ampliar el potencial para sus aplicaciones prácticas. En particular es necesario evaluar las condiciones más apropiadas, bajo las cuales se puede maximizar la producción de hidrógeno a partir de aguas residuales. Esto contribuiría por una parte a resolver el problema de la contaminación del agua y, por otra, a la valorización de este desecho para generar un bioenergético acorde con la Ley recientemente aprobada en nuestro país.

En nuestro grupo hemos utilizado los procesos discontinuos secuenciales, ya que han mostrado su alta

efectividad en la degradación de compuestos tóxicos (Buitrón et al., 2005). Estos procesos han sido automatizados y controlados por medio de sensores de bajo costo, permitiendo que las aguas residuales sean degradadas con altas velocidades (Buitrón et al., 2006). Por ello resulta interesante aplicar los reactores discontinuos secuenciales (SBR, por sus siglas en inglés) para la maximización de la producción de hidrógeno.

De esta manera resulta interesante el favorecer la producción de hidrógeno, en lugar del metano en un proceso anaerobio. El objetivo de este proyecto fue evaluar las condiciones óptimas bajo las cuales se obtiene la máxima producción de hidrógeno, empleando aguas residuales en un sistema SBR. Como caso particular se presenta la obtención de hidrógeno a partir de las vinazas de la industria tequilera.

Metodología

Se implementó un biorreactor a nivel de laboratorio. El sistema consistió en un reactor de vidrio de 6L de capacidad, operado como un SBR. El reactor estuvo equipado con una chaqueta térmica para el control de la temperatura, bombas dosificadoras para el control del pH (mantenido en 5.5), de acuerdo con las necesidades del proceso) y bombas para la alimentación y la descarga del reactor. Se utilizó agua residual de la industria tequilera como fuente de carbono. Se empleó un inóculo proveniente de una planta de tratamiento anaerobio de aguas residuales de la industria cervecera (figura 1). Para el estudio se evaluaron dos temperaturas (25 y 35° C) y dos tiempos de residencia hidráulica (6 y 12 h). El biogás generado fue recuperado, usando el método de desplazamiento de agua, con un dispositivo de Mariotte. Para cada temperatura fueron monitoreados el volumen y la composición del biogás, el carbono orgánico y la producción de ácidos grasos, al inicio y al final de cada ciclo.



Figura 1. Biorreactor utilizado

Resultados

Las aguas residuales utilizadas en este estudio, fueron colectadas de una industria tequilera ubicada en Jalisco, México. La demanda química de oxígeno (DQO) varió entre 30 y 40 g/L, dependiendo del lote colectado. El reactor fue alimentado con una mezcla diluida, de tal forma que la concentración de la DQO fuera de 5 g/L, de acuerdo con los mejores resultados obtenidos en un estudio anterior.

El reactor se operó por cerca de un año. Se observó que los mejores resultados, en cuanto a la producción de hidrógeno, se obtuvieron con una temperatura de 35° C y un TRH de 6 horas. Bajo estas condiciones el contenido de hidrógeno en el biogás varió entre 30 y 47 %, lo que es bastante bueno, considerando que las aguas residuales utilizadas son consideradas como difíciles de degradar. Se obtuvo una velocidad volumétrica de producción de hidrógeno de 58 mL/litro de reactor por hora. Cabe mencionar que cuando se trabajó con tiempos de residencia hidráulica de 12 h, la producción de hidrógeno disminuyó y se observó la formación de metano. Esto se explica porque al aumentar el TRH se favorece el crecimiento de las bacterias metanogénicas. Es notorio aclarar que a 25° C y 6 h de tiempo de residencia no hubo producción de biogás.

Para todos los casos la remoción de materia orgánica fue de alrededor de 20%. Las moléculas complejas que están presentes en el agua residual, fueron transformadas principalmente a ácidos grasos (acético, propiónico y butírico). En teoría, la cantidad de carbono permanece constante, pues solamente hay una oxidación parcial por la extracción del hidrógeno contenido en las moléculas que constituyen el agua residual. El proceso completo de tratamiento seguiría en este punto, con otro reactor para oxidar este resto de materia orgánica residual. Para ello estamos estudiando el acoplamiento de un reactor anaerobio, que transforma los ácidos grasos a metano. De esta forma, en una primera etapa, por una oxidación parcial, se extrae hidrógeno y, en una segunda, que llega a la mineralización, metano.

La figura 2 presenta un resumen de los resultados obtenidos para las cinéticas de producción de hidrógeno a 25 y 35°C, con tiempos de residencia hidráulica (TRH) de 6 y 12h. Se puede observar claramente cómo, bajo las condiciones de 35 °C y un TRH de 6h, se produce una mayor cantidad de hidrógeno y a una velocidad mayor. Para comparar los resultados se calculó la velocidad específica de producción de hidrógeno (VEPH) en función del TRH (Tabla 1). Para ello, la velocidad volumétrica de producción se dividió entre la cantidad de biomasa presente en el sistema. Se observa que con TRH menores la VEPH aumenta. El mismo comportamiento se da con la temperatura.

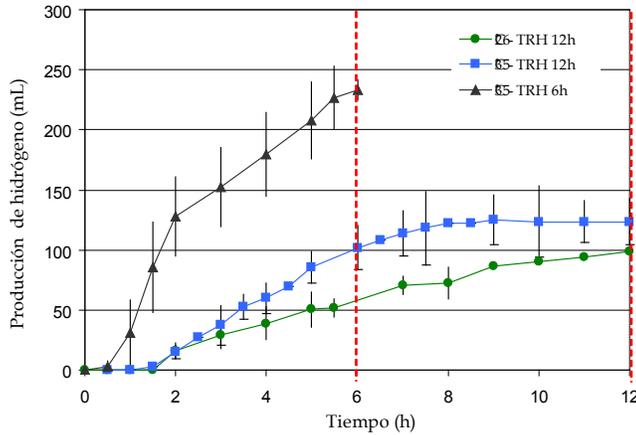


Figura 2. Producción de hidrógeno en función del TRH

Tabla 1. Velocidad específica de producción de hidrógeno en función del TRH y la temperatura

Temperatura, °C	Condición TRH, h	VEPH, ml H ₂ /g biomasa/h
35	12	5.70
35	6	16.34
26	12	1.21
26	6	No se detectó producción de biogás

Conclusiones

Es factible producir hidrogeno a partir de las aguas residuales de la industria tequilera. Las mejores condiciones encontradas en esta investigación, se obtuvieron a 35°C, TRH de 6h, pH de 5.5 y carga orgánica de 5 g/L. Los bajos resultados en la tasa máxima de producción de hidrógeno, están asociados con la presencia de bacterias metanogénicas, afectando la eficiencia en la producción de hidrógeno.

La reducción del TRH a 6 h fue favorable para la producción fermentativa de hidrógeno, a partir de la degradación de las aguas de la industria tequilera, inhibiendo el crecimiento de las bacterias metanogénicas (consumidoras de hidrógeno).

A 25°C y un TRH de 6 h no se observó producción de biogás, evidenciando que las bajas temperaturas no favorecen la producción biológica de hidrógeno cuando se trabaja con sustratos complejos.

Los resultados demostraron que a menor TRH es mayor la velocidad específica de producción de hidrógeno VEPH. Asimismo, se puede concluir que a temperaturas mesofílicas (35°C) se obtiene una mayor VEHP que a temperatura ambiente (25°C).

Bibliografía

Buitrón G, Schoeb M-E., Moreno-Andrade I. y Moreno J. (2005) Comparison of two Control Strategies for an Automated Sequencing Batch Reactor under Extreme Peaks of 4-Chlorophenol. *Water Research*, **39** (6), 1015-1024.

Buitrón G., K.M., Martínez, Vargas A. (2006) Degradation of acid orange 7 by a controlled anaerobic-aerobic sequencing batch reactor. *Water Science and Technology*, **54** (2), 187-192.

Cheong D.Y., Hansen C.L. (2006). Acidogenesis characteristics of natural, mixed anaerobes converting carbohydrate – rich synthetic wastewater to hydrogen. *Proces Biochem.* 41, 1736 – 1745.

Fang, H.H.P. y Liu, H. (2002). Effect of pH on hydrogen production from glucose by a mixed culture. *Bioresource Technology*, **82** (1), 87–93.

Gong M.L., Ren N.Q., Xing D.F. (2005) Start-up of bio-hydrogen production reactor seeded with sewage sludge and its microbial community analysis. *Water Science & Technology*, **52**(1-2), 115-121.

Gujer W., Zenhder A. (1983). Conversión process in anaerobic digestion. *Wat. Sci. Technol.*, 15, 127-1167

Hallenbeck P.C. (2005) Fundamentals of the fermentative production of hydrogen, *Water Science & Technology*, **52**(1-2), 21–29.

Hallenbeck, P.C. and Benemann, J.R. (2002). Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. *Int. J. Hydrogen Energy.*, 27, 1185–1193.

Kapdan I. Kargi F. (2006). Bio-hydrogen production from waste materials. *Enzyme and Microbial Technology*, 38, 569-582

Kuo-Shuh Fan, Ni-ru Kan y Jiuun-Jyi Lay (2006). Effect of hydraulic retention time on anaerobic hydrogenesis in CSTR, *Bioresource Technology*, **97**, 84–89

Lay, J.J., (2000). Modeling and optimization of anaerobic digestion sludge converting starch to hydrogen. *Biotechnol. Bioeng.* **68**, 269–278.

Lin, C.Y, Lay, C.H., 2004. Carbon/nitrogen-ratio effect on fermentative hydrogen production by mixed microflora. *International Journal of Hydrogen Energy* **29**(1), 41–45.

Lloyd T. A., Wyman Ch. E. (2005) Combined sugar yields for dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover followed by enzymatic hydrolysis of the remaining solids, *Bioresource Technology* **96**, 1967–1977.

Noike, T. and Mizuno, O. (2000). Hydrogen fermentation of organic municipal wastes. *Water Sci. Tech.*, 42(12), 155–162.

Okamoto, M., Miyahara, T., Mizuno, O. y Noike, T. (2000). Biological hydrogen potential of materials characteristic of the organic fraction of municipal solid wastes. *Water Science Technology* 41(3), 25–32.

Valdez-Vazquez I., Sparling R., Risbey D., Rinderknecht-Seijas N., Poggi-Varaldo H. M. (2005). Hydrogen generation via anaerobic fermentation of paper mill wastes, *Bioresource Technology* 96, 1907–1913.

Van Ginkel, S., Sung, S., Lay, J.J., (2001). Biohydrogen production as a function of pH and substrate concentration. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4726–4730.

Yang Mu, Gang Wang y Han-Qing (2006). Kinetic modeling of batch hydrogen production process by mixed anaerobic cultures. *Bioresource Technology* 97, 1302–1307.

Zhang, T., Liu, H. y Fang, H.H.P. (2003). Biohydrogen production from starch in wastewater under thermophilic condition. *Journal of Environmental Management*, 69(2), 149–156.