



industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Análisis del Transporte de Materia en Pilas de Combustible Microbianas de Doble Cámara con Membranas Basadas en Líquidos Iónicos

TRABAJO FIN DE MÁSTER

**MÁSTER EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y DE PROCESOS
SOSTENIBLES**

AUTOR: Diego Pedro Maqueda Marín

DIRECTOR: Francisco José Hernández Fernández

CODIRECTORA: María José Salar García



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**

Cartagena, Octubre de 2018

INDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. <i>Crisis Energética.....</i>	3
1.2. <i>Escasez de Agua Dulce: Reutilización de aguas residuales urbanas e industriales.....</i>	8
1.3. <i>Tecnología en Crecimiento: Pilas de combustible microbianas.....</i>	13
1.4. <i>Proceso integrado: Pilas de Combustible Microbianas con Microalgas.....</i>	15
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....	17
2.1. <i>Objetivos.....</i>	19
2.2. <i>Plan de trabajo.....</i>	21
3. ANTECEDENTES.....	23
3.1. <i>Pilas de Combustible Microbianas.....</i>	26
3.1.1. <i>Descripción.....</i>	26
3.1.2. <i>Revisión histórica. Estado actual de la tecnología.....</i>	27
3.1.3. <i>MFCs experimentales.....</i>	29
3.1.4. <i>Componentes de las MFCs.....</i>	32
3.1.5. <i>Aplicaciones de las MFCs.....</i>	34
3.2. <i>Polímeros para fabricación de membranas de intercambio de protones (PEM): POLICLORURO DE VINILO</i>	37
3.2.1. <i>Historia.....</i>	37
3.2.2. <i>Propiedades.....</i>	38
3.2.3. <i>Características.....</i>	39
3.2.4. <i>Aplicaciones.....</i>	42
3.2.5. <i>Estructura.....</i>	43
3.3. <i>Líquidos Iónicos.....</i>	44
3.3.1. <i>Propiedades.....</i>	44
3.3.2. <i>Líquidos Iónicos en Membranas de Intercambio Iónico.....</i>	44
3.3.3. <i>Aspectos Ecológicos.....</i>	47

3.4.	<i>Tecnologías de Separación Basadas en Membranas que contienen Líquidos Iónicos</i>	48
3.4.1.	Separación de compuestos orgánicos.....	48
3.4.2.	Separación de mezclas de gases.....	51
3.4.3.	Pervaporación y Permeación de vapor.....	53
3.4.4.	Separación de iones.....	54
3.4.5.	Aplicaciones analíticas.....	55
3.4.6.	Aplicaciones electroquímicas.....	56
3.4.7.	Intensificación de Procesos con Membranas Basadas en Líquidos Iónicos.....	57
3.5.	Microalgas utilizadas en Biotecnología.....	58
3.5.1.	Definición de microalga.....	59
3.5.2.	Cultivos de microalgas.....	60
3.5.3.	Sistemas de cultivo de microalgas.....	61
3.5.4.	Aplicaciones de las microalgas: Biocombustibles.....	64
3.5.5.	Microalgas en la tecnología MFC.....	68
4.	MATERIALES Y MÉTODOS	75
4.1.	<i>Equipo Experimental</i>	78
4.1.1.	Tipo de células de difusión empleadas.....	78
4.1.2.	Montaje de las células de difusión de doble cámara.....	80
4.2.	<i>Sustrato y reactivos</i>	81
4.2.1.	Fase de alimentación.....	81
4.2.2.	Fase receptora.....	81
4.2.3.	Nutrientes utilizados.....	82
4.3.	<i>Estudio del transporte de Nutrientes: Parámetros y Métodos de análisis</i>	83
4.3.1.	Permeabilidad.....	83
4.3.2.	Factor de Pertracción.....	86
4.4.	<i>Cromatografía Iónica</i>	86
4.4.1.	Introducción.....	86
4.4.2.	Fundamento.....	87
4.4.3.	Propiedades de los Intercambiadores Iónicos.....	87
4.4.4.	Procedimiento.....	89
4.4.5.	Aplicaciones.....	90
4.5.	<i>Sistema analizador de especies iónicas por detección óptica y electroquímica "Metrohm"</i>	90

5. EXPERIMENTACIÓN.....	93
5.1. <i>Estudio del transporte de los nutrientes NaNO₃, MgSO₄, CaCl₂ y Na₂HPO₄ a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en el líquido iónico MTOACl.....</i>	96
5.1.1. Nutriente 1: NaNO ₃	97
5.1.1.1. Permeabilidad Na ⁺ y NO ₃ ⁻	97
5.1.1.2. Factores de Pertracción Na ⁺ y NO ₃ ⁻	97
5.1.2. Nutriente 2: MgSO ₄	100
5.1.2.1. Permeabilidad Mg ²⁺ y SO ₄ ²⁻	100
5.1.2.2. Factores de Pertracción Mg ²⁺ y SO ₄ ²⁻	101
5.1.3. Nutriente 3: CaCl ₂	103
5.1.3.1. Permeabilidad Ca ²⁺ y Cl ²⁻	103
5.1.3.2. Factores de Pertracción Ca ²⁺ y Cl ⁻	104
5.1.4. Nutriente 4: Na ₂ HPO ₄	106
5.1.4.1. Permeabilidad Na ⁺ y HPO ₄ ²⁻	106
5.1.4.2. Factores de Pertracción Na ⁺ y HPO ₄ ²⁻	107
5.1.5. Comparativa General: Transporte de Nutrientes.....	110
5.1.6. Aplicación de los resultados obtenidos al diseño de una pila de combustible microbiana (MFC) de doble cámara con crecimiento de microalgas en el compartimento catódico.....	113
6. CONCLUSIONES.....	115
7. BIBLIOGRAFÍA.....	119

RELACIÓN DE FIGURAS

Figura 1.1. Según la organización ASPO en su informe del año 2005, el pico de producción ocurriría en el año 2010.

Figura 1.2. La Energy Information Administration predice que no ocurrirá el pico antes del 2025. La International Energy Agency hace una proyección similar

Figura 1.3. La creciente distancia entre descubrimientos y producción pone en riesgo la sostenibilidad de la sociedad actual.

Figura 1.4. Distribución del agua en la Tierra

Figura 2.1. Gráfico de Gantt con la distribución temporal del trabajo que se presenta.

Figura 3.1. Principio de funcionamiento de una MFC. El sustrato es metabolizado por la bacteria mientras se produce la transferencia de electrones al ánodo ⁽¹⁶⁾.

Figura 3.2. Tipos de MFCs: A. Doble cámara conectada por puente salino. B. Compartimento de cuatro cámaras separadas por una PEM. C. Sistema como B pero con flujo de agua constante a través del ánodo. D. MFC fotoheterotrófica. E. MFC de una sola cámara con cátodo al aire. F. MFC de doble cámara en "H", equipado con sistema de inertización en ánodo y oxigenación en cátodo ⁽²⁵⁾.

Figura 3.3. MFCs en sistemas continuos: A. MFC tubular con ánodo interno de lecho de grafito y cátodo externo. B. MFC tubular con ánodo debajo, cátodo arriba y membrana inclinada. C. Placa plana que crea canal para que el líquido fluya por el electrodo. D. MFC con dos cilindros concéntricos: Interno con el cátodo al aire y externo con ánodo formado por barras de grafito. E. 6 MFCs apiladas en serie, formando un solo reactor ⁽²⁵⁾.

Figura 3.4. Imágenes de un ecobot, fotografía lateral y esquema general de diseño. Bristol Robotics Laboratory. Reino Unido.

Figura 3.5. Imagen de un gastrobot (Chew-Chew). University of South Florida.

Figura 3.6. Estructura del PVC.

Figura 3.7. Polimerización del PVC.

Figura 3.8. Ejemplos de cationes utilizados en líquidos iónicos ⁽¹⁵⁹⁾.

Figura 3.9. Ejemplos de aniones utilizados en líquidos iónicos ⁽¹⁵⁹⁾.

Figura 3.10. Esquema de un estanque de rodadura para cultivo de microalgas ⁽⁶¹⁾.

Figura 3.11. Esquema de un fotobiorreactor tubular para cultivo de microalgas ⁽⁶¹⁾.

Figura 3.12. Esquema de producción de bioenergía a partir de microalgas ⁽⁶¹⁾.

Figura 3.13. Esquema de dos configuraciones MFC con microalgas: A) Microalga en cámara catódica que captura el CO₂ producido; B) Microalga como fuente de carbono para los microorganismos en la cámara anódica ⁽⁶¹⁾.

Figura 3.14. Esquema de generación de sustratos orgánicos, biomasa microalgal y oxígeno durante el proceso de fotosíntesis ⁽⁶¹⁾.

Figura 4.1. Esquema de una cámara de las células de difusión utilizadas en el estudio de análisis del transporte de nutrientes.

Figura 4.2. Fotografía de las dos cámaras utilizadas para el estudio del análisis del transporte de nutrientes en MFCs.

Figura 4.3. Esquema del procedimiento utilizado para la fabricación de membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos.

Figura 4.4. Disolución 1 g/l de Nitrato de Sodio (NaNO₃) utilizada en los experimentos de análisis de transporte de nutrientes.

Figura 4.5. Ilustración esquemática de una celda de difusión ^(153,154).

Figura 4.6. Esquema de un perfil de concentración en un proceso de membrana líquida soportada (SLM) ⁽¹⁵³⁾.

Figura 4.7. *Cromatógrafo iónico* situado en el SAIT de la Universidad Politécnica de Cartagena ⁽¹⁵⁸⁾.

Figura 5.1. Factores de pertracción vs tiempo para el ion NO₃⁻ del Nutriente 1.

Figura 5.2. Factores de pertracción vs tiempo para el ion Na⁺ del Nutriente 1.

Figura 5.3. Valores finales de factores de pertracción para los iones que forman el Nutriente 1.

Figura 5.4. Factores de pertracción vs tiempo para el ion SO_4^{2-} del Nutriente 2.

Figura 5.5. Factores de pertracción vs tiempo para el ion Mg^{2+} del Nutriente 2.

Figura 5.6. Valores finales de factores de pertracción para los iones que forman el Nutriente 2.

Figura 5.7. Factores de pertracción vs tiempo para el ion Cl^- del Nutriente 3.

Figura 5.8. Factores de pertracción vs tiempo para el ion Ca^{2+} del Nutriente 3.

Figura 5.9. Valores finales de factores de pertracción para los iones que forman el Nutriente 3.

Figura 5.10. Factores de pertracción vs tiempo para el ion HPO_4^{2-} del Nutriente 4.

Figura 5.11. Factores de pertracción vs tiempo para el ion Na^+ del Nutriente 4.

Figura 5.12. Valores finales de factores de pertracción para los iones que forman el Nutriente 4.

Figura 5.13. Resumen de valores finales de pertracción obtenidos para los cuatro nutrientes con las membranas con 70% de MTOACI.

Figura 5.14. Resumen de valores finales de pertracción obtenidos para los cuatro nutrientes con las membranas con 30% de MTOACI.

RELACIÓN DE TABLAS

Tabla 3.1. Especies más comunes de microalgas utilizadas en biotecnología ⁽⁶¹⁾.

Tabla 5.1. Comparativa de permeabilidades obtenidas para el nutriente 1.

Tabla 5.2. Comparativa de permeabilidades obtenidas para el nutriente 2.

Tabla 5.3. Comparativa de permeabilidades obtenidas para el nutriente 3.

Tabla 5.4. Comparativa de permeabilidades obtenidas para el nutriente 4.

CAPÍTULO

1

Introducción

Trabajo Fin de Máster

Análisis del transporte de materia en pilas de combustible microbianas de doble cámara con membranas basadas en líquidos iónicos



Contenido

1.1.- CRISIS ENERGÉTICA	3
1.2.- ESCASEZ DE AGUA DULCE: REUTILIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES URBANAS E INDUSTRIALES	8
1.3.- TECNOLOGÍA EN CRECIMIENTO: PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS	13
1.4.- PROCESO INTEGRADO: PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS CON MICROALGAS	15

1.1.- CRISIS ENERGÉTICA

La energía es clave para el bienestar social y económico. Proporciona movilidad y comodidad a las personas, y es esencial para la producción de la mayor parte de la riqueza industrial y comercial. A medida que los países se han ido industrializando y sus poblaciones aumentando, el consumo energético se ha disparado notoriamente, generando una dependencia casi absoluta del petróleo para cubrir esta demanda. Actualmente casi el 80% del total de energía utilizada a nivel global procede de los combustibles fósiles.

Estos combustibles han permitido un avance sin precedentes en la historia de la humanidad, pero constituyen una fuente de energía no renovable. Esto significa que cantidades que han tardado en formarse miles de años se consumen en minutos y las reservas de estos combustibles van disminuyendo a un ritmo creciente. Además, estamos agotando un recurso del que se pueden obtener productos muy valiosos para la industria petroquímica en particular, y la sociedad en general.

El geofísico estadounidense Marion King Hubbert postuló una influyente teoría acerca de la tasa de agotamiento a largo plazo del petróleo, así como de otros combustibles fósiles como el gas natural, el carbón y aceites no convencionales. El modelo matemático predice el nivel de extracción del petróleo a lo largo del tiempo. Según la **teoría de Hubbert**, la extracción de un pozo cualquiera sigue una curva con un máximo, cenit de producción (entendiéndose producción como explotación del pozo), en su centro. Llegados a ese punto cada barril de petróleo



se hace, progresivamente, más caro de extraer hasta que la producción deja de ser rentable al necesitarse gastar más cantidad de crudo que el que se obtiene de extraerlo, es decir, cuando se necesita consumir el equivalente a un barril de petróleo o más para obtener ese mismo barril de crudo del subsuelo. Hubbert observó también que, si la curva de producción de un pozo seguía esa simple función parabólica, la curva de producción de países enteros y, por extensión, la curva mundial seguirían patrones similares, por lo que esta serie de curvas son las que se conocen como curvas tipo Hubbert.

Tomando la producción pasada de crudo y, salvo que ocurran factores anómalos como un bajón en la demanda, el modelo predice la fecha del punto de máxima producción para un campo petrolífero o, por extensión, para toda una región entera. El máximo de extracción es citado como *pico*. Tras el pico, la extracción entra en la fase de *agotamiento*. El gráfico del ritmo de producción de crudo para un yacimiento individual sigue una configuración de campana: primero, un lento y sostenido período de producción creciente, luego, un incremento acelerado que finaliza en un pico y, finalmente, emprende una cuesta abajo en la producción, llevándola a un declive irreversible.

Cuando se descubre una nueva reserva petrolífera, su producción inicial empieza siendo reducida debido a las muchas limitaciones que tiene la infraestructura y, por lo tanto, requiere realizar nuevas instalaciones para que el yacimiento pueda ser explotado a pleno rendimiento. Cuando se han horadado suficientes pozos y se han instalado todas las plantas de extracción y procesado las necesarias, la producción aumenta. Pero en algún momento se alcanza un nivel de extracción que no puede ser rebasado por muy avanzada tecnología que se use o por mucho que se hagan más pozos. Después del pico, la producción disminuye irremediablemente y cada vez más rápido. Pero antes de llegar al agotamiento completo del yacimiento existe otro punto significativo que no tarda en alcanzarse. Esto es cuando la extracción, transporte y procesado de cada barril extraído cuesta más energía que la contenida en él. Llegados a ese punto, Hubbert teorizó que la extracción de crudo con fines energéticos dejaría de ser rentable por lo que ese campo petrolífero sería abandonado. En 1956, predijo que la producción de crudo de los Estados Unidos debería alcanzar su pico entre 1965 y 1970. Y lo cierto es que el pico se alcanzó en 1971, año a partir del cual la producción ha seguido un progresivo descenso hasta tal punto que, actualmente, se extrae al mismo nivel



que durante la década de los 40. De acuerdo con el modelo de Hubbert, las reservas de EEUU se agotarán a finales del siglo XXI.

Aun siendo controvertida, esta teoría es ampliamente aceptada entre la comunidad científica y la industria petrolera. El debate no se centra en si existirá un pico del petróleo sino en cuándo ocurrirá, ya que es evidente que el petróleo es un recurso finito y no renovable en escalas cortas de tiempo por lo que en un momento u otro se llegará al límite de extracción. Esto depende de los posibles descubrimientos de nuevas reservas, el aumento de eficiencia de los yacimientos actuales, extracción profunda o la explotación de nuevas formas de petróleo no convencionales.

El año exacto del pico no podrá determinarse hasta unos años después de que ya haya sucedido. Basándose en los datos de producción, la Asociación para el Estudio del Pico del Petróleo y el Gas (ASPO en inglés), considera que el pico del petróleo debía ocurrir en 2010, siendo el del gas natural algunos años posterior. Un creciente número de expertos creen, por tanto, que el pico de producción ya ha llegado. Muchos piensan que estamos ante el inicio de la crisis definitiva del petróleo. Definitiva porque será la última y la que obligará a efectuar los mayores ajustes y recortes en su consumo como nunca antes se ha hecho. Por el contrario, estimaciones más optimistas arrojan reservas para al menos 100 años más. Pero incluso desde esta posición la limitación de los recursos petroleros pone una fecha límite a la extracción barata de ese recurso. Nadie parece negar la existencia de un techo de producción.

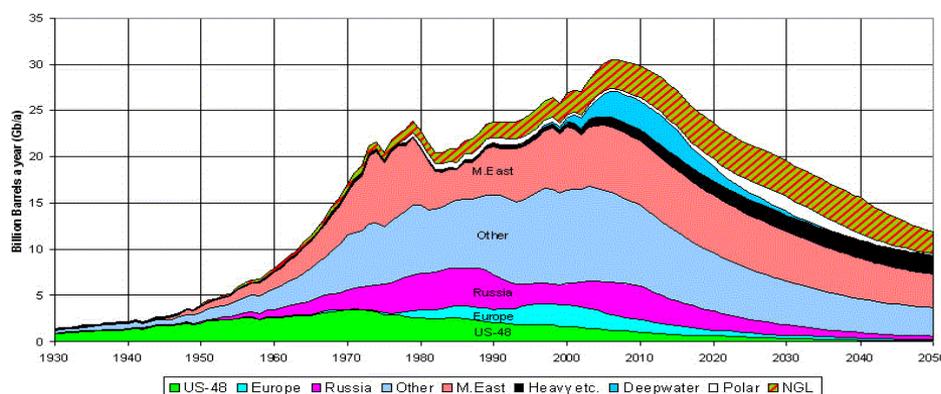


Figura 1.1. Según la organización ASPO en su informe del año 2005, el pico de producción ocurriría en el año 2010.



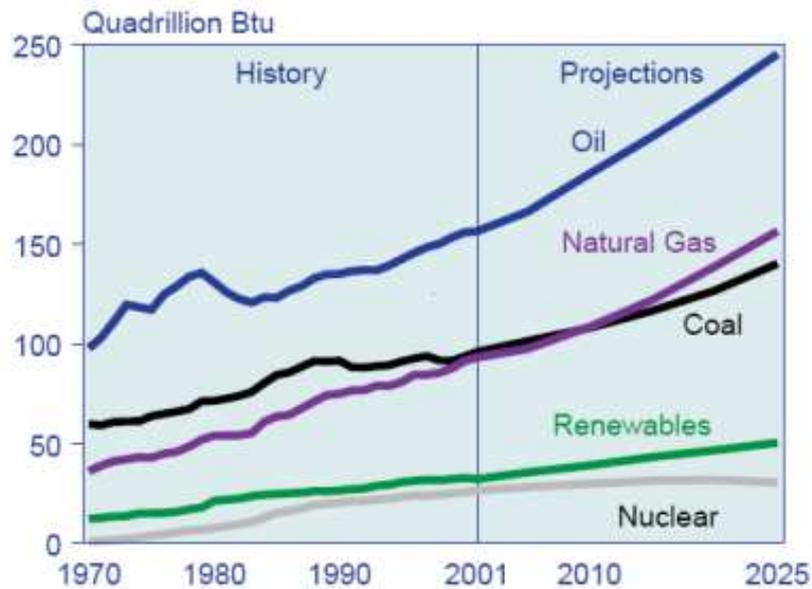


Figura 1.2. La Energy Information Administration predice que no ocurrirá el pico antes del 2025. La International Energy Agency hace una proyección similar.

La llegada de ese pico de extracción hace pensar en un sombrío futuro en el que la humanidad tendrá que sobrevivir sin la principal fuente de energía que la ha hecho crecer y prosperar durante todo el siglo XX. Este hecho implicaría importantes consecuencias sobre todo para los países desarrollados, que dependen en gran medida de petróleo barato y abundante, especialmente para el transporte, la agricultura, la industria química y la calefacción doméstica.

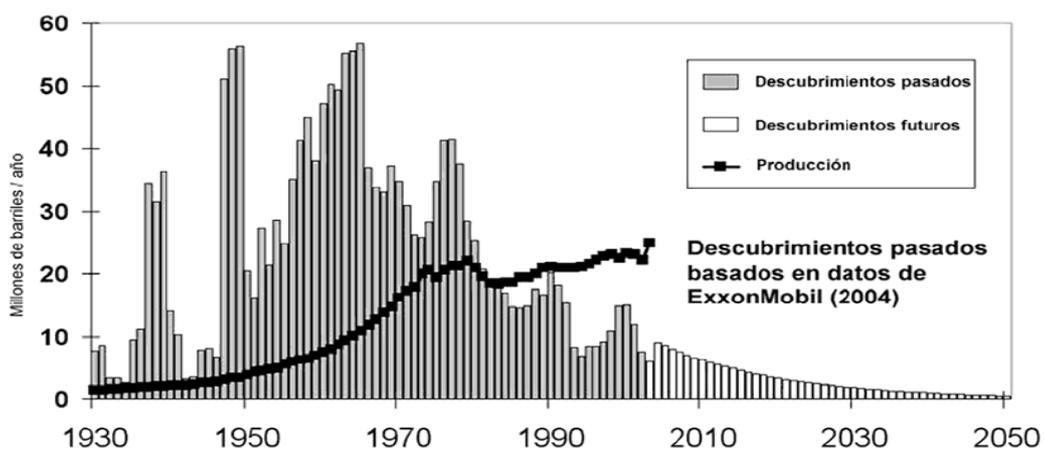


Figura 1.3. La creciente distancia entre descubrimientos y producción pone en riesgo la sostenibilidad de la sociedad actual.



En España, el consumo de energía primaria pasó de 90,6 Mtep (millones de toneladas equivalentes de petróleo) en 1990 a 132,16 Mtep en el año 2002 (un 46% de aumento).

En el documento del Ministerio de Economía titulado *Planificación de las redes de transporte eléctrico y gasista 2002-2011* se estima que el consumo de energía primaria fue de 168 Mtep en el año 2010, con un crecimiento anual del 2,99% para el periodo 2000-2010; que el consumo de carbón disminuyó de 21,6 Mtep en el año 2000 (17,3% del consumo de energía primaria) a 11,4 Mtep en 2010 (6,8%), el de petróleo pasó de 64,7 Mtep en 2000 (51,7%) a 81,8 Mtep en 2010 (48,6%), el gas natural de 15,2 Mtep (13%) a 37,8 Mtep (22,5%) y la energía nuclear se mantuvo en términos absolutos (de 16,2 Mtep a 16,6 Mtep) y disminuyó en términos relativos (del 13% en 2000 al 9,9% en 2010). También se estimó que las energías renovables deberían haber alcanzado el 12% previsto en el año 2010, lo cual, dado el desarrollo actual, era bastante improbable, pues sólo la energía eólica se está desarrollando con rapidez (en teoría se debería haber pasado de 7 Mtep en 2000 a 20,2 Mtep en 2010).

Si se hubiesen cumplido estas previsiones del gobierno, las emisiones de dióxido de carbono de origen energético habrían aumentado un 64% entre 1990 y 2010, en el escenario más favorable, lo que haría matemáticamente imposible el cumplimiento del Protocolo de Kioto.

En dicho Protocolo los países industrializados se comprometieron, en la ciudad de Kioto, a ejecutar un conjunto de medidas para reducir los gases de efecto invernadero. Los gobiernos signatarios pactaron reducir en un 5,2% de media las emisiones contaminantes entre 2008 y 2012, tomando como referencia los niveles de 1990. El acuerdo entró en vigor el 16 de febrero de 2005, después de la ratificación por parte de Rusia el 18 de noviembre de 2004. El objetivo principal es disminuir el cambio climático de origen antropogénico cuya base es el efecto invernadero.

El borrador de la *Estrategia de Ahorro y Eficiencia Energética 2004-2012* sólo consideró una reducción de la intensidad energética primaria (energía necesaria por unidad de PIB) en 2012 con respecto a 2004 del 7,2%, con lo que el consumo de energía se redujo del 3,5% al 2,8% de crecimiento anual hasta 2012, para un crecimiento del PIB del 3% de media durante dicho período. Las medidas planteadas en la Estrategia supusieron un ahorro de energía en 2012 de 15.574 ktep (kilotoneladas equivalentes de petróleo), lo que representa una reducción del



8,6% respecto al escenario tendencial en ausencia de la Estrategia. El ahorro de energía primaria acumulado en el periodo fue de 69.950 ktep y el CO₂ no emitido se elevó a 190 millones de toneladas. Las emisiones de gases de efecto invernadero evitadas ascendieron a 42 millones de toneladas al año, el 10,5% de las emisiones del año 2002, cifra totalmente insuficiente.

Y tampoco cabe albergar grandes esperanzas en cuanto a los sumideros, pues con el Plan Forestal en el mejor de los casos se podrían ahorrar el 2,5% adicional de las emisiones actuales, y un 7,5% para el año 2030.

Con lo expuesto anteriormente, es necesario conseguir el desarrollo de energías alternativas a los combustibles fósiles. Moviada por esta problemática, la comunidad científica ha creado nuevas líneas de investigación entre las que se encuentran la mejora en gestión de residuos procedentes de energía nuclear y las energías renovables, como la eólica, la solar, la hidráulica, biomasa, geotérmica, etc.

1.2.- ESCASEZ DE AGUA DULCE: REUTILIZACIÓN DE AGUAS RESIDUALES URBANAS E INDUSTRIALES

El volumen de agua existente en nuestro planeta, que es de aproximadamente 1.400 millones de km³, ha permanecido inalterado durante los cinco mil millones de años de su vida. No obstante, una gran porción de esta agua es salada, como consecuencia del proceso de salinización sufrido al infiltrarse entre los minerales de la corteza terrestre. En un balance general, de los 1.400 millones de km³ de agua en el mundo, sólo 33 millones de km³ son de agua dulce. De esta cantidad habría que descontar el 87,3% que está en forma de hielo en los casquetes polares y glaciares, y el 12,3% que constituye el agua subterránea. Queda tan sólo un 0,4% de agua utilizable, en volumen 140.000 km³. Esta cantidad, a su vez, está en un incesante movimiento de evaporación - escorrentía, en el fenómeno denominado ciclo hidrológico o ciclo del agua. Por lo tanto, la cantidad de agua realmente aprovechable es muy pequeña. Se puede afirmar entonces que a pesar de que tres cuartas partes del planeta está formado por agua, sólo se puede acceder a una minúscula fracción, como puede observarse en la Figura 1.4, tomada de la USGS-United States Geological Survey.



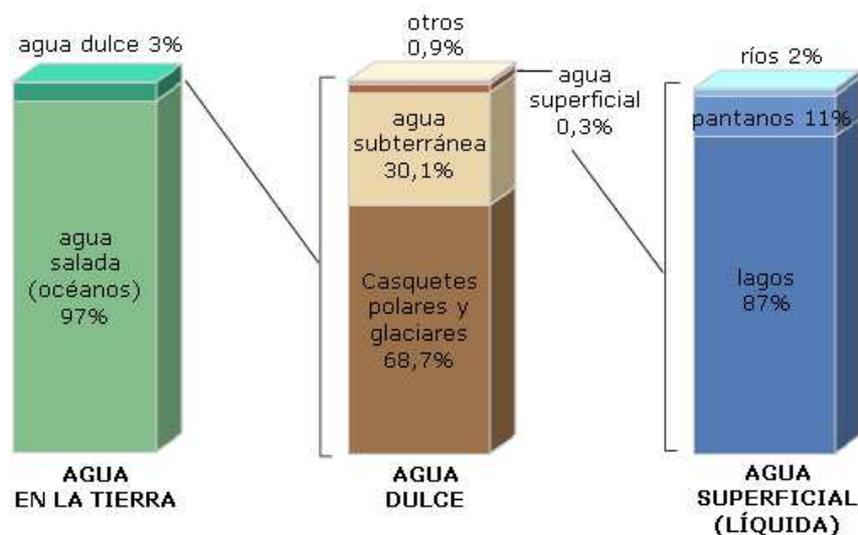


Figura 1.4. Distribución de agua en la Tierra

Por otro lado, el desarrollo económico implica la necesidad de disponer de recursos hídricos adicionales para poder llevar a cabo las nuevas actividades industriales o agrícolas, o para abastecer la demanda correspondiente a las actividades domésticas, turísticas y de ocio. Este desarrollo conlleva por otra parte un aumento de población, lo que incrementa aún más la demanda de agua.

Sólo para la irrigación, las extracciones de agua se han incrementado en más del 60% desde 1960. Actualmente, cerca del 70% de toda el agua dulce disponible se utiliza para la agricultura. Sin embargo, debido a los sistemas de irrigación ineficientes, particularmente en los países en vías de desarrollo, el 60% de esta agua se evapora o retorna a los ríos y acuíferos subterráneos con lo que se invierte mayor volumen de agua en el riego de cultivos del que sería necesario con otro tipo de sistemas más eficientes.

Estas circunstancias, junto con el cambio climático, suelen conducir en muchos lugares de clima árido o semiárido a la escasez de recursos hídricos, tanto temporal como estructural, lo que acarrea diversas disfunciones y en general una disminución de la calidad del agua consumida. Cada vez es mayor el número de personas en el mundo que enfrenta la escasez de agua, especialmente en África del Norte y en Asia Sudoccidental. En la actualidad, cerca del 40% de la población mundial vive en áreas con problemas hídricos de un nivel moderado-alto, pero se estima que para el año 2025 aproximadamente dos tercios de la población mundial, es decir 5,5 mil millones de personas, vivirán en áreas que enfrenten



dichos problemas hídricos. Incluso en determinados lugares con lluvia suficiente, climas no áridos, la acumulación de la demanda en el tiempo y el espacio crea deficiencias.

El cambio climático, además, contribuye al retroceso del hielo en los polos. Los ecosistemas de agua dulce han sido severamente dañados: se han perdido cerca de la mitad de los humedales del planeta y más del 20% de las 10.000 especies conocidas de agua dulce en el mundo se han extinguido.

Por si todo esto fuera poco, las pérdidas de agua debido a filtraciones, conexiones clandestinas y desechos suman cerca del 50% de la cantidad de agua que se usa para beber en los países en vías de desarrollo.

Asimismo, el aumento de la demanda de agua para consumo doméstico tiene además la consecuencia de generar un mayor volumen de agua altamente contaminada (detergentes, aceites, etc.).

Más de mil millones de personas en el mundo carecen de acceso a un suministro fijo de agua limpia. Hay 2,4 mil millones de personas (más de un tercio de la población mundial) que no tienen acceso a un saneamiento adecuado. Los resultados son devastadores:

- La tarea de transportar agua en muchas áreas rurales recae sobre las mujeres y los niños, quienes, a menudo, deben caminar kilómetros cada día para obtener agua para sus familias. Las mujeres y las niñas también tienden a sufrir más como resultado de la falta de instalaciones higiénicas básicas.
- Más de 2,2 millones de personas, en su mayoría en los países en vías de desarrollo, mueren cada año por enfermedades asociadas a condiciones deficientes de agua y de saneamiento.
- 6.000 niños mueren cada día de enfermedades que pueden prevenirse mejorando las condiciones de agua y de saneamiento.
- Más de 250 millones de personas sufren de dichas enfermedades cada año.
- A cualquier hora, la mitad de las camas de los hospitales del mundo están ocupadas por pacientes que sufren de enfermedades relacionadas con el agua.

Por último, aunque muchas regiones cuenten aún con agua suficiente para cubrir las necesidades de cada individuo, se requiere que esta sea manejada y usada adecuadamente. Alrededor del 90% de las aguas servidas y el 70% de los residuos



industriales en los países en vías de desarrollo se descargan sin tratamiento alguno, provocando con frecuencia la contaminación del suministro de agua servible. Se incumplen reiteradamente los reglamentos de vertidos, lo que impide que el gran volumen de agua residual pueda reutilizarse en la extensión en que sería necesario.

Se estima que el coste de mejorar el suministro de agua y el saneamiento para satisfacer las necesidades humanas básicas de los países en vías de desarrollo es de aproximadamente 17 mil millones de euros por año (en la actualidad se gasta alrededor de 9 mil millones de euros cada año). Para sacar el máximo provecho a estos medios, es imprescindible recurrir a métodos de suministro y saneamiento de agua a costes cada vez más bajos.

El acceso al agua y al saneamiento, tan crucial para el desarrollo y bienestar humano, se ha convertido en la actualidad en una prioridad para la comunidad internacional, de manera que hay muchas instituciones tanto públicas como privadas que invierten fondos en la mejora de los sistemas de saneamiento conocidos, y en el desarrollo de nuevas tecnologías.

Teniendo como objetivo la maximización de la reutilización del agua, distintas líneas de investigación trabajan en el diseño de nuevos elementos que incorporados a estaciones depuradoras mejoren su eficacia y abaraten los costes.

El esquema general de tratamiento de aguas residuales incluye procesos físicos, químicos y biológicos, los cuales tratan y remueven contaminantes físicos, químicos y biológicos introducidos por el uso humano cotidiano del agua. El objetivo del tratamiento es producir agua ya limpia (o efluente tratado) reutilizable ya sea para consumo humano o para actividades agropecuarias (riego, etc.), y un residuo sólido o lodos también convenientes para los futuros propósitos o recursos.

En una Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) el influente pasa por una serie de etapas como son:

- *Pretratamiento*, que incluye las operaciones necesarias para eliminar componentes que puedan ocasionar problemas en la depuradora. Algunas de estas operaciones son el desbaste, dilacerado, desarenado/desengrasado y homogeneización.
- *Tratamiento primario*, cuya función principal es eliminar la materia en suspensión y una parte de la materia orgánica. Algunos métodos utilizados son la sedimentación, la flotación y la coagulación/floculación.



- *Tratamiento secundario*, donde se elimina la materia orgánica en suspensión que no se haya eliminado en el tratamiento primario. El método convencional es mediante un tratamiento biológico, que puede ser aerobio o anaerobio. En la conversión aerobia, los microorganismos descomponen la materia orgánica en presencia de oxígeno y se produce energía que se emplea en la producción de nuevos microorganismos. En este tipo de conversión, al disponerse de mucha energía, la velocidad de crecimiento de microorganismos es muy grande, con lo que la degradación de la materia orgánica ocurre rápidamente. Debido a esta gran producción de microorganismos (biomasa), la cantidad de fangos es también elevada. Por otro lado, al realizarse en presencia de oxígeno es necesaria la introducción de éste en el agua, generalmente por medio de aireadores, lo que implica un gasto energético.

La conversión anaerobia ocurre en tres etapas. En la primera se producen compuestos intermedios (aldehídos, alcoholes y ácidos de bajo peso molecular). En la segunda estos productos intermedios se transforman en ácido acético, hidrógeno, dióxido de carbono y energía. En la tercera etapa se produce metano y energía. La energía producida en la conversión anaerobia es significativamente menor que en un proceso aerobio, ya que esta queda en forma de metano, producto altamente energético. Esto lleva a que la cantidad de microorganismos producidos sea menor que en la conversión aerobia, con lo que también lo será la producción de fangos. Además, no requiere aireación, con lo que se ahorra energía. Un inconveniente es que al producirse una menor cantidad de biomasa, la depuración es más lenta, y para acelerarla es necesario calentar, con lo que aumenta el gasto energético.

- *Tratamiento de fangos*, producidos en el tratamiento primario y secundario. Estos se tratan reduciendo su volumen y disminuyendo su putrescibilidad mediante concentración, estabilización acondicionamiento, deshidratación y evacuación.



1.3.- TECNOLOGÍA EN CRECIMIENTO: PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS

Entre las energías renovables que se están desarrollando en la actualidad, las **Pilas de Combustible Microbianas** están contribuyendo a avanzar en la línea de las soluciones integradas, los problemas energéticos y también de los tratamientos de aguas.

Una pila de combustible funciona como una batería, generando electricidad a partir de una reacción química. La diferencia está en que, en vez de agotarse (a no ser que sea recargada) la pila recibe un suministro constante de combustible del cual se pueden obtener los electrones. Las pilas de combustible convencionales funcionan con hidrógeno, que lleva asociado problemas de obtención (ya que se produce principalmente a partir de combustibles fósiles) y sobre todo de manipulación y almacenamiento. En una pila de combustible microbiana, sin embargo, el combustible es la materia orgánica y su alimentación no sólo se limita a diferentes tipos de hidratos de carbono, sino también a sustratos complejos como aguas residuales procedentes de vertidos urbanos e industriales. En ellas, las bacterias metabolizan la materia orgánica presente en las aguas residuales, que constituye su alimento, para liberar los electrones que implicarán una corriente eléctrica continuada. Así, además de generar energía que puede ser aprovechada, los microorganismos eliminan materia orgánica contaminante del agua residual, con lo que las pilas de combustible microbianas se convierten en un método alternativo de depuración.

Las pilas de combustible microbianas (Microbial Fuel Cells – MFCs) tienen ventajas operacionales y funcionales sobre las tecnologías utilizadas actualmente para generar energía a partir de materia orgánica. Si se complementara la conversión biológica convencional de las depuradoras con MFCs se paliarían problemas como la necesidad de aporte energético (siempre que el cátodo esté abierto al aire), ya que se evitan los gastos asociados a la aireación. Además, una MFC no requiere tratamiento para los gases de salida, ya que estos gases de salida, dióxido de carbono, normalmente no poseen energía útil. El dióxido de carbono producido corresponde con el que produciría la materia orgánica al descomponerse de cualquier otra forma.

También hay que destacar que en las MFCs, al utilizarse parte de la energía producida por las bacterias electroactivas para alimentar un circuito eléctrico en lugar de para generar más biomasa; la producción de fangos es inferior a la de los sistemas convencionales. Con esto, no solo se desperdicia menos agua, ya que hay que tener en cuenta que los lodos tienen un alto porcentaje de agua en su composición, sino



que también se ahorra energía, lo que implica una reducción del coste final del tratamiento. Como se comentó anteriormente, el tratamiento de fangos de una depuradora pasa por la reducción de su volumen, esto es, eliminación de agua, y este paso requiere un aporte energético significativo.

Asimismo, parte de la energía necesaria en las diferentes etapas del tratamiento de un agua residual la podría proporcionar en cierta medida la propia MFC, consiguiendo que con este sistema de depuración se reduzcan aún más los costes ya que se disminuiría el consumo de electricidad. A pesar de que actualmente la tecnología de las MFCs es costosa, los investigadores están trabajando y realizando estudios con nuevos materiales con el objetivo de reducir los costes, para conseguir que el saneamiento de aguas residuales resulte más accesible para los países en vías de desarrollo que carecen de una infraestructura eléctrica necesaria para implantar los sistemas convencionales de tratamiento de aguas.

Hoy en día, aún es limitada la información disponible sobre el metabolismo energético y la naturaleza de las bacterias utilizando el ánodo como aceptor de electrones. Se plantean cinco caminos diferentes para la transferencia de electrones, dependientes de los parámetros operacionales de las MFCs. Estos parámetros determinan la selección y el rendimiento de organismos específicos. A pesar de esto, se desconoce cuál de ellos es el esencial en cada caso, y los detalles de su funcionamiento. Es imprescindible este conocimiento para optimizar y desarrollar la producción de energía por parte de las MFCs, para convertirla en una tecnología competente y alternativa.

Los puntos principales en los que deben centrarse las investigaciones son: Superar la barrera tecnológica, de modo que puedan obtenerse un mayor rendimiento energético, y la búsqueda de materiales alternativos de bajo coste y configuraciones sencillas y que incrementen la eficiencia global, de modo que el sistema y el proceso sean económicamente viables. No es rentable utilizar materiales como Nafion o Ultrex en las membranas de intercambio de protones y platino en el cátodo. La comunidad científica trabaja para sustituir estos materiales por otros más económicos.

Por otro lado, las anteriores pilas de combustible microbianas resultaron ser ineficaces porque sus ánodos metálicos se contaminaban con subproductos procedentes del proceso de digestión. Nuevos diseños proponen utilizar ánodos de carbón en muchas de sus formas; sin modificar, o modificado con amoniaco, o con



un polímero conductor, como la polianilina; reduciendo considerablemente su porcentaje de contaminación.

1.4.- PROCESO INTEGRADO: PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS CON MICROALGAS

El sector de la energía a nivel mundial se ha visto obligado a cambiar rápidamente debido al calentamiento global. Como hemos mencionado con anterioridad, las fuentes de energía más utilizadas están basadas en combustibles fósiles a pesar de que es bien sabido que las reservas de petróleo, gas, carbón o uranio se agotarán en un breve periodo de tiempo. El aumento de la población mundial, estimada en alrededor de 9,7 billones de personas en 2050, junto con un crecimiento económico sostenido de los países emergentes como China e India, aumentará las necesidades energéticas en el mundo ^(1,2).

La solución a largo plazo a estos problemas ambientales es el desarrollo de tecnologías renovables para producir energía que reduzca las emisiones de CO₂ a casi cero en el año 2100 ⁽³⁾. Para estimular y promover la investigación en el campo de la bioenergía, se han adoptado nuevos enfoques en todo el mundo. Por ejemplo, Dinamarca generó en julio de 2015 el 140% de sus necesidades eléctricas a partir de energía eólica, y compartió su exceso con otros países. Este hecho demuestra que las energías renovables son viables para satisfacer las necesidades energéticas del mundo. Un reciente informe de la Agencia Internacional de Energía (AIE) revela que la energía producida a partir de residuos y biocombustibles tiene un gran potencial. La energía obtenida a partir de biocombustibles y residuos representó el 10,0% del suministro total de energía primaria del mundo, en comparación con el 2,4% de agua, y 1,1% de otras fuentes como el viento o el sol. Por lo tanto, se espera que los biocombustibles jueguen un papel importante en el futuro como fuente de energía sostenible ⁽⁴⁾.

Hay muchas opciones disponibles para producir bioenergía y uno de las más prometedoras es el uso de microorganismos. Las microalgas son microorganismos fotosintéticos que tienen la capacidad de acumular lípidos, hidrocarburos, etc., que son adecuados para la producción de biodiésel, metano, hidrógeno o etanol, entre otros.

Muchos estudios demuestran que el desarrollo de esta biotecnología podría suministrar el 30% de la demanda mundial de combustible de una manera respetuosa con el medio ambiente, sin tener un impacto negativo en la producción



de alimentos ⁽⁴⁾. Algunos trabajos de investigación confirman que la producción de biodiesel a partir de microalgas es más sostenible que la producción de cultivos agrícolas ya que el proceso no afecta a la oferta de productos agrícolas ⁽⁵⁾.

En los últimos años, se han logrado muchos avances en el campo de las pilas de combustible microbianas (MFCs) ⁽⁶⁾. Uno de los avances más prometedores es el uso de microalgas en el cátodo de las MFCs. El cultivo de estos microorganismos en el cátodo de una MFC proporciona una serie de ventajas, como son la producción de oxígeno y la capacidad para capturar el CO₂ generado. Las MFCs producen electricidad de una forma alternativa y las microalgas pueden cultivarse en la cámara catódica consumiendo la pequeña cantidad de CO₂ producido en el ánodo, desde donde es recirculado y utilizado como fuente de carbono para el crecimiento de la microalga. Posteriormente, la biomasa microalgal puede recircularse al ánodo para ser utilizada como sustrato por los microorganismos anódicos ⁽⁷⁾. El uso de biocátodos basados en algas permite que los catalizadores basados en metales nobles utilizados normalmente para la reducción del oxígeno puedan ser reemplazados por materiales naturales ⁽⁸⁻¹⁰⁾.

Ya se han sugerido diversas especies de microalgas, *Saccharomyces cerevisiae* o *Chlorella vulgaris*, como adecuados aceptores de electrones en el cátodo de una MFC debido a su alta capacidad para capturar y fijar el CO₂ liberado en el ánodo ⁽¹¹⁾. Varios grupos de investigación, como Wang et al. ⁽¹²⁾, Wu et al. ⁽¹³⁾ o Zhou et al. ⁽¹⁴⁾, ya han estudiado el rendimiento de varias MFCs con biocátodos basados en estas especies de microalgas, obteniendo resultados prometedores.

Estos avances han permitido el desarrollo de sistemas integrados, donde el objetivo principal sigue siendo la optimización la tecnología MFC para conseguir aumentar el rendimiento en producción de energía y depuración de aguas residuales, así como producir un mayor crecimiento de los cultivos de microalgas. Este crecimiento de las microalgas conseguiría una mayor producción de biomasa microalgal, que es utilizada, como se ha mencionado con anterioridad, como materia prima para la producción de biodiésel, bioetanol, metano e hidrógeno.

El presente trabajo consiste en recopilar información sobre el proceso de transporte de diversos nutrientes necesarios para el crecimiento de microalgas a través de membranas poliméricas basadas en líquidos iónicos con el objetivo de poder desarrollar un proceso integrado y eficiente de pilas de combustible microbianas con cultivos de microalgas en sus compartimentos.



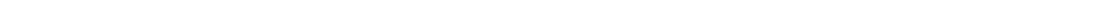
CAPÍTULO

2

Objetivos y Plan de trabajo

Trabajo Fin de Máster

Análisis del transporte de materia en pilas de combustible microbianas de doble cámara con membranas basadas en líquidos iónicos



Contenido

2.1.- OBJETIVOS.....	19
2.2.- PLAN DE TRABAJO	21

2.1.- OBJETIVOS

La tecnología de las pilas de combustible microbianas ocupa un nicho tecnológico competitivo con la ya madura tecnología de digestión anaerobia debido a que utilizan sustratos parecidos. Como indican en su artículo Du *et al.*, (2007) ⁽¹⁵⁾, esta tecnología se presenta como una alternativa a las convencionales puesto que utiliza diferentes tipos de aguas residuales, como industriales o urbanas.

Entre las configuraciones más importantes de las pilas de combustible microbianas se encuentran las de una cámara y las de doble cámara. Entre las ventajas de las pilas de combustible microbianas de una cámara se encuentran que pueden utilizar directamente el oxígeno del aire para la reacción catódica. Las pilas de combustible de doble cámara permiten la integración de procesos en el mismo dispositivo lo que redundaría en la economía general del proceso. Así, en el cátodo de las pilas de combustible de doble cámara se puede integrar el crecimiento de microalgas. Las algas aportan el O₂ necesario para la reacción catódica, además su crecimiento genera biomasa microalgal que puede ser empleada para la producción de compuestos bioactivos. Las microalgas en su crecimiento captan CO₂, convirtiéndose estos dispositivos en sumideros de CO₂.

Estos nuevos dispositivos disponen de membranas de intercambio protónico que pueden contener en su composición líquidos iónicos, como se ha demostrado recientemente. Las membranas de intercambio protónico separan los dos compartimentos y regulan el paso de protones entre ellos. Es decir, son selectivas al paso de protones. También es necesario que presenten cierta selectividad al paso de otros compuestos presentes en los compartimentos anódicos y catódicos. Este último aspecto no ha sido muy estudiado debido al reciente uso de membranas basadas en líquidos iónicos. Además, su uso hasta el momento en dispositivos de cámara simple no ha hecho todavía necesario abordar este estudio.



El objetivo general de este Trabajo es el estudio del transporte de nutrientes de microalgas a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos en dispositivos de doble cámara. Los resultados encontrados nos pueden ayudar a entender el comportamiento de estas nuevas membranas en pilas de combustible de doble cámara integradas con microalgas, así como ayudar al diseño de estos dispositivos.

Para la consecución del objetivo general es necesario abordar una serie de objetivos específicos que se enumeran a continuación:

1. Construcción, comisionado y puesta en marcha de células de difusión experimentales de doble cámara. En una primera etapa habrá que construir el sistema de células de difusión experimentales. En el comisionado se llevarán a cabo pruebas con agua destilada para comprobar la ausencia de fugas en el sistema de temperatura y verificar la estabilidad hidráulica del sistema.

2. Estudio del transporte a través de membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos de los nutrientes seleccionados, a saber, NaNO_3 , MgSO_4 , CaCl_2 , Na_2HPO_4 . Los experimentos se realizarán en células de difusión de doble cámara termostatzadas a 25 °C.

3. Análisis de los resultados encontrados en los experimentos de transporte. En este sentido se analizarán la permeabilidad y los factores de pertracción de las distintas membranas utilizadas en el estudio para cada nutriente, estableciendo cuál de ellas ofrece un transporte de materia más selectivo y eficiente. Una vez recopilada toda la información obtenida en el experimento, ésta se analizará de forma analítica y gráfica, comparando la evolución de cada parámetro en estudio en función del tiempo. Del análisis de los resultados se derivará la viabilidad del uso de estas membranas en sistemas integrados de MFCs con cultivos de microalgas en sus cátodos o ánodos.



CAPÍTULO II: OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2.2.- PLAN DE TRABAJO

Estos objetivos parciales fueron analizados para determinar la trayectoria crítica y evaluar la duración del proyecto. En primer lugar se realiza una breve descripción de las distintas etapas del presente trabajo.

- **FASES DEL TRABAJO**

- *ACTIVIDAD A*: Realizar una búsqueda de información y una revisión bibliográfica.
- *ACTIVIDAD B*: Fabricar membranas líquidas basadas en líquidos iónicos.
- *ACTIVIDAD C*: Estudiar el transporte de los compuestos de interés a través de las membranas.
- *ACTIVIDAD D*: Analizar resultados y proponer modelos de transporte.
- *ACTIVIDAD E*: Preparar y redactar la memoria del Trabajo Fin de Máster.
- *ACTIVIDAD F*: Defensa del Trabajo Fin de Máster

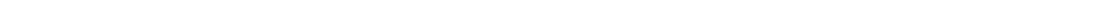
- **PLANIFICACIÓN TEMPORAL DE LA EJECUCIÓN DEL TRABAJO**

Estas etapas fueron posteriormente temporalizadas y representadas en forma del gráfico de Gantt que se muestra a continuación en la Figura 2.1.

	2016					2018
	May	Jun	Jul	Ago	Sept	Oct
ACTIVIDAD A						
ACTIVIDAD B						
ACTIVIDAD C						
ACTIVIDAD D						
ACTIVIDAD E						
ACTIVIDAD F						

Figura 2.1. Gráfico de Gantt con la distribución temporal del trabajo que se presenta.





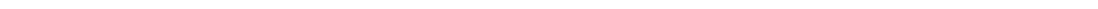
CAPÍTULO

3

Antecedentes

Trabajo Fin de Máster

Análisis del transporte de materia en pilas de combustible microbianas de doble cámara con membranas basadas en líquidos iónicos



Contenido

3.1. PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS	26
3.1.1. Descripción	26
3.1.2. Revisión histórica. Estado actual de la tecnología	27
3.1.3. MFCs experimentales	29
3.1.4. Componentes de las MFCs	32
3.1.5. Aplicaciones de las MFCs	34
3.2. POLÍMEROS PARA FABRICACIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO DE PROTONES (PEM): POLICLORURO DE VINILO ...	37
3.2.1. Historia	37
3.2.2. Propiedades	38
3.2.3. Características	39
3.2.4. Aplicaciones	42
3.2.5. Estructura	43
3.3. LÍQUIDOS IÓNICOS	44
3.3.1. Propiedades	44
3.3.2. Líquidos Iónicos en Membranas de Intercambio Iónico	44
3.3.3. Aspectos Ecológicos	47
3.4. TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN BASADAS EN MEMBRANAS QUE CONTIENEN LÍQUIDOS IÓNICOS	48
3.4.1. Separación de compuestos orgánicos	48
3.4.2. Separación de mezclas de gases	51
3.4.3. Pervaporación y Permeación de vapor	53
3.4.4. Separación de Iones	54
3.4.5. Aplicaciones analíticas	55
3.4.6. Aplicaciones electroquímicas	56
3.4.7. Intensificación de Procesos con Membranas Basadas en Líquidos Iónicos	57
3.5. MICROALGAS UTILIZADAS EN BIOTECNOLOGÍA	58
3.5.1. Definición de microalga	59
3.5.2. Cultivos de microalgas	60
3.5.3. Sistemas de cultivo de microalgas	61
3.5.4. Aplicaciones de las microalgas: Biocombustibles	64
3.5.5. Microalgas en la tecnología MFC	68



3.1. PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS

3.1.1. Descripción

Una pila microbiana de combustible (MFC) o célula biológica de combustible es un dispositivo que convierte energía química en energía eléctrica por reacción catalítica de microorganismos que oxidan sustratos biodegradables como glucosa, acetatos o materia orgánica presente, por ejemplo, en las aguas residuales.

Una pila de combustible microbiana (Microbial Fuel Cell – MFC) típica consiste en dos semipilas separadas por una membrana selectiva de cationes (Figura 3.1).

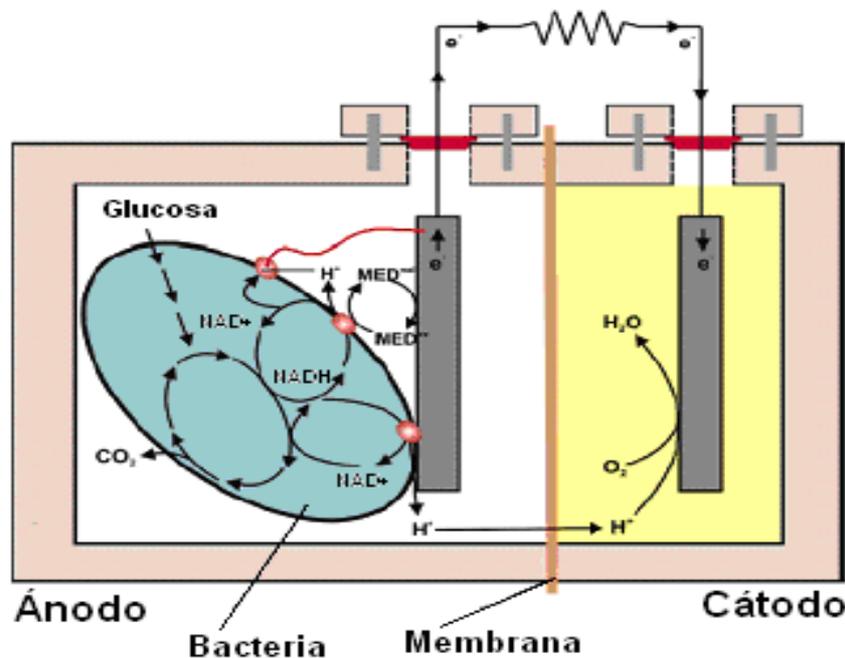
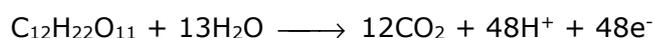


Figura 3.1. Principio de funcionamiento de una MFC. El sustrato es metabolizado por la bacteria mientras se produce la transferencia de electrones al ánodo ⁽¹⁶⁾.

Como resultado de la oxidación de la materia orgánica en condiciones anaeróbicas se producen protones, electrones y CO₂, mientras que en condiciones aeróbicas solamente se produciría CO₂ y agua, por lo que resulta más interesante mantener las condiciones anaeróbicas, para la generación de electrones:



Los electrones son transferidos hacia el ánodo. Esta transferencia puede ocurrir de dos maneras, a través de proteínas conductoras de la membrana celular o bien a través de mediadores. Los mediadores son sustancias con propiedades redox que



actúan como intermediarios entre la membrana celular y el ánodo. Pueden ser añadidos externamente o bien ser excretados como resultado del propio metabolismo. De aquí, los electrones pasan por un circuito eléctrico externo hacia el cátodo, donde son transferidos hacia un aceptor de electrones de alto potencial como puede ser el oxígeno.

Una vez reducido el oxígeno, éste se combina con protones procedentes del compartimiento anódico a través de la membrana semipermeable, formando agua.

En contraste con la digestión anaerobia, una MFC crea una corriente eléctrica y un gas de salida poco contaminante que contiene principalmente dióxido de carbono.

3.1.2. Revisión histórica. Estado actual de la tecnología

Las pilas de combustible microbianas no son nuevas, el concepto de utilización de microorganismos como catalizadores en pilas de combustible fue explorado en los años setenta y las primeras pilas de combustible microbianas en tratar las aguas residuales domésticas se presentaron en 1991. Sin embargo, ha sido recientemente cuando la comunidad científica ha conseguido pilas de combustible microbianas que producen una mayor potencia, lo que ha generado un desarrollo de posibles oportunidades para la aplicación práctica.

A partir de 1780, Galvani comenzó a incluir en sus conferencias pequeños experimentos prácticos que demostraban a los estudiantes la naturaleza y propiedades de la electricidad. En uno de estos experimentos, el científico italiano demostró que al tocar las ancas de una rana muerta recientemente con dos barras de metales diferentes, estas se crispaban y pataleaban. La explicación del fenómeno la dio poco tiempo después Alessandro Volta, profesor de física de la Universidad de Pavía, Italia, quien descubrió que la causa de esos movimientos crispantes de las ancas de la rana se hallaban en el paso de una corriente eléctrica producida por los dos metales diferentes. Posteriormente, Volta, originario de Milán, investigó como producir electricidad por reacciones químicas y en 1800, después de una amplia experimentación, inventó un dispositivo que se conoce como pila voltaica o galvánica.

Las celdas electroquímicas en las que se fuerza una reacción química mediante la adición de energía eléctrica se llaman celdas electrolíticas. Los dispositivos que producen energía eléctrica, mediante una reacción química son las celdas galvánicas. Las celdas primarias son dispositivos de estado no uniforme que contienen cantidades iniciales fijas de reactivos. Las celdas de combustible son reactores de estado



estacionario a los que se dosifican los reactivos en forma continua y de los que se extraen los productos también en forma continua. Hay un tercer tipo de celdas electroquímicas conocidas como secundarias, que funcionan como las galvánicas cuando están en uso, pero que se pueden regenerar (recargar) invirtiendo la reacción de celda por medio de una aplicación de energía eléctrica.

Las Celdas de Combustible fueron inventadas y descubiertas en 1839. El alemán/suizo Christian Friedrich Schönbein publicó un artículo sobre el hidrógeno - oxígeno en el "Philosophical Magazine" en enero de 1839. Alrededor de la misma fecha el inglés Sir William Grove (1811-1896) estaba trabajando en conexión en serie y paralelo en su poderosa batería platino-zinc. En el artículo que publicó también en el "Philosophical Magazine" en febrero de 1839, Sir Grove indicaba la posibilidad de la reacción del hidrógeno - oxígeno para generar electricidad. Grove presentó en todos los detalles la celda de combustible. Por ende, a William Grove se le reconoce como el "Padre de las Celdas de combustible"; además, fue un juez y honorable científico. Gracias a sus experimentos en 1839 en electrólisis del agua, Grove razonó que debe ser posible invertir el proceso, demostrando que la combinación de hidrógeno y oxígeno generaba electricidad además de agua y calor.

El descubrimiento de la capacidad microbiana de generar electricidad se atribuye a Michael Potter ⁽¹⁷⁾, de la Universidad inglesa de Durham, que en 1911 consiguió producir una corriente eléctrica al conectar un electrodo en una petaca con levadura con otro electrodo en una solución sin organismos. Sin embargo, el concepto no se retomó hasta pasados los años 60, cuando los investigadores empezaron a comprender mejor los fundamentos de este proceso e intentaron introducir MFCs en la industria espacial como medio para depurar las aguas en las naves espaciales.

En 1976 aparecen las primeras MFCs con materiales y diseños actuales (Suzuki *et al.*) ⁽¹⁸⁾. Estas ideas son retomadas por Allen ⁽¹⁹⁾ y Bennetto ^(20,21) en la década de los 80 y las estudian más en detalle desarrollando MFCs alimentadas por carbohidratos, ésteres y aminoácidos.

Todavía en la década de los 90, las potencias obtenidas son bajas ($1 \text{ mW/m}^2 - 3.600 \text{ mW/m}^2$) así como las eficiencias (15%) dependiendo del sustrato, tipo de microorganismos y modelo de reactor. Diversos centros investigan para aumentar la potencia y la eficiencia.



No es hasta el año 2000 cuando por fin se comprende el mecanismo a nivel de metabolismo microbiano.

En 2004 B. E. Logan ⁽²²⁾ demuestra que se puede utilizar agua residual para generar energía y depurar las aguas. Ese mismo año se orienta el campo de las MFCs como fuente de energía alternativa, especialmente en países en vía de desarrollo.

En septiembre de 2007, en el 11th Congress on Anaerobic Digestion (AD11) en Brisbane, Australia, se hace una presentación oficial de un prototipo de una MFC que trabajará de forma continua produciendo energía mediante la depuración simultánea de aguas residuales de una empresa cervecera. Este es un proyecto conjunto entre Universidad de Queensland (Australia), el Laboratorio de Ecología microbiana y Tecnología de la Universidad de Ghent (Bélgica) y la Foster's Group.

En 2012, Ghasemi et al. ⁽²³⁾, fabricaron membranas en las que incorporaron nanofibras de carbono y carbono activo sobre Nafion de forma que disminuían el tamaño de poro y la rugosidad, consiguiendo un bloqueo en la transferencia de oxígeno del cátodo al ánodo y una disminución de la migración de microorganismos y otros elementos del ánodo al cátodo. También disminuía el ensuciamiento de la membrana, aumentando la conductividad. Las membranas con nanopartículas o rellenos producen más densidad de energía que las respectivas sin los rellenos, lo que nos abre una nueva vía de cara al futuro para buscar nuevas membranas con las ventajas de las PEMs y tratando de disminuir sus inconvenientes.

En 2015, Hernández-Fernández et al. ⁽²⁴⁾, introdujeron en la tecnología de las MFCs membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos, ya que sus propiedades físicas y químicas son de gran interés para su aplicación, entre otras cosas, porque pueden facilitar el intercambio iónico entre ánodo y cátodo.

La mayor parte de las investigaciones e inversiones realizadas en este campo de las MFCs, se han centrado en una carrera continua por conseguir la mayor potencia, que siendo sólo una de las variables a considerar y uno de los beneficios que esta tecnología proporciona, no deja de representar un atractivo valor añadido.

3.1.3. MFCs experimentales

Existen diversas configuraciones posibles para la construcción de sistemas MFC (Figuras 3.2. y 3.3.). Un diseño muy utilizado es una MFC con dos compartimentos contruidos en una forma tradicional de "H", consistiendo generalmente en dos



botellas conectadas por un tubo que contiene un separador que es generalmente una membrana de intercambio catiónico (CEM) por ejemplo Nafion® o Ultrex® o simplemente un puente salino (Figuras 3.2. F y 3.2. A.). La clave de este diseño está en elegir una membrana que permita que los protones pasen de un compartimento a otro (la CEM también se llama membrana de intercambio protónico, PEM), pero lo ideal sería elegir una PEM que no permita el paso del sustrato ni de los electrones a la cámara catódica (normalmente disolución tampón o al aire). En la configuración de doble cámara, la membrana se asegura con abrazaderas en medio de los tubos que conectan las botellas (Figura 3.2. F). Sin embargo, el tubo por sí mismo no es necesario. Mientras los dos compartimentos se mantengan separados, pueden ser presionados por arriba, sobre cualquier lado de la membrana afianzándola con abrazaderas para formar una superficie grande (Figura 3.2. B). Una manera económica de ensamblar las botellas es utilizar un tubo de cristal que se calienta y se dobla en forma de "U", llenado con agar-agar y sal (tiene la misma función que una membrana de intercambio protónico), e insertado a través de la tapa de cada una de las botellas (Figura 3.2. A). El puente salino de la MFC, sin embargo, produce poca energía debido a la alta resistencia interna. Los sistemas de doble cámara (forma de "H") son aceptables para la investigación de parámetros básicos, como producción de energía por uso de nuevos materiales, temperatura óptima de funcionamiento, o estudio de tipos de comunidades microbianas que se presentan durante la degradación de compuestos específicos; pero con ellos se producen bajas densidades de potencia. La cantidad de energía que se genera en estos sistemas se ve afectada por el área superficial del cátodo en relación con la del ánodo y por la superficie de la membrana. La densidad de energía, P , producida por estos sistemas está limitada básicamente por alta resistencia interna y por pérdidas en los electrodos, como se verá en apartados posteriores. A la hora de comparar la energía producida por estos sistemas, tiene mayor sentido hacerlo clasificándolos en base a los ánodos, cátodos y membranas.

No es necesario poner el cátodo en agua, ni tampoco separar los compartimentos anódico y catódico cuando se emplea oxígeno como aceptor de electrones, ya que el cátodo se puede poner en contacto directo con el aire (Figuras 3.2. E, 3.2. C, 3.2. D), en presencia o en ausencia de una membrana. Los sistemas de arcilla caolín, separador y cátodo de grafito, fueron conjuntados para formar una estructura de separador y cátodo combinados. Las mayores cantidades de densidad de energía se han producido utilizando el oxígeno como aceptor de electrones cuando los cátodos en disolución acuosa se han sustituido por los cátodos al aire. En la configuración



más simple, se ponen el ánodo y el cátodo a cada lado del tubo, el ánodo es sellado contra un plano y el cátodo expuesto al aire en uno de los laterales, y agua en el otro (Figura 3.2. E). Cuando una membrana es utilizada en este sistema de cátodo al aire, sirve sobre todo para guardar el agua que se escapa a través del cátodo, aunque también reduce el oxígeno por difusión en el compartimento del ánodo. La utilización del oxígeno por las bacterias en la cámara anódica puede dar lugar a una baja eficiencia coulombica (definida como la fracción de electrones recuperados como corriente entre la recuperación máxima posible). La presión hidrostática en el cátodo hace que el agua escape, pero puede ser reducida al mínimo aplicándose capas de politetrafluoroetileno (PTFE) en el exterior del cátodo permitiendo la difusión de oxígeno limitando la pérdida de agua.

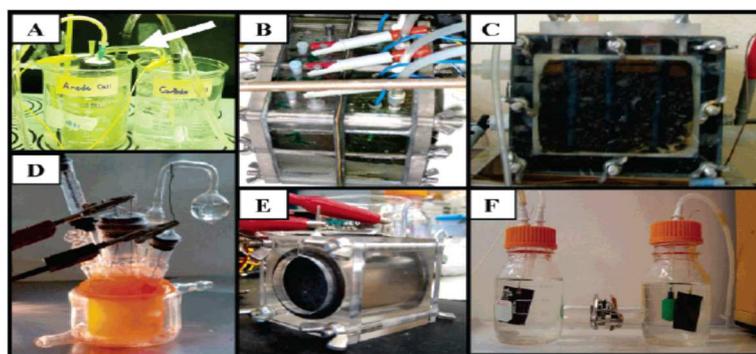


Figura 3.2. Tipos de MFCs: A. Doble cámara conectada por puente salino. B. Compartimento de cuatro cámaras separadas por una PEM. C. Sistema como B pero con flujo de agua constante a través del ánodo. D. MFC fotoheterotrófica. E. MFC de una sola cámara con cátodo al aire. F. MFC de doble cámara en "H", equipado con sistema de inertización en ánodo y oxigenación en cátodo ⁽²⁵⁾.

Han surgido diferentes variaciones en estos diseños básicos con el objetivo de intentar aumentar la densidad de energía o de conseguir un flujo continuo de agua a través de la cámara anódica (en contraste con los sistemas anteriores, que todos son procesos discontinuos). Otros sistemas se han diseñado con un reactor cilíndrico externo con una cámara concéntrica que es el cátodo (Figura 3.3. D), y con un reactor cilíndrico interno (ánodo granular) con el cátodo en el exterior (Figura 3.3. A). Otra variación es diseñar el sistema como reactor de biopelícula fija, con paso continuo de fluido a través de los ánodos porosos hacia una membrana que separa el ánodo del cátodo (Figura 3.3. B). Los sistemas se han diseñado para asemejarse al combustible de las pilas de hidrógeno, donde una CEM se intercala entre el ánodo y cátodo (Figura 3.3. C). Para aumentar el voltaje total del sistema, las MFCs se pueden apilar en sistemas en serie de placas planas (Figura 3.3. E).



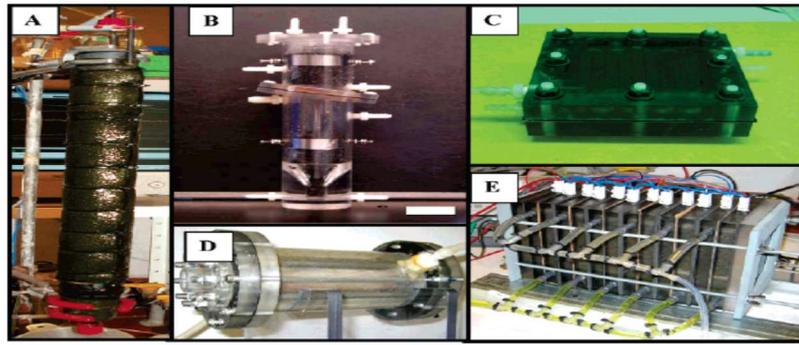


Figura 3.3. MFCs en sistemas continuos: A. MFC tubular con ánodo interno de lecho de grafito y cátodo externo. B. MFC tubular con ánodo debajo, cátodo arriba y membrana inclinada. C. Placa plana que crea canal para que el líquido fluya por el electrodo. D. MFC con dos cilindros concéntricos: Interno con el cátodo al aire y externo con ánodo formado por barras de grafito. E. 6 MFCs apiladas en serie, formando un solo reactor ⁽²⁵⁾.

3.1.4. Componentes de las MFCs

3.1.4.1. Ánodo

Los materiales anódicos deben ser conductores, biocompatibles, y químicamente estables en el medio con que se alimenta la cámara en la que se encuentran. El acoplamiento metálico utilizado para dar consistencia al ánodo debe ser consistente y no susceptible de corrosión en el medio en que se sumerge, así por ejemplo, podría usarse el acero inoxidable, pero el cobre no, debido a que la presencia de iones de cobre en la disolución, efecto de la posible corrosión del mismo, puede resultar tóxica para las bacterias. El material más versátil del electrodo es el carbón, disponible como placas compactas de grafito, barras, o gránulos, como material fibroso (tela, filtro, paño, papel, fibras, espuma), y como carbón vidrioso.

Ejemplos de materiales adecuados para los electrodos del ánodo son placas o barras del grafito debido a que son relativamente baratas, fáciles de modelar, y tienen un área superficial definida. La mayor área superficial se obtiene con los electrodos de filtro del grafito que pueden llegar a tener áreas superficiales de 0,47 m²/g. Sin embargo, no toda el área superficial indicada está necesariamente disponible para las bacterias. También se han utilizado como electrodos fibra, papel, espuma y paño o manta de carbón.

La mayor área superficial se ha conseguido utilizando un material compacto como el carbón vítreo reticulado, disponible con diversos tamaños de poro, o usando capas de gránulos de carbón empaquetados o granos. En ambos casos mantener una alta



porosidad es importante para evitar pérdidas en el crecimiento bacteriano. Sin embargo, el efecto del crecimiento de la biopelícula sobre las diferentes superficies no se ha examinado adecuadamente.

Para aumentar el funcionamiento del ánodo, se han seguido diversas estrategias químicas y físicas. Park *et al.* (2000)⁽²⁶⁾, incorporaron manganeso (IV) y Fe (III) que usados de forma covalente se ligaron al rojo neutral para mediar la transferencia de electrones al ánodo. Los materiales electrocatalíticos tales como compuestos de Pt/polianilinas también se han demostrado que mejoran el paso y la generación de corriente ayudando a la oxidación directa de metabolitos microbianos.

3.1.4.2. Cátodo

Debido a su buen funcionamiento, el ferricianuro ($K_3 [Fe (CN)_6]$) ha sido uno de los aceptores de electrones alternativos al oxígeno utilizados de forma experimental en pilas de combustible microbianas. La mayor ventaja del ferricianuro es el bajo sobrepotencial si se utiliza un cátodo de carbón con forma plana, obteniendo un potencial catódico próximo al de circuito abierto. El mayor inconveniente es que la sustancia se consume, se reduce, y hay que sustituir el catolito periódicamente. Además, a largo plazo el rendimiento del sistema puede verse afectado por la difusión del ferricianuro a través de la membrana de intercambio protónico, llegando hasta la cámara anódica y suponiendo un problema debido a su toxicidad.

El oxígeno es el aceptor de electrones más adecuado para una MFC debido a su alto potencial de oxidación, su disponibilidad, bajo coste (gratis en el aire), la sostenibilidad y la no formación de productos contaminantes (el agua es el único producto final formado). La elección de los materiales catódicos afecta en gran medida al rendimiento y es muy diversa según el tipo de pila. Debido a una cinética muy lenta en la reducción del oxígeno en la lámina de carbono, y el consiguiente elevado sobrepotencial; los cátodos utilizados con un único catalizador como es el propio carbono presentan una cinética muy lenta para la reducción del oxígeno, y sólo pueden ser utilizados en sistemas donde la cinética anódica sea lenta también, de modo que la lentitud de la reducción de oxígeno en el cátodo no limite el sistema. Se ha demostrado que en el agua del mar, la reducción del oxígeno en cátodos de carbono es obra de una acción microbiana. Esa reducción de manera microbiana también ha sido observada en cátodos de acero inoxidable que reducen el oxígeno rápidamente cuando se les ayuda con la acción de una biopelícula.



Para aumentar la tasa de reducción de oxígeno se usa en general platino como catalizador, para oxígeno disuelto en el catolito o al aire libre (gas de difusión) en el cátodo. Para disminuir el coste de la MFC la carga en platino en el cátodo puede reducirse hasta niveles del orden de $0,1 \text{ mg/cm}^2$. La estabilidad a largo plazo del platino es uno de los puntos que necesita ser investigado más a fondo y es imperativa la necesidad de nuevos tipos de catalizadores alternativos a éste, de bajo coste.

Como cátodos para las MFCs han sido propuestos catalizadores libres de metales nobles que utilizan hierro (II) pirolizado, ftalocianina, porfirinas, espinelas, piroclorinas o perovskitas⁽²⁷⁾.

3.1.4.3. Membrana de intercambio protónico

La mayoría de los diseños de las MFCs requieren la separación de los compartimentos anódico y catódico mediante una membrana de intercambio protónico (PEM). El uso más común para una PEM es el Nafion® 115 o 117. Una posible alternativa al Nafion®, es la membrana Ultrex CMI - 7000, muy utilizada en diferentes grupos de estudio en MFCs y que tiene una mejor relación precio - rendimiento que el Nafion®. Cuando una PEM se utiliza en una MFC, es importante tener en cuenta que puede ser permeable a los productos químicos utilizados, como oxígeno, iones, o de la materia orgánica utilizada como sustrato. El mercado de las membranas de intercambio de iones está en constante crecimiento, y son necesarios estudios sistemáticos para evaluar el efecto de la membrana en el rendimiento.

En este trabajo, se utilizan membranas de inclusión polimérica con líquidos iónicos: PVC como polímero y Metil Trioctil Amonio Cloruro (MTOACl) como líquido iónico. La teoría de la fabricación de estas membranas con polímeros y la teoría de los líquidos iónicos se desarrollan en los puntos 3.2 y 3.3.

3.1.5. Aplicaciones de las MFCs

Las pilas de combustible microbianas tienen varios potenciales usos. El primero y más obvio es la depuración del residuo acuoso y el aprovechamiento de la electricidad producida como fuente energética. Virtualmente cualquier materia orgánica podría ser utilizada como sustrato para alimentar la pila de combustible.



3.1.5.1. Tratamiento de aguas residuales

Como se ha comentado, la producción de electricidad a partir de aguas residuales es la gran apuesta por parte de las MFCs hasta el momento y ha sido considerada desde 1991 ⁽²⁸⁾. Las aguas residuales urbanas contienen una gran cantidad de compuestos orgánicos que sirven como sustrato a las MFCs. Los residuos sanitarios, aguas residuales de la industria alimentaria y residuos agrícolas son magníficas fuentes de biomasa para las pilas de combustible microbianas debido a su alto contenido en materia orgánica ⁽²⁹⁻³¹⁾. Las razones que impulsan a profundizar en este método es que las pilas de combustible microbianas pueden presentar ventajas frente a los tratamientos de agua existentes. Las MFCs podrían ser instaladas en plantas de tratamiento de aguas residuales de manera que las bacterias consumirían material de desecho del agua y producirían la energía necesaria para el funcionamiento de algunos equipos de la planta. Las pilas de combustible microbianas generan un 50% - 90% menos fangos que los tratamientos convencionales ⁽³²⁾. Las moléculas orgánicas, como acetato, propionato y butirato presentes en el agua residual son degradadas a CO₂ y agua y algunas de las bacterias usadas en este tipo de pilas tienen una especial capacidad de eliminar sulfatos ⁽³³⁾. En algunos casos se ha llegado a obtener una eliminación de DQO del 90% ^(29, 34), y también eficiencias coulombicas de hasta el 80% ⁽³⁵⁾.

3.1.5.2. Producción de electricidad

Las MFCs son capaces de convertir la energía química almacenada en la materia orgánica en energía eléctrica con la ayuda de microorganismos. Al ser una conversión directa, las MFCs emplean la energía más eficientemente que los motores uniformes de combustión que están limitados por el Ciclo de Carnot, de la misma manera que lo hacen las pilas de combustible convencionales. A pesar de esta eficiencia energética, por ahora, la potencia generada por estas pilas es generalmente pequeña ⁽³⁶⁻³⁷⁾. Una manera factible de resolver este problema es almacenar la electricidad en dispositivos recargables y después distribuirla al usuario final ⁽³⁸⁾. Se han utilizado condensadores para el desarrollo de un robot, ecoBot, que generará su propia electricidad a través de los insectos que pueda atrapar y posteriormente digerir a través de pilas de combustible especiales que degradarán la glucosa de los esqueletos de los insectos y liberará electrones. Este tipo de robótica atrae a la industria militar y aeroespacial. En la Figura 3.4 pueden apreciarse una fotografía y un esquema de un ecoBot.



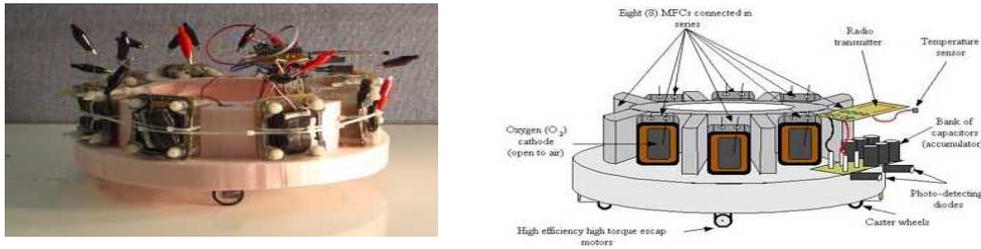


Figura 3.4. Imágenes de un ecobot, fotografía lateral y esquema general de diseño.

Las pilas de combustible microbianas se han convertido para algunos investigadores (39) en una fuente de alimentación perfecta para gastrobots, que son máquinas inteligentes que obtienen sus requerimientos energéticos de la digestión de comida real. Esta comida puede consistir en carbohidratos y lípidos, o simplemente en una fuente más simple, como el alcohol. La fuente de energía de los gastrobots es generalmente una mezcla de proteínas y carbohidratos. En la Figura 3.5 se muestra una fotografía de un gastrobot.



Figura 3.5. Imagen de un gastrobot.

Para mejorar desde el ahorro de combustible al rendimiento del mismo en sus diferentes prestaciones, la industria del automóvil se está basando en la mecatrónica, que es la integración de sistemas mecánicos ya familiares con nuevos componentes y control de software inteligente, como son estos robots que funcionan con MFCs.

3.1.5.3. Biosensores

Entre las aplicaciones de las MFCs destacan los biosensores, sistemas de eliminación de nutrientes. Puesto que la energía eléctrica generada por una pila de combustible microbiana es directamente proporcional a la energía obtenida del sustrato como combustible, una MFC puede ser utilizada para medir la fuerza de concentración de un agua residual. Normalmente la carga de las aguas residuales se mide con el método estandarizado de la DBO_5 , lo cual puede suponer un tiempo muy largo cuando se realizan controles a tiempo real. Un sensor de tipo MFC de DBO puede ser utilizado para medir los valores a tiempo real de la demanda biológica de oxígeno.



3.2. POLÍMEROS PARA FABRICACIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO DE PROTONES (PEM): POLICLORURO DE VINILO

Anteriormente, se ha comentado el hecho de que las membranas de Nafion® y Ultrex® son los tipos de membrana más utilizados para el intercambio de protones. Sin embargo, existen una serie de polímeros que son alternativas en la fabricación de membranas para este tipo de intercambio. Estos polímeros son: polímero que contiene 4-ácido aminobenzoico, el ácido p-toluenosulfónico – unido al polímero, el polimetacrilato de metilo (PMMA) y el policloruro de vinilo (PVC).

Estudios previos realizados por este grupo de investigación determinaron que este último polímero, el PVC, es el que mejores resultados proporciona con respecto a su uso con disoluciones acuosas.

3.2.1. Historia

Los antecedentes de la industria del PVC se remontan al año 1835, cuando Justus von Liebig descubrió el cloruro de vinilo al hacer reaccionar el dicloroetileno con el potasio.

En 1915, el alemán Fritz Klatte polimerizó el cloruro de vinilo mediante el uso de peróxidos orgánicos. Pero el PVC no pasó de ser una curiosidad de laboratorio hasta mediados de los años 1920, cuando Waldo Semon, un científico al servicio de BF Goodrich, desembocó en este singular material, de fantásticas propiedades, mientras estaba buscando un sustituto para el caucho. Intrigado por su hallazgo, realizó diversos estudio y experimentó hasta encontrar la forma de hacerlo moldeable, dando inicio a la era de este versátil termoplástico.

En 1926, el PVC comenzó a ser producido comercialmente en Alemania. En un breve período de tiempo, los primeros productos, como fueron impermeables o cortinas para baño, inundaron el mercado. Las plantas de PVC comenzaron a florecer en Estados Unidos durante los años 30 y - tan sólo una década después - el PVC se utilizaba en una gran variedad de aplicaciones industriales.

En la década de 1940, se introdujo el PVC en el sector automotriz con una de sus más célebres aplicaciones: las capotas de vinilo. Los usos y técnicas se multiplicaron



durante y después de la Segunda Guerra Mundial, cuando los fabricantes de PVC volcaron su atención en apoyar los esfuerzos militares.

Durante la década de 1950 surge la industria de juguetes de PVC, los discos de acetato de vinilo y el uso del PVC en películas flexibles para empaque.

En el decenio de los años 1960, los métodos para prolongar la durabilidad del vinilo abren las puertas para las aplicaciones de larga vida útil en el sector de la construcción. Las tuberías de PVC reemplazaron a sus predecesoras de asbesto-cemento y pronto transportaron agua a millares de industrias y hogares.

El extraordinario desarrollo del PVC en las últimas décadas se refleja en las innumerables aplicaciones desarrolladas, incluyendo campos tan sofisticados como el cuidado de la salud y la informática. Al iniciarse el nuevo siglo, los usos del PVC siguen multiplicándose y ofreciendo nuevas soluciones para hacer más fáciles y seguras las actividades humanas.

3.2.2. Propiedades

El PVC es un material esencialmente amorfo con porciones sindiotácticas que no constituyen más de 20% del total, y que, generalmente, cuenta con grados de cristalinidad menores.

El PVC es un polvo blanco, inodoro e insípido, fisiológicamente inofensivo. Tiene un contenido teórico de 57% de cloro, difícilmente inflamable: no arde por sí mismo. La estructura de la partícula a veces es similar a la de una bola de algodón. El diámetro varía dependiendo del proceso de polimerización.

Del proceso de suspensión y masa se obtienen partículas de 80 - 200 micras, por dispersión de 0.2 - 4 micras y por solución de 0.2 micras. La configuración de las partículas de PVC varía desde esferas no porosas y lisas hasta partículas irregulares y porosas.

El PVC especial para compuestos flexibles, debe poseer suficiente y uniforme porosidad para absorber los plastificantes rápidamente.

Para compuestos rígidos, la porosidad es menos importante, debido a que se obtiene mayor densidad aparente.



Para formular un compuesto de PVC, se requiere escoger la resina conforme a los requerimientos en propiedades físicas finales, como flexibilidad, procesabilidad y aplicación para un producto determinado.

La gran polaridad que proporciona el átomo de cloro transforma al PVC en un material rígido. El PVC acepta fácilmente diversos plastificantes, modificándolo para que resulte más flexible y elástico. Esto explica la gran versatilidad que caracteriza a este polímero, empleado para fabricar artículos de gran rigidez y accesorios para tuberías, productos semiflexibles como perfiles para persianas y otros muy flexibles como sandalias y películas.

La estructura del PVC puede ser comparada con la del polietileno. La diferencia radica en que un átomo de la cadena del polietileno es sustituido por un átomo de cloro en la molécula del PVC. Este átomo aumenta la atracción entre las cadenas polivinílicas, dando como resultado un polímero rígido y duro.

3.2.3. Características

a) Forma y tamaño de la partícula

Su forma es esférica y es similar a una bola de algodón. El tamaño varía según se trate de resina en suspensión o en masa. En el caso de la resina en suspensión, el diámetro de la partícula va de 40 micras (resina de mezcla) a 80 - 120 micras (resina de uso general). En el caso de resina en masa, el diámetro de la partícula es de 0.8 - 10 micras.

b) Porosidad de la partícula

Es una característica de cada tipo de resina. A mayor porosidad, mayor facilidad para la absorción del plastificante, acortándose los ciclos de mezclado y eliminando la posibilidad de que aparezcan irregularidades en el producto terminado.

c) Peso molecular

Su promedio se mide indirectamente evaluando la viscosidad específica en disoluciones al 0.4% de nitrobenzeno o la viscosidad inherente en disoluciones al 0.5% de ciclohexanona. En el primer caso, se obtienen valores de 0.30 - 0.71 g/mol y en el segundo de 0.650 - 1.348 g/mol. Conforme disminuye el peso molecular, las temperaturas de procesamiento de las resinas serán más bajas y más fácilmente



procesables; las propiedades físicas en el producto terminado (tales como la tensión y la resistencia al rasgado) serán más pobres; y el brillo y la capacidad para aceptar más carga será mejor y la fragilidad a baja temperatura, menor.

d) Gravedad específica

Los valores típicos para la resina en suspensión tipo homopolímero son de 1.40 g/cm³ y para copolímeros cloruroacetato de vinilo son de 1.36 - 1.40 g/cm³. Los compuestos modifican su gravedad específica al adicionar cargas o plastificantes. El plastificante reduce el peso específico; por cada 10 partes de DOP se reduce en aproximadamente 0.02 gramos, mientras que la carga lo aumenta en función del tipo de carga de que se trate.

e) Estabilidad térmica

A mayor peso molecular, se tiene mayor estabilidad térmica. Durante su procesamiento, la resina se degrada al recibir calor y trabajo. La degradación se presenta en forma de amarillamiento y empobrecimiento de las propiedades mecánicas del producto. Para evitar esto se incorporan los estabilizadores.

f) Características de procesabilidad

La temperatura de fusión (temperatura de transición vítrea) de la resina en suspensión homopolímero es de 140°C y la de copolímero de 130°C. Al ser formuladas, las temperaturas de fusión de las resinas aumentan hasta 160°C y 180°C. Las cargas y los plastificantes también sirven para aumentar dicha temperatura, aunque algunos lo hacen con mayor efectividad que otros.

g) Propiedades mecánicas: Resina en masa y Resina en suspensión

Resina en masa: Como resultado de la formulación de resina en masa se obtiene el plastisol. Las principales propiedades del plastisol son: viscosidad, dilatancia y esfuerzo mínimo de deformación. La viscosidad, en las resinas en masa, es una característica básica, ya que mediante la apropiada viscosidad se controlan los espesores y velocidades de aplicación y las características del producto terminado. Las características de flujo observadas se consideran como no-newtonianas; es decir, que la relación entre el esfuerzo cortante contra la velocidad de corte no es igual para



todas las velocidades. Así, tenemos que la velocidad del recubrimiento (cm/s) contra el espesor del recubrimiento (cm) nos da la relación de corte.

El esfuerzo mínimo de deformación es la fuerza inicial mínima. Para comenzar el movimiento de un plastisol debe controlarse para cada tipo de formulación, para que no gotee y no traspase la tela.

Dilatancia es una viscosidad aparente que aumenta al crecer la fuerza cortante; a menor cantidad de plastificante, mayor dilatación. A altas velocidades de corte, se usa el reómetro Severs, que da valores en gramos de plastisol por cada 100 segundos.

También es importante considerar que al aplicar calor a una dispersión de PVC en plastificante (*plastisol*), la viscosidad se eleva gradualmente y el material se transforma en sólido. Existe una temperatura óptima de fusión (175°C) con la cual se logran las propiedades óptimas de elongación y tensión.

Resina en suspensión: Como resultado de la formulación de resinas en suspensión, se obtienen compuestos en forma de polvo seco. Cuando se procesan gradualmente se transforman en un líquido viscoso de características no-newtonianas; aquí también existe una temperatura óptima de fusión con la que el líquido obtiene sus propiedades de flujo más adecuadas para realizar la operación de transformación (160°C-180°C).

h) Propiedades químicas

El PVC es soluble en ciclohexanona y tetrahidrofurano. Puede copolimerizarse con acetato de vinilo y cloruro de vinilideno, reduciéndose la temperatura de fusión. El PVC rígido resiste a humos y líquidos corrosivos, a soluciones básicas y ácidas, a soluciones salinas y a otros solventes y productos químicos. Tiene buena estabilidad dimensional. Es termoplástico y termosellable. Sólo arde en presencia de fuego. De otra forma: tiene buena resistencia a los efectos del medio ambiente, principalmente al ozono.

i) Propiedades eléctricas

Tiene gran poder de aislamiento eléctrico. Para medirlo se usa el método de resistividad volumétrica, que también permite controlarla.



j) Resistente y liviano

Su fortaleza ante la abrasión, su baja densidad (1,4 g/cm³), su resistencia mecánica y al impacto, son las ventajas técnicas claves para su elección en la edificación y construcción.

k) Versatilidad

Gracias a la utilización de aditivos como estabilizantes o plastificantes, el PVC puede transformarse en un material rígido o flexible, teniendo así gran variedad de aplicaciones.

l) Estabilidad

Es estable e inerte. Se emplea extensivamente donde la higiene es una prioridad. Los catéteres y las bolsas para sangre y hemoderivados están fabricados con PVC.

m) Longevidad

Es un material excepcionalmente resistente. Los productos de PVC pueden durar hasta más de 60 años, como se comprueba en aplicaciones tales como tuberías para conducción de agua potable y sanitarios. Una evolución similar ocurre con los marcos de puertas y ventanas en PVC.

n) Seguridad

Debido al cloro que forma parte del polímero PVC, no se quema con facilidad ni arde por sí solo y deja de arder una vez que la fuente de calor se ha retirado. Se emplea eficazmente para aislar y proteger cables eléctricos en el hogar, en las oficinas y en las industrias. Los perfiles de PVC empleados en la construcción para recubrimientos, cielorrasos, puertas y ventanas, tienen también la propiedad de ser ignífugos.

3.2.4. Aplicaciones

El PVC es un material tan versátil que es utilizado en todos los campos científicos: en medicina y en la fabricación de todo tipo de objetos, desde juguetes hasta ventanas o cables.



3.2.5. Estructura

Estructuralmente, el PVC es un polímero vinílico. Es similar al polietileno, con la diferencia de que cada dos átomos de carbono, uno de los átomos de hidrógeno está sustituido por un átomo de cloro.

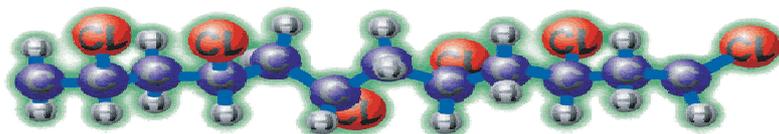


Figura 3.6. Estructura del PVC.

La estructura del policloruro de vinilo corresponde a una disposición cabeza-cola. Existe evidencia de la ramificación del polímero y ésta depende de la temperatura de polimerización y del peso molecular. El PVC es un polímero amorfo de baja cohesión molecular. Debido al pequeño tamaño del sustituyente puede presentar cierta cristalinidad. Los polímeros comerciales contienen aproximadamente un 5% de regiones cristalinas, que han sido atribuidas a una estructura sindiotáctica.

Polimerización

El PVC está compuesto de los siguientes elementos sencillos: cloro (derivado de la sal común) en un 57 % y etileno (derivado del petróleo) en un 43%. El compuesto resultante de la reacción entre ambos, dicloro etano, se convierte a altas temperaturas en el gas cloruro de vinilo (CVM).

A través de una reacción química conocida como polimerización, el CVM se transforma en un polvo blanco, fino y químicamente inerte: la resina de PVC. Luego se le añaden aditivos para fabricar los diferentes productos convirtiéndolo en un material rígido o de gran flexibilidad, compacto o espumado, opaco o de gran cristalinidad, mate o de gran brillo e infinidad de colores.

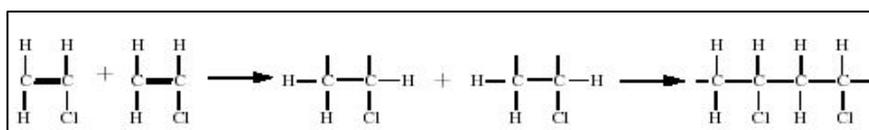


Figura 3.7. Polimerización del PVC.

Los métodos de polimerización industrial del policloruro de vinilo en orden de importancia son: suspensión, emulsión y masa. La polimerización en solución sólo se utiliza para la obtención de copolímeros muy específicos.



3.3. LÍQUIDOS IÓNICOS

Los líquidos iónicos son, como se puede deducir de su propio nombre, líquidos compuestos exclusivamente de iones. Sin embargo, hay que hacer una distinción entre líquido iónico y sal fundida, ya que al contrario que las sales fundidas, los líquidos iónicos se encuentran en estado líquido a temperaturas inferiores a los 100°C y poseen una relativa baja viscosidad⁽⁴⁰⁾. De un modo más exacto, los líquidos iónicos se definen como sales orgánicas que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente y se componen de un catión orgánico y un anión poliatómico inorgánico⁽⁴¹⁾.

3.3.1. Propiedades

Los líquidos iónicos poseen ciertas propiedades físicas y químicas que los convierten en objeto de gran interés para la comunidad científica:

- a) Baja presión de vapor: lo que supone una volatilidad muy baja e incluso nula en algunos casos; esta característica los convierte en candidatos ideales para las separaciones por destilación, siendo esto favorable desde el punto de vista medioambiental.
- b) Estabilidad química: siendo generalmente no inflamables.
- c) Estabilidad térmica: lo que les permite mantenerse en estado líquido e inalterable en un amplio intervalo de temperaturas; el límite superior se encuentra entre 350 - 400 °C, donde se produce la descomposición térmica del ión orgánico.
- d) Buenas propiedades electroquímicas: se ha observado una respuesta satisfactoria al utilizar ciertos líquidos iónicos como electrolitos, fijándolos en membranas directamente o fabricando geles poliméricos basados en líquidos iónicos⁽⁴²⁻⁴⁵⁾.

3.3.2. Líquidos Iónicos en Membranas de Intercambio Iónico

La ciencia de las membranas ocupa en la actualidad un importante lugar entre los temas de investigación más importantes del mundo, con ventas de sistemas de membrana que superan los 1.000 millones de dólares anuales⁽⁴⁶⁾. Entre los procesos que se están desarrollando, las membranas líquidas soportadas (Supported Liquid Membranes - SLM), soportes porosos cuyos poros están impregnados con un



disolvente, han mostrado un gran potencial en diferentes aplicaciones ⁽⁴⁷⁻⁴⁹⁾. La técnica SLM es una combinación de tres procesos que ocurren de manera simultánea: extracción de moléculas de la fase de alimentación a la membrana, difusión a través de la membrana y re-extracción hacia la fase receptora. Entre sus numerosas ventajas están la especificidad, la cantidad mínima de disolvente necesaria y el hecho de que las etapas de extracción y re-extracción se puedan combinar en un solo paso ⁽⁵⁰⁾. Desafortunadamente, en la literatura se encuentran pocas aplicaciones de esta técnica SLM disponibles a gran escala, debido principalmente a la insuficiente estabilidad de las membranas ^(51,52). Para explicar esta baja estabilidad de las membranas líquidas soportadas, se han propuesto diversos mecanismos: pérdida de fase orgánica de la membrana, ya sea por evaporación o disolución/dispersión en las fases adyacentes, diferencia de presión, etc. ⁽⁵³⁾. A diferencia de los disolventes utilizados anteriormente en las SLMs, los líquidos iónicos poseen propiedades únicas que son interesantes en el contexto de las membranas líquidas ⁽⁵⁴⁻⁵⁶⁾.

Los líquidos iónicos, como se ha comentado anteriormente, son sales orgánicas que permanecen como líquidos a temperatura ambiente. Normalmente consisten en un catión orgánico (Imidazolio, Piridinio, Pirrolidinio, Fosfonio o Amonio) y un anión polinómico inorgánico (Tetrafluoroborato, Hexafluorofosfato o Cloruro) o, cada vez más utilizado, un anión orgánico (Trifluorometilsulfonato o Bis [(trifluorometil) sulfonil] imida) ⁽⁵⁷⁾. En las Figuras 3.8 y 3.9, se pueden observar las estructuras más comunes de cationes y aniones de los líquidos iónicos. Debido a su presión de vapor cercana a cero y su buena estabilidad química y térmica, con un amplio rango de temperatura en el que son estables con una presión de vapor insignificante, los líquidos iónicos han sido considerados como disolventes benignos para el medio ambiente en comparación con los disolventes orgánicos volátiles. Además, las propiedades de los líquidos iónicos (hidrofobicidad, viscosidad, solubilidad, etc.) pueden modificarse alterando el grupo sustitutivo en el catión o el anión combinado ^(57,58) para hacerlos más aplicables en muchos campos físicos y químicos. De hecho, los líquidos iónicos se han utilizado para reemplazar los disolventes orgánicos volátiles en una amplia variedad de procesos químicos a escala de laboratorio, como separaciones y purificaciones ⁽⁵⁹⁾, medios de reacción en bioquímica y catálisis química ⁽⁶⁰⁾.



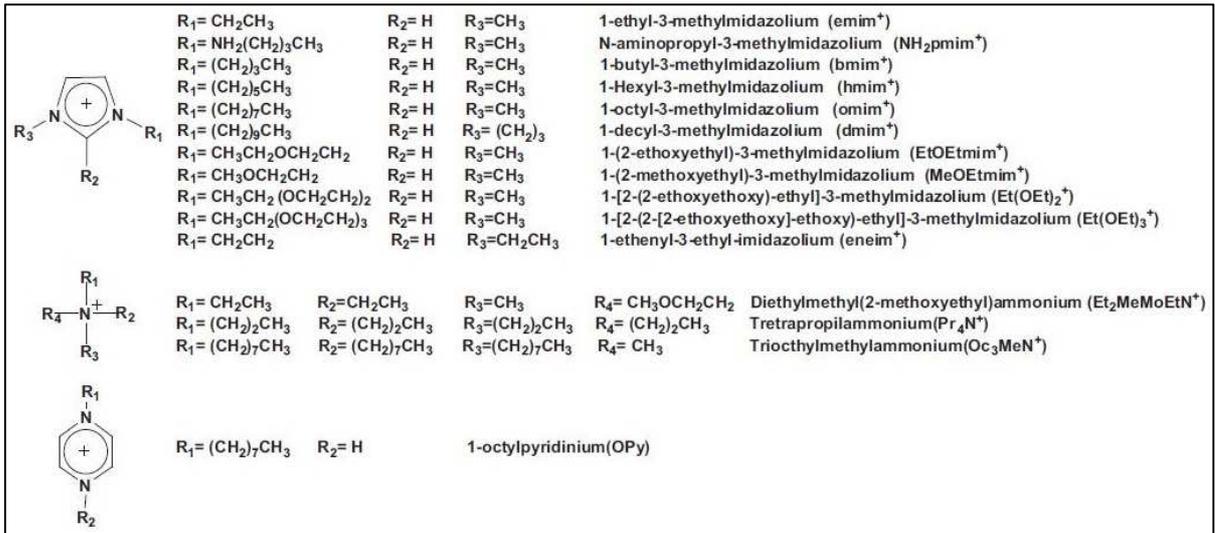


Figura 3.8. Ejemplos de cationes utilizados en líquidos iónicos ⁽¹⁵⁹⁾.

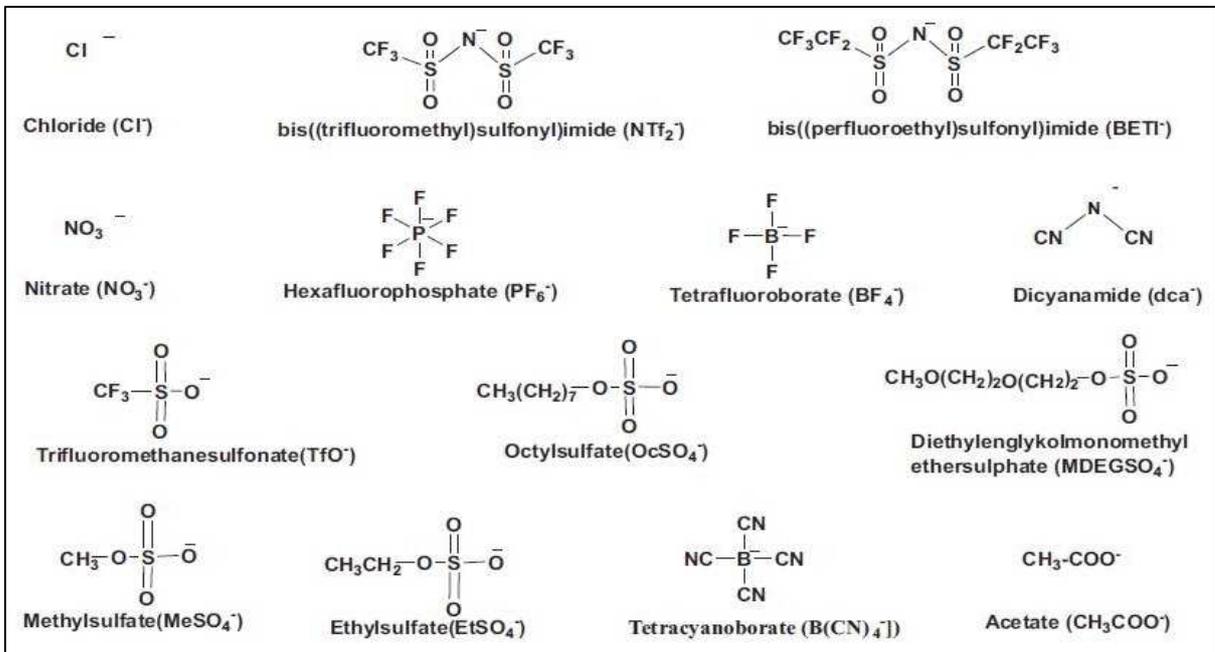


Figura 3.9. Ejemplos de aniones utilizados en líquidos iónicos ⁽¹⁵⁹⁾.

El uso de estos nuevos disolventes como una fase de membrana líquida consigue la estabilización de las membranas líquidas soportadas debido a su presión de vapor despreciable, la posibilidad de minimizar su solubilidad en las fases circundantes mediante la selección adecuada del catión y el anión, y su alta viscosidad (hasta 500 cP) que podría ralentizar el desplazamiento de los líquidos de los microporos bajo presión. Otras propiedades interesantes de los líquidos iónicos en el contexto de las membranas líquidas son su alta conductividad iónica y su alto poder de solubilidad. Todas estas propiedades mencionadas han conseguido que los líquidos iónicos sean considerados como disolventes de diseño ecológicos.



En los últimos años, diversos investigadores han analizado y reportado informes donde ofrecen datos sobre estas membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos, que lograron el transporte selectivo de compuestos orgánicos como aminas, alcoholes, ácidos orgánicos, cetonas, éteres e hidrocarburos aromáticos ⁽¹⁶⁰⁾, gases mixtos ⁽¹⁶¹⁾ e iones metálicos ⁽¹⁶²⁾.

3.3.3. Aspectos Ecológicos

Durante la última década, se ha observado un gran interés en el estudio de la toxicidad de los líquidos iónicos ⁽¹⁶³⁾. Diferentes estudios han informado sobre diferentes grados de toxicidad de los líquidos iónicos, en comparación con las sustancias químicas utilizadas actualmente como disolventes en la industria química, lo que podría explicarse por la enorme variedad de estos compuestos. También se ha encontrado que el contenido de agua de un líquido iónico afecta al grado de toxicidad de líquidos iónicos basados en los aniones PF₆, ya que este anión puede degradarse en presencia de agua y formar HF ⁽¹⁶⁴⁾.

De estudios anteriores, se ha obtenido información estructural para un diseño racional de líquidos iónicos más seguros. Por ejemplo, se ha correlacionado la toxicidad del líquido iónico directamente con la longitud del sustituyente alquilo en el catión, mientras que el anión tiene un efecto bajo en este parámetro ⁽¹⁶⁵⁾. Por otro lado, se debe tener en cuenta que, a diferencia de los disolventes convencionales, la presión de vapor despreciable generalmente asociada con los líquidos iónicos produciría menores emisiones y, en consecuencia, una exposición reducida. Las evaluaciones del riesgo que representan los líquidos iónicos para el medio ambiente, en comparación con los disolventes industriales tradicionales, deben considerar no solo la toxicidad, sino también esta exposición presumiblemente reducida a los líquidos iónicos. La exposición reducida a líquidos iónicos no solo se debe su despreciable presión de vapor, sino también a la posible menor bioacumulación del líquido iónico. La bioacumulación, capacidad de penetración a través de las membranas y la acumulación en organismos, podría medirse por el coeficiente de partición octanol-agua. Cuanto mayor es este coeficiente de partición, más fácil es atravesar las membranas orgánicas y acumularse en los tejidos hidrófobos, como puede ser el cerebro. Este parámetro se ha medido a partir de una amplia gama de líquidos iónicos y es significativamente inferior al de los disolventes orgánicos convencionales debido a la naturaleza iónica de los líquidos iónicos ⁽¹⁶⁶⁾.

Por lo tanto, esta naturaleza ajustable de los líquidos iónicos y la relación estructura-toxicidad encontrada permitirían el diseño de líquidos iónicos más ecológicos. De



todos modos, son necesarias investigaciones más exhaustivas para evaluar posibles riesgos adicionales. Para eso, se debe aplicar un conjunto más amplio de métodos de prueba, incluidos los estudios que se centran en las vías de exposición, así como en los procesos de bioacumulación y degradación.

3.4. TECNOLOGÍAS DE SEPARACIÓN BASADAS EN MEMBRANAS QUE CONTIENEN LÍQUIDOS IÓNICOS

El uso de membranas líquidas iónicas soportadas ha recibido una atención creciente en diferentes campos de aplicación en los últimos tiempos, debido a las ventajas que ofrecen estas membranas basadas en líquidos iónicos. El número de artículos científicos publicados en este campo está creciendo de manera exponencial en los últimos años. A continuación, se describen diversos ejemplos representativos de aplicaciones de esta tecnología basada en membranas líquidas soportadas.

3.4.1. Separación de compuestos orgánicos

Una de las aplicaciones más estudiadas de las membranas líquidas iónicas soportadas (Supported Ionic Liquid Membrane – SILM) es la separación selectiva de compuestos orgánicos. El primer ejemplo fue expuesto por Branco et al. ⁽⁵⁹⁾, quienes estudiaron el transporte selectivo de 1,4-dioxano, 1-propanol, 1-butanol, ciclohexanol, ciclohexanona, morfolina y metilmorfolina como una mezcla modelo de siete componentes de compuestos orgánicos representativos. Para ello, se utilizaron cuatro líquidos iónicos basados en 1-n-alkil-3-metilimidazolio combinado con los aniones hexafluorofosfato o tetrafluoroborato, inmovilizados en diferentes membranas poliméricas orgánicas. El uso del líquido iónico [bmim⁺] [PF₆⁻] inmovilizado en una membrana de fluoruro de polivinilideno, permitió un transporte altamente selectivo de aminas secundarias sobre aminas terciarias (relación 55:1).

Se han reportado otros ejemplos interesantes sobre el uso de estas membranas SILMs para la separación selectiva de sustratos y productos de las reacciones de transesterificación. La biosíntesis de los ésteres orgánicos comúnmente utilizados en las industrias aromática y de perfumería puede llevarse a cabo mediante la transesterificación de ésteres de vinilo y alcoholes catalizados por enzimas en medios no convencionales (n-hexano y líquido iónico) con bajo contenido de agua. Por lo tanto, cuando la reacción bioquímica alcanza el equilibrio, el medio de reacción podría



consistir en una mezcla de alcohol, éster vinílico, ácido orgánico y éster alquílico (éster aromático). La posibilidad de utilizar SILMs para la separación selectiva de estas mezclas de reacción se ha analizado exhaustivamente ⁽¹⁶¹⁾.

No se observaron diferencias de permeabilidad apreciables entre los compuestos orgánicos con las membranas de Nylon simples, lo que sugiere que dichas membranas no pueden utilizarse para la separación selectiva de compuestos objetivo. La situación cambió drásticamente cuando los líquidos aniónicos basados en imidazolio que contenían aniones $[PF_6^-]$, $[BF_4^-]$ o $[dca^-]$ se soportaron en las membranas poliméricas. En estos casos, se encontraron diferencias sustanciales de permeabilidad entre los compuestos objetivo sobre la base no solo de sus grupos funcionales sino también de sus longitudes de cadena de alquilo. Estos resultados fueron bastante alentadores y sugirieron que estas membranas basadas en líquidos iónicos podrían usarse para la separación selectiva de los ésteres orgánicos de una mezcla. Después de conocer la viabilidad del uso de los líquidos iónicos como fase líquida para la separación selectiva de mezclas de reacción de transesterificación, los investigadores han tratado de establecer reglas para el diseño óptimo de los líquidos iónicos para su uso en estas separaciones ⁽¹⁶⁷⁾. Para eso, se determinó la permeabilidad de cuatro compuestos diferentes involucrados en una reacción de transesterificación (vinilbutirato, 1-butanol, butirato de butilo y ácido butírico) a través de trece membranas líquidas soportadas basadas en los cationes 1-n-alquil-3-metilimidazolio y 1-n-alquil de 3-metilpiridinio y diferentes aniones (bis {(trifluorometil) sulfonil} imida, hexafluorofosfato, metilsulfato, 2 (2-metoxietoxi) etilsulfato, etilsulfato, n-octilsulfato, dicianamida, nitrato, tetrafluoroborato y cloruro) inmovilizadas en membranas de Nylon. Se encontró que los valores de selectividad eran en su mayoría dependientes de la composición aniónica del líquido iónico, aumentando para un catión dado ([bmim]) en la secuencia: $[OcSO_4^-] < [PF_6^-] < [NO_3^-] < [BF_4^-] < [dca^-] < [Cl^-] < [EtSO_4^-] < [MDEGSO_4^-] < [MeSO_4^-]$. Con respecto a la composición catiónica, se observó que se obtuvieron membranas líquidas soportadas más efectivas con el uso de un líquido iónico basado en dialquilimidazolio respecto a los dialquilpiridinio. Además, la disminución en la longitud de la cadena del sustituyente alquilo de los anillos de imidazolio de [omim⁺] a [bmim⁺] (es decir, [omim⁺] $[PF_6^-]$ / [bmim⁺] $[PF_6^-]$) y de [bmim⁺] a [emim⁺] (es decir, [bmim⁺] $[EtSO_4^-]$ / [emim⁺] $[EtSO_4^-]$) condujo a un aumento en la selectividad. Por lo tanto, a partir de estos resultados, se concluyó que los líquidos iónicos que contienen cationes dialquilimidazolio con una longitud de cadena de alquilo corta y aniones de sulfato con un sustituyente de alquilo corto podrían permitir la separación de los compuestos objetivo con alta selectividad. En un trabajo anterior, Miyako et al. ⁽¹⁶⁸⁾ informaron



sobre el transporte de ácidos orgánicos a través de una membrana líquida soportada basada en un disolvente orgánico (Isooctano, tolueno, n-hexano). En este caso, el transporte de estos ácidos se logró mediante el uso de lipasas. Este transporte facilitador de enzimas consiste en el hecho de que los ácidos orgánicos se esterifican por lipasa en la fase de alimentación, y el éster resultante se divide en la fase orgánica de la SLM y se difunde a través de ella. En la fase receptora, una lipasa cataliza la hidrólisis del éster en un alcohol y el ácido orgánico inicial, que son solubles en agua. Después de todo, el ácido orgánico fue transportado a través de la SLM. Como se informó anteriormente ^(161,167), la ventaja del uso de la membrana líquida iónica soportada se relaciona con la posibilidad de transporte de ácidos orgánicos a través de las membranas líquidas soportadas sin la necesidad de enzimas.

Las SILMs también se han utilizado para la separación de hidrocarburos aromáticos de hidrocarburos alifáticos. En este contexto, la separación selectiva de benceno, tolueno y p-xileno a partir de n-heptano se analizó utilizando SILMs basadas en los líquidos iónicos [bmim⁺] [PF₆⁻], [hmim⁺] [PF₆⁻], [omim⁺] [PF₆⁻] y [Et₂MeMoEtN⁺] [Tf₂N⁻] soportados en una membrana de fluoruro de polivinilideno ⁽¹⁶⁰⁾. Se encontró que los hidrocarburos aromáticos se transportaban con éxito a través de la membrana basada en estos líquidos iónicos, alcanzándose la selectividad máxima para n-heptano utilizando benceno en la permeación aromática y [bmim⁺] [PF₆⁻] en la fase de membrana líquida.

También se ha estudiado la concentración de compuestos orgánicos de interés farmacéutico a partir de disoluciones tamponadas diluidas que utilizan SILMs. Un ejemplo interesante fue la concentración de penicilina G usando SILMs basadas en [bmim⁺] [PF₆⁻], [hmim⁺] [PF₆⁻], [omim⁺] [PF₆⁻] y [Oc₃MeN⁺] [Cl⁻] soportados en membranas de fluoruro de polivinilideno ⁽¹⁶⁹⁾. El transporte ascendente se logró utilizando [Oc₃MeN⁺] [Cl⁻] como disolución de membrana y la diferencia de concentración de cloruro como fuerza impulsora de la permeación.

Los líquidos iónicos también han sido utilizados como agentes de extracción diluidos en un disolvente orgánico con membranas SILM. Marták et al. ⁽¹⁷⁰⁾ informaron sobre el transporte eficaz de ácido láctico a través de una SILM basada en el líquido iónico tetradecil (trihexil) fosfonio bis (2, 4, 4-trimetilpentil) fosfinato disuelto en n-dodecano.



3.4.2. Separación de mezclas de gases

Otro campo de aplicación interesante de las membranas líquidas iónicas soportadas es la separación de mezclas de gases. Debido a que estas membranas pueden tener un gran potencial para aplicaciones industriales, específicamente, en sistemas de baja presión como el tratamiento del biometano de los digestores anaeróbicos y la captura de CO₂ de los gases de combustión, se han invertido muchos esfuerzos en desarrollar nuevas membranas basadas en líquidos iónicos ⁽¹⁷¹⁻¹⁷⁵⁾.

Scovazzo et al. ⁽¹⁷²⁾ exploraron la separación selectiva de las parejas de gases CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ utilizando flujos continuos de gases mixtos utilizando [emim⁺] [BF₄⁻], [emim⁺] [TfO⁻] y [emim⁺] [dca⁻] soportados en fluoruro de polivinilideno y [emim⁺] [Tf₂N⁻], [hmim⁺] [Tf₂N⁻] y [emim⁺] [BETI⁻] soportados en una membrana de polietersulfona. Las selectividades más altas de CO₂/CH₄ y CO₂/N₂ fueron 27 y 21.2 utilizando los líquidos iónicos [emim⁺] [BF₄⁻] y [emim⁺] [Tf₂N⁻], respectivamente. La separación de CO₂, de N₂ y CH₄ también se realizó con éxito con películas de líquidos iónicos poliméricos sintetizados a partir de monómeros de líquidos iónicos con grupos polimerizables como el estireno y el acrilato ⁽¹⁷⁴⁾. Las separaciones de CO₂/CH₄ también se estudiaron utilizando SILMs basadas en líquidos iónicos específicos como [NH₂pmim⁺] [Tf₂N⁻] y [NH₂pmim⁺] [CF₃SO₃⁻], que tienen grupos funcionales capaces de complejarse químicamente con el CO₂ ⁽¹⁷⁶⁾. Estas SILMs, con los líquidos iónicos terminados en amina, facilitaron el transporte de CO₂ a través de la membrana, mostrando mayor selectividad que con [bmim⁺] [NTf₂⁻] para la separación de CO₂ de la mezcla de gases CO₂/CH₄.

También se han analizado la separación y el enriquecimiento de biohidrógeno a partir de CO₂ y N₂ utilizando SILMs ⁽¹⁷⁷⁾. Esta separación es un paso previo requerido para la utilización de la mezcla gaseosa obtenida en el proceso de fermentación (H₂, CO₂ y N₂) en las celdas de combustible, ya que la concentración de hidrógeno en esta mezcla gaseosa no es lo suficientemente alta para su aplicación directa. Se han utilizado una amplia gama de líquidos iónicos como [bmim⁺] [BF₄⁻], [bmim⁺] [PF₆⁻] [hmim⁺] [PF₆⁻], [omim⁺] [PF₆⁻], [EtOEt⁺mim⁺] [PF₆⁻], [MeOEt⁺mim⁺] [PF₆⁻], [Et (OEt)₂mim⁺] [PF₆⁻] y [Et (OEt)₂mim⁺] [PF₆⁻] soportados en PVDF. Se pudo observar que estas SILMs preparadas tenían una permeabilidad mucho mayor hacia el CO₂ que hacia el N₂ y el H₂. Los valores de selectividad más altos hacia el CO₂ se alcanzaron utilizando [bmim⁺] [BF₄⁻] (CO₂/N₂ = 35 y CO₂/H₂ = 11). El hidrógeno también puede producirse a partir de una amplia variedad de recursos, incluyendo coque de petróleo, carbón e incluso biomasa. Estos recursos pueden gasificarse para producir gas de



síntesis (una mezcla de CO y H₂) y la corriente de gas resultante puede reaccionar con agua para producir CO₂ y más H₂. La corriente de gas final es una mezcla de CO₂ y H₂, por lo tanto, se necesita una etapa de separación y enriquecimiento. Las SILMs también se han aplicado a este proceso de separación. Para ello, se utilizó un líquido iónico funcionalizado con amina ([NH₂pmim⁺] [NTf₂⁻]) soportado en Nylon. Se alcanzaron altos valores de selectividad y permeabilidad con esta membrana, ya que el líquido iónico soportado facilita el transporte de CO₂.

Gan et al. ⁽¹⁷¹⁾ analizaron la permeación de H₂, O₂, N₂ y CO en cuatro tipos de líquidos iónicos ([bmim⁺] [NTf₂⁻], [dmim⁺] [NTf₂⁻], [Oc₃Me⁺] [NTf₂⁻], [oPy⁺] [NTf₂⁻]) soportados en membranas de nanofiltración. Se encontró que la permeación de gas exhibió un aumento exponencial al aumentar la presión de la fase de gas en el rango de 3.0 a 7.0 bar. La mejor selectividad H₂/CO se alcanzó con [Oc₃Me⁺] [NTf₂⁻], siendo el factor de separación alrededor de 4, pero ofreció una tasa de permeación mucho menor que [oPy] [NTf₂] que tenía el mejor rendimiento de permeación pero la peor selectividad. Se han reportado otras interesantes separaciones de gases que utilizan SILM, como las separaciones de CO₂/He y H₂S/CH₄ ⁽¹⁷⁵⁾, en las que se alcanzaron selectividades de hasta 8.7 y 260, respectivamente.

También se ha analizado el efecto de las diferentes condiciones de operación en las separaciones de gases. En este contexto, Neves et al. ⁽¹⁷⁸⁾ estudiaron el uso potencial de membranas líquidas iónicas soportadas basadas en el catión 1-n-alkil-3 metilimidazolio para las separaciones de gas CO₂/N₂ y CO₂/CH₄, analizando, entre otros factores, el efecto de la presencia de vapor de agua en la corriente de gas sobre la permeabilidad y la selectividad del gas. Estos autores informaron que la presencia de vapor de agua en una corriente de gas aumenta la permeabilidad al gas de las SILMs, pero disminuye significativamente su selectividad de CO₂/N₂ y CO₂/CH₄, cuando se compara con una corriente de gas seco. Esta disminución en la selectividad se atribuyó a la formación de grupos de agua dentro de la membrana, siendo este efecto más significativo para los líquidos iónicos menos hidrófobos. Cserjesi et al. ⁽¹⁷³⁾ estudiaron la permeabilidad de los gases H₂, N₂, CO₂ y CH₄ y la selectividad de SILMs basadas en una amplia variedad de líquidos iónicos a diferentes temperaturas y presiones de transmembrana. Encontraron que su permeabilidad aumentaba con el aumento de la temperatura y disminuía con el aumento de la presión de la transmembrana. Además, las SILMs resultantes mostraron una estabilidad a largo plazo relativamente alta, ya que su permeabilidad no mostró ningún cambio significativo durante los experimentos.



En general, los autores que investigaron las propiedades de separación de gases de las SILMs concluyeron que estas membranas podrían usarse en la separación de gases debido a su adecuada permeabilidad y altos valores de selectividad. En este contexto, Scovazzo et al. ⁽¹⁷²⁾ informaron que en la mayoría de los casos, estas membranas basadas en líquidos iónicos presentan un rendimiento de separación parecido al estándar de la industria de las membranas de polímeros.

Dado que la selectividad depende principalmente de la naturaleza del líquido iónico utilizado como fase líquida, se pueden realizar experimentos simples para encontrar un líquido iónico adecuado y posteriormente se puede decidir la morfología (líquido, gel, polímero) a usar. En este contexto, una versión polímero podría evitar extender el desplazamiento del líquido de los poros del soporte por una diferencia de presión.

3.4.3. Pervaporación y Permeación de vapor

Las membranas líquidas iónicas soportadas también se han aplicado con éxito a la separación de varios líquidos o mezclas de vapor por pervaporación y permeación de vapor ⁽¹⁷⁹⁻¹⁸¹⁾. El principal problema asociado con la recuperación de soluto mediante estas técnicas es la restricción entre selectividad y flujo: la alta selectividad del soluto implica el uso de condiciones que conducen a flujos de masa relativamente bajos en la membrana. Este problema se solucionaría si el disolvente de alimentación no pudiera penetrar a través de la membrana, por ejemplo, utilizando SLMs basadas en líquidos iónicos. En este caso, la selectividad del soluto hacia el disolvente sería ilimitada y el proceso podría establecerse con condiciones que proporcionen altos flujos ⁽¹⁷⁹⁾. En este contexto, el uso de SLMs basadas en el líquido iónico $[\text{Pr}_4\text{N}^+][\text{B}(\text{CN})_4^-]$ en un módulo cerámico de nanofiltración permitió la eliminación de 1,3-propanodiol de la disolución acuosa por pervaporación, aumentando la selectividad del proceso en más de dos órdenes de magnitud, mientras que la permeabilidad fue solo más lenta en un orden de magnitud ⁽¹⁷⁹⁾.

La eliminación de acetona y butan-1-ol de la disolución acuosa también se llevó a cabo mediante pervaporación usando membranas de ultrafiltración impregnadas por dos líquidos iónicos ($[\text{eneim}^+][\text{PF}_6^-]$ y $[\text{Pr}_4\text{N}^+][\text{B}(\text{CN})_4^-]$) y polidimetilsiloxano ⁽¹⁸⁰⁾, encontrando un factor de enriquecimiento promedio más alto de butan-1-ol utilizando SILMs basadas en líquidos iónicos que el obtenido con membranas de polidimetilsiloxano. Estas membranas también se aplicaron a la separación por pervaporación de mezclas binarias de agua y butan-1-ol, alcanzando el flujo de permeación más alto y los factores de enriquecimiento de butan-1-ol con las membranas líquidas iónicas soportadas.



Un ejemplo interesante sobre el uso de membranas líquidas iónicas soportadas en procesos de permeación de vapor fue la separación de benceno y ciclohexano ⁽¹⁸¹⁾. Se encontró que el benceno impregnaba selectivamente las SILMs y el factor de separación aumentaba con el aumento de la hidrofiliidad de los líquidos iónicos. La membrana líquida hidrófila que usó tetrafluoroborato de N,N-dietil-N-metil-N-(2-metoxietil) amonio proporcionó el factor de separación más alto, 185 para un 53% en peso de benceno y 950 para un 11% en peso de benceno para la permeación de vapor. Esta separación también se llevó a cabo utilizando membranas de poli(alcohol vinílico) que contenían iones Ag (I) como soporte, encontrando un factor de separación del 84% cuando se usó una disolución inicial que contenía un 22% en peso de benceno como fase de alimentación ⁽¹⁸²⁾. La comparación de estos dos sistemas de separación señala la alta eficiencia de las SILMs como membranas selectivas.

3.4.4. Separación de Iones

Un campo interesante de aplicación de membranas líquidas iónicas soportadas es la eliminación de iones metálicos de disoluciones acuosas. En este contexto, Alguacil et al. ⁽¹⁶²⁾ evaluaron el uso de líquidos iónicos como portadores, diluidos en un disolvente orgánico, para la extracción de Cr (VI), Cr (III) y Fe (III) de disoluciones acuosas. Estudiaron el transporte de cromo (VI) desde un medio de ácido clorhídrico mediante la dispersión de una pseudoemulsión de membrana (PEMSD) utilizando CYPHOS IL101 (sal de fosfonio) como ionóforo. En las siguientes condiciones, $[Cr(VI)]_0 = 0.01$ g/l y $[HCl]_0 = 0.01$ M en la fase de alimentación y la disolución orgánica de 10% (v/v) de CYPHOS IL101 en cumeno, se pudieron obtener extracciones que excedieron el 95%, y fue posible la extracción utilizando una disolución de NaOH 1 M con recuperaciones en el rango del 60%.

Se reportaron resultados similares para la eliminación de aniones de Cr (VI) de disoluciones acuosas ácidas de cloruro usando membranas de inclusión poliméricas (PIM) basadas en disolventes orgánicos, que contienen 41% en peso de triacetato de celulosa como soporte, 23% en peso de tri-n-octialamina como portador iónico y 36% en peso de o-nitrofenil pentil éter como plastificante ⁽¹⁸³⁾.

Alguacil et al, también investigaron el uso de una pseudo-emulsión basada en la dispersión de tiras de fibra hueca (PEHFSD) para la recuperación de Cr (III) ⁽¹³²⁾ a partir de disoluciones alcalinas y de hierro (III) a partir de disoluciones ácidas. Encontraron que la permeación de cromo (III) se llevó a cabo con éxito utilizando el



líquido iónico Metil Trioctil Amonio Cloruro (MTOACl) como soporte y el transporte de hierro (III) fue facilitado por el líquido iónico $(\text{PJMTH}^+)_2(\text{SO}_4)^{2-}$ generado por la reacción directa de la amina primaria Primene JMT, comercialmente disponible, y ácido sulfúrico. Las membranas de inclusión poliméricas también se han estudiado para la eliminación de cromo (III) de una disolución acuosa ácida utilizando ácido 2-etilhexilfosfónico (D_2EHPA) como portador de iones y cloruro de tricapirilmetilamonio (Aliquat 336) como plastificante ⁽¹⁸⁴⁾.

También se han realizado estudios sobre el transporte de pequeños iones como el sodio (Na^+) y el cloruro (Cl^-) a través de SILMs basadas en el catión 1-n-alkil-3-metilimidazolio ⁽⁵⁶⁾. Se analizó el mecanismo de transporte de agua a través de estas SILMs y se determinó que estaba regulado principalmente por la movilidad de los microentornos del agua dentro del líquido iónico, en lugar de por difusión molecular a través de la mayor parte del líquido iónico. Se descubrió que el sodio y el cloruro, con baja afinidad hacia los líquidos iónicos utilizados, se transportaban principalmente a través de las SILMs, mediante el transporte a través de microambientes de agua dentro de los líquidos iónicos.

3.4.5. Aplicaciones analíticas

Las membranas líquidas iónicas soportadas también han encontrado aplicación en química analítica, específicamente en la determinación de trazas de tóxicos. Debido a la baja concentración de algunos tóxicos y la complejidad de las muestras ambientales, generalmente se necesita una etapa de enriquecimiento antes del análisis instrumental. La extracción líquido-líquido (LLE) y la extracción en fase sólida (SPE) son las técnicas más utilizadas para la separación o preconcentración de tóxicos en muestras ambientales. Sin embargo, estas técnicas a menudo requieren grandes cantidades de disolventes orgánicos, que son dañinos (como los compuestos orgánicos volátiles - COVs) para el medio ambiente. Por lo tanto, en los últimos años se desarrollaron una variedad de técnicas de microextracción que pueden o no utilizar pequeñas cantidades de disolvente. Entre ellos, la microextracción en fase líquida (LPME) y la microextracción en fase sólida (SPME) son las dos técnicas de extracción predominantes para el análisis de tóxicos ⁽¹⁸⁵⁾. Se han descrito varios ejemplos de la aplicación de líquidos iónicos como membrana líquida en microextracción en fase líquida con soporte de fibra hueca ^(186,187). Esta técnica, combinada con HPLC, se usó para la determinación de clorofenoles y sulfonamidas en muestras de agua ambiental. Con respecto a la aplicación de líquidos iónicos en microextracción en fase sólida (SPME), se desarrolló una técnica de microextracción en fase sólida de líquido iónico



con una membrana soportada en Nafion acoplada a un sistema de cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS) para el muestreo y la determinación simultáneos de trazas de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en muestras acuosas ⁽¹⁸⁸⁾. Zhao et al. ⁽¹⁸⁹⁾ reportaron otro ejemplo de SPME que utiliza líquidos iónicos, donde desarrollan recubrimientos de líquidos iónicos basados en imidazolio polimérico para la extracción de ésteres. En el mismo contexto, López-Darias et al. ⁽¹⁹⁰⁾ llevaron a cabo la determinación de un grupo de dieciocho contaminantes en aguas, incluidos los hidrocarburos aromáticos policíclicos y los fenoles sustituidos, con microextracción en fase sólida de inmersión directa (SPME) utilizando el líquido iónico polimérico (PIL) poli (1-vinil-3- hexadecilimidazol) bis [(trifluorometil) sulfonil] imida como nuevo material de recubrimiento.

3.4.6. Aplicaciones electroquímicas

La observación de que los valores de resistencia eléctrica para membranas líquidas iónicas soportadas son comparables a las de una membrana típicamente cargada, como Nafion 117 ha sugerido la posibilidad de usar membranas líquidas iónicas soportadas en el mismo tipo de aplicaciones electroquímicas que las membranas de Nafion y en el diseño de nuevas membranas conductoras de protones hechas a medida, especialmente para aplicaciones de celdas de combustible ⁽¹⁹¹⁾. Además, los valores de resistencia relativamente bajos obtenidos para las membranas líquidas iónicas soportadas también abren la posibilidad de utilizar este tipo de membranas en dispositivos con bajos requerimientos de resistencia. Varios autores han estudiado la incorporación de líquidos iónicos próticos en diferentes polímeros, incluido Nafion ⁽¹⁹²⁾, lo que da como resultado membranas con una excelente estabilidad y conductividad de protones a alta temperatura (100–200 °C), donde el uso de membranas poliméricas simples es limitado. Se observó que la conductividad de las membranas modificadas dependía principalmente de la cantidad relativa del líquido iónico dentro de la membrana ⁽¹⁹³⁾. Además, recientemente se ha demostrado que es posible obtener membranas con propiedades adaptadas en función del tipo de catión seleccionado para los líquidos iónicos y su grado de incorporación ⁽¹⁹⁴⁾. También se han preparado electrolitos de gel poliméricos que consisten en líquidos iónicos basados en el anión sulfato, el catión imidazolio y un catión de metal alcalino mezclado directamente con poli (3-sulfopropilacrilato) de litio o con poli (2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico ácido) de litio. La conductividad iónica de estos geles disminuyó al aumentar la fracción de polímero, como en general los sistemas mixtos de líquido iónico/polímero. A bajas concentraciones de polímeros, estos geles



mostraron una excelente conductividad iónica de 10^{-4} - 10^{-3} S/cm a temperatura ambiente ⁽¹⁹⁵⁾. Otros tipos de membranas electrolíticas de tipo gel se han preparado mediante la inmovilización de disoluciones de los líquidos iónicos N-n-butil-N-etilpirrolidinio, N,N-bis (trifluorometano) sulfonimida de litio, N,N-bis (trifluorometano) sulfonimida (Py24TFSI-LiTFSI), en una matriz de polifluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVdF-HFP). Las membranas resultantes fueron independientes, transparentes, flexibles y tienen una conductividad a temperatura ambiente que varía entre 3.4 - 9.4×10^{-4} S/cm. Estas membranas de tipo gel basadas en líquidos iónicos pueden funcionar sin degradarse hasta una temperatura de 110°C , donde alcanzan valores de conductividad del orden de 10^{-2} S/cm. La adición de una cantidad discreta de una mezcla de disolventes de etileno y carbonato de propileno (EC-PC) a las membranas resultó en una mejora de la conductividad iónica y en una estabilización de la interfaz con el electrodo de litio ⁽¹⁹⁶⁾.

También se sintetizaron una serie de líquidos iónicos polimerizables para preparar nuevos tipos de electrolitos poliméricos. Ambos sistemas de líquidos iónicos de tipo policación y polianión que tienen espaciador flexible entre el grupo vinilo y la estructura líquida iónica mostraron una conductividad iónica de más de 10^{-4} S/cm a temperatura ambiente ⁽¹⁹⁷⁾.

3.4.7. Intensificación de Procesos con Membranas Basadas en Líquidos Iónicos

Se ha demostrado que la combinación de reacciones biocatalizadas con membranas líquidas iónicas soportadas es un proceso de reacción/separación integrado bastante prometedor para la síntesis de productos farmacéuticos y de química fina. Una de las aplicaciones más interesantes de estos sistemas es la resolución cinética de alcoholes racémicos, ya que estos sistemas integran la acción catalítica enantioselectiva de la enzima y la permeabilidad selectiva de los compuestos a través de las SILMs, que permite la conversión y separación del enantiómero en un solo paso. El primer ejemplo de integración de procesos utilizando SILMs fue reportado por Miyako et al. ⁽¹⁹⁸⁾, quienes llevaron a cabo el transporte de (S)-ibuprofeno facilitado por lipasa a través de una membrana líquida soportada basada en líquido iónico. En este sistema, la fase de alimentación contiene (rac)-ibuprofeno y la lipasa *Candida rugosa* y la esterificación enantioselectiva tiene lugar en esta fase. Posteriormente, los ésteres pasan selectivamente a través de la membrana a la fase receptora, donde son hidrolizados aún más por la lipasa del páncreas porcino. Más recientemente, se han llevado a cabo otras resoluciones cinéticas utilizando este proceso de



reacción/separación, por ejemplo, las resoluciones cinéticas de rac-2-pentanol ⁽¹⁹⁹⁾ y rac-1-feniletanol ⁽²⁰⁰⁾ mediante transesterificación con un éster de vinilo catalizado por la lipasa B comercial *Candida antarctica* inmovilizada (CaLB). En este sistema, la esterificación enantioselectiva tiene lugar en la fase de alimentación, y el isómero no reaccionado del alcohol se difunde hacia la fase receptora.

El isómero (S)-1-feniletanol situado en el compartimento de alimentación no reaccionó con el laurato de vinilo, ya que no se detectó el laurato de (S)-1-feniletanol, por lo que la enantioselectividad mostrada por la enzima fue muy alta (99,9%). Por lo tanto, el (S)-1-feniletanol se difundió a la fase receptora hasta que se alcanzó su concentración de equilibrio. En contraste, el (R)-1-feniletanol reaccionó con el éster vinílico en el compartimento de alimentación para formar el (R)-1-feniletanol laurato. En la etapa inicial del experimento, el (R)-1-feniletanol no reaccionado se difundió hacia la fase receptora, pero cuando la concentración de este sustrato en la fase de alimentación fue menor que en la fase receptora, el (R)-1-feniletanol presente en la en esta fase regresó a la fase de alimentación, donde reaccionó con el laurato de vinilo hasta que no se detectó (R)-1-feniletanol. Después de 24 horas de funcionamiento, el (S)-feniletanol se separó casi completamente en la fase receptora. Estos resultados demuestran que el acoplamiento de lipasas con una SILM proporciona una base prometedora para el desarrollo de metodologías no perjudiciales con el medio ambiente para la producción práctica de compuestos enantioméricamente puros o enriquecidos.

3.5. MICROALGAS UTILIZADAS EN BIOTECNOLOGÍA

Como puede consultarse en la revisión realizada por Z. Baicha et al. (2016) ⁽⁶¹⁾, las microalgas se utilizaron en China en los años 2000 para sobrevivir al hambre, pero los primeros trabajos de investigación centrados en su valorización fueron llevados a cabo durante la Segunda Guerra Mundial. Harder y von Witsch propusieron en 1942 que algunos tipos de microalgas podían utilizarse como fuente de lípidos, para la producción de aceite o como un suplemento alimenticio factible ⁽⁶²⁻⁶⁴⁾. A principios de los años 1960, la biología y la fisiología de microalgas eran bastante conocidas ⁽⁶⁴⁾. Sin embargo, el interés en este biomaterial aumentó rápidamente con la crisis del petróleo en la década de 1970 cuando las microalgas empezaron a considerarse como una posible alternativa a los combustibles fósiles para producir energía ⁽⁶⁵⁾. Posteriormente, en 1980, el Departamento de Energía de EEUU inició el Programa de



Especies Acuáticas (ASP), cuyo propósito principal era promover las algas como fuente de combustible verde que pudiese competir con los combustibles fósiles ⁽⁶⁶⁾.

Los grandes esfuerzos realizados en los últimos años han permitido considerar a las microalgas como una alternativa ecológica y rentable para la producción de bioenergía basada en una tecnología eficaz y de bajo coste ⁽⁶⁷⁾. Estudios recientes han demostrado la evolución positiva de las microalgas para su uso como materia prima para la producción de biodiesel, bioetanol, biohidrógeno, biocombustible y biogás ⁽⁶⁸⁻⁷³⁾.

3.5.1. Definición de microalga

Las microalgas, algunos de los organismos vivos más antiguos, son organismos fotosintéticos microscópicos que se pueden encontrar en ambientes marinos y de agua dulce. Son un grupo diverso de microorganismos fotosintéticos procariotas y eucariotas multicelulares con una estructura unicelular o simple que les permite crecer rápidamente y vivir en condiciones extremas ⁽⁶⁸⁾. Debido a esta estructura simple, aprovechan la energía solar de forma rápida y eficiente a través de la fotosíntesis. Utilizan la luz solar para producir aceites y azúcares de una manera más eficiente que las plantas de cultivo. Además, la producción autótrofa es más eficiente que la producción heterótrofa, y por lo tanto las microalgas son comúnmente utilizadas como sustrato para la producción de biocombustibles. Por lo general crecen en ambientes acuáticos, que les proporcionan muchos nutrientes en forma disuelta, como el CO₂ ⁽⁶⁹⁾. Las microalgas pueden agruparse en diferentes categorías en función de la pigmentación de su estructura biológica: algas verdes (*Chlorophyta*), algas rojas (*Rhodophyta*) y diatomeas (*Bacillariophyta*) ⁽⁷¹⁾. También pueden clasificarse en dos grupos: autótrofas y heterótrofas. Las microalgas autótrofas sólo requieren compuestos inorgánicos para crecer, como CO₂, sales (iones nitrato, fosfato) y luz. Dentro de esta subcategoría, las microalgas se pueden dividir en fotoautótrofas, que utilizan la luz solar como fuente de energía, y quimioautótrofas, que requieren una fuente externa de compuestos orgánicos como fuente de energía. Las microalgas heterótrofas pueden también agruparse en fotoheterótrofas, que utilizan la luz solar como fuente de energía, y quimiheterótrofas, que oxidan compuestos orgánicos para obtener energía. Sin embargo, hay algunos tipos de microalgas que pueden utilizar diferentes fuentes de energía y de carbono, que se llaman mixotróficas ^(70, 71, 74).

Existen más de 100.000 especies diferentes de microalgas en todo el mundo, pero no más de 30.000 han sido investigadas y se pueden clasificar como aptas para las



necesidades humanas en función de su color, tamaño, pigmentos, grupos de pared celular o metabolismo. Las microalgas también incluyen los organismos unicelulares (fitoplancton) existentes en aguas naturales, que son una fuente esencial de carbono para la fauna acuática ^(67, 75, 76).

En la Tabla 3.1, se muestran las especies más comunes de microalgas utilizadas en biotecnología, así como su producción de biomasa.

Especie	Producción de Biomasa
<i>Chlorella vulgaris</i>	1,5 g·m ⁻² ·h ⁻¹
<i>Chlorella sorokiniana</i>	7,7 g·m ⁻² ·h ⁻¹
<i>Nannochloropsis sp.</i>	1,02 – 2,07 g·l ⁻¹ ·h ⁻¹
<i>Scenedesmus obliquus</i>	100 mg·m ⁻² ·día ⁻¹
<i>Spirulina platensis</i>	11 – 20,8 g·m ⁻² ·día ⁻¹

Tabla 3.1. Especies más comunes de microalgas utilizadas en biotecnología. ⁽⁶¹⁾

3.5.2. Cultivos de microalgas

Las microalgas crecen rápidamente y, en condiciones adecuadas, pueden realizar una o dos divisiones celulares por día ⁽⁸⁹⁾. Durante el proceso de fotosíntesis, las microalgas producen biomasa, como se puede observar en la siguiente reacción:



El cultivo de microalgas requiere un medio de cultivo rico en nutrientes y sales, que les permita crecer rápidamente. Son muchos los factores físico-químicos y biológicos que afectan al crecimiento de las algas, como: luz, temperatura, pH o concentración de nutriente. Los más importantes son la luz y la cantidad de carbono disponible en el medio ⁽⁶⁷⁾.

El crecimiento de las microalgas está fuertemente afectado por el período de la fotosíntesis. De hecho, cuando el período de la fotosíntesis aumenta de 6 a 12 h, la concentración media de biomasa puede llegar al 180% ⁽⁹⁰⁾. El proceso de fotosíntesis proporciona microalgas con una enorme cantidad de carbono inorgánico, que, combinado con la luz solar, produce glucosa que la microalga puede utilizar como fuente de carbono ⁽⁹¹⁾ de acuerdo a la siguiente ecuación:





La temperatura es otro factor importante que afecta al crecimiento de las microalgas. La biomasa producida aumenta con la temperatura, sobre todo en los primeros siete días ⁽⁹⁰⁾. El rango de temperatura óptima para el crecimiento de las microalgas es generalmente de 20 - 30 ° C. Fuera de estos valores, las células pueden sufrir daños. Las altas concentraciones de CO₂ también aumentan la producción de biomasa, en función del tipo de microalga ⁽⁷⁵⁾. El CO₂ disuelto en agua es inversamente proporcional al valor de pH ya que los altos valores de pH son causados por el carbono inorgánico en forma de carbonato ⁽⁹¹⁾.

El cultivo de microalgas también requiere un sistema de aireación, que les proporciona el CO₂ necesario para el proceso de fotosíntesis y la estabilización del pH. Para asegurarse de que las células y los nutrientes están distribuidos uniformemente, el reactor debe agitarse suavemente ⁽⁹²⁾.

Como se mencionó anteriormente, en función de su metabolismo, las microalgas se pueden agrupar en cuatro categorías: fotoautótrofas, (químico) heterótrofas, mixotróficas y fotoheterótrofas ⁽⁹³⁾.

3.5.3. Sistemas de cultivo de microalgas

Los sistemas de cultivo de microalgas se pueden dividir en dispositivos abiertos (estanques al aire libre) y cerrados (fotobiorreactores). La elección de un sistema de cultivo adecuado es esencial para el cultivo de microalgas y depende de la cepa de la microalga en cuestión, del coste del terreno, del producto final, de la fuente de CO₂ y de los nutrientes necesarios ⁽⁹⁶⁾. La mayoría de las cepas de microalgas pueden cultivarse en fotobiorreactores, mientras que el cultivo en estanques abiertos sólo es adecuado para ciertos tipos de cepas ⁽⁹⁷⁾.

3.5.3.1. Sistemas abiertos

Los estanques de rodadura son estanques poco profundos que constan de un circuito de canales paralelos donde las microalgas, el agua y los nutrientes circulan propulsados por una rueda de paletas para evitar la sedimentación ^(61,98). A medida que deben ser expuestos a la luz solar, los estanques deben tener una profundidad de entre 0,2 y 0,5 m para mejorar la difusión de la luz solar, que disminuye a medida que aumenta la profundidad. El CO₂ de la atmósfera está continuamente en contacto con la superficie del estanque, donde es capturado por las microalgas y utilizado



como fuente de carbono, lo que les permite crecer. Las microalgas se cosechan al final del circuito, como puede observarse en la Figura 3.10.

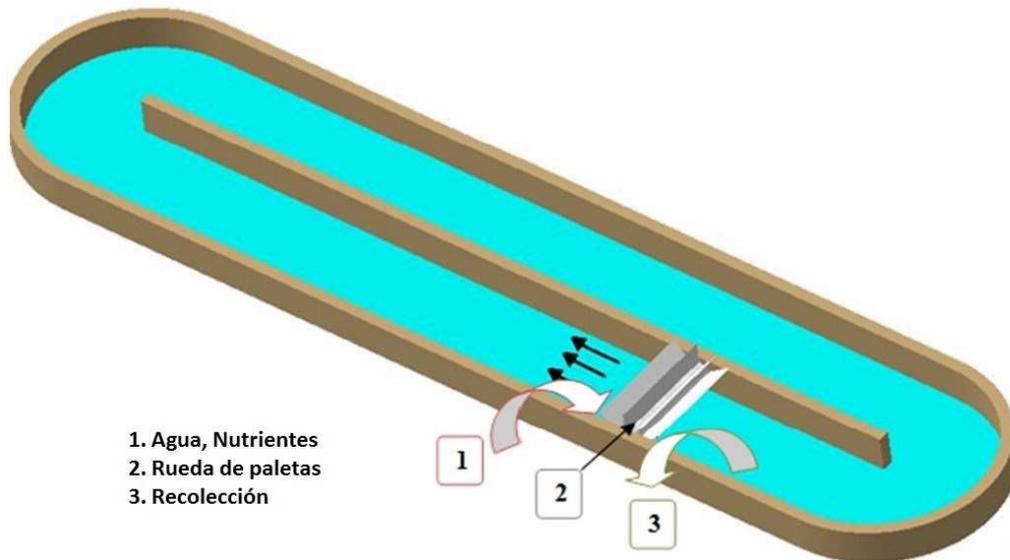


Figura 3.10. Esquema de un estanque de rodadura para cultivo de microalgas ⁽⁶¹⁾.

Los sistemas abiertos tienen muchas ventajas, incluyendo la simplicidad; además los costes de construcción, operación y producción son más bajos en comparación con otros sistemas. Otra ventaja importante de los sistemas abiertos es que pueden trabajar con altas cantidades de CO₂ ⁽⁶⁹⁾. Sin embargo, están expuestos a las fluctuaciones del tiempo, lo que puede provocar la evaporación cuando las temperaturas son altas o diluir la biomasa existente cuando llueve ⁽⁹⁰⁾. Por otra parte, las microalgas pueden ser contaminadas por especies externas. La densidad celular en estos dispositivos es baja y el proceso de recolección es caro ^(67,81).

Los estanques de algas de alta tasa (HRAPs) se clasifican como estanques de rodadura abiertos. Los HRAPs emplean las microalgas para tratar aguas residuales. Las microalgas consumen los nutrientes presentes en las aguas residuales, lo que permite su crecimiento ⁽⁹⁹⁾. Este tratamiento biológico es un método económicamente viable y respetuoso con el medio ambiente para producir biomasa algal. Permite utilizar las algas para la producción de biocombustible al tiempo que se tratan las aguas residuales. A pesar del bajo impacto ambiental, el proceso todavía necesita ser optimizado antes de su aplicación a gran escala. Como se ha comentado anteriormente, muchos parámetros (por ejemplo: luz, temperatura, pH o suministro de CO₂) tienen una importancia clave para el uso efectivo de los HRAPs ⁽¹⁰⁰⁾.

3.5.3.2. Sistemas cerrados: Fotobiorreactores

Los fotobiorreactores son sistemas que permiten una distribución uniforme de la luz a través de todo el cultivo. Generalmente, consisten en tubos transparentes de vidrio o de plástico ⁽¹⁰¹⁾. Los fotobiorreactores, que pueden observarse en la Figura 3.11, fueron desarrollados para superar algunos de los problemas relacionados con los sistemas abiertos. Permiten un mejor control de los parámetros importantes, como la concentración de nutrientes, temperatura, CO₂ disuelto y pH, entre otros. Además, evitan la contaminación por otras especies. Estos dispositivos se pueden clasificar en diferentes grupos en función de su forma: tubulares, de placa plana y de columna horizontal o vertical ^(71,101-103). Aunque los sistemas de placas tubulares y planas se han escalado, ninguno ha llegado a conseguir altas tasas de producción ⁽⁸³⁾.

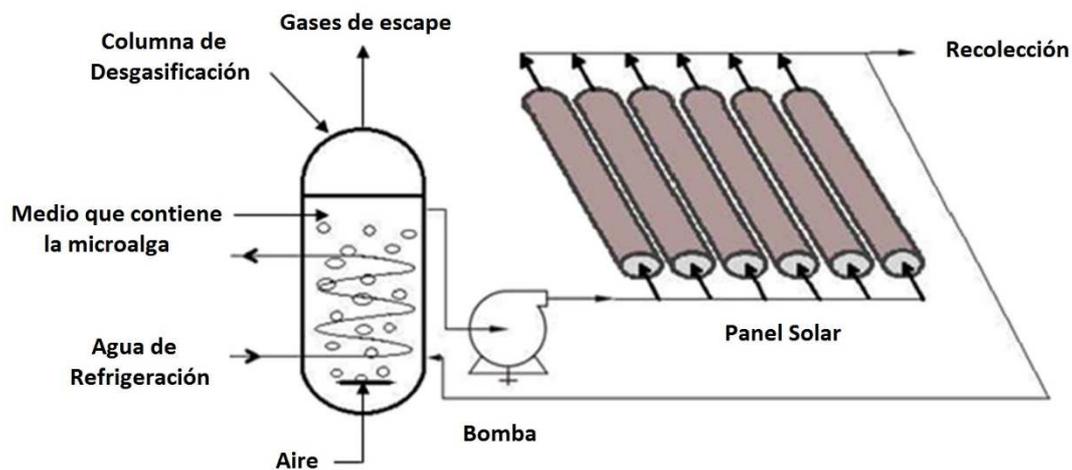


Figura 3.11. Esquema de un fotobiorreactor tubular para cultivo de microalgas ⁽⁶¹⁾.

La mayoría de los fotobiorreactores a escala de laboratorio utilizan fuentes artificiales de luz como lámparas fluorescentes para el suministro de la luz necesaria para las microalgas. Obviamente, esto aumenta los costes de operación del proceso ⁽⁹⁴⁾. El uso de luz artificial reduce la sostenibilidad de estos dispositivos, ya que todavía dependen de los combustibles fósiles. Sin embargo, este inconveniente puede superarse usando la bioenergía generada por las microalgas en otro dispositivo ⁽¹⁰⁴⁾.

Algunos trabajos de investigación han comparado diferentes tipos de fotobiorreactores, y han sugerido mejoras para los diseños tubular clásico y de placa plana. Estas incluyen el desarrollo de nuevos diseños, como los sistemas híbridos, que combinan estanques abiertos y fotobiorreactores, o fotobiorreactores flotantes, que pueden operar en agua en lugar de en tierra ⁽⁹⁸⁾.



La principal herramienta para la optimización de la producción de las microalgas es el diseño de los fotobiorreactores. Deben mantener la condición ideal para el crecimiento de las microalgas evitando la saturación del sistema.

El uso de fotobiorreactores tiene muchas ventajas de las que se ha informado en la literatura (67, 69, 74, 89, 98, 105, 106). Son adecuados para el cultivo al aire libre, tienen una amplia superficie de exposición a la luz y producen gran cantidad de biomasa. También reducen el riesgo de contaminación y facilitan el control. Sin embargo, los fotobiorreactores tienen varias limitaciones, como el capital inicial requerido y los altos costes de operación. Son sistemas complejos que necesitan evitar la acumulación de oxígeno, la contaminación biológica y el daño celular por la tensión de cizallamiento. Por otra parte, la elección del biorreactor depende de la cepa de microalga, el lugar y el espacio disponible, y la naturaleza del producto final deseado.

3.5.4. Aplicaciones de las microalgas: Biocombustibles

La biomasa microalgal es un sustrato prometedor para la producción de bioenergía. Las microalgas son un biomaterial adecuado para producir biodiesel, bioetanol, biohidrógeno, metano y bioelectricidad. La Figura 3.12 muestra las diferentes opciones para la producción de biocombustibles a partir de microalgas.

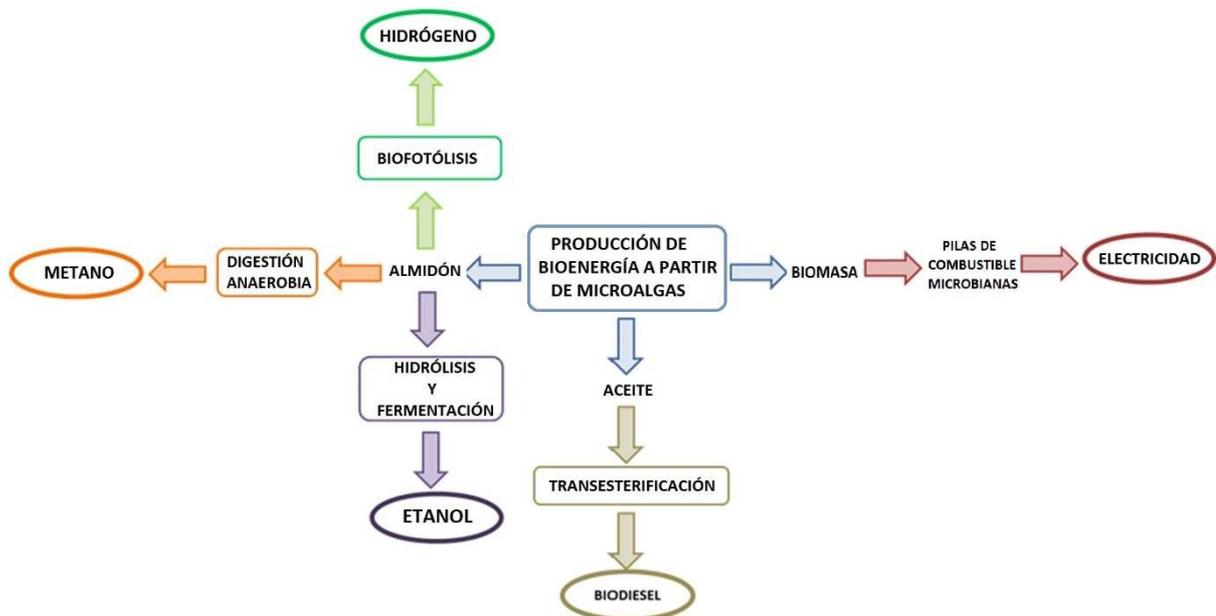


Figura 3.12. Esquema de producción de bioenergía a partir de microalgas (61).



3.5.4.1. Biodiesel

Las microalgas son consideradas cada vez más como una alternativa prometedora para la producción de biodiesel debido a su alto contenido en lípidos, con hasta un 70% ⁽¹¹³⁾. El biodiesel se produce por la transesterificación de triglicéridos con metanol en exceso. Se pueden utilizar otros alcoholes, como el etanol, pero son más caros que el metanol. Dependiendo del origen de los triglicéridos, el biodiesel se puede dividir en primera, segunda y tercera generación. El biodiesel de primera generación se produce a partir de aceites comestibles como la soja o el aceite de palma, mientras que el biodiesel de segunda generación procede de aceites no comestibles, como el aceite de Karanja o de *Jatropha* ^(114,115). Por último, el biodiesel de tercera generación utiliza microalgas como materia prima. Esta última opción parece ser la alternativa más prometedora a los combustibles fósiles para la producción de biocombustibles.

Las microalgas ofrecen muchas ventajas sobre los cultivos terrestres: su productividad de biomasa es más alta y más rápida; su acumulación de lípidos es mayor; las microalgas pueden crecer en tierras degradadas; las microalgas capturan el CO₂, lo que tiene muchos beneficios ambientales ^(116,117).

Según su origen, las microalgas se pueden dividir en dos tipos: microalgas de agua dulce y microalgas de agua de mar, siendo esta última la más sostenible ⁽¹¹⁸⁾. Las especies *Nannochloropsis* son microalgas marinas que crecen muy rápido y cuyo contenido en lípidos es muy alto, propiedades que las hacen adecuadas para la producción de biodiesel. Dentro de esta especie, *Nannochloropsis gaditana* ha llamado la atención de muchos investigadores, ya que tiene una alta capacidad calorífica. Jazzar et al. ^[117] investigaron la producción de biodiesel a partir de *Nannochloropsis gaditana* por transesterificación directa con metanol en condiciones supercríticas (sin catalizadores). Alcanzaron el máximo rendimiento de producción de biodiesel (0,48 g/g de lípidos) a partir de microalgas húmedas sucias a 255 - 265°C y un tiempo de reacción de 50 minutos.

Muchos trabajos de investigación han comparado el contenido de aceite en la biomasa de diferentes tipos de cultivos de hortalizas y microalgas, y el rendimiento de producción de biodiesel obtenido cuando se utilizan como fuente de biodiesel. Los resultados demuestran que incluso las microalgas con bajo contenido en aceite (30%) pueden producir más biodiesel que el aceite de ricino, cuyas semillas contienen más aceite (48%). En el caso de las microalgas que contienen un 70% de aceite, se ha observado que producen hasta 121.104 kg de biodiesel/ha al año, casi 800 veces



mayor que los cultivos de maíz y requieren alrededor de 160 veces menos espacio de tierra para cultivar ⁽⁶⁷⁾. Hay algunas especies de microalgas, como *Schizochytrium sp.*, que contienen hasta un 77% en peso seco de aceite, pero no todos son adecuados para producir biodiesel. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, podrían ser modificadas genéticamente para este fin ⁽¹¹³⁾.

3.5.4.2. Bioetanol

Otro biocombustible renovable es el bioetanol, que también se puede clasificar en tres grupos: Bioetanol de primera generación, producido a partir de cultivos de azúcar y almidón, Bioetanol de segunda generación, producido principalmente a partir de biomasa lignocelulósica y Bioetanol de tercera generación, producido a partir de microalgas. Hasta el momento, la materia prima más utilizada ha sido la caña de azúcar ya que la fermentación directa de los azúcares contenidos en este tipo de biomasa es el método más simple para la producción de bioetanol. Sin embargo, el precio de este material es alto. La biomasa lignocelulósica y los residuos basados en almidón tienen un precio más bajo, aunque tienen que ser hidrolizados enzimáticamente para producir azúcares fermentables. Un sustrato alternativo de bajo coste para la producción de bioetanol son las microalgas, que pueden acumular grandes cantidades de hidratos de carbono de la biomasa, lo que es ideal para la generación de este tipo de biocombustible ⁽¹¹⁹⁾. Algunas especies de microalgas, como *Spirulina*, *Chlamydomonas* o *Chlorella*, contienen altos niveles de almidón del glucógeno (más de 50% de peso en seco), que puede ser enzimáticamente convertido en glucosa para la transformación en bioetanol ^(119,120). Sin embargo, también se han utilizado otros tipos de pretratamiento, incluyendo ácidos, álcalis o CO₂ supercrítico ⁽¹⁰⁴⁾.

Ya en 1997, Hirano et al. ⁽¹²¹⁾ investigaron la producción de bioetanol a partir de más de 250 cepas de microalgas. Entre estas, *Chlamydomonas reinhardtii* (UTEX2247) se considera que tiene un contenido máximo de almidón de 45%, seguido de *Chlorella vulgaris* (IAM C-534) con un 37%.

Más recientemente, las microalgas se han utilizado para producir biodiesel y bioetanol simultáneamente ya que los lípidos son extraídos antes de realizar la etapa de fermentación. En el caso de *Chlorococum sp.*, los lípidos fueron extraídos utilizando CO₂ supercrítico a 60°C. Después de esto, *Saccharomyces Bayanus* fermenta los azúcares en bioetanol. En este caso, el CO₂ supercrítico actúa como doble agente



extractor de lípidos e hidratos de carbono de la pared celular en una sola etapa. Este parece ser un método prometedor para la producción a gran escala ⁽¹²²⁾.

Muchos trabajos de investigación han confirmado la idoneidad del almidón de las microalgas para la producción de bioetanol. La principal ventaja es su bajo consumo de energía en comparación con la producción de biodiesel, mientras que los rendimientos son similares a los obtenidos a partir de sustratos azucarados o lignocelulósicos. Sin embargo, el rendimiento de extracción del bioetanol es bajo dado que contiene un 5% de agua, lo que puede dificultar el proceso ^(104,111).

3.5.4.3. Biohidrógeno

Otra fuente limpia, renovable y sostenible de la energía es el hidrógeno. Aunque la tecnología aplicada requiere el desarrollo de nuevos métodos de producción, almacenamiento y utilización, se espera que el hidrógeno se convierta en una fuente de bioenergía viable en un futuro cercano ^(123,124).

A pesar de sus limitaciones, el hidrógeno producido por las microalgas se convirtió en el primer tema de los trabajos de investigación en la década de 1970 ⁽¹²⁵⁾. Sus características genéticas, metabólicas y enzimáticas implican que las microalgas pueden producir biohidrógeno a partir de agua y luz solar, como un proceso fotobiológico ⁽⁷¹⁾. Dependiendo de las condiciones de cultivo (oscuridad aeróbica, oscuridad anaeróbica, etc.), la reacción de oxidación del almidón será diferente y la proporción de hidrógeno, etanol, dióxido de carbono, etc. producida variará para cada especie de microalga ⁽¹¹⁹⁾.

El hidrógeno puede producirse de diferentes maneras, pero las más importantes son las siguientes: Biofotólisis directa ⁽¹²⁵⁻¹²⁷⁾, que consiste en la descomposición de la molécula de agua por la fotosíntesis de las microalgas; y Biofotólisis indirecta ^(128,129), donde el hidrógeno es producido en varias etapas. El hidrógeno también puede ser producido por fermentación oscura y fotofermentación de compuestos orgánicos para su uso en una amplia variedad de aplicaciones, como las pilas de combustible ⁽¹³⁰⁾.

3.5.4.4. Metano

La idea de producir metano a partir de las microalgas fue investigada por primera vez en la década de 1950. Al comienzo de la crisis energética, el uso de microalgas para la producción de metano fue visto como una alternativa verde para competir con los combustibles fósiles ^(102,131).



El metano es producido por la digestión anaerobia de los residuos de las microalgas después de que se haya extraído el aceite. Este residuo también puede ser reciclado para la fabricación de fertilizantes ^(5,69,98). La digestión anaerobia consiste en la conversión de la materia orgánica en metano (CH₄) (55-75%) y CO₂ (25-45%) mediante el uso de microorganismos anaerobios. Debido a los bajos requerimientos de energía, este método parece ser una alternativa viable energéticamente.

Algunas investigaciones han sugerido que con las cepas *Chlamydomonas reinhardtii*, *Dunaliella salina*, *Arthrospira platensis* y *Euglena gracilis* se obtiene el mejor rendimiento de producción de metano (0.58, 0.5, 0.48 y 0.48 m³/kg, respectivamente)

El metano producido por las microalgas podría utilizarse para generar electricidad para hacer funcionar una planta industrial (ruedas de paletas, bombas, etc.), mientras que cualquier exceso de energía podría venderse para cubrir el coste de producción del biodiesel. Por ejemplo, un proceso simultáneo de tratamiento de aguas residuales y producción de metano es posible en un estanque de rodadura ^(66,69).

3.5.5. Microalgas en la tecnología MFC

Durante los últimos diez años, muchos trabajos de investigación se han centrado en la integración de las microalgas y las MFCs. En 2009, Powell et al. ⁽¹¹⁾ desarrollaron una MFC que contenía *Saccharomyces cerevisiae* en la cámara anódica y *Chlorella vulgaris* en el cátodo. El cultivo de algas actuó como un adecuado receptor de electrones y utilizó el CO₂ generado en el cátodo para crecer. Esta configuración logró producir una densidad de potencia de 2,7 mW/m² de cátodo. Además, las microalgas pueden utilizarse como donantes de electrones o como aceptores y donantes de electrones al mismo tiempo, cuando se encuentran en ambas cámaras (anódica y catódica).

Las configuraciones de las MFCs con microalgas pueden agruparse en configuraciones de una sola cámara, de doble cámara o sedimentos fotosintéticos (Figura 3.13). Sin embargo, algunas de estas configuraciones implican muchas dificultades, como el diseño y la sostenibilidad de la energía, que son importantes si esta energía quiere producirse en procesos de bajo coste ⁽¹³²⁾.



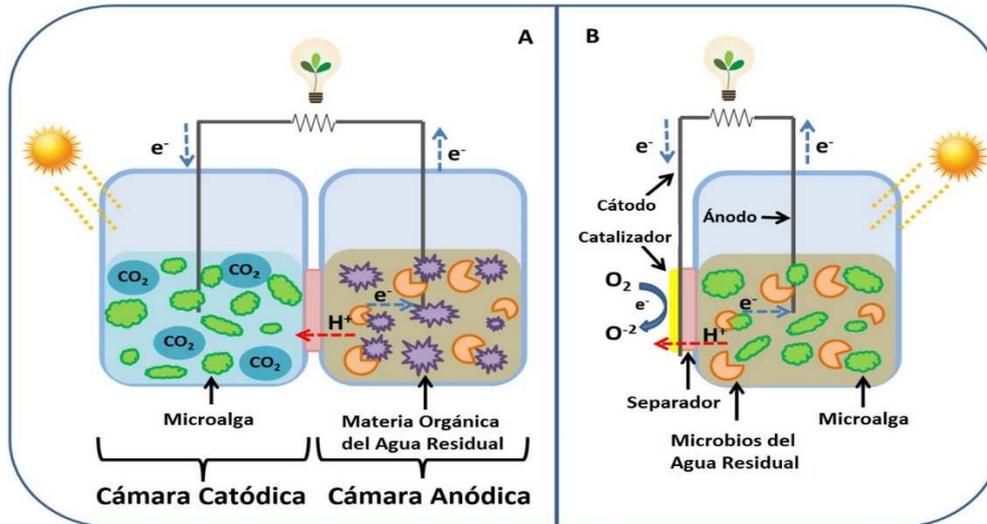


Figura 3.13. Esquema de dos configuraciones MFC con microalgas: A) Microalga en cámara catódica que captura el CO₂ producido; B) Microalga como fuente de carbono para los microorganismos en la cámara anódica ⁽⁶¹⁾.

3.5.5.1. Microalgas en el ánodo

Aunque las microalgas pueden utilizarse como sustrato para las bacterias exoelectrogénicas en la cámara anódica de las MFCs, la biomasa microalgal fresca no siempre produce una densidad de potencia suficientemente alta ^(88,133,134). La producción de protones y electrones en la cámara anódica es realizada por las algas principalmente durante la fase de luz. El CO₂ y la luz permiten que las algas puedan realizar la fotosíntesis. Durante este proceso, se generan sustratos orgánicos, biomasa algal y oxígeno. Los microorganismos del ánodo degradan los residuos de las algas y los solutos excretados, produciendo protones y electrones (Figura 3.14).

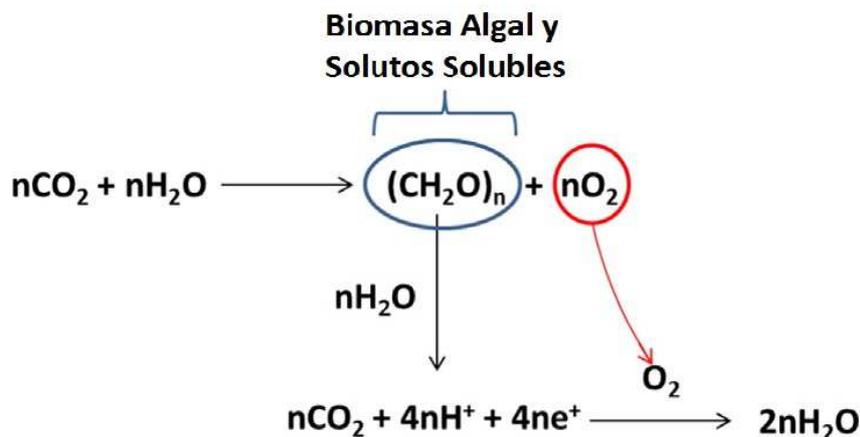
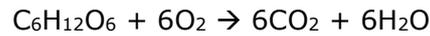


Figura 3.14. Esquema de generación de sustratos orgánicos, biomasa microalgal y oxígeno durante el proceso de fotosíntesis ⁽⁶¹⁾.



El oxígeno producido durante el período de luz es consumido por las algas en la fase de oscuridad. En esta etapa, los sustratos orgánicos generados durante el proceso de fotosíntesis se oxidan para la obtención de energía, como se puede observar en la siguiente reacción. El oxígeno producido es consumido por las algas durante todo el proceso de respiración ⁽¹³⁵⁾.



En 2009, Velázquez-Orta et al. ⁽¹³⁶⁾ compararon la degradación de la microalga *Chlorella vulgaris* y la macroalga *Ulva lactuca* en una MFC de una sola cámara. Cuando se utilizó *Chlorella vulgaris* como materia prima en polvo en una MFC, se produjeron 980 mW/m² de cátodo, mientras que *Ulva lactuca* generó una densidad de potencia de 760 mW/m² de cátodo. A pesar de la mayor potencia producida con la microalga, concluyeron que la macroalga se degradó de manera más eficiente. Cualquier subproducto creado durante el proceso de degradación de las microalgas es casi totalmente consumido por los microorganismos al final del ciclo ⁽¹³³⁾.

Spirulina platensis también se ha utilizado para producir electricidad en el ánodo de una MFC libre de membrana, tanto en condiciones de luz y como de oscuridad. Estas microalgas azules y verdes, que tienen un alto contenido en proteínas y vitaminas, pueden someterse a la fotosíntesis durante el día y consumir el glucógeno almacenado durante la oxidación en la oscuridad. Este tipo de dispositivos pueden producir una densidad de potencia de 1,64 mW/m² de cátodo en la oscuridad (casi 10 veces más que durante el día) ⁽¹³⁷⁾.

En el caso de las pilas de combustible microbianas fotosintéticas (PMFCs), la fuente de la luz y su intensidad pueden afectar al proceso de fotosíntesis y, por lo tanto, a la producción de electricidad. Lan et al. ⁽¹³⁸⁾ investigaron la influencia de ambos parámetros en PMFCs que contenían *Chlamydomonas reinhardtii transformation F5*, comparando diferentes intensidades de luz (100, 300, 600 y 900 lx) de luces LED rojas y azules monocromáticas. Observaron que la luz roja del LED permite que la PMFC produzca una densidad de energía más alta (12,95 mW/m² de cátodo) que con la luz azul. Por otra parte, cuanto mayor es la intensidad de luz mejor será el rendimiento de la PMFC.

Los materiales utilizados como electrodos también pueden afectar al rendimiento energético de las PMFCs. Lin et al. ⁽¹³⁹⁾ investigaron la influencia de varios materiales de electrodo como acero inoxidable, cobre, oro y tela de grafito de carbono en varios



tamaños en una PMFC con *Spirulina platensis*. Observaron que los electrodos de cobre necesitan menos tiempo para alcanzar el valor máximo OCV, aunque este material tiende a oxidarse. Los electrodos de acero inoxidable mostraron una elevada resistencia interna, lo que dificultaba la transferencia de electrones. La potencia máxima (10 mW/m² de cátodo) se obtuvo con tela de grafito de carbono como cátodo y una malla recubierta de oro como ánodo.

En 2012, Lakaniemi et al. ⁽¹⁴⁰⁾ compararon el uso como materia prima en MFCs de dos tipos de microalgas: Una dulce (*Chlorella vulgaris*) y otra marina (*Dunaliella tertiolecta*). Utilizaron lodos de una depuradora municipal como inóculo en el ánodo. La densidad de potencia máxima alcanzada con *Chlorella vulgaris* fue 3 veces mayor que la obtenida con *Dunaliella tertiolecta* (15 y 5,3 mW/m² de cátodo, respectivamente). Los autores también analizaron la potencial producción de butano, observando que el analito producido cuando se utilizó *Chlorella vulgaris* como sustrato comprendía entre 8,7 y 16 mM de butanol, que fue mayor que la obtenida con *Dunaliella tertiolecta*.

Más recientemente, Walter et al. ⁽¹⁴¹⁾ utilizaron biomasa algal dulce como sustrato en una batería de 9 MFCs, utilizando lodos activados combinados con *Synechococcus leopliensis* como inóculo anódico. Alcanzaron 42 W utilizando biomasa algal preprocesada de forma continua con el efluente de la MFC. Sin embargo, este sistema no fue muy estable después de 2-4 días debido a las limitaciones del proceso de predigestión.

Por último, en 2016 Salar-García et al. ⁽¹⁴²⁾ desarrollaron un proceso para reutilizar el catolito generado en MFCs basadas en terracota para microalgas predigeridas, que se usaron como sustrato en las MFCs. La potencia alcanzada fue 6 veces mayor que cuando se utilizaron microalgas sin tratar. Este método permite que el catolito producido en MFCs basadas en terracota sea reutilizado y aumente el rendimiento del sistema cuando se utilicen las microalgas como materias primas.

A pesar de todo el trabajo realizado y de los avances conseguidos, es necesario seguir trabajando para obtener un mejor entendimiento que permita incrementar la bioenergía generada por estos dispositivos.



3.5.5.2. Microalgas en el cátodo

En los últimos años, ha aumentado el interés en el uso de microorganismos fotótrofos en el cátodo de una MFC debido a sus numerosas ventajas, como son la producción de oxígeno y la capacidad de capturar el CO₂ generado. La fotosíntesis permite que los microorganismos fotótrofos produzcan oxígeno, que es consumido en el cátodo, mientras que el CO₂ es utilizado como fuente de carbono durante el proceso. El uso de biocátodos basados en algas permite que los catalizadores basados en metales nobles utilizados normalmente para la reducción del oxígeno puedan ser reemplazados por materiales naturales ⁽⁸⁻¹⁰⁾.

Kakarla y Min ⁽¹⁴³⁾ investigaron el rendimiento de una MFC con un biocátodo basado en *Scenedesmus obliquus*. La aireación del oxígeno producido por estas algas fotoautótrofas les permite generar una densidad de potencia máxima 32% mayor (153 mW/m² de cátodo) que con una posible aireación mecánica.

Chlorella vulgaris ya ha sido sugerido como un adecuado aceptor de electrones en el cátodo de una MFC y para fijar simultáneamente el CO₂. Wang et al. ⁽¹²⁾ estudiaron el rendimiento de una MFC de sedimento con un biocátodo basado en *Chlorella vulgaris*, logrando producir 21 mW/m² de cátodo con esta configuración. Otros diseños más complejos también han sido desarrollados. Por ejemplo, Wu et al. ⁽¹³⁾ construyeron una MFC con un montaje de un fotobiorreactor tubular como cámara catódica, utilizando de nuevo *Chlorella vulgaris* para producir oxígeno. Lograron una potencia máxima de 21,4 mW/m² de cátodo mediante la combinación de las algas con un catalizador como biocátodo, un valor 2.8 veces mayor que la obtenida con un cátodo abiótico. Zhou et al. ⁽¹⁴⁾ investigaron el uso de *Chlorella vulgaris* suspendida e inmovilizada en el cátodo de una MFC, observando que la producción de energía fue un 88% más alta cuando se utilizaron microalgas inmovilizadas. La densidad de potencia máxima obtenida fue de 2,5 W/m³ de ánodo y la eficiencia coulombica fue del 9,4%. Wang et al. ⁽¹⁴⁴⁾ diseñaron un nuevo ensamblaje de una MFC que descarga los gases residuales, incluyendo el CO₂, en la cámara catódica para el crecimiento de las microalgas. Estos dispositivos se denominan pilas microbianas de captura de carbono (MCCs), y se ha observado que producen 5,6 W/m³ de ánodo. Los resultados mostraron que todo el CO₂ producido en el ánodo fue totalmente eliminado en el cátodo, mientras que el sistema trató las aguas residuales y produjo electricidad. En 2014, Cui et al. ⁽¹⁴⁵⁾ investigaron el uso de biomasa microalgal muerta como sustrato



en el ánodo y la reutilización del CO₂ producido en el ánodo para hacer crecer las microalgas en el cátodo. Este montaje logró generar una densidad de potencia máxima de 1,9 W/m².

Otros autores se han centrado en el estudio de la influencia de los materiales del cátodo sobre el rendimiento de las MFCs en dispositivos que incluyen cátodos asistidos con algas. Kakarla y Min ⁽¹⁴⁶⁾ compararon el uso de un cepillo de fibra de carbono y de papel de carbono claro como materiales para el biocátodo. Los resultados mostraron que un cátodo basado en un cepillo de fibra de carbono maximiza tanto la densidad de potencia (30 mW/m² de cátodo) como la producción de biomasa.

Gajda et al. ⁽¹⁴⁷⁾ desarrollaron el primer apilamiento de MFCs bióticas con algas fotosintéticas en el cátodo. El oxígeno producido por las microalgas suministra suficiente gas para la reducción de oxígeno.

Otro factor importante que afecta a los cátodos asistidos con algas es la intensidad de la luz. Wu et al. ⁽¹⁴⁸⁾ investigaron la influencia de diferentes intensidades de luz en pilas de combustible fotomicrobianas con un biocátodo que contenía *Desmodesmus sp. A8*. Observaron que las resistencias del ánodo y el cátodo se vieron fuertemente afectadas por los cambios en la intensidad de la luz, y por lo tanto, también el voltaje. Los resultados confirmaron que cuando la intensidad de la luz es de alrededor de 3000 lx, el voltaje generado se estanca. Otros investigadores han estudiado el efecto de un flujo continuo en el rendimiento de cátodos de MFCs asistidos con *Chlorella vulgaris*. González del Campo et al. ⁽¹⁴⁹⁾ lograron una mayor potencia con un proceso continuo que con un proceso batch (discontinuo).

3.5.5.3. Sistemas integrados

Los avances logrados en este campo han permitido el desarrollo de sistemas integrados para el crecimiento de microalgas y producción de energía de forma simultánea. Incluyen el uso de algas en tanto en la cámara anódica como en la cámara catódica en sistemas MFC. En 2015 Gajda et al. ⁽¹⁵⁰⁾ presentaron un ciclo de operación completo que incluía una MFC biótica alimentada con microalgas cultivadas en el cátodo, logrando generar una potencia de 128 mW. Esta configuración produce simultáneamente electricidad y biomasa, que es reutilizada en el proceso, y se considera como una alternativa prometedora para generar electricidad a partir de la biomasa producida en el cátodo de las MFCs.



Otros autores han combinado la producción de diferentes tipos de biocombustibles. De Schamphelaire y Verstraete ⁽¹⁵¹⁾ desarrollaron un sistema con un circuito cerrado para transformar la luz del sol en biogás. La configuración del experimento consistía en algas de alimentación contenidas en un fotobiorreactor, con el CO₂ producido por la oxidación de la materia orgánica presente en las cámaras anódica o catódica de una MFC. Al mismo tiempo, la biomasa algal generada se empleaba como materia prima en un tanque anaeróbico para producir biogás. El efluente de la digestión anaeróbica que todavía contiene los nutrientes se recircula al ánodo de la MFC, donde son totalmente oxidados. En estas condiciones, los autores lograron una biomasa algal de 24-30 toneladas/hectárea al año y una producción de biogás de 0,5 Nm³/kg de algas.

Powell y Hill ⁽¹⁵²⁾ integraron la producción de biodiesel, bioetanol y bioelectricidad en un único sistema. Acoplaron un fotobiorreactor a una MFC para hacer crecer *C. vulgaris* (levadura), que captura el CO₂ producido en el cátodo. Al mismo tiempo, la biomasa algal obtenida se utiliza como materia prima en el ánodo, lo que permite que el sistema produzca electricidad. Por otro lado, el alto contenido en aceite de *C. vulgaris* las hace adecuadas para la producción de biodiesel.

Todos estos sistemas integrados demuestran la idoneidad de la producción simultánea de diferentes tipos de biocombustibles a bajo coste y con muy bajo impacto ambiental. Estos procesos representan un avance significativo para la producción de energía verde a gran escala.



CAPÍTULO

4

**Materiales y
Métodos**

Trabajo Fin de Máster

Análisis del transporte de materia en pilas de combustible microbianas de doble cámara con membranas basadas en líquidos iónicos



Contenido

4.1.- EQUIPO EXPERIMENTAL	78
4.1.1.- Tipo de células de difusión empleadas	78
4.1.2.- Montaje de las células de difusión de doble cámara	80
4.2.- SUSTRATO Y REACTIVOS.....	81
4.2.1.- Fase de alimentación	81
4.2.2.- Fase receptora.....	81
4.2.3.- Nutrientes Utilizados	82
4.3.- ESTUDIO DEL TRANSPORTE DE NUTRIENTES: PARÁMETROS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS	83
4.3.1.- Permeabilidad.....	83
4.3.2.- Factor de Pertracción.....	86
4.4.- CROMATOGRAFÍA IÓNICA	86
4.4.1.- Introducción.....	86
4.4.2.- Fundamento.....	87
4.4.3.- Propiedades de los Intercambiadores Iónicos.....	87
4.4.4.- Procedimiento.....	89
4.4.5.- Aplicaciones	90
4.5.- SISTEMA ANALIZADOR DE ESPECIES IÓNICAS POR DETECCIÓN ÓPTICA Y ELECTROQUÍMICA METROHM	90



4.1.- EQUIPO EXPERIMENTAL

4.1.1.- Tipo de células de difusión empleadas

Como se comentó en el capítulo anterior del presente trabajo, el tipo de pila más recomendable para realizar estudios de influencia en pilas de combustible microbianas o células de difusión es la de forma de "H", es decir, una configuración de doble cámara separada por una membrana de intercambio iónico. En este caso, el estudio consiste en analizar el transporte de varios nutrientes desde una fase de alimentación hacia una fase receptora, utilizando membranas con diferente composición.

Nuestro dispositivo experimental para el estudio de la influencia de la composición de las membranas de intercambio iónico sobre el transporte de nutrientes en tecnologías MFC, consistirá en reactores de cristal encamisado con una configuración de doble cámara, en la que estarán incluidas la fase de alimentación y la fase receptora (Schott Duran®, Alemania). El cuerpo interior de cada cámara tiene un volumen aproximado de 250 ml. La camisa externa tiene capacidad para albergar 150 ml de líquido termostático, que cubre totalmente el cuerpo interior. Estos dos cuerpos están soldados en el interior, en la parte superior de las botellas. Podemos ver un esquema de estas cámaras en la Figura 4.1.

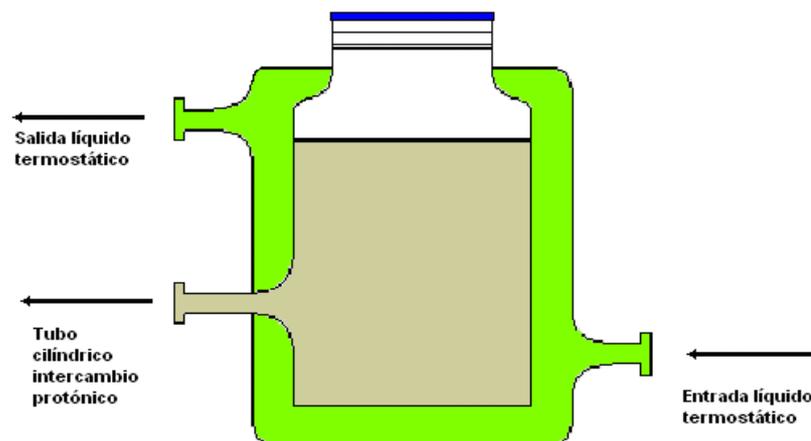


Figura 4.1. Esquema de una cámara de las células de difusión utilizadas en el estudio de análisis del transporte de nutrientes.





Figura 4.2. Fotografía de las dos cámaras utilizadas para el estudio del análisis del transporte de nutrientes en MFCs.

Los tapones de las dos cámaras disponen de cuatro orificios: uno central para la colocación de una varilla de grafito, utilizada para unir el ánodo con el cátodo cuando sea necesario, dos laterales, un punto de muestreo y una entrada de nitrógeno para inertizar la atmosfera del interior del reactor y un cuarto que permite el venteo de gases durante dicha inertización, si fuese necesario. En el caso que nos ocupa, sólo se utilizaron los orificios dedicados a los puntos de muestreo de ambas cámaras, los otros quedaron inutilizados por no formar parte de este experimento.

Las membranas utilizadas son membranas poliméricas de incursión, en las que se ha introducido un líquido iónico para mejorar su eficiencia. Se han utilizado membranas con 2 composiciones diferentes. En la primera batería de experimentos se utilizan membranas formadas por un 70% de Metil Trioctil Amonio Cloruro (MTOACI) como líquido iónico, al ser éste el más eficiente, y 30% de polímero PVC. Mientras que en la segunda batería de experimentos se utilizan, en cambio, membranas formadas por un 30% de líquido iónico MTOACI y 70% del polímero PVC.



Las membranas son discos de 28 mm de diámetro (diámetro exterior del tubo de intercambio protónico) y espesor variable, debido a su manufactura. Oscila entre 220 y 250 μm en este caso.

Para la obtención de estas membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos, se disuelve el peso correspondiente del polímero PVC y de líquido iónico en la menor cantidad de disolvente posible (como máximo 3ml de THF – Tetrahidrofurano). Esta disolución se lleva a cabo en un vial de vidrio (de fácil mezcla y fácil limpieza) de 5 ml ayudados por un agitador magnético hasta observar que la mezcla está completamente homogénea. Una vez conseguida esta mezcla homogénea, se vierte la disolución en un anillo Fluka, previamente fijado a la placa de vidrio. Se deja evaporar el disolvente (THF) a temperatura ambiente, durante 24 horas, antes de retirar el anillo y obtener la membrana.

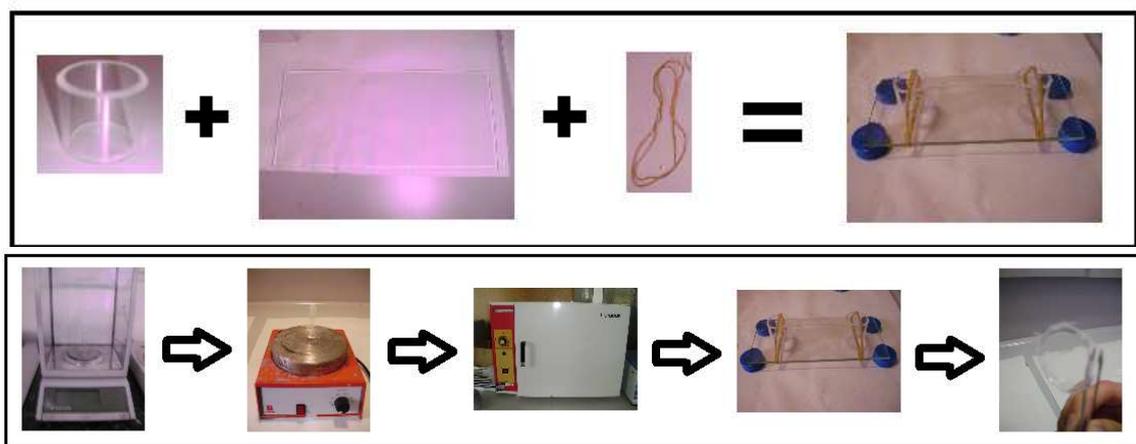


Figura 4.3. Esquema del procedimiento utilizado para la fabricación de membranas líquidas soportadas basadas en líquidos iónicos.

4.1.2.- Montaje de las células de difusión de doble cámara

Los diferentes experimentos llevados a cabo durante este estudio se pueden separar en dos fases. En la primera fase, se realizaron 4 experimentos con configuración de doble cámara, es decir, se utilizaron 8 cámaras como células de difusión (4 fases de alimentación y 4 fases receptoras), con las membranas con 70% de líquido iónico MTOACI. En la segunda fase, también se realizaron 4 experimentos y, al igual que en la primera fase, se utilizaron 8 cámaras ya que en todos los ensayos se decidió utilizar una configuración de doble cámara. En este conjunto de experimentos, se utilizaron las membranas formadas por un 30% del líquido iónico MTOACI.



El montaje de las células de difusión utilizadas incluye la preparación de las membranas, la fijación de éstas en el cilindro de conexión central, así como su unión a las cámaras que actúan como fases de alimentación y receptora mediante pinza de rótula ajustable.

Antes del llenado de las cámaras con los sustratos experimentales, se realizaron pruebas hidráulicas para comprobar la ausencia de fugas en el montaje. Finalmente la cámara que actúa como fase de alimentación se llenó hasta el nivel de 200 ml con disoluciones de los cuatro nutrientes utilizados en este estudio con concentración de 1 g/l. A su vez, la cámara que actúa como fase receptora se llenó hasta el nivel de 200 ml con agua destilada. Se puede apreciar, por tanto, que el transporte de nutrientes se produce desde las cámaras donde está situadas las disoluciones de los nutrientes (fase de alimentación) hacia las cámaras donde está situada el agua destilada (fase receptora), y el análisis de transporte de los nutrientes dependerá de la capacidad que puedan tener las membranas de distinta composición para permear los nutrientes hacia la fase receptora.

Una vez montadas las cámaras que se utilizan en estos experimentos, se procede al montaje del sistema de control de temperatura conectando los sistemas de cámaras en paralelo con tubos de goma flexible para permitir el paso del fluido refrigerante. A continuación se encendió el baño de recirculación y se fijó la temperatura del experimento a realizar.

4.2.- SUSTRATO Y REACTIVOS

4.2.1.- Fase de alimentación

Para la cámara que actúa como fase de alimentación en el proceso de transporte se utilizaron disoluciones con concentración de 1 g/l de los nutrientes seleccionados para este estudio: NaNO_3 , MgSO_4 , CaCl_2 y Na_2HPO_4 .

4.2.2.- Fase receptora

Para la cámara que actúa como fase receptora en el proceso de transporte se utilizaron disoluciones de agua destilada con el objetivo de recibir nutrientes desde la fase de alimentación.



4.2.3.- Nutrientes Utilizados

Como ya hemos comentado con anterioridad, se seleccionaron cuatro nutrientes para estudiar su transporte desde la fase de alimentación hacia la fase receptora. Estos nutrientes fueron: Nitrato de Sodio (NaNO_3), Sulfato de Magnesio (MgSO_4), Cloruro de Calcio (CaCl_2) e Hidrogenofosfato de Disodio (Na_2HPO_4).

Estos nutrientes (Nitratos, Sulfatos, Fosfatos) son todos necesarios para el crecimiento de cultivos de microalgas. Mientras que los iones Cloruro, Sodio, Magnesio y Calcio son importantes para mantener la presión osmótica y el equilibrio iónico durante el proceso simultáneo de pilas de combustible microbianas con microalgas.



Figura 4.4. Disolución 1 g/l de Nitrato de Sodio (NaNO_3) utilizada en los experimentos de análisis de transporte de nutrientes.



4.3.- ESTUDIO DEL TRANSPORTE DE NUTRIENTES: PARÁMETROS Y MÉTODOS DE ANÁLISIS

Para estudiar y analizar el transporte de los cuatro nutrientes mencionados anteriormente, se ha utilizado el método de Difusión – Reacción ⁽¹⁵³⁾.

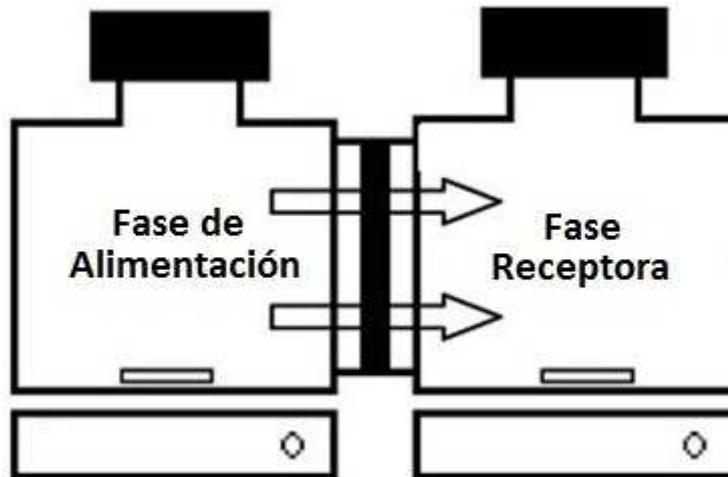


Figura 4.5. Ilustración esquemática de una celda de difusión ^(153,154).

A continuación, se describen los parámetros utilizados para cuantificar el transporte de nutrientes desde la fase de alimentación hacia la fase receptora, cuyos resultados se expondrán en el Capítulo 5.

4.3.1.- Permeabilidad

Uno de los parámetros utilizados para analizar el transporte de los diferentes nutrientes fue la permeabilidad de las membranas de diferente composición ⁽¹⁵³⁾. A continuación se muestra como se realiza el cálculo teórico del parámetro de permeabilidad mediante el método de Difusión – Reacción.

La Figura 4.6 muestra el perfil de concentración de un ion o soluto que es transportado en contra de su gradiente de concentración. No se consideraron condiciones de polarización por concentración debido a que ambos compartimentos fueron rigurosamente agitados.



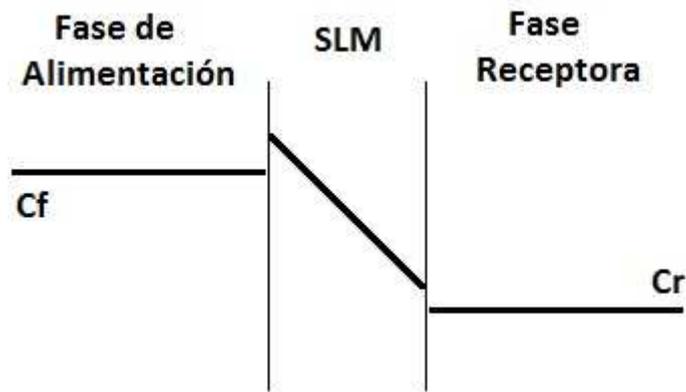


Figura 4.6. Esquema de un perfil de concentración en un proceso de membrana líquida soportada (SLM) ⁽¹⁵³⁾.

Bajo esta hipótesis, el proceso de transporte del soluto desde la fase de alimentación hacia la fase receptora consta de tres etapas:

1. Convección forzada desde la disolución de alimentación hacia la interfase con la membrana.
2. Difusión a través de la membrana líquida bajo la acción de un gradiente de concentración hacia la interfase con la fase receptora.
3. Convección forzada desde la interfase hacia la disolución receptora.

Asumiendo que no se produce acumulación de los solutos en las películas de membrana y líquido, la ecuación global de la permeación es:

$$J_r = -\bar{P}(C_r - C_f) \quad (4.1)$$

Donde J_r es el flujo másico de soluto, \bar{P} la permeabilidad de la membrana y C_f y C_r son las concentraciones de soluto en las fases de alimentación y receptora, respectivamente.

Dado que el flujo puede expresarse como el número de moles de soluto (N_r) transportados a través de un área específica de superficie de la membrana (A) por unidad de tiempo, la ecuación anterior (4.1) puede expresarse como:

$$J_r = \frac{dN_r}{A \cdot dt} \rightarrow \frac{dN_r}{dt} = -\bar{P} \cdot A (C_r - C_f) \quad (4.2)$$



N_r puede expresarse en términos de concentración de soluto como:

$$N_r = C_r \cdot V_r \quad (4.3)$$

Donde V_r es el volumen de la fase receptora. Teniendo en cuenta que el volumen de ambas fases (alimentación y receptora) son idénticos durante todo el experimento ($V_r = V_c = V$), la ecuación de permeación (4.2) puede expresarse como:

$$\frac{dC_r}{dt} = \frac{-\bar{P} \cdot A (C_r - C_f)}{V} \quad (4.4)$$

Dado que el flujo de soluto es muy grande, la concentración de la fase receptora (C_r) no es despreciable frente a la concentración de la fase de alimentación (C_f). Por tanto, $(C_r - C_f)$ puede calcularse de la siguiente manera:

$$C_f = (C_0 - C_r) \rightarrow (C_r - C_f) = (2C_r - C_0) \quad (4.5)$$

Combinando las dos ecuaciones anteriores (4.4 y 4.5), se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dC_r}{2C_r - C_0} = \frac{-\bar{P} \cdot A}{V} \cdot dt \quad (4.6)$$

Esta ecuación puede resolverse analíticamente con las siguientes condiciones:

- Condiciones iniciales: $t = 0 \rightarrow C_r = 0$
- Condiciones de contorno: $t = t \rightarrow C_r = C_r$

Realizando la integración de ambos términos con las condiciones descritas anteriormente, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\ln \left[\frac{C_0 - 2C_r}{C_0} \right] = \frac{-2\bar{P}A}{V} t \quad (4.7)$$

Donde se puede observar que el término $\ln [(C_0 - 2C_r)/C_0]$ es una función lineal de t . El parámetro de permeabilidad del soluto se obtiene después de realizar la representación gráfica de $\ln [(C_0 - 2C_r)/C_0]$ frente a t , calculando posteriormente la pendiente (m) de dicha función lineal, que equivale al término $(-2\bar{P}A/V)$. Por tanto, la permeabilidad puede calcularse de la siguiente manera:

$$m = - \frac{2\bar{P}A}{V} \rightarrow \bar{P} = - \frac{mV}{2A} \quad (4.8)$$



4.3.2.- Factor de Pertracción

Otro de los parámetros utilizados para analizar el transporte de nutrientes es el factor de pertracción ⁽¹⁵⁴⁾. La pertracción puede definirse como la cantidad de un soluto o nutriente que ha traspasado la membrana de intercambio iónico para pasar desde la fase de alimentación hacia la fase receptora, es decir, es la cantidad de un nutriente que ha sido capaz de permear la membrana.

La eficiencia de la pertracción se evalúa mediante el ya mencionado factor de pertracción (FP), que se puede calcular mediante la siguiente ecuación (4.9):

$$FP = \frac{C_{rM}}{C_{fM}} \quad (4.9)$$

Donde C_{rM} y C_{fM} son las concentraciones del ion metálico M en la fase receptora y en la fase de alimentación, respectivamente. Las determinaciones se realizaron por duplicado para garantizar la repetibilidad de las pruebas y los valores medios. La repetibilidad del ensayo, medida por la desviación estándar relativa, fue del 3% o menor.

4.4.- CROMATOGRAFÍA IÓNICA

La cromatografía iónica es una técnica analítica que ha sido utilizada para analizar las muestras tomadas tanto de la fase de alimentación como de la fase receptora durante los días programados para la duración de cada batería de experimentos. A continuación se detallan el fundamento de esta técnica de análisis instrumental y su funcionamiento, entre otros aspectos.

4.4.1.- Introducción

La cromatografía iónica o de intercambio iónico es un método que permite la separación de moléculas basada en sus propiedades de carga eléctrica ⁽¹⁵⁵⁾. Se compone de dos fases: Fase estacionaria o intercambiador iónico, y fase móvil. La fase estacionaria insoluble lleva en la superficie cargas electrostáticas fijas, que retienen contraiones móviles que pueden intercambiarse por iones de la fase móvil, la cual suele ser una disolución acuosa con cantidades moderadas de metanol u otro disolvente orgánico miscible con agua que contiene especies iónicas generalmente en forma de disolución tampón. Los iones de ésta compiten con los analitos por los sitios activos de la fase estacionaria.



4.4.2.- Fundamento

El principio básico de la cromatografía iónica consiste en moléculas cargadas que se adhieren a los intercambiadores de forma reversible, de modo que estas moléculas pueden ser asociadas o disociadas cambiando el ambiente iónico. La separación mediante intercambiadores iónicos se realiza, por lo general, en dos fases. En la primera fase, las sustancias a separar se unen al intercambiador utilizando condiciones que originan una unión fuerte y estable. En la segunda fase, las sustancias se eluyen de la columna con disoluciones tampón de diferente pH o diferente fuerza iónica, compitiendo los componentes del tampón con el material por los sitios de unión. En las siguientes ecuaciones, se pueden observar las reacciones tipo de esta técnica de análisis para intercambio de aniones y cationes.



Donde R^+A^- y R^-A^+ representan intercambiadores iónicos en las formas A^- y A^+ ; y B^- y B^+ representan los aniones y cationes presentes en la disolución.

Se trata de un equilibrio heterogéneo. La constante que rige este equilibrio se llama coeficiente de selectividad y se suele representar como E_A^B . Cuanto mayor es el valor de E_A^B , tanto mayor será la afinidad de B por el intercambiador iónico comparada con la de A. Para facilitar la comparación entre distintos iones suele usarse $E_H^{\text{catión}}$ y $E_{OH}^{\text{anión}}$. En general los iones de mayor carga y menor radio hidratado son más fuertemente retenidos.

Los rellenos de intercambio iónico empleados como fases estacionarias suelen ser polímeros activados introduciendo en su estructura grupos funcionales cargados, generalmente ácidos o básicos. Son frecuentes por ejemplo los intercambiadores con grupos $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-NR_4^+$ ⁽¹⁵⁷⁾.

4.4.3.- Propiedades de los Intercambiadores Iónicos

Un intercambiador iónico es, por lo general, un polímero que tiene grupos cargados unidos. La mayoría de las proteínas son estables dentro de un margen de pH determinado (es decir, hay un margen en el que no se desnaturalizan), en el que están cargadas positiva o negativamente. Por lo tanto si una proteína es estable a valores de pH por encima del punto isoeléctrico, se debe utilizar un intercambiador aniónico. Si es estable a valores de pH situados por debajo del punto isoeléctrico, debe utilizarse un intercambiador catiónico.



- **Intercambiadores Aniónicos:** Son portadores de grupos con cargas positivas que unen aniones de forma reversible. Si el grupo cargado es positivo, es un intercambiador de aniones. Los intercambiadores débilmente básicos más corrientes son los grupos aminos alifáticos o aromáticos.
- **Intercambiadores Catiónicos:** Son portadores de grupos con carga negativa que unen cationes de modo reversible. Un grupo típico que se utiliza en los intercambiadores de cationes es el grupo sulfónico, SO_3^- . Si se une un ion H^+ al grupo, el intercambiador se encuentra en forma ácida y puede, por ejemplo, intercambiar un ion H^+ por un ion Na^+ o dos iones H^+ por un ion Ca^{2+} . El grupo ácido sulfónico es un intercambiador de cationes fuertemente ácido. Otros grupos que se utilizan con frecuencia son el carbonilo e hidroxilo fenólico, dos intercambiadores catiónicos débilmente ácidos.

Los polianiones y policationes se unen a los intercambiadores de aniones y de cationes. Sin embargo, las proteínas y los polielectrolitos, que son portadores de cargas positivas y negativas, pueden unirse a los intercambiadores de cationes y de aniones, dependiendo de su carga. La afinidad con la que un polielectrolito concreto se une a un determinado intercambiador iónico depende de las identidades y de las concentraciones de los iones presentes en la disolución, debido a la competencia entre los diversos iones por los sitios de unión sobre el intercambiador iónico. Las afinidades de unión de los polielectrolitos portadores de grupos ácidos-base dependen del pH, debido a que sus cargas netas varían con él.

La matriz puede estar constituida por diferentes materiales. Entre los más usuales se encuentran el dextrano, la celulosa, la poliacrilamida, los copolímeros del estireno y el divinilbenceno, que contiene los grupos cargados y se entrecruza con las cadenas de poliestireno. La elección entre intercambiadores fuertes o débiles debe basarse en el efecto que tiene el pH sobre la carga y la estabilidad. Por ejemplo, un compuesto débilmente ácido, que necesita valores de pH muy altos o muy bajos para su ionización, requerirá un intercambiador fuerte para someterse a cromatografía debido a que el intercambiador funciona a pHs extremos. No obstante, si la sustancia es poco estable, es preferible la utilización de intercambiadores débiles. Los intercambiadores débiles son excelentes para la separación de moléculas con una carga elevada de aquellas con poca carga, debido a que los iones débilmente cargados no se unen, por lo general, al intercambiador. Permiten, asimismo, una mayor resolución de las sustancias si las diferencias de carga son muy pequeñas. Para una correcta elección de la porosidad y del tamaño de la malla es necesario tener en cuenta que las



moléculas pequeñas se separan mejor sobre matrices con tamaño de poro pequeño debido a que la capacidad disponible es grande, mientras que las macromoléculas necesitan un tamaño de poro mayor.

4.4.4.- Procedimiento

Esta técnica de análisis instrumental está basada en cuatro diferentes etapas ⁽¹⁵⁶⁾.

1. Equilibrio

La primera etapa es el equilibrio de la fase estacionaria con las condiciones iniciales deseadas. Cuando se ha alcanzado el equilibrio, toda la fase estacionaria se encuentra asociada a iones complementarios (que pueden ser cloro o sodio). Por ejemplo, un intercambiador catiónico sulfonado puede estar asociado al ion Na^+ , que es producto de la disociación del NaOH .

2. Aplicación y Lavado

La siguiente etapa consiste en sembrar la muestra que queremos filtrar a través de la columna mediante un lavado específico. Para ello es necesario aplicar una disolución tampón con el mismo pH y fuerza iónica que la muestra inicial para que todas las proteínas cargadas se unan al intercambiador. Por ejemplo: A la forma sódica de la resina lavada se le añade una disolución ácida ($\text{pH} = 3$) de una mezcla de aminoácidos; a ese valor de pH, los aminoácidos se encuentran en forma de cationes. Los aminoácidos catiónicos tienden a desplazar algunos de los iones ligados a las cuatro partículas de resina. A $\text{pH} = 3$, los aminoácidos más básicos se unirán a la resina de forma más estrecha que los más ácidos.

3. Extracción (Elución)

Las moléculas captadas por el intercambiador son eluidas (extraídas) debido a cambios en la composición del tampón. La elución puede realizarse de dos formas diferentes; la opción más utilizada consiste en aumentar progresivamente la concentración de un contra ión, de modo que se desplaza el equilibrio de unión de la macromolécula hacia la forma libre. El contra ión es normalmente una sal, disuelta en un eluyente (NaCl , KCl , etc). Las macromoléculas de una mezcla se irán desplazando de manera secuencial, de acuerdo a la fuerza de unión: las que posean menos densidad de carga se extraerán antes, mientras que las moléculas con mayor carga tendrán un mayor tiempo de retención. La segunda opción consiste en realizar un cambio en el PH del disolvente; esta técnica se emplea con intercambiadores débiles.



Al ir variando los valores de pH, la carga neta de las moléculas irán disminuyendo y, en algún punto, dejarán de interactuar con la matriz.

4. Regeneración

La última etapa consiste en eliminar las partículas que aún puedan estar asociadas al intercambiador. Los iones que se adhieren a los puntos activos de la resina son de tipo muy diferente y pueden ser eliminados total o parcialmente durante el proceso de regeneración. Una vez agotadas las resinas, se pueden regenerar en su forma inicial para continuar con la operación de intercambio. Así, el intercambio iónico es un proceso cíclico y no continuo. La regeneración de las resinas se hace siguiendo reacciones inversas.

4.4.5.- Aplicaciones

La cromatografía iónica tiene importantes aplicaciones en análisis de aguas ⁽¹⁵⁷⁾. La determinación de cationes funciona bien para alcalinos y alcalinotérreos. Para otros cationes la diferencia en los coeficientes de selectividad no es suficiente para permitir la separación directa y son necesarios otros métodos como la formación de especies que si presenten más diferencia. En cambio, para la determinación de aniones en aguas resulta uno de los mejores métodos posibles. Con cromatografía iónica pueden determinarse los iones más habituales de forma mucho más rápida que empleando métodos individuales de análisis para cada uno.

4.5.- SISTEMA ANALIZADOR DE ESPECIES IÓNICAS POR DETECCIÓN ÓPTICA Y ELECTROQUÍMICA METROHM

Como se ha comentado anteriormente, la cromatografía iónica es un proceso que permite la separación de iones y moléculas polares, según su afinidad por el relleno de la columna cromatográfica. Puede ser utilizada con casi cualquier tipo de molécula cargada, incluyendo ácidos orgánicos y azúcares. Se utiliza a menudo en análisis de agua, extractos acuosos de cualquier tipo (vegetales y minerales) y en el control de calidad de procesos en que dichos analitos estén involucrados. Es de utilidad tanto en el campo medioambiental como en el de la industria agroalimentaria.

En su totalidad, la instalación ubicada en el Servicio de Investigación Tecnológica de la Universidad Politécnica de Cartagena ⁽¹⁵⁸⁾ consta de seis canales de separación, siendo capaz de determinar cationes, aniones, ácidos orgánicos y aminas biogénicas



por conductividad, azúcares por detección electroquímica y aminoácidos por detección óptica. Asimismo, esta configuración permite la determinación del índice de Langelier, balance iónico, alcalinidad total, dureza, pH, conductividad y temperatura, con la posibilidad de realizar múltiples medidas en una sola muestra.

A continuación se describe el cromatógrafo analizador de especies iónicas «METROHM», que está compuesto por las siguientes unidades:

1. Módulo analizador de aminoácidos por detección óptica, modelo «844 UV/VIS Compact IC».

- Presión máxima de 25 MPa del reactor post-columna.
- Bomba de doble pistón de baja pulsación, flujo regulable de 0.2 - 2.5 ml/min.
- Amortiguador de pulsos.
- Organizador de eluyentes.
- Detector UV/VIS de fila de fotodiodos.
- Rango de medida: 190–900 nm.
- Reactor postcolumna «886 Professional Thermostat/Reactor».
 - Termostato ajustable en el rango 0–150 °C, en pasos de 0.1 °C.
 - 2 MPa de presión máxima en el reactor.
- Dos unidades de bombeo de alta presión, modelo «872 Extension Module», para el transporte de los eluyentes A y B.
 - Desgasificación de eluyentes.
 - Válvula de purga.
 - Filtración en línea.
 - Amortiguador de pulsos.

2. Procesador automático de muestras, modelo «889 IC Sample Center».

- Capacidad para 2 microplacas (96 y 384 pocillos) y gradillas de 12 o 48 viales.
- Volumen de bucle de muestra programable: 1 – 5000 µl.
- Jeringa de aspiración - dosificación de 500 µl.
- Reconocimiento de ausencia de vial.
- Manejo de viales con septum, con una exactitud de perforación de la aguja de ± 0.6 mm.
- Contenedor integrado para solución de enjuague.
- Tiempo de inyección menor de 60 s en todos los modos de inyección para una inyección de hasta 100 µl.
- Inyección en bucle completo, bucle parcial, modo inteligente y aspiración de muestra con presurización.
- Enfriamiento de las gradillas hasta 4 ± 2 °C.



3. Módulo de análisis de especies por detección electroquímica, modelo «871 Advanced Bioscan».

- Detección de polialcoholes y azúcares.
- Bomba isocrática de alta presión, modelo «818 IC Pump».
- Detector amperométrico, modelo «945 Professional Detector Vario».
- Operación a potencial constante, en barrido de corriente o en pulsos.
- Detector amperométrico con célula de tres electrodos.
- Electrodo de trabajo de oro y electrodo de referencia de platino.
- Rango de medida de corriente en modo de pulsos: 0.012 pA a 2 mA.
- Rango de medida de potencial: -5.000 a +5.000 V, en pasos de 0.001 V.
- Estabilidad térmica del detector mejor de 0.05 °C.
- Rango de temperatura del horno: 5 °C por encima del ambiente y hasta 45 °C, con una estabilidad de ± 0.1 °C.

4. Procesador automático de muestras, modelo «863 Compact Autosampler».

- Capacidad para un máximo de 16 tubos de muestras, de hasta 11 ml.
- Terminal de control.



Figura 4.7. Cromatógrafo iónico situado en el SAIT de la Universidad Politécnica de Cartagena ⁽¹⁵⁸⁾.



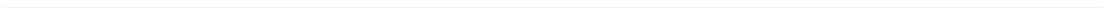
CAPÍTULO

5

Experimentación

Trabajo Fin de Máster

Análisis del transporte de materia en pilas de combustible microbianas de doble cámara con membranas basadas en líquidos iónicos



Contenido

5.1.-ESTUDIO DEL TRANSPORTE DE LOS NUTRIENTES NaNO_3, MgSO_4, CaCl_2 y Na_2HPO_4 A TRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN BASADAS EN EL LÍQUIDO IÓNICO MTOACI.....	96
5.1.1.- Nutriente 1: NaNO_3	97
5.1.1.1.- Permeabilidad Na^+ y NO_3^-	97
5.1.1.2.- Factores de Pertracción Na^+ y NO_3^-	97
5.1.2.- Nutriente 2: MgSO_4	100
5.1.2.1.- Permeabilidad Mg^{2+} y SO_4^{2-}	100
5.1.2.2.- Factores de Pertracción Mg^{2+} y SO_4^{2-}	101
5.1.3.- Nutriente 3: CaCl_2	103
5.1.3.1.- Permeabilidad Ca^{2+} y Cl^-	103
5.1.3.2.- Factores de Pertracción Ca^{2+} y Cl^-	104
5.1.4.- Nutriente 4: Na_2HPO_4	106
5.1.4.1.- Permeabilidad Na^+ y HPO_4^{2-}	106
5.1.4.2.- Factores de Pertracción Na^+ y HPO_4^{2-}	107
5.1.5.- Comparativa General: Transporte de Nutrientes	110
5.1.6.- Aplicación de los resultados obtenidos al diseño de una pila de combustible microbiana (MFC) de doble cámara con crecimiento de microalgas en el compartimento catódico.....	113



5.1.-ESTUDIO DEL TRANSPORTE DE LOS NUTRIENTES NaNO_3 , MgSO_4 , CaCl_2 y Na_2HPO_4 A TRAVÉS DE MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN BASADAS EN EL LÍQUIDO IÓNICO MTOACI.

Se evaluó el transporte de diferentes nutrientes a través de membranas compuestas por un 70% y 30% w/w del líquido iónico Metil Trioctil Amonio Cloruro (MTOACI) en relación al soporte PVC. Para ello, se emplearon disoluciones 1 g/l de los nutrientes analizados en la fase de alimentación y agua destilada en la fase receptora.

El experimento constó de 2 baterías de experimentos: 4 células de difusión con configuración de doble cámara en cada batería. Cada conjunto de experimentos, formado por 4 ensayos cada uno, tuvo una duración de 7 días (168 horas), es decir, una duración total de 14 días (336 horas). Se tomó una muestra diaria de cada cámara, es decir 8 muestras diarias para cada conjunto de experimentos. Estas muestras fueron correctamente etiquetadas y almacenadas hasta el final de todos los ensayos y posteriormente fueron enviados al Servicio de Investigación de la Universidad Politécnica de Cartagena (SAIT) para su análisis por cromatografía iónica. Todas las cámaras utilizadas estuvieron sometidas a un baño de recirculación de agua que mantuvo la temperatura constante.

Características iniciales de la alimentación

De acuerdo con los parámetros explicados en el capítulo correspondiente a los materiales y métodos, la concentración de las disoluciones de los cuatro nutrientes utilizada fue de 1 g/l. Estas disoluciones de los nutrientes fueron colocadas en la fase de alimentación, mientras que en la fase receptora se colocó agua destilada para analizar el posible transporte de estos nutrientes desde la fase de alimentación hacia la fase receptora. La temperatura se mantuvo a 25 °C durante todos los ensayos debido al encamisado de las cámaras.

Como se explicó en el capítulo anterior, para estudiar el transporte de los cuatro nutrientes a través de las membranas con distinta composición, se deben analizar varios parámetros como son la permeabilidad o los factores de pertracción. Para llevar a cabo los cálculos pertinentes, se aplica el método de Difusión - Reacción. A continuación, se presentan los valores de estos parámetros obtenidos para cada nutriente y una comparativa entre los valores obtenidos para las membranas formadas por un 70% de MTOACI y las membranas formadas por un 30% de MTOACI.



5.1.1.- Nutriente 1: NaNO₃

5.1.1.1.- Permeabilidad Na⁺ y NO₃⁻

Tras realizar la toma de muestras, su etiquetado y posterior almacenamiento, estas muestras fueron analizadas, como se ha explicado en el capítulo anterior, por cromatografía iónica. Una vez conocidos los resultados de todas las muestras de todos los ensayos, se procedió al cálculo de las permeabilidades de todas las membranas con respecto a los nutrientes utilizados en este trabajo.

En la Tabla 5.1 se muestran las permeabilidades obtenidas para los iones que forman el nutriente 1: Na⁺ y NO₃⁻.

Ion	% MTOACI en Membrana	Permeabilidad (cm/h)	Permeabilidad (mm/día)
Na ⁺	70	0.0021	0.504
Na ⁺	30	0.0072	1.728
NO ₃ ⁻	70	0.0037	0.888
NO ₃ ⁻	30	0.0050	1.2

Tabla 5.1. Comparativa de permeabilidades obtenidas para el nutriente 1.

Como podemos observar en la tabla, para el ion Na⁺, la permeabilidad es 3.5 veces mayor para el experimento realizado con la membrana formada por un 30% del líquido iónico MTOACI. Para el ion nitrato (NO₃⁻) podemos observar un comportamiento similar, es decir, la permeabilidad también es superior en el experimento realizado con la membrana formada por un 30% de MTOACI, aunque en este caso la diferencia es menor, sólo 1.35 veces mayor. Cabría esperar un aumento de la permeabilidad conforme aumenta la cantidad de líquido iónico en la membrana, ya que el líquido iónico actúa como fase activa transportadora. Para el NaNO₃ se produjo una mayor disminución de concentración en la fase de alimentación que incremento en la fase receptora. Es decir, la sal es absorbida por el líquido iónico. Se produjo una mayor absorción para la membrana con 70% de líquido iónico, lo que puede explicar la menor permeabilidad obtenida en ella. La membrana con un 30% de líquido iónico se saturó más rápidamente y, como consecuencia, se observó un mayor paso de concentración de la sal a la fase receptora de la membrana.

5.1.1.2.- Factores de Pertracción Na⁺ y NO₃⁻

Del capítulo anterior dedicado a los materiales y métodos, podemos recordar que la pertracción es la capacidad que tiene un soluto o ion de transportarse desde una fase de alimentación a una fase receptora a través de una membrana. Analizando los



valores iniciales y finales de concentración en ambas fases, es posible conocer la eficiencia de la pertracción.

En la siguiente gráfica (Figura 5.1), podemos observar la representación de los factores de pertracción del ion NO_3^- del nutriente 1 para las membranas formadas por un 70% y un 30% de MTOACI, respectivamente.

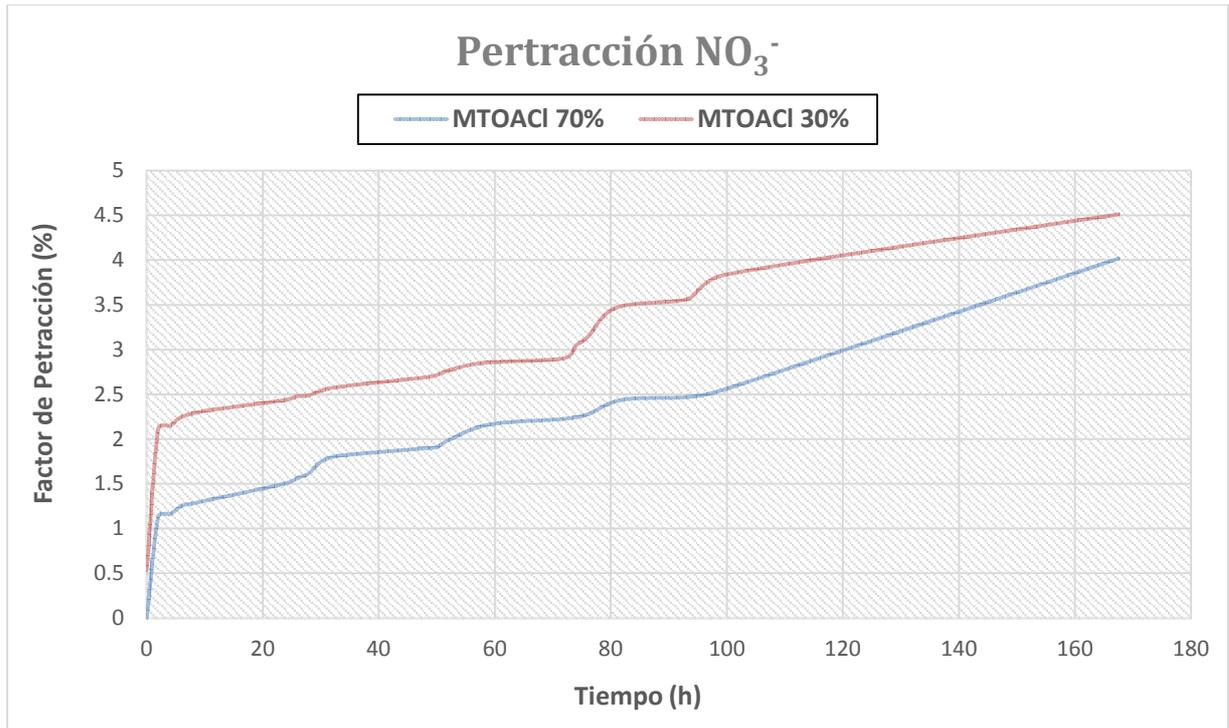


Figura 5.1. Factores de pertracción vs tiempo para el ion NO_3^- del Nutriente 1.

A continuación, en la Figura 5.2, podemos observar la representación gráfica de los factores de pertracción para el ion Na^+ del nutriente 1 para las membranas con un 70% y un 30% de MTOACI.



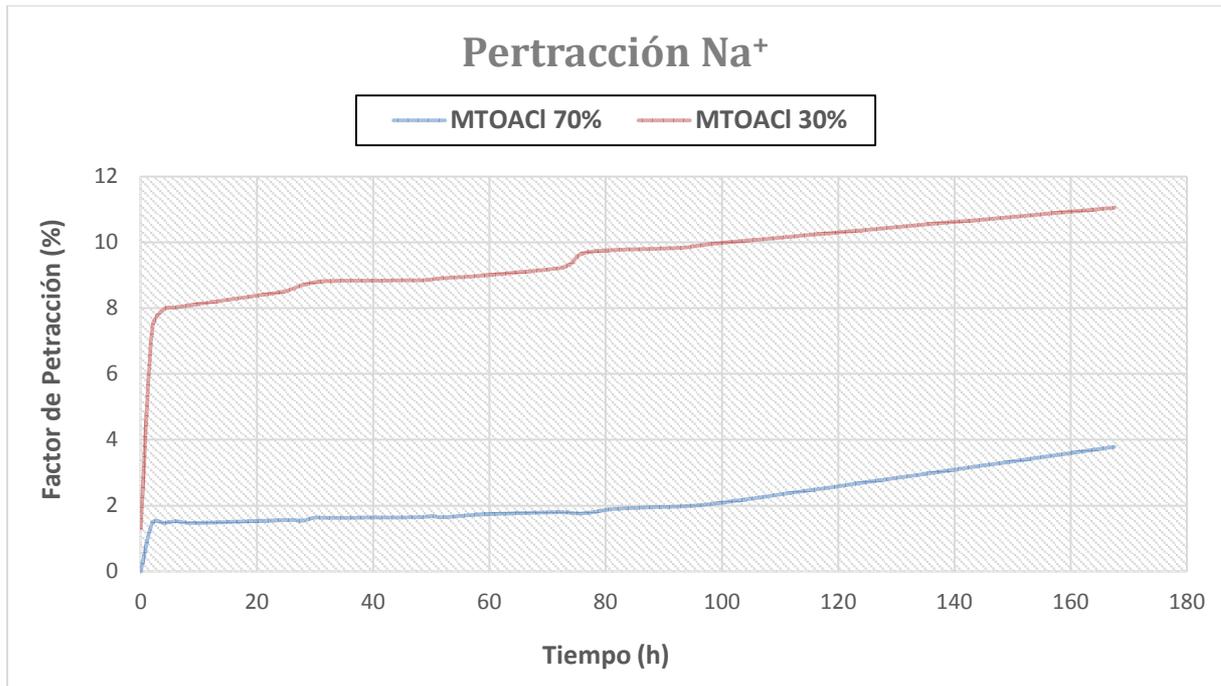


Figura 5.2. Factores de pertracción vs tiempo para el ion Na^+ del Nutriente 1.

En la siguiente representación gráfica (Figura 5.3), podemos observar los valores finales de los factores de pertracción de los dos iones que forman el nutriente 1 para las membranas formadas por un 70% y 30% de MTOACI, respectivamente.

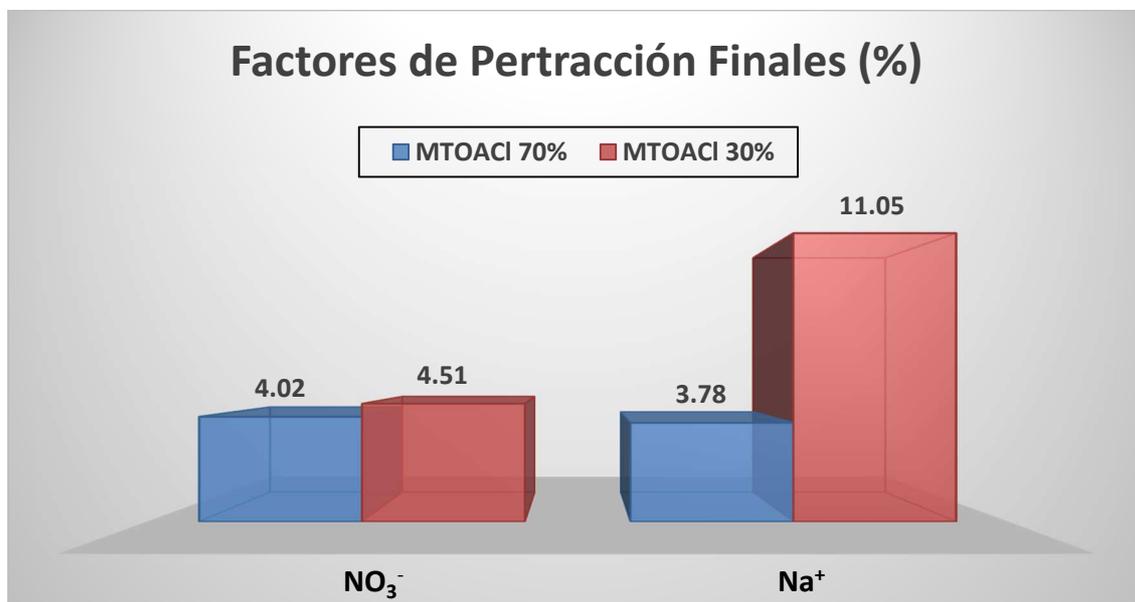


Figura 5.3. Valores finales de pertracción para los iones que forman el Nutriente 1.

Analizando las tres representaciones gráficas, podemos observar una mayor pertracción en el experimento con membranas formadas por 30% de MTOACI, con mucha mayor diferencia para el caso del ion Na^+ . Los resultados encontrados son



concordantes con los valores de permeabilidad calculados para los dos iones y se pueden explicar atendiendo a los mismos fenómenos.

En general, tras analizar los resultados de los dos parámetros que se definen en este trabajo, permeabilidad y factores de pertracción, podemos afirmar que ambos tipos de membranas, formadas por un 70% y 30% del líquido iónico MTOACI, son casi impermeables y no favorecen el transporte de NaNO_3 desde la fase de alimentación hacia la fase receptora. A pesar de que la diferencia, en el caso del Na^+ , es favorable para el caso de la membrana con 30% de MTOACI, el valor de pertracción final es 11%. Esto quiere decir que prácticamente el 90% del ion no ha traspasado la membrana. Mientras que en el NO_3^- , los valores de pertracción son prácticamente igual para los dos tipos de membrana utilizados y el 95% del ion no es capaz de traspasar la membrana.

5.1.2.- Nutriente 2: MgSO_4

5.1.2.1.- Permeabilidad Mg^{2+} y SO_4^{2-}

Al igual que con el nutriente anterior, una vez conocidos los resultados de todas las muestras tras ser analizadas por cromatografía iónica, se procedió al cálculo de las permeabilidades de las membranas formadas por 70% y 30% del líquido iónico MTOACI, con respecto al nutriente MgSO_4 y los iones que lo forman.

En la Tabla 5.2 se muestran las permeabilidades obtenidas para los iones que forman el nutriente 2: Mg^{2+} y SO_4^{2-} .

Ion	% MTOACI en Membrana	Permeabilidad (cm/h)	Permeabilidad (mm/día)
Mg^{2+}	70	0.040	9.6
Mg^{2+}	30	0	0
SO_4^{2-}	70	0.038	9.12
SO_4^{2-}	30	0.075	18

Tabla 5.2. Comparativa de permeabilidades obtenidas para el nutriente 2.

Como podemos observar en la tabla, para el ion Mg^{2+} , la permeabilidad es totalmente nula para el experimento realizado con la membrana formada por un 30% del líquido iónico MTOACI. En el caso de la membrana con 70% de MTOACI, la permeabilidad del ion Mg^{2+} es más alta, con un valor cercano a 10 mm/día, lo que implica un mayor



transporte del ion hacia la fase receptora, aunque tampoco se produce un transporte muy elevado.

Para el SO_4^{2-} podemos observar un comportamiento diferente, es decir, que este ion es capaz de transportarse a través de la membrana en los dos ensayos. En este caso la permeabilidad prácticamente se duplica para el caso de la membrana con 30% de MTOACI, lo que implica que el transporte de este ion es significativo para la membrana con 70% de MTOACI y bastante elevado para la membrana formada por un 30% de MTOACI. El SO_4^{2-} tiene el mismo comportamiento que el Na^+ o el NO_3^- , para la membrana con 30% de líquido iónico se observa mayor permeación que en la membrana con 70%. Lo que ocurre realmente es que el SO_4^{2-} se absorbe en la membrana al 30%, la satura y entonces pasa a la fase receptora, tal y como se observa en los perfiles de concentración de la fase receptora.

5.1.2.2.- Factores de Pertracción Mg^{2+} y SO_4^{2-}

Una vez analizados los valores iniciales y finales de concentración en las fases de alimentación y receptora, se procede a realizar el cálculo del rendimiento de la pertracción lograda por los iones que forman el nutriente 2.

En la siguiente gráfica (Figura 5.4), observamos la representación realizada para los factores de pertracción del ion sulfato (SO_4^{2-}) del nutriente 2 para las membranas formadas por un 70% y un 30% de MTOACI, respectivamente.

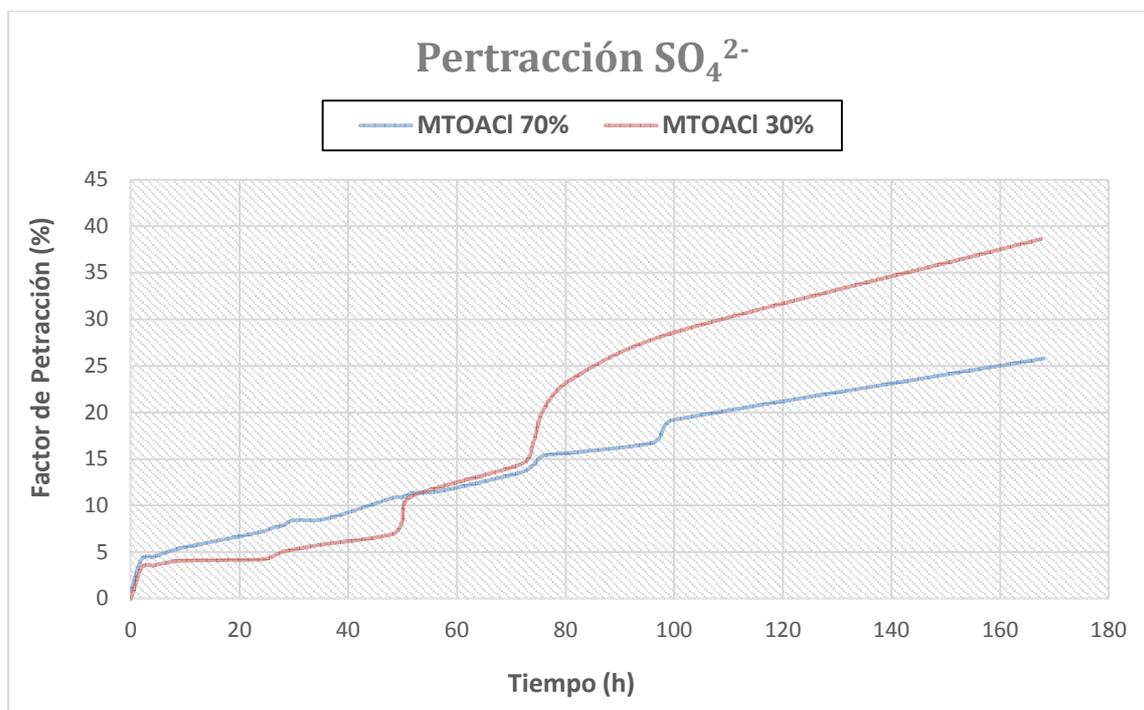


Figura 5.4. Factores de pertracción vs tiempo para el ion SO_4^{2-} del Nutriente 2.



Además, en la Figura 5.5, se observa la representación gráfica de los factores de pertracción para el ion Mg^{2+} del nutriente 2 para las membranas con 70% y 30% de MTOACI.

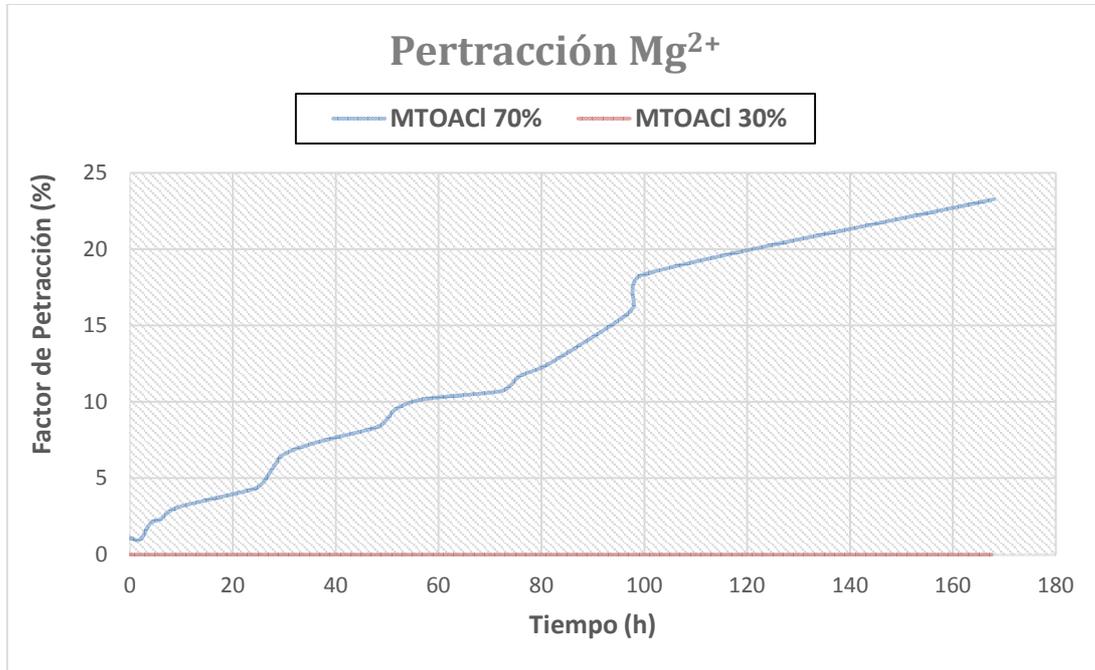


Figura 5.5. Factores de pertracción vs tiempo para el ion Mg^{2+} del Nutriente 2.

En la siguiente representación gráfica (Figura 5.6), podemos observar los valores finales de los factores de pertracción de los dos iones que forman el nutriente 2 para las membranas con 70% y 30% de MTOACI.

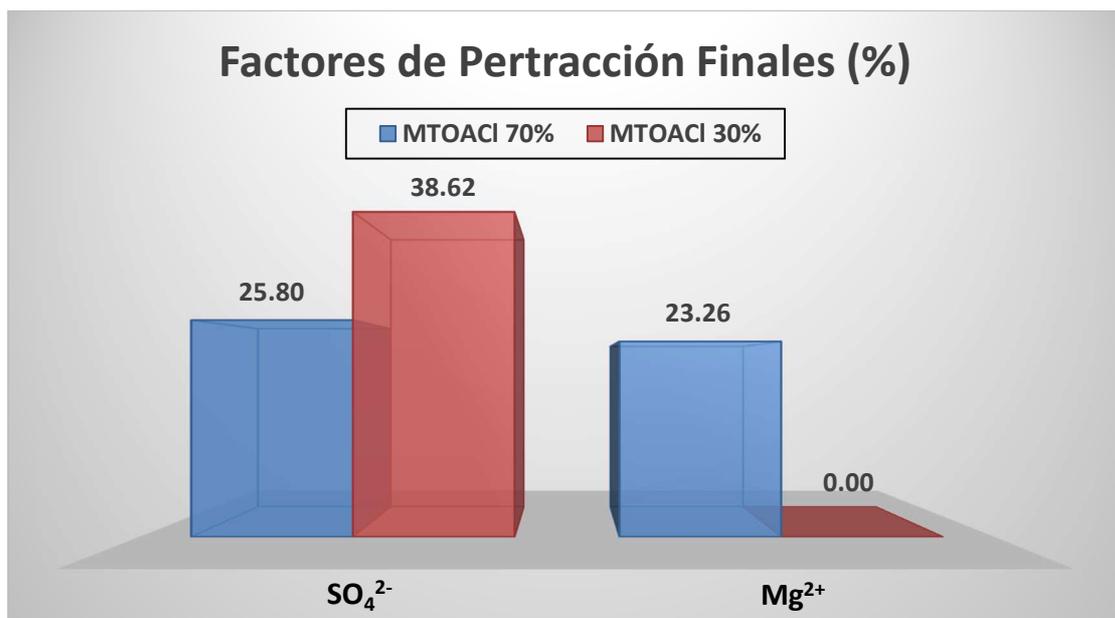


Figura 5.6. Valores finales de pertracción para los iones que forman el Nutriente 2.



Analizando estas tres representaciones gráficas de los valores obtenidos de pertracción durante el ensayo, podemos observar una mayor pertracción del ion sulfato (SO_4^{2-}) en el experimento realizado con membranas formadas por 30% de MTOACI, con bastante diferencia con respecto al valor conseguido para la membrana con 70% de MTOACI (38.6% vs. 25.8%). Para el ion Mg^{2+} , la membrana con 30% de MTOACI es totalmente impermeable, mientras que para la membrana con 70% de MTOACI, el transporte de dicho ion, aunque no es muy elevado, debe tenerse en cuenta.

En general, tras analizar los resultados de los dos parámetros que deben cuantificar si se produce transporte de nutrientes hacia la fase receptora, permeabilidad y factores de pertracción, podemos afirmar que la membrana formada por un 30% del líquido iónico MTOACI es bastante más permeable y, aunque casi el 60% del ion sulfato se mantiene en la fase de alimentación, permite un mayor transporte hacia la fase receptora. Tomamos esta membrana formada por un 30% de MTOACI como la membrana más eficiente en este caso debido a la mayor importancia del ion sulfato sobre el ion Mg^{2+} .

5.1.3.-Nutriente 3: CaCl_2

5.1.3.1.- Permeabilidad Ca^{2+} y Cl^-

Al igual que con los nutrientes anteriores, tras conocer los resultados de las muestras analizadas, se procedió al cálculo de las permeabilidades de las membranas formadas por 70% y 30% del líquido iónico MTOACI, con respecto al nutriente CaCl_2 y los iones que lo forman.

En la Tabla 5.3 se muestran las permeabilidades obtenidas para los iones que forman el nutriente 3: Ca^{2+} y Cl^-

Ion	% MTOACI en Membrana	Permeabilidad (cm/h)	Permeabilidad (mm/día)
Ca^{2+}	70	0.014	3.36
Ca^{2+}	30	0	0
Cl^-	70	0.012	2.88
Cl^-	30	0.002	0.48

Tabla 5.3. Comparativa de permeabilidades obtenidas para el nutriente 3.

Como podemos observar en la tabla, para el ion Ca^{2+} , la permeabilidad también es totalmente nula para el experimento realizado con la membrana formada por un 30%



del líquido iónico MTOACI. En el caso de la membrana con 70% de MTOACI, la permeabilidad del ion Ca^{2+} es ligeramente más alta, con un valor de 3.6 mm/día, lo que implica mayor transporte de este ion hacia la fase receptora, aunque tampoco se produce un transporte muy elevado. Podemos observar, entonces, que los dos tipos de membranas son prácticamente impermeables hacia el ion Ca^{2+} .

Para el ion cloruro (Cl^-), podemos observar que la permeabilidad en la membrana con 70% de MTOACI es 6 veces mayor que en el experimento con membranas con 30% de MTOACI. A pesar de esta diferencia, ambos valores son muy pequeños, lo que implica que el transporte de este ion también ha sido muy bajo en ambos experimentos.

5.1.3.2.- Factores de Pertracción Ca^{2+} y Cl^-

Con los datos de concentración obtenidos tras realizar el análisis de las muestras, procedemos, al igual que con los nutrientes anteriores, a realizar el cálculo de los factores de pertracción, que nos indicará el rendimiento del transporte logrado por los iones que forman el nutriente 3.

En la Figura 5.7, se realiza la representación gráfica de los factores de pertracción del ion Cl^- del nutriente 3 para las membranas formadas por un 70% y un 30% de MTOACI, respectivamente.

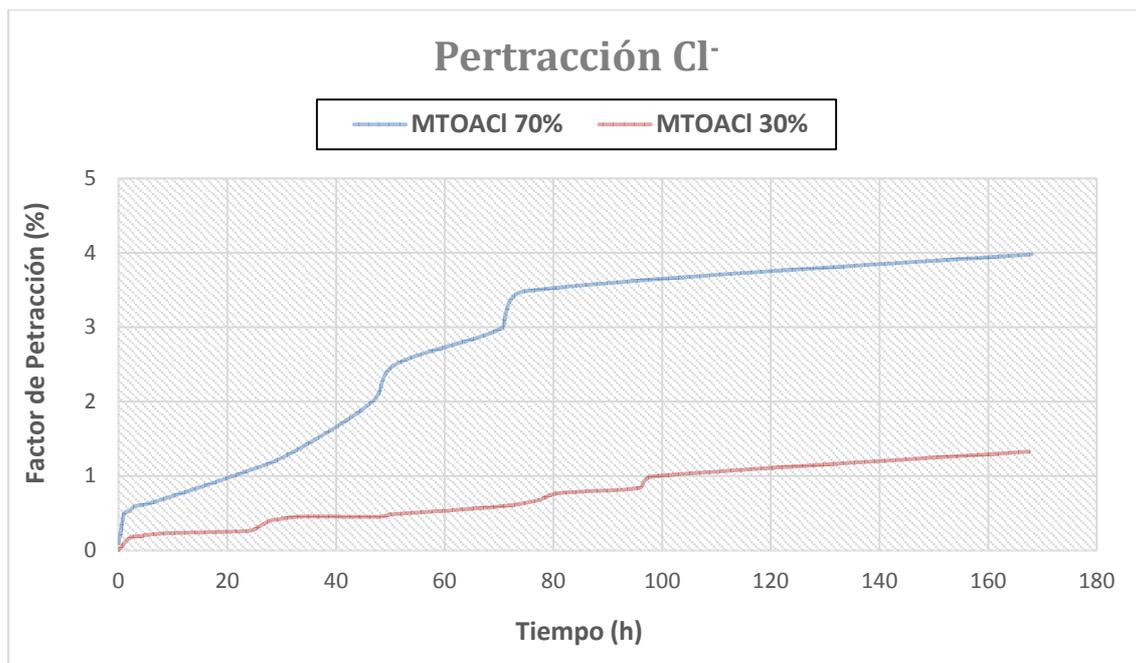


Figura 5.7. Factores de pertracción vs tiempo para el ion Cl^- del Nutriente 3.



Además, en la Figura 5.8, observamos la representación gráfica de los factores de pertracción para el ion Ca^{2+} del nutriente 3 para las membranas con un 70% y un 30% de MTOACI.

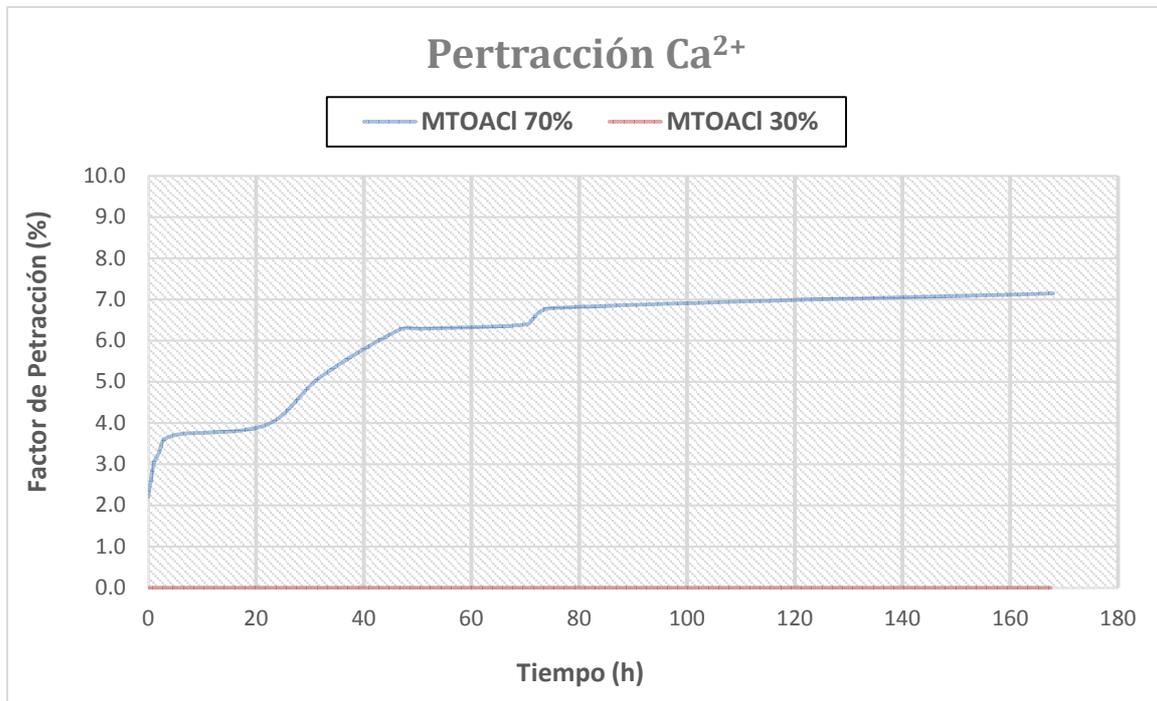


Figura 5.8. Factores de pertracción vs tiempo para el ion Ca^{2+} del Nutriente 3.

Por último, en la Figura 5.9, podemos observar los valores finales de los factores de pertracción de los dos iones que forman el nutriente 3 para los dos tipos de membranas utilizadas en este trabajo.

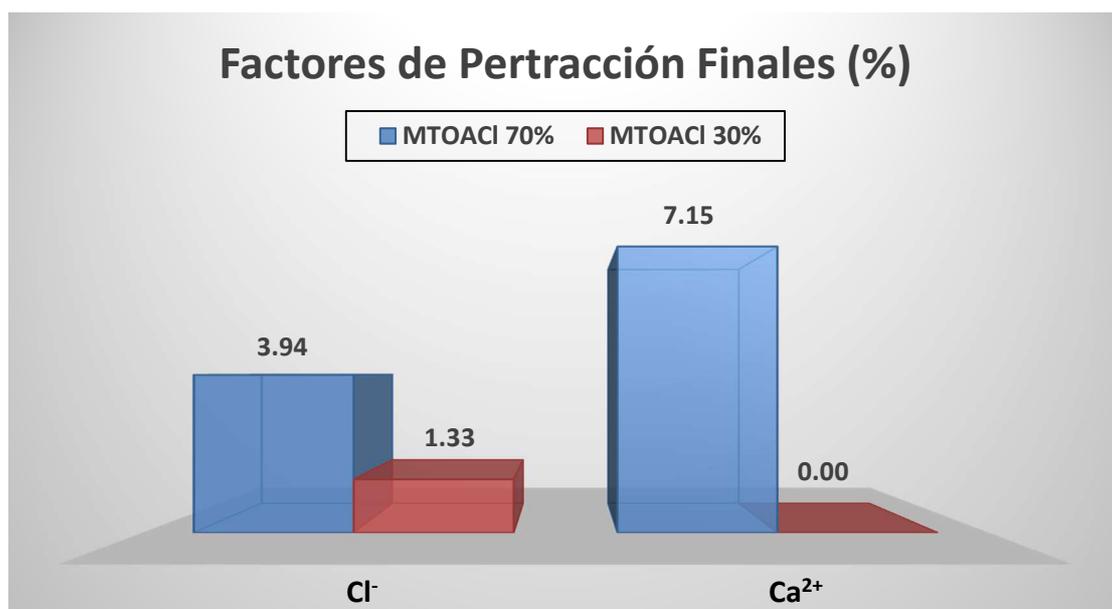


Figura 5.9. Valores finales de pertracción para los iones que forman el Nutriente 3.



Analizando las tres representaciones gráficas anteriores, podemos observar una mayor pero ligera pertracción en el experimento con membranas con 70% de MTOACI para el ion cloruro. El mismo comportamiento se puede observar para el ion Ca^{2+} , donde la pertracción es ligeramente superior para el caso de la membrana con 70% de líquido iónico.

En general, y tras analizar los dos parámetros, permeabilidad y factores de pertracción, podemos afirmar que ambos tipos de membranas, formadas por un 70% y 30% del líquido iónico MTOACI, son prácticamente impermeables y no permiten el transporte de CaCl_2 desde la fase de alimentación hacia la fase receptora. En el mejor de los casos, sólo se consigue transportar un 4% del ion cloruro y un 7.15% del ion Ca^{2+} , por lo que las membranas son prácticamente impermeables hacia el nutriente CaCl_2 .

5.1.4.- Nutriente 4: Na_2HPO_4

5.1.4.1.- Permeabilidad Na^+ y HPO_4^{2-}

Al igual que con los tres nutrientes anteriores, una vez conocidos y estudiados los resultados de los análisis de las muestras, se realizaron los cálculos necesarios para conocer las permeabilidades de las membranas formadas por 70% y 30% de MTOACI, con respecto al nutriente Na_2HPO_4 y los iones que lo forman.

A continuación, en la Tabla 5.4, se pueden observar los valores de permeabilidad obtenidos para los dos iones que forman el nutriente 4: Na^+ y HPO_4^{2-}

Ion	% MTOACI en Membrana	Permeabilidad (cm/h)	Permeabilidad (mm/día)
Na^+	70	0.085	20.4
Na^+	30	0.014	3.36
HPO_4^{2-}	70	0.073	17.52
HPO_4^{2-}	30	0.022	5.28

Tabla 5.4. Comparativa de permeabilidades obtenidas para el nutriente 4.

Como podemos observar en la tabla, para el ion Na^+ , la permeabilidad es prácticamente 6 veces mayor para el experimento realizado con la membrana con 70% de MTOACI. Esto quiere decir que el transporte de Na^+ en esta membrana ha sido bastante elevado y significativo, y deberá ser tenido en cuenta a la hora de



proponer un modelo de estudio para el proceso simultáneo de pilas de combustible microbianas con cultivos de microalgas.

Para el ion Hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}), podemos observar un comportamiento muy parecido. En este caso, la permeabilidad de la membrana con 70% de MTOACI es prácticamente 3 veces superior a la obtenida con la membrana con 30% del líquido iónico. Esto implica, al igual que con el ion Na^+ , que el transporte del Hidrogenofosfato en esta membrana es bastante significativo y también debe ser tenido en cuenta a la hora de proponer modelos de estudio de microalgas con MFCs.

A diferencia del primer ensayo, la permeación de la membrana con respecto al ion Na^+ es mayor en la membrana con 70% de líquido iónico que en la membrana formada por 30% de líquido iónico. En ambos casos, aunque hemos colocado la misma concentración inicial de la sal, la molécula Na_2HPO_4 contiene un átomo de hidrogeno, al contrario que la molécula de NaNO_3 , lo que aumenta su concentración inicial. A esta concentración tanto la membrana con 30% de líquido iónico como la membrana con 70% se saturan de Na^+ y, como consecuencia, la membrana con mayor cantidad de líquido iónico permea más rápido.

5.1.4.2.- Factores de Pertracción Na^+ y HPO_4^{2-}

Tras calcular y analizar los valores de permeabilidad de las membranas, el siguiente paso, al igual que con los tres nutrientes anteriores, para estudiar el transporte de Na_2HPO_4 a través de los dos tipos de membranas utilizados es calcular los factores de pertracción con el objetivo de conocer el rendimiento de transporte logrado por los iones que forman el nutriente 4.

En la siguiente gráfica (Figura 5.10), se representan los factores de pertracción del ion HPO_4^{2-} del nutriente 4 para las membranas formadas por un 70% y un 30% de MTOACI, respectivamente.



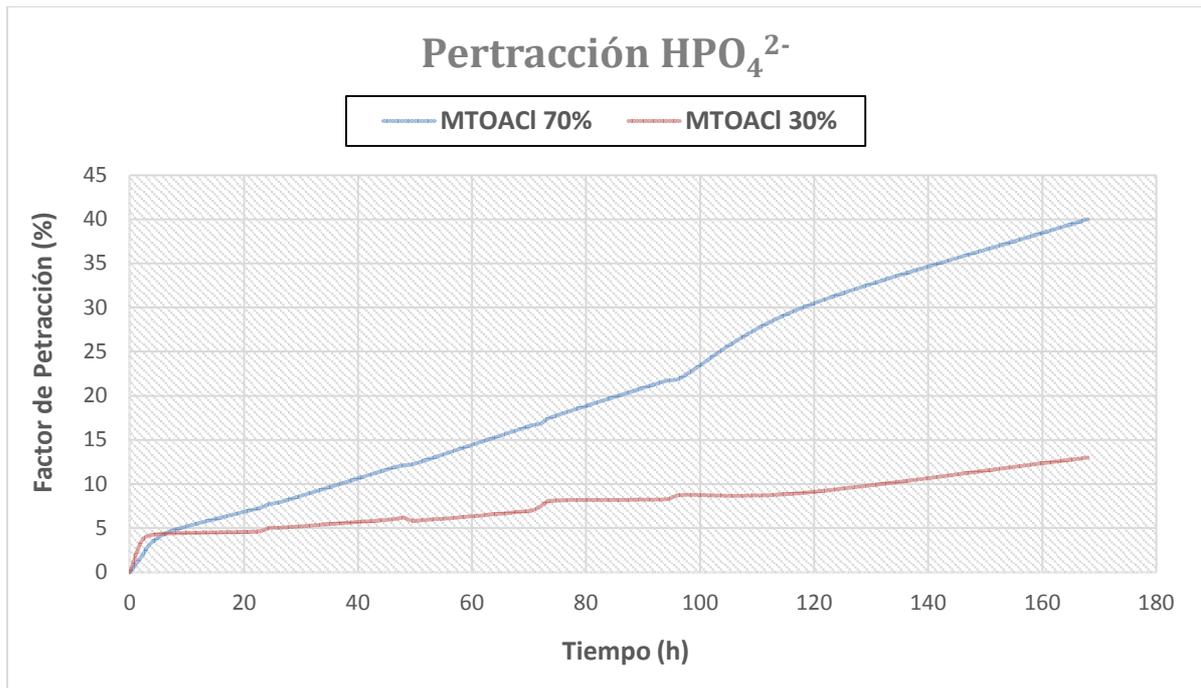


Figura 5.10. Factores de pertracción vs tiempo para el ion HPO_4^{2-} del Nutriente 4.

Asimismo, en la Figura 5.11, podemos observar la representación gráfica de los factores de pertracción para el ion Na^+ del nutriente 4 para las membranas con 70% y 30% de MTOACI.

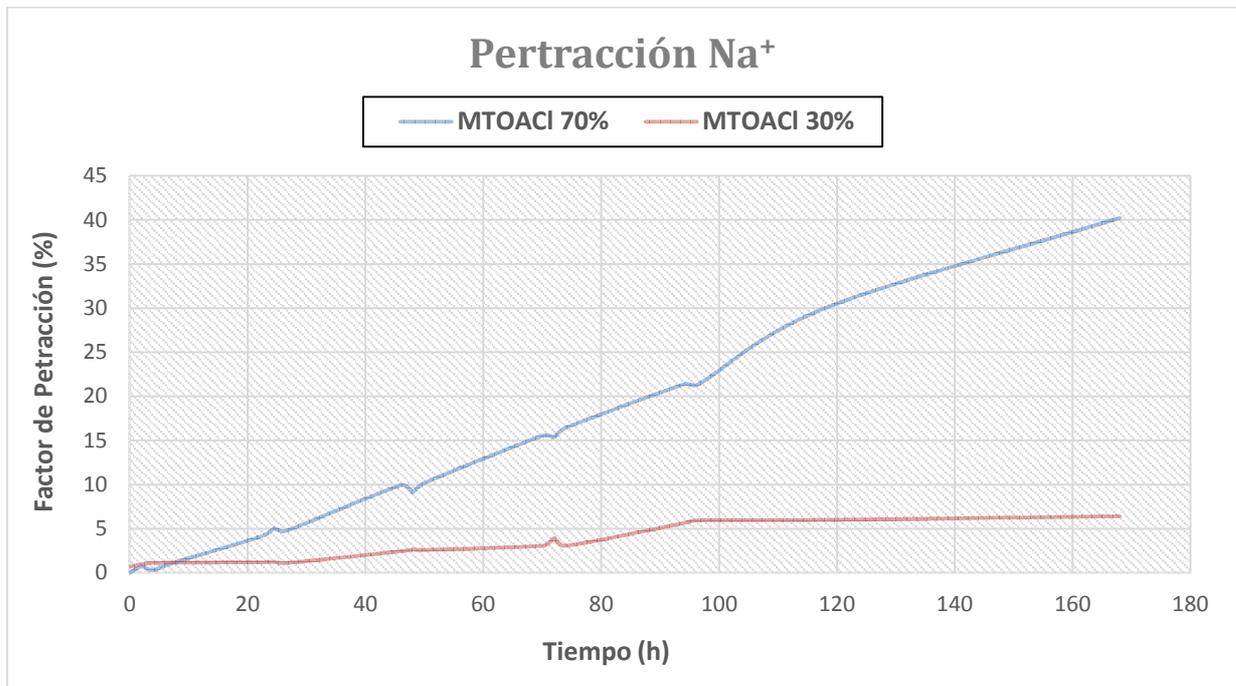


Figura 5.11. Factores de pertracción vs tiempo para el ion Na^+ del Nutriente 4.



Por último, en la siguiente representación gráfica (Figura 5.12), podemos observar los valores finales de factores de pertracción de los dos iones que forman este nutriente 4 para los dos tipos de membranas utilizados.

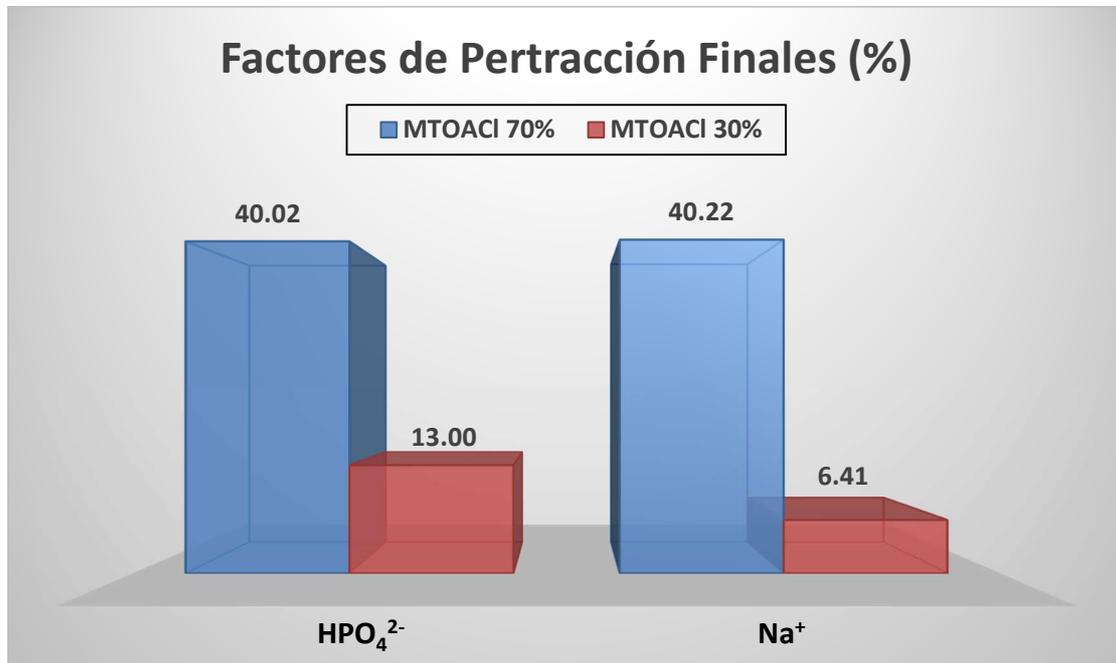


Figura 5.12. Valores finales de pertracción para los iones que forman el Nutriente 4.

Analizando las tres representaciones gráficas de este nutriente, podemos observar una mayor pertracción en el experimento con la membrana formada por 70% de MTOACI, con mucha diferencia con respecto a la membrana con 30% de MTOACI.

En general, y tras estudiar los resultados de los dos parámetros que definen el transporte de nutrientes, permeabilidad y pertracción, podemos afirmar que la membrana con 70% de MTOACI es bastante más permeable y ofrece un mayor rendimiento sobre el transporte de los dos iones que forman el nutriente Na_2HPO_4 al obtener un 40% de pertracción para cada ion, por un 13% del ion Hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) y un 6.4% del ion Na^+ obtenidos con la membrana formada por un 30% de líquido iónico MTOACI. Este hecho, al igual que con los otros tres nutrientes, debe tenerse en cuenta a la hora de proponer modelos de estudio de la eficiencia de un proceso de cultivo de microalgas en las cámaras anódicas o catódicas de pilas de combustible microbianas.



5.1.5.- Comparativa General: Transporte de Nutrientes

A continuación, a modo de comparativa en las Figuras 5.13 y 5.14, se pueden observar los valores finales de pertracción obtenidos para los iones que forman los cuatro nutrientes utilizados en este trabajo de investigación con respecto a los dos tipos de membranas utilizados, las formadas por 70% y 30% de MTOACI, respectivamente.

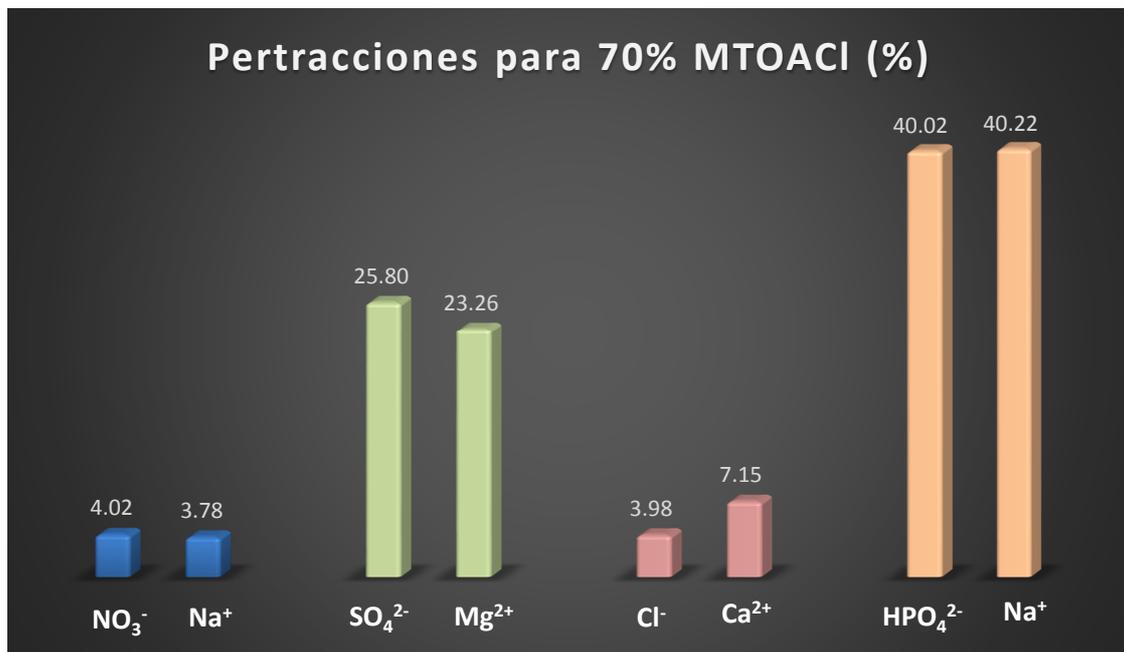


Figura 5.13. Resumen de valores finales de pertracción obtenidos para los cuatro nutrientes con las membranas con 70% de MTOACI.



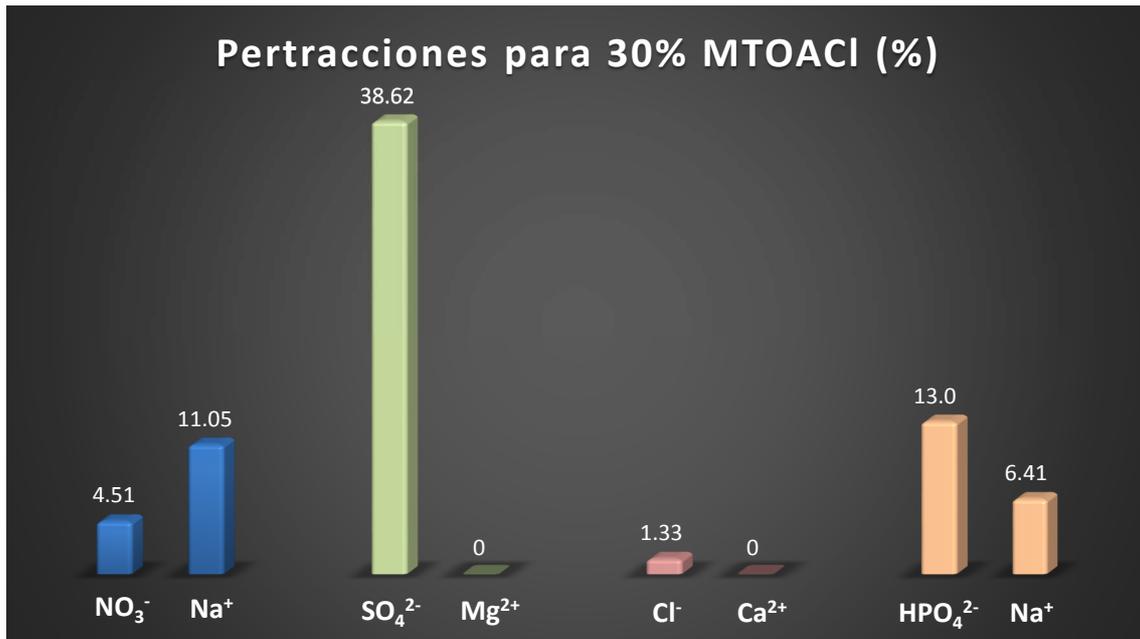


Figura 5.14. Resumen de valores finales de pertracción obtenidos para los cuatro nutrientes con las membranas con 30% de MTOACI.

En las dos gráficas anteriores, a modo de resumen, podemos observar los rendimientos alcanzados por los cuatro nutrientes con respecto al transporte de materia conseguidos con los dos tipos de membrana utilizados.

En los nutrientes 1 y 3, NaNO₃ y CaCl₂, observamos un comportamiento muy parecido con los dos tipos de membrana utilizados. En general, se produce muy poco transporte de los iones que forman estos nutrientes y las diferencias se pueden considerar despreciables. Más del 90% de los iones no permean las membranas y se mantienen en la fase de alimentación, por lo que consideramos que prácticamente no se produce transporte de estos nutrientes.

Sin embargo, en el nutriente 2, MgSO₄, podemos observar un comportamiento muy diferente. Aquí se produce un mayor transporte de SO₄²⁻ en la membrana con 30% de MTOACI, mientras que no se produce ningún transporte del ion Mg²⁺ en esta membrana, al contrario de lo que sucede en la membrana con 70% de MTOACI, donde el transporte de SO₄²⁻ es algo menor, pero se produce una gran diferencia en el transporte de Mg²⁺.

En el nutriente 4, Na₂HPO₄, podemos observar otro comportamiento diferente. En este caso, se produce transporte de los iones en las dos membranas, siendo mucho más eficiente la membrana con 70% de líquido iónico, con una diferencia bastante elevada con respecto a la otra membrana.



En base a los resultados encontrados, podemos sacar una relación de conclusiones que listamos a continuación.

- 1) Los iones que forman un compuesto, por ejemplo MgSO_4 o CaCl_2 , no se transportan a la misma velocidad a través de la membrana.
- 2) La permeación va a depender de la relación entre la cantidad del ión que se transporte y el agente que lo transporta, en nuestro caso el líquido iónico. Así, hemos observado que dependiendo de la concentración de sodio presente en la fase de alimentación, este ion va a permear en mayor o menor cantidad. Como ejemplo tenemos a los nutrientes Na_2HPO_4 y NaNO_3 en las membranas con 70% de líquido iónico. Otro ejemplo de relaciones diferentes es el Mg^{2+} en las membranas con 30% y 70% de líquido iónico, respectivamente. La diferencia de permeabilidad en estos casos va a depender de la capacidad de saturación del ión en el líquido iónico. Todo esto explicaría el hecho de que, en algunas ocasiones, la permeabilidad en la membrana con 70% es menor que la permeabilidad en la membrana con 30% de líquido iónico.
- 3) La permeabilidad va a depender también de la afinidad de la sal con el líquido iónico.

Los resultados anteriores nos llevan a pensar que el mecanismo de transporte no es simplemente una solubilidad-difusión, tal y como es de esperar en compuestos moleculares, sino de una solubilización por intercambio iónico y una posterior difusión seguida de nuevo por un intercambio iónico en la fase receptora. Este mecanismo puede también puede ser combinado por un transporte por simporte con el contranión de la sal, equivalente a una solubilización-difusión simple, mediado o no por el mantenimiento de las fuerzas iónicas a ambos lados de la membrana.

Podemos resumir que el transporte de los iones a través de líquidos iónicos soportados va a depender de:

- 1) La afinidad de los iones por el líquido iónico que influye en la solubilización de los mismos en la membrana.



- 2) La cantidad de líquido iónico inmovilizado que influye en la saturación del líquido iónico por el ión transportado.

- 3) La cantidad de ión a transportar que igualmente influye en la saturación de la membrana por el ión.

5.1.6.- Aplicación de los resultados obtenidos al diseño de una pila de combustible microbiana (MFC) de doble cámara con crecimiento de microalgas en el compartimento catódico

En esta nueva tipología de pila de combustible microbiana, en el cátodo crecerían las microalgas necesarias para aportar el oxígeno de la reacción catódica. Por lo tanto, los nutrientes deberán ser aportados en la cámara catódica. Para cualquiera de las membranas que hemos desarrollado al 30% y 70% w/w, los nutrientes CaCl_2 y NaNO_3 , a concentraciones bajas, podrían ser aportados en el compartimento catódico ya que la permeación y por tanto su pérdida en el compartimento catódico sería baja. La situación es diferente para el caso del MgSO_4 y el Na_2HPO_4 en los que su permeación y por tanto su posible pérdida es más elevada. Esta desventaja se puede tornar en ventaja si estamos empleando aguas residuales que contengan estas sales, las cuales podrían actuar como nutrientes de las microalgas en estos dispositivos





CAPÍTULO

6

Conclusiones

Trabajo Fin de Máster

Análisis del transporte de materia en pilas de combustible microbianas de doble cámara con membranas basadas en líquidos iónicos



CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha analizado el transporte de cuatro nutrientes, a saber: NaNO_3 , MgSO_4 , CaCl_2 y Na_2HPO_4 , a través de una membrana polimérica de inclusión basada en el líquido iónico Metil Trioctil Amonio Cloruro (MTOACl) a diferentes concentraciones. Además se ha comparado el rendimiento del transporte analizando los valores de permeabilidad y pertracción conseguidos entre la fase alimentación y la fase receptora con los dos tipos de membrana utilizados, en igualdad de condiciones de alimentación y materiales.

De los resultados de este estudio, y teniendo en cuenta los objetivos planteados, se deducen las siguientes conclusiones:

1. La permeabilidad de la membrana líquida soportada basada en el líquido iónico MTOACl a diferentes compuestos iónicos va a depender de:
 - La naturaleza del ión
 - La concentración del ión
 - La concentración del líquido iónico en la membrana
2. Las anteriores variables junto con la naturaleza del líquido iónico soportado pueden permitir diseñar membranas adecuadas al problema de transporte específico.
3. Las diferentes solubilidades a diferentes concentraciones del mismo ión o líquido iónicos soportado en la membrana (30% o 70%), pueden ser explicadas en base a la saturación del líquido iónico presente en la membrana por el ión en cuestión.
4. El mecanismo principal de transporte de los iones a través de la membrana es de solubilización mediante intercambio iónico combinado con difusión a través de la membrana y en menor medida el mecanismo de difusión-solubilización.



5. En general, las membranas preparadas con el líquido iónico MTOACI a diferentes concentraciones son permeables a MgSO_4 y Na_2HPO_4 e impermeables a NaNO_3 y CaCl_2 .

6. La implementación de este tipo de membranas en pilas de combustible microbianas de doble cámara, que emplean microalgas en el compartimento catódico, puede evitar la pérdida de alguno de los nutrientes del compartimento anódico e incluso favorecer el paso de nutrientes del compartimento anódico al catódico en el caso de que las aguas residuales presentes en el primero puedan aportar los nutrientes necesario para el crecimiento de las microalgas en el compartimento catódico.



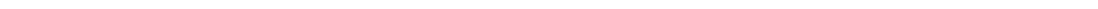
CAPÍTULO

7

Bibliografía

Trabajo Fin de Máster

Análisis del transporte de materia en pilas de combustible microbianas de doble cámara con membranas basadas en líquidos iónicos



BIBLIOGRAFÍA.

- (1) E. Stephens, I.L. Ross, J.H. Mussnug, L.D. Wagner, M.A. Borowitzka, Posten, O. Kruse, B. Hankamer, Future prospects of microalgal biofuel production systems, *Trends Plant Sci.* 15. **2010**. 554–564.
- (2) United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, *World Population Prospects: The 2015 Revision, Key Findings and Advance Tables, Working Paper No. ESA/P/WP.241.* **2015**.
- (3) IPCC, *Climate change 2014: synthesis report*, in: Core Writing Team, R.K. Pachauri, L.A. Meyer (Eds.), *Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC, Geneva, Switzerland. **2014**. (151 pp.).
- (4) International Energy Agency, *Key World Energy Statistics* (https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf). **2015**. 81.
- (5) Y. Chisti, Biodiesel from microalgae beats bioethanol, *Trends Biotechnol.* 26. **2008**. 126–131.
- (6) M. Zhou, H. Wang, D.J. Hasset, T. Gu, Recent advances in microbial fuel cells (MFCs) and microbial electrolysis cells (MECs) for wastewater treatment, bioenergy and bioproducts, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88. **2013**. 508–518.
- (7) D.J. Lee, J.S. Chang, J.Y. Lai, Microalgae-microbial fuel cell: a mini review, *Bioresour. Technol.* 198. **2015**. 891–895.
- (8) L. Xiao, Z. He, Applications and perspectives of phototrophic microorganisms for electricity generation from organic compounds in microbial fuel cells, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 37. **2014**. 550–559.
- (9) I. Gajda, J. Greenman, C.Melhuish, I. Ieropoulos, Photosynthetic cathodes for Microbial Fuel Cells, *Int. J. Hydrog. Energy* 38. **2013**. 11559–11564.
- (10) E.E. Powell, R.W. Evitts, G.A. Hill, J.C. Bolster, A microbial fuel cell with a photosynthetic microalgae cathodic half-cell coupled to a yeast anodic half-cell, *Energy Sources Part A Recover. Util. Environ. Effects* 33. **2011**. 440–448.
- (11) E.E. Powell, M.L.Mapiour, R.W. Evitts, G.A. Hill, Growth kinetics of *Chlorella vulgaris* and its use as a cathodic half-cell, *Bioresour. Technol.* 100. **2009**. 269–274.
- (12) D.B. Wang, T.S. Song, T. Guo, Q. Zeng, J. Xie, Electricity generation from sediment microbial fuel cells with algae-assisted cathodes, *Int. J. Hydrog. Energy* 39. **2014**. 13224–13230.



- (13) X.Y.Wu, T.S. Song, X.J. Zhu, P.Weil, C.C. Zhou, Construction and operation of microbial fuel cell with *Chlorella vulgaris* biocathode for electricity generation, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 171. **2013**. 2082–2092.
- (14) M. Zhou, H. He, T. Jin, H.Wang, Power generation enhancement in novel microbial carbon capture cells with immobilized *Chlorella vulgaris*, *J. Power Sources* 214. **2012**. 216–219.
- (15) Du, Z.; Li, H.; Gu, T. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. **2007**. *Biotechnology Advances*. Vol. 25, pág. 464-482.
- (16) Rabaey, K., Verstraete, W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. **2005**. *Trends Biotechnol*, Vol. 23, pág. 291-298.
- (17) Potter, M.C. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. **1911**. *Proc. R. Soc. London Ser. B* 1911. Vol. 84, pág. 260-276.
- (18) Suzuki, S. Fuel cells with hydrogen-forming bacteria. 1976. *Hospital hygiene, Gesundheitswesen und desinfektion*, 159.
- (19) Allen, R. M. and Bennetto, H. P. Microbial fuel cells-- Electricity production from carbohydrates. **1993**. *Appl. Biochem. Biotechnol*, Vol. 39/40, pág. 27-40.
- (20) Bennetto, H.P.; Dew, M.E.; Stirling, J.L. Rates of reduction of phenothiazine "redox" dyes by *E. coli*. **1981**. *Chemistry and Industry*. Vol. 7, pág. 776-778.
- (21) Bennetto, H.P.; Stirling, J.L. Anodic reaction in Microbial Fuel cells. **1983**. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 25, pág 559-568.
- (22) Logan, B.E. Extracting hydrogen electricity from renewable resources. *Environ. Sci. Technol.* **2004**. Vol. 38, pág 160A-167A.
- (23) Mostafa Ghasemi, Samaneh Shahgaldi, Manal Ismail, Zahira Yaakoba, Wan Ramli Wan Dauda. "New generation of carbon nanocomposite proton exchange membranes in microbial fuel cell systems". *Chemical Engineering Journal*. **2012**.
- (24) F.J. Hernández-Fernández, A.Pérez de los Ríos, F. Mateo-Ramírez, C.Godínez, L.J.Lozano-Blanco, J.I.Moreno, F.Tomás-Alonso. "New application of supported ionic liquids membranes as proton exchange membranes in microbial fuel cell for waste water treatment". *Chemical Engineering Journal*. **2015**.
- (25) Logan, B.E.; Hamelers, B.; Rozendal, R.; Schrorder, U.; Keller, J.; Freguia,S.; Aelterman, P.; Vestraete, W.; Rabaey, K. Microbial fuel cells: Methodology and technology. **2006**. *Environmental Science & Technology*. Vol 40 (17), pág. 5181-5192.



- (26) Park, D.H., Kim, S.K., Shin, I.H., Jeong, Y.J. Electricity production in biofuelcells using modified graphite electrode with neutral red. **2000**. *Biotechnology*. Vol. 22, pág. 1301-1304.
- (27) Tsipis E.V., Kharton V.V., Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. **2008**. *J Solid State Electrochem*. Vol.12, pág. 1367-1391.
- (28) Habermann, W.; Pommer, E.H. Biological fuel cells with sulphide storage capacity. **1991**. *Appl Microbiol Biotechnol*. Vol. 35, pág 128-133.
- (29) Logan, B.E. Extracting hydrogen electricity from renewable resources. *Environ. Sci. Technol*. **2004**. Vol. 38, pág 160A-167A.
- (30) Oh, S.E.; Logan, B.E. Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies. **2005**. *Water Res*. Vol. 39, pág. 4673-4682.
- (31) Suzuki, S.; Karube, I.; Matsunaga, T. Application of a biochemical fuel cell to wastewater. **1978**. *Biotechnol Bioeng Symp*. Vol. 8, pág. 501-511.
- (32) Holzman, D.C. Microbe power. **2005**. *Environ Health Persp*. Vol. 113, pág. A754-757.
- (33) Rabaey, K.; Van De Sompel, K.; Maignien, L.; Boon, N.; Aeltermann, P.; Clauwaert, P.; et al. Microbial fuel cells for sulfide removal. **2006**. *EnvironSci Technol*. Vol. 40, pág. 5218-5224.
- (34) Min, B.; Kim, J.R.; Oh, S.E.; Regan, J.M., Logan, B.E. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. **2005**. *Water Res*. Vol. 39, pág. 4961-4968.
- (35) Kim, J.R.; Min, B.; Logan, B.E. Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production. **2005**. *Appl Microbiol Biotechnol*. Vol. 68, pág. 23-30.
- (36) Delong, E.F.; Chandler, P. Power from the deep. **2002**. *Nat Biotechnol*. Vol. 20, pág. 788-789.
- (37) Tender, L.M.; Reimers, C.E.; Stecher, H.A.; Holmes, D.E.; Bond, D.R.; Lowy, D.A.; et al. Harnessing microbially generated power on the seafloor. **2002**. *Nat Biotechnol*. Vol. 20, pág. 821-825.
- (38) Fannin, K.F. "Start-up, operation, stability, and control", En *Anaerobic digestion of biomass*. 1987. Editado por Chynoweth, D. y E. Isaacson, R. Elsevier applied science LTD.
- (39) Wilkinson, S. "Gastrobots" — benefits and challenges of microbial fuel cells in food powered robot applications. **2000**. *Auton Robot*. Vol. 9, pág. 99-111.
- (40) Dupont, J., R.F. de Souza, and P.A.Z. Suarez, Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chemical Reviews*, **2002**. 102(10): p. 3667-3691.



- (41) De los Rios, A.P., et al., Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Extraction with Ionic Liquids. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **2010**. 55(2): p. 605-608.
- (42) Doyle, M., S.K. Choi, and G. Proulx, High-temperature proton conducting membranes based on perfluorinated ionomer membrane-ionic liquid composites. *Journal of the Electrochemical Society*, **2000**. 147(1): p. 34-37.
- (43) Sekhon, S.S., et al., Proton conducting membrane containing room temperature ionic liquid. *Electrochimica Acta*, **2006**. 52(4): p. 1639-1644.
- (44) Ohno, H. and M. Yoshizawa, Ion conductive characteristics of ionic liquids prepared by neutralization of alkylimidazoles. *Solid State Ionics*, **2002**. 154: p. 303-309.
- (45) Fuller, J., A.C. Breda, and R.T. Carlin, Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1998**. 459(1): p. 29-34.
- (46) J.G. Crespo, I.M. Coelho, R.M.C. Viegas, *Encyclopedia of Separation Processes*, Academic Press, San Diego, **2000**, pp. 3303-3311.
- (47) G. Muthuramam, K. Palanivelu, Transport of textile dye in vegetable oils based supported liquid membrane, *Dyes Pigm.* 70. **2006**. 99-104.
- (48) S. Happel, R. Streng, P. Vater, W. Ensinger, Sr/Y separation by supported liquid membranes based on nuclear track micro filters, *Radiat. Meas.* 36. **2003**. 761-766.
- (49) L.J. Lozano, C. Godinez, F.J. Alguacil, Facilitated transport of vanadium (V) by supported liquid membranes, *Hydrometallurgy* 80. **2005**. 196-202.
- (50) X.J. Yang, A.G. Fane, K. Soldenhoff, Comparison of liquid membrane processes for metal separations: permeability, stability and selectivity, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42. **2003**. 392-403.
- (51) M. Teramoto, S.S. Sakaida, N. Fu, H. Ohnishi, T. Matsuyama, K. Fukui, Arai, Attempt for the stabilization of supported liquid membrane, *Sep. Purif. Technol.* 21. **2000**. 137-142.
- (52) A.J.B. Kemperman, D. Bargeman, T. Boomgaard, H. Strathmann, Stability of supported liquid membranes: state of the art, *Sep. Sci. Technol.* 31 (1996) 2733-2762.
- (53) H. Takeuchi, K. Takahashi, W. Goto, Some observations on the stability of supported liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 34. **1987**. 19-31.



- (54) A.P. de los Rios, F.J. Hernandez-Fernandez, F. Tomas-Alonso, J.M. Palacios, D. Gomez, M. Rubio, G. Villora, SEM-EDX study of highly stable supported liquid membranes based on ionic liquids, *J. Membr. Sci.* 300. **2007**. 88–94.
- (55) R. Fortunato, C.A.M. Afonso, J. Benavente, E. Rodriguez-Castellon, J.G. Crespo, Stability of supported ionic liquid membranes as studied by X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Membr. Sci.* 256. **2005**. 216–223.
- (56) R. Fortunato, C.A.M. Afonso, M.A.M. Reis, J.G. Crespo, Supported liquid membranes using ionic liquids: study of stability and transport mechanism, *J. Membr. Sci.* 242. **2004**. 197–209.
- (57) J.F. Brennecke, E.J. Maginn, Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing, *AIChE J.* 47. **2001**. 2384–2389.
- (58) T.K. Carlisle, J.E. Bara, C.J. Gabriel, R.D. Noble, D.L. Gin, Interpretation of CO₂ solubility and selectivity in nitrile-functionalized room-temperature ionic liquids using a group contribution approach, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47. **2008**. 7005–7012.
- (59) L.C. Branco, J.G. Crespo, C.A.M. Afonso, High selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41. **2002**. 2771–2773.
- (60) A. Ruiz, A.P. de los Rios, F.J. Hernandez-Fernandez, M.H.A. Janssen, R. Schoevaart, F. van Rantwijk, R.A. Sheldon, A cross-linked enzyme aggregate of *Candida antarctica* lipase B is active in denaturing ionic liquids, *Enzyme Microb. Technol.* 40. **2007**. 1095–1099.
- (61) Z. Baicha, et al., A critical review on microalgae as an alternative source for bioenergy production: A promising low cost substrate for microbial fuel cells. *Fuel Processing Technology*. **2016**. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.08.017>.
- (62) P. Spolaore, C. Joannis-Cassan, E. Duran, A. Isambert, Commercial applications of microalgae, *J. Biosci. Bioeng.* 101. **2006**. 87–96.
- (63) R. Harder, H. Witsch, Die Massenkultur von Diatomeen, *Ber. Deut. Bot. Ges.* 60. **1942**. 146–152.
- (64) M.A. Borowitzka, Algae for biofuels and energy, *Dev. Appl. Phycol.* 5. **2012**. 1–15
- (65) W.C.W. Barkley, R.A. Lewin, L. Cheng, in: T. Sadler (Ed.), *Development of Microalgal Systems for the Production of Liquid Fuels*. Villeneuve d'Ascq, France, Elsevier Applied Science, **1987**.
- (66) J. Sheehan, T. Dunahay, J. Benemann, P. Roessler, A Look Back at the U.S Department of Energy's Aquatic Species Program: Biodiesel From Algae, National Renewable Energy Laboratory, USA, **1998**.
- (67) T.M. Mata, A.A. Martins, N.S. Caetano, Microalgae for biodiesel production and other applications: a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14. **2010**. 217–232.



- (68) M. Hannon, J. Gimpel, M. Tran, B. Rasala, S. Mayfield, Biofuels from algae: challenges and potential, *Biofuels*. 1 (5). **2010**. 763–784.
- (69) C.U. Ugwu, H. Aoyagi, H. Uchiyama, Photobioreactors for mass cultivation of algae, *Bioresource Technol.* 99 (10). **2008**. 4021–4028.
- (70) R.E. Lee, *Phycology*, 4th ed. Cambridge University Press, Cambridge, **2008**.
- (71) L. Brennan, P. Owende, Biofuels from microalgae—a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14. **2010**. 557–577.
- (72) Y. Li, B. Wang, N. Wu, C.Q. Lan, Effects of nitrogen sources on cell growth and lipid production of *Neochloris oleoabundans*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 81 (4). **2008**. 629–636.
- (73) J.R. Benemann, D.M. Tillett, J.C. Weissman, Microalgae biotechnology, *Trends Biotechnol.* 5. **1987**. 47–53.
- (74) G. Dragone, B. Fernandes, A.A. Vicente, J.A. Teixeira, Third generation biofuels from microalgae, in: A. Mendez-Vilas (Ed.), *Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*, Formatex, Madrid. **2010**, pp. 1355–1366.
- (75) S.P. Singh, P. Singh, Effect of CO₂ concentration on algal growth: a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 38. **2014**. 172–179.
- (76) C. Enzing, M. Ploeg, M. Barbosa, L. Sijtsma, Microalgae-based products for the food and feed sector: an outlook for Europe, *JRC Scientific and Policy Reports*, European commission, **2014**.
- (77) K.R. Mandalam, B.Ø. Palsson, Elemental balancing of biomass and medium composition enhances growth capacity in high-density *Chlorella vulgaris* cultures, *Biotechnol. Bioeng.* 59 (5). **1998**. 605–611.
- (78) M.A. Chia, A.T. Lombardi, M.G. MELÃO, Growth and biochemical composition of *Chlorella vulgaris* in different growth media, *An. Acad. Bras. Cienc.* 85 (4). **2013**. 1427–1438.
- (79) O. Pulz, Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 57. **2001**. 287–293.
- (80) A.M. Lakaniemi, V.M. Intihar, O.H. Tuovinen, J.A. Puhakka, Growth of *Chlorella vulgaris* and associated bacteria in photobioreactors, *Microb. Biotechnol.* 5 (1). **2012**. 69–78.
- (81) O. Perez-Garcia, F.M.E. Escalante, L.E. de-Bashan, Y. Bashan, Heterotrophic cultures of microalgae, metabolism and potential products. *Water Res.* 45. **2011**. 11–36.



- (82) D. Aitken, B. Antizar-Ladislao, Achieving a green solution: limitations and focus points for sustainable algal fuels, *Energies* 5. **2012**. 1613–1647.
- (83) J. Li, M. Stamato, E. Velliou, C. Jeffryes, S.N. Agathos, Design and characterization of a scalable airlift flat panel photobioreactor for microalgae cultivation, *J. Appl. Phycol.* 27. **2015**. 75–86.
- (84) M. Cuaresma, M. Janssen, C. Vilchez, R.H. Wijffels, Productivity of *Chlorella sorokiniana* in a short light-path (SLP) panel photobioreactor under high irradiance, *Biotechnol. Bioeng.* 104 (2). **2009**. 352–359.
- (85) C.U. Ugwu, J.C. Ogbonna, H. Tanaka, Improvement of mass transfer characteristics and productivities of inclined tubular photobioreactors by installation of internal static mixers, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 58. 2002. 600–607.
- (86) O. Jorquera, A. Kiperstok, E.A. Sales, M. Embiruçu, M.L. Ghirardi, Comparative energy lifecycle analyses of microalgal biomass production in open ponds and photobioreactors, *Bioresour. Technol.* 101. **2010**. 1406–1413.
- (87) A. Vonshak, R. Guy, Photoadaptation, photoinhibition and productivity in the bluegreen alga, *Spirulina platensis* grown outdoors, *Plant Cell Environ.* 15. **1992**. 613–616.
- (88) C.C. Fu, T.C. Hung, W.T. Wu, T.C. Wen, C.H. Su, Current and voltage responses in instant photosynthetic microbial cells with *Spirulina platensis*, *Biochem. Eng. J.* 52. **2010**. 175–180.
- (89) Y.C. Sharma, B. Singh, J. Korstad, A critical review on recent methods used for economically viable and eco-friendly development of microalgae as a potential feedstock for synthesis of biodiesel, *Green Chem.* 13. **2011**. 2993–3006.
- (90) S.Y. Ip, J.S. Bridger, C.T. Chin, W.R.B. Martin, W.G.C. Raper, Algal growth in primary settled sewage: the effects of five key variables, *Water Res.* 16 (5). **1982**. 621–632.
- (91) K. Larsdotter, Wastewater treatment with microalgae – a literature review, *Waste Manag. Res.* 62. **2006**. 31–38.
- (92) L. Creswell, Phytoplankton Culture for Aquaculture Feed, Southern Regional Aquaculture Center (SRAC), Department of Agriculture, US, **2010** (Pub. No. 5004).
- (93) K. Chojnacka, F.J. Marquez-Rocha, Kinetic and stoichiometric relationships of the energy and carbon metabolism in the culture of microalgae, *Biotechnology* 3 (1). **2004**. 21–34.
- (94) C.Y. Chen, K.L. Yeh, R. Aisyah, D.J. Lee, J.S. Chang, Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: a critical review, *Bioresour. Technol.* 102. **2011**. 71–81.



- (95) H. Yu, S. Jia, Y. Dai, Growth characteristics of the cyanobacterium *Nostoc flagelliforme* in photoautotrophic, mixotrophic and heterotrophic cultivation, *J. Appl. Phycol.* 21 (1). **2009**. 127–133.
- (96) S.A. Razzak, M.M. Hossain, R.A. Lucky, A.S. Bassi, H. Lasa, Integrated CO₂ capture, wastewater treatment and biofuel production by microalgae culturing—a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 27. **2013**. 622–653.
- (97) A. Bahadar, M.B. Khan, Progress in energy from microalgae: a review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 27. **2013**. 128–148.
- (98) C.G. Zittelli, N. Biondi, L. Rodolfi, M.R. Tredici, Photobioreactors for mass production of microalgae, in: A. Richmond, Q. Hu (Eds.), *Handbook of Microalgal Culture: Applied Phycology and Biotechnology*, Second edition **2013**, pp. 225–266.
- (99) W.J. Oswald, C.G. Golueke, Biological transformation of solar energy, *Adv. Appl. Microbiol.* 11. **1960**. 223–242.
- (100) J.B.K. Park, R.J. Craggs, A.N. Shilton, Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production, *Bioresour. Technol. Biofuels-II: Algal Biofuels Microb. Fuel Cells* 102 (1). **2011**. 35–42.
- (101) M.R. Tredici, Mass production of microalgae: photobioreactors, in: A. Richmond (Ed.), *Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology* **2004**, pp. 178–214.
- (102) D. Chaumont, Biotechnology of algal biomass production: a review of systems for outdoor mass culture, *J. Appl. Phycol.* 5. **1993**. 593–604.
- (103) I.A.J. Ratchford, H.J. Fallowfield, Performance of a flat plate air-lift reactor for the growth of high biomass algal culture, *J. Appl. Phycol.* 4. **1992**. 1–9.
- (104) M.K. Lam, K.T. Lee, Microalgae biofuels: a critical review of issues, problems and the way forward, *Biotechnol. Adv.* 30. **2012**. 673–690.
- (105) A.S. Carlsson, J.B. van Beilen, R. Moller, D. Clayton, *Micro- and Macro-algae: Utility for Industrial Applications*, 1st Ed. University of York, CPL Press, Newbury, **2007**.
- (106) K. Kumar, C.N. Dasgupta, B. Nayak, P. Lindblad, D. Das, Development of suitable photobioreactors for CO₂ sequestration addressing global warming using green algae and cyanobacteria, *Bioresour. Technol.* 102. **2011**. 4945–4953, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.054>.
- (107) E.H. Harris, G. Witman, D. Stern, Second ed., *The Chlamydomonas Sourcebook*, vol. 1-3, Academic Press, **2009**.



- (108) O. Kilian, C.S.E. Benemann, K.K. Niyogi, B. Vick, High-efficiency homologous recombination in the oil-producing alga *Nannochloropsis* sp. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 108. **2011**. 21265–21269.
- (109) C.H. Tan, P.L. Show, J.S. Chang, T.C. Ling, G.C.W. Lan, Novel approaches of producing bioenergies from microalgae: a recent review, *Biotechnol. Adv.* 33. **2015**. 1219–1227.
- (110) S. Rajamani, S. Siripornadulsil, V. Falcao, M. Torres, P. Colepicolo, R. Sayre, in: R. Leon, A. Galván, E. Fernández (Eds.), *Phycoremediation of Heavy Metals Using Transgenic Microalgae*, in: *Transgenic Microalgae as Green Cell Factories*, Landes Bioscience and Springer Science+Business Media, LLC **2007**, pp. 99–109.
- (111) P.W. Behrens, Photobioreactors and fermentors: the light and dark sides of growing algae, in: R.A. Andersen (Ed.), *Algal Culturing Techniques* **2005**, pp. 189–203.
- (112) A.A. Snow, V.H. Smith, Genetically engineered algae for biofuels: a key role for ecologists, *Bioscience* 62 (8). **2012**. 765–768.
- (113) S.A. Scot, M.P. Davey, J.S. Dennis, I. Horst, C.J. Howe, D.J. Lea-Smith, A.G. Smith, Biodiesel from algae: challenges and prospects, *Curr. Opin. Biotechnol.* 21. **2010**. 277–286.
- (114) M.J. Salar-García, V.M. Ortiz-Martínez, P. Olivares-Carrillo, J. Quesada-Medina, A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, Analysis of optimal conditions for biodiesel production from *Jatropha* oil in supercritical methanol: quantification of thermal decomposition degree and analysis of FAMES, *J. Supercrit. Fluids* 112. **2016**. 1–6.
- (115) V.M. Ortiz-Martínez, M.J. Salar-García, F.J. Palacios-Nereo, P. Olivares-Carrillo, J. Quesada-Medina, A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, In-depth study of the transesterification reaction of *Pongamia pinnata* oil for biodiesel production using catalyst-free supercritical methanol process, *J. Supercrit. Fluids* 113. **2016**. 23–30.
- (116) A. Singh, S.I. Olsen, A critical review of biochemical conversion, sustainability and life cycle assessment of algal biofuels, *Appl. Energy* 88. **2011**. 3548–3555.
- (117) S. Jazzar, P. Olivares-Carrillo, A.P. de los Ríos, M.N. Marzouki, F.G. Ación-Fernández, J.M. Fernández-Sevilla, E. Molina-Grima, I. Smaali, J. Quesada-Medina, Direct supercritical methanolysis of wet and dry unwashed marine microalgae (*Nannochloropsis gaditana*) to biodiesel, *Appl. Energy* 148. **2015**. 210–219.
- (118) S.B. Velasquez-Orta, J.G.M. Lee, A.P. Harvey, Evaluation of FAME production from wet marine and freshwater microalgae by in situ transesterification, *Biochem. Eng. J.* 76. **2013**. 83–89.



- (119) R.P. John, G.S. Anisha, K.M. Nampoothiri, A. Pandey, Micro and macroalgal biomass: A renewable source for bioethanol, *Bioresour. Technol.* 102 (1). **2011**. 186–193.
- (120) F.M. Demirbas, Biofuels from algae for sustainable development, *Appl. Energy* 88. **2011**. 3473–3480.
- (121) A. Hirano, R. Ueda, S. Hirayama, Y. Ogushi, CO₂ fixation and ethanol production with microalgal photosynthesis and intracellular anaerobic fermentation, *Energy* 22. **1997**. 137–142.
- (122) R. Harun, M.K. Danquah, G.M. Forde, Microalgal biomass as a fermentation feedstock for bioethanol production, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85. **2010**. 199–203.
- (123) B.E. Barton, M.T. Olsen, T.B. Rauchfuss, Artificial hydrogenases, *Curr. Opin. Biotechnol.* 21. **2010**. 292–297.
- (124) C.L. Cheng, J.S. Chang, Hydrolysis of lignocellulosic feedstock by novel cellulases originating from *Pseudomonas* sp. CL3 for fermentative hydrogen production, *Bioresour. Technol.* 102. **2011**. 8628–8634.
- (125) J.R. Benemann, Hydrogen production by microalgae, *J. Appl. Phycol.* 12. **2000**. 291–300.
- (126) A. Melis, L. Zhang, M. Forestier, M.L. Ghirardi, M. Seibert, Sustained photobiological hydrogen gas production upon reversible inactivation of oxygen evolution in the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*, *Plant Physiol.* 122. **2000**. 127–135.
- (127) P.C. Hallenbeck, Microbial paths to renewable hydrogen production, *Biofuels* 2 (3). **2011**. 285–302.
- (128) W. Klinthong, Y.H. Yang, C.H. Huang, C.S. Tan, A review: Microalgae and their applications in CO₂ capture and renewable energy, *Aerosol Air Qual. Res.* 15. **2015**. 712–742.
- (129) R.C. Prince, H.S. Kheshgi, The photobiological production of hydrogen: potential efficiency and effectiveness as a renewable fuel, *Crit. Rev. Microbiol.* 31. **2005**. 19–31.
- (130) Y. Li, M. Horsman, N. Wu, C.Q. Lan, N. Dubois-Calero, Biofuels from microalgae, *Biotechnol. Prog.* 24 (4). **2008**. 815–820.
- (131) Q. Hu, M. Sommerfeld, E. Jarvis, M. Ghirardi, M. Posewite, M. Seibert, A. Darzins, Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances, *Plant J.* 54. **2008**. 621–639.



- (132) A. ElMekawy, H.M. Hegab, K. Vanbroekhoven, D. Pant, Techno-productive potential of photosynthetic microbial fuel cells through different configurations, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 39. **2014**. 617–627.
- (133) S. Kondaveeti, K.S. Choi, R. Kakarla, B. Min, Microalgae *Scenedesmus obliquus* as renewable biomass feedstock for electricity generation in microbial fuel cells (MFCs), *Front. Environ. Sci. Eng.* 8 (5). **2014**. 784–791.
- (134) A.M. Lakaniemi, O.H. Tuovinen, J.A. Puhakka, Anaerobic conversion of microalgal biomass to sustainable energy carriers-a review, *Bioresour. Technol.* 135. **2013**. 222–231.
- (135) S. Mateo, A. González del Campo, P. Cañizares, J. Lobato, M.A. Rodrigo, F.J. Fernández, Bioelectricity generation in a self-sustainable Microbial Solar Cell, *Bioresour. Technol.* 159. **2014**. 451–454.
- (136) S.B. Velasquez-Orta, T.P. Curtis, B.E. Logan, Energy from algae using microbial fuel cells, *Biotechnol. Bioeng.* 103. **2009**. 1068–1076.
- (137) C.C. Fu, C.H. Su, T.C. Hung, C.H. Hsieh, D. Suryani, W.T. Wu, Effects of biomass weight and light intensity on the performance of photosynthetic microbial fuel cells with *Spirulina platensis*, *Bioresour. Technol.* 100. **2009**. 4183–4186.
- (138) J.C.W. Lan, K. Raman, C.M. Huang, C.M. Chang, The impact of monochromatic blue and red LED light upon performance of photo microbial fuel cells (PMFCs) using *Chlamydomonas reinhardtii* transformation F5 as biocatalyst, *Biochem. Eng. J.* 78. **2013**. 39–43.
- (139) C.C. Lin, C.H. Wei, C.I. Chen, C.J. Shieh, Y.C. Liu, Characteristics of the photosynthesis microbial fuel cell with a *Spirulina platensis* biofilm, *Bioresour. Technol.* 135. **2013**. 640–643.
- (140) A.M. Lakaniemi, O.H. Tuovinen, J.A. Puhakka, Production of electricity and butanol from microalgal biomass in microbial fuel cells, *Bioenergy Res.* 5. **2012**. 481–491.
- (141) X.A. Walter, J. Greenman, B. Taylor, I. Ieropoulos, Microbial fuel cells continuously fuelled by untreated fresh algal biomass, *Algal Res.* 11. **2015**. 103–107.
- (142) M.J. Salar-García, I. Gajda, V.M. Ortiz-Martínez, J. Greenman, M.M. Hanczyc, A.P. de los Ríos, I. Ieropoulos, Microalgae as substrate in low cost terracotta-based microbial fuel cells: novel application of the catholyte produced, *Bioresour. Technol.* 209. **2016**. 380–385.
- (143) R. Kakarla, B. Min, Photoautotrophic microalgae *Scenedesmus obliquus* attached on a cathode as oxygen producers for microbial fuel cell (MFC) operation, *Int. J. Hydrog. Energy* 39. **2014**. 10275–10283.



- (144) X. Wang, Y. Feng, J. Liu, H. Lee, C. Li, N. Li, N. Ren, Sequestration of CO₂ discharged from anode by algal cathode in microbial carbon capture cells (MCCs), *Biosens. Bioelectron.* 25. **2010**. 2639–2643.
- (145) Y. Cui, N. Rashid, N. Hu, M.S.U. Rehman, J.I. Han, Electricity generation and microalgae cultivation in microbial fuel cell using microalgae-enriched anode and bio-cathode, *Energy Convers. Manag.* 79. **2014**. 674–680.
- (146) R. Kakarla, B. Min, Evaluation of microbial fuel cell operation using algae as an oxygen supplier: carbon paper cathode vs. carbon brush cathode, *Bioprocess Biosyst. Eng.* 37 (12). **2014**. 2453–2461.
- (147) I. Gajda, A. Stinchcombe, J. Greenman, C. Melhuish, I. Ieropoulos, Algal 'lagoon' effect for oxygenating MFC cathodes, *Int. J. Hydrog. Energy.* 39. **2014**. 21857–21863.
- (148) Y.C. Wu, Z.J. Wang, Y. Zheng, Y. Xiao, Z.H. Yang, F. Zhao, Light intensity affects the performance of photo microbial fuel cells with *Desmodesmus* sp. A8 as cathodic microorganism, *Appl. Energy* 116. **2014**. 86–90.
- (149) A. González del Campo, J.F. Perez, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, F.J. Fernández, J. Lobato, Study of a photosynthetic MFC for energy recovery from synthetic industrial fruit juice wastewater, *Int. J. Hydrog. Energy* 39. **2014**. 21828–21836.
- (150) I. Gajda, J. Greenman, C. Melhuish, I. Ieropoulos, Self-sustainable electricity production from algae grown in a microbial fuel cell system, *Biomass Bioenergy* 82. **2015**. 87–93.
- (151) L. de Schampelaire, W. Verstraete, Revival of the biological sunlight-to-biogas energy conversion system, *Biotechnol. Bioeng.* 103. **2009**. 296–304.
- (152) E.E. Powell, G.A. Hill, Economic assessment of an integrated bioethanol-biodiesel microbial fuel cell facility utilizing yeast and photosynthetic algae, *Chem. Eng. Res. Des.* 87. **2009**. 1340–1348.
- (153) F.J. Hernández-Fernández et al., "A novel application of supported liquid membranes based on ionic liquids to the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction". *Journal of Membrane Science* 293. **2007**. 73-80.
- (154) A.P. de los Ríos et al., "On the selective separation of metal ions from hydrochloride aqueous solution by pertraction through supported ionic liquid membranes". *Journal of Membrane Science* 444. **2013**. 469-481.
- (155) Lehninger, "Principios de bioquímica", Quinta edición.
- (156) "Voet Bioquímica", Tercera y Cuarta edición.



- (157) Universidad de Jaén. Escuela Politécnica Superior de Linares. Sitio Web: http://www4.ujaen.es/~mjayora/docencia_archivos/Quimica%20analitica%20ambiental/Tema6.pdf.
- (158) Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT) de la Universidad Politécnica de Cartagena. Sitio Web: www.upct.es/~sait/
- (159) L.J. Lozano et al. "Recent advances in supported ionic liquid membrane technology". *Journal of Membrane Science* 376. **2011**. 1–14.
- (160) M. Matsumoto, Y. Inomoto, K. Kondo, Selective separation of aromatic hydrocarbons through supported liquid membranes based on ionic liquids, *J. Membr. Sci.* 246. **2005**. 77–81.
- (161) F.J. Hernandez-Fernandez, A.P. de los Rios, F. Tomas-Alonso, D. Gomez, G. Villora, Kinetic resolution of 1-phenylethanol integrated with separation of substrates and products by a supported ionic liquid membrane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82. **2007**. 190–195.
- (162) F.J. Alguacil, M. Alonso, F.A. Lopez, A. Lopez-Delgado, Application of pseudoemulsión based hollow fiber strip dispersion (PEHFSD) for recovery of Cr(III) from alkaline solutions, *Sep. Purif. Technol.* 66. **2009**. 586–590.
- (163) R.J. Bernot, M.A. Brueseke, M.A. Evans-White, G.A. Lamberti, Acute and chronic toxicity of imidazolium-based ionic liquids on *Daphnia magna*, *Environ. Toxicol. Chem.* 24. **2005**. 87–92.
- (164) A.P. de los Rios, F.J. Hernandez-Fernandez, D. Gomez, M. Rubio, G. Villora, Enhancement of activity and selectivity in lipase-catalyzed transesterification in ionic liquids by the use of additives, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82. **2007**. 882–887.
- (165) A. Romero, A. Santos, J. Tojo, A. Rodriguez, Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids, *J. Hazard. Mater.* 151. **2008**. 268–273.
- (166) L. Ropel, L.S. Belveze, S.N.V.K. Aki, M.A. Stadtherr, J.F. Brennecke, Octanol-water partition coefficients of imidazolium-based ionic liquids, *Green Chem.* 7. **2005**. 83–90.
- (167) A.P. de los Rios, F.J. Hernandez-Fernandez, H. Presa, D. Gomez, G. Villora, Tailoring supported ionic liquid membranes for the selective separation of transesterification reaction compounds, *J. Membr. Sci.* 328. **2009**. 81–85.
- (168) E. Miyako, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto, Transport of organic acids through a supported liquid membrane driven by lipase-catalyzed reactions, *J. Biosci. Bioeng.* 96. **2003**. 370–374.
- (169) M. Matsumoto, Y. Inomoto, K. Kondo, Comparison of solvent extraction and supported liquid membrane permeation using an ionic liquid for concentrating penicillin G, *J. Membr. Sci.* 289. **2007**. 92–96.



- (170) J. Martak, S. Schlosser, S. Vičková, Pertraction of lactic acid through supported liquid membranes containing phosphonium ionic liquid, *J. Membr. Sci.* 318. **2008**. 298–310.
- (171) Q. Gan, D. Rooney, M. Xue, G. Thompson, Y. Zou, An experimental study of gas transport and separation properties of ionic liquids supported on nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 280. **2006**. 948–956.
- (172) P. Scovazzo, D. Havard, M. McShea, S. Mixon, D. Morgan, Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 327. **2009**. 41–48.
- (173) P. Cserjesi, N. Nemestothy, K. Belafi-Bako, Gas separation properties of supported liquid membranes prepared with unconventional ionic liquids, *J. Membr. Sci.* 349. **2010**. 6–11.
- (174) J.E. Bara, S. Lessmann, C.J. Gabriel, E.S. Hatakeyama, R.D. Noble, D.L. Gin, Synthesis and performance of polymerizable room-temperature ionic liquids as gas separation membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46. **2007**. 5397–5404.
- (175) Y.-I. Park, B.-S. Kim, Y.-H. Byun, S.-H. Lee, E.-W. Lee, J.-M. Lee, Preparation of supported ionic liquid membranes (SILMs) for the removal of acidic gases from crude natural gas, *Desalination* 236. **2009**. 342–348.
- (176) S. Hanioka, T. Maruyama, T. Sotani, M. Teramoto, H. Matsuyama, K. Nakashima, M. Hanaki, F. Kubota, M. Goto, CO₂ separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane, *J. Membr. Sci.* 314. **2008**. 1–4.
- (177) P. Cserjesi, N. Nemestothy, A. Vass, Zs. Csanadi, K. Belafi-Bako, Study on gas separation by supported liquid membranes applying novel ionic liquids, *Desalination* 245. **2009**. 743–747.
- (178) L.A. Neves, J.G. Crespo, I.M. Coelho, Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 357. **2010**. 160–170.
- (179) P. Izak, M. Kockerling, U. Kragl, Solute transport from aqueous mixture through supported ionic liquid membrane by pervaporation, *Desalination* 199. **2006**. 96–98.
- (180) P. Izak, W. Ruth, Z. Fei, P.J. Dyson, U. Kragl, Selective removal of acetone and butan-1-ol from water with supported ionic liquid-polydimethylsiloxane membrane by pervaporation, *Chem. Eng. J.* 139. **2008**. 318–321.
- (181) M. Matsumoto, K. Ueba, K. Kondo, Vapor permeation of hydrocarbons through supported liquid membranes based on ionic liquids, *Desalination* 241. **2009**. 365–371.



- (182) D.L. Bryant, R.D. Noble, C.A. Koval, Facilitated transport separation of benzene and cyclohexane with poly (vinyl alcohol)-AgNO₃ membranes, *J. Membr. Sci.* 127. **1997**. 161-170.
- (183) C.A. Kozlowski, W. Walkowiak, Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes, *Water Res.* 36. **2002**. 4870-4876.
- (184) P. Luis, A. Garea, A. Irabien, Zero solvent emission process for sulfur dioxide recovery using a membrane contactor and ionic liquids, *J. Membr. Sci.* 330. **2009**. 80-89.
- (185) P. Sun, D.W. Armstrong, Ionic liquids in analytical chemistry, *Anal. Chim. Acta* 661. **2010**. 1-16.
- (186) J. Peng, J. Liu, X. Hu, G. Jiang, Direct determination of chlorophenols in environmental water samples by hollow fiber supported ionic liquid membrane extraction coupled with high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 1139. **2007**. 165-170.
- (187) Y. Tao, J. Liu, X. Hu, H. Li, T. Wang, G. Jiang, Hollow fiber supported ionic liquid membrane microextraction for determination of sulfonamides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 1216. **2009**. 6259-6266.
- (188) Y.-N. Hsieh, P.-C. Huang, I.-W. Sun, T.-J. Whang, C.-Y. Hsu, H.-H. Huang, C.-H. Kuei, Nafion membrane-supported ionic liquid-solid phase microextraction for analyzing ultra-trace PAHs in water samples, *Anal. Chim. Acta* 557. **2006**. 321-328.
- (189) F. Zhao, Y. Meng, J.L. Anderson, Polymeric ionic liquids as selective coatings for the extraction of esters using solid-phase microextraction, *J. Chromatogr. A* 1208. **2008**. 1-9.
- (190) J. Lopez-Darias, V. Pino, J.L. Anderson, C.M. Graham, A.M. Afonso, Determination of water pollutants by direct-immersion solid-phase microextraction using polymeric ionic liquid coatings, *J. Chromatogr. A* 1217. **2009**. 1236-1243.
- (191) R. Fortunato, L.C. Branco, C.A.M. Afonso, J. Benavente, J.G. Crespo, Electrical impedance spectroscopy characterisation of supported ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 270. **2006**. 42-49.
- (192) M. Doyle, S. Choi, G. Proulx, High-temperature proton conducting membranes based on perfluorinated ionomer membrane-ionic liquid composites, *J. Electrochem. Soc.* 147. **2000**. 34-37.
- (193) D. Tigelaar, J.R. Waldecker, K.M. Peplowski, J.D. Kinder, Study of the incorporation of protic ionic liquids into hydrophilic and hydrophobic rigid-rod elastomeric polymers, *Polymer* 47. **2006**. 4269-4275.



- (194) L.A. Neves, J. Benavente, I.M. Coelho, J.G. Crespo, Design and characterisation of Nafion membranes with incorporated ionic liquids cations, *J. Membr. Sci.* 347. **2010**. 42–52.
- (195) W. Ogihara, J. Sun, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, M. Yoshizawa, H. Ohno, Ionic conductivity of polymer gels deriving from alkali metal ionic liquids and negatively charged polyelectrolytes, *Electrochim. Acta* 49. **2004**. 1797–1801.
- (196) C. Sirisopanaporn, A. Fericola, B. Scrosati, New, ionic liquid-based membranes for lithium battery application, *J. Power Sources* 186. **2009**. 490–495.
- (197) H Ohno, M. Yoshizawa, W. Ogihara, Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids, *Electrochim. Acta* 50. **2004**. 255–261.
- (198) E. Miyako, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto, Enzyme-facilitated enantioselective transport of (S)-ibuprofen through a lipase-facilitated supported liquid membrane based on ionic liquid, *Chem. Commun.* **2003**. 2926–2927.
- (199) F.J. Hernandez-Fernandez, A.P. de los Rios, F. Tomas-Alonso, D. Gomez, G. Villora. "On the development of an integrated membrane process with ionic liquids for the kinetic resolution of rac-2-pentanol", *J. Membr. Sci.* 314. **2008**. 238–246.
- (200) F.J. Hernandez-Fernandez, A.P. de los Rios, F. Tomas-Alonso, D. Gomez, M. Rubio, G. Villora, Integrated reaction/separation processes for the kinetic resolution of rac-1-phenylethanol using supported liquid membranes based on ionic liquids, *Chem. Eng. Process.* 46. **2007**. 818–824.

