



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
AMBIENTAL – AGUA

IMPLEMENTACIÓN DE UNA ESTRATEGIA DE CONTROL PARA LA PUESTA EN  
MARCHA DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
ING. ISRAEL DE JESÚS LÓPEZ PRIETO

TUTOR PRINCIPAL  
DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ

COMITÉ TUTORAL  
DR. ALEJANDRO VARGAS CASILLAS  
DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA

MÉXICO, D. F. NOVIEMBRE 2013

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Pathiyamattom Joseph Sebastián

Secretario: Dr. Alejandro Vargas Casillas

Vocal: Dr. Pedro Roquero Tejeda

1<sup>er.</sup> Suplente: Dr. Germán Buitrón Méndez

2<sup>do.</sup> Suplente: Dr. Marco Antonio Garzón Zúñiga

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM  
LABORATORIO DE INVESTIGACIÓN EN PROCESOS AVANZADOS DE TRATAMIENTO DE  
AGUAS, INSTITUTO DE INGENIERIA, UNIDAD ACADÉMICA JURQUILLA.

**TUTOR DE TESIS:**

DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ

-----  
**FIRMA**

Esta investigación fue financiada a través del fondo DGAPA-UNAM (Proyecto PAPIIT IN 104710).

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

## **Dedicatoria**

A mis padres, Cleotilde y Jesús, por haber sido uno de los principales soportes en esta etapa de mi vida, por apoyarme en todo y ante todo. Este trabajo está dedicado principalmente a ustedes dos.

A mis hermanos Blanca, Iván y Yunuen, por estar conmigo en las buenas y en las malas.

A mi novia Liliana por tolerar todos esos fines de semana de no vernos. Gracias corazón por escuchar mis problemas, por ser mi soporte...

A mis amigos, Andrés, Luis, Paulo, Víctor, Jesús, Simón, Francisco, José Ramón, Tania y Vianey por sus valiosos consejos, por su apoyo incondicional, tolerar mis malos tratos y enseñarme que hay otras cosas importantes además de estudiar la maestría.

A dios por darme todo lo que tengo y permitirme llegar tan lejos.

## **Agradecimientos**

Al Dr. Germán Buitrón por haberme invitado a trabajar dentro de su grupo y su laboratorio. Me llevo valiosas e inolvidables enseñanzas de sus lecciones.

A Dr. Alejandro Vargas, Dr. Pedro Roquero, Dr. Joseph Sebastián y Dr. Marco A. Garzón por sus valiosas sugerencias y acertados aportes a este trabajo.

A la Dr. Bibiana Cercado y Dr. L. F. Chazaro del IPICYT por su valiosa contribución en la etapa experimental de este trabajo.

A M.B. Jaime Pérez y la M.C. Gloria Moreno por el apoyo técnico en el laboratorio.

A Luis A. Salazar por permitirme aprender de él. Por el valioso aporte en el desarrollo del sistema automatizado que se implementó en este trabajo.

A Vianey Ruiz por sus valiosas recomendaciones y aportes en la parte experimental de este trabajo.

A todos los compañeros tesisistas de licenciatura, estancias de verano y servicios sociales que me encontré durante estos dos años en el laboratorio.

## RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue la implementación de una estrategia de control para la puesta en marcha de una celda de combustible microbiana. El trabajo se dividió en dos partes, la primera fue la evaluación de diferentes materiales de electrodos: tela de grafito y fieltro de grafito, con la finalidad de encontrar el material que proporcionara las mejores condiciones para ser colonizado por los microorganismos electro-activos presentes en los diferentes inóculos. Se encontró que la tela de grafito fue el material que proporcionó mayor voltaje (162 mV), densidad de corriente (51 mA/m<sup>2</sup>) y densidad de potencia (9 mW/m<sup>2</sup>). Se decidió modificar la tela de grafito por medio de un tratamiento por oxidación electro-química y por oxidación térmica, con la finalidad de alterar su estructura molecular y generar mayor superficie activa para que los microorganismos electro-activos o ánodo respiratorios la colonizaran más fácilmente. Los resultados demostraron que la tela de grafito sin modificar generó mayor voltaje (194 mV), densidad de corriente (100 mA/m<sup>2</sup>) y de potencia (15 mW/m<sup>2</sup>) que los electrodos con materiales modificados. Por lo tanto, la tela de grafito modificada al ser oxidada por tratamientos de oxidación electro-química y oxidación térmica modificó su estructura generando compuestos inhibitorios que no favorecieron la colonización de los microorganismos electro-activos en el ánodo.

En la segunda etapa de la investigación, se diseñaron y construyeron tres celdas de una cámara con cátodos aireados pasivamente. El ánodo fue de tela de grafito y el cátodo de papel carbón sin platino. Como inóculo se utilizó agua residual de la planta de tratamiento del campus UNAM-Juriquilla. Las celdas se pusieron en marcha en un sistema automatizado. Se implementaron tres estrategias de control para la puesta en marcha de cada una de las CCM. Una estrategia (CCM-V) consistió en colonizar la celda utilizando como variable de control la resistencia externa la cual se fue variando paulatinamente mediante las curvas de polarización y de potencia. La segunda estrategia (CCM-V2) consistió en colonizar la celda variando la resistencia externa con el  $\pm 20\%$  de su resistencia externa inicial. Y la última estrategia (CCM-F) consistió en colonizar la celda con una resistencia fija de 1500  $\Omega$ . Los resultados demostraron que a la estrategia con resistencia variable (CCM-V2) le tomó 3 días generar un voltaje (120 mV), una densidad de corriente de (12 mA/m<sup>2</sup>) y una densidad de potencia de (1.5 mW/m<sup>2</sup>); valores altos en contraste con la puesta en marcha de la celda con resistencia fija (CCM-F) donde le tomó alrededor de 6 días en obtener valores similares al de la CCM-V2.

## SUMMARY

This work has aimed to study the implementation of a control strategy for the starting up of a microbial fuel cell. This work has been divided into two parts. At first the evaluation of different electrode materials such as graphite cloth and graphite felt with different inoculum was investigated, in order to find an electrode material that provides the best conditions for the electro-active microorganisms to colonize, despite the different communities of microorganisms that exist in the inoculum source. It was found that the graphite cloth electrode material provided greater voltage of 162 mV, current density of 51 mA/m<sup>2</sup> and power density of 9 mW/m<sup>2</sup>. Hence, it was decided to modify the graphite cloth by electrochemical oxidation and thermal oxidation respectively for the modification of molecular structure which can generate more active surface for the microorganisms that can easily to colonize by electro-active microorganism. The results obtained that the unmodified graphite cloth had the higher voltage of 194 mV, current density of 100 mA/m<sup>2</sup> and power density of 15 mW/m<sup>2</sup> comparatively than the electrodes with modified materials, respectively. Therefore, we can assume that the modifications done in the graphite cloth via treatments of electrochemical oxidation and thermal oxidation might have resulted in the formation of inhibitory compounds that do not favor the colonization of electro-active microorganisms at the anode.

The second part of this study was designed and built three cells of single chamber with low-cost materials. The anode was graphite cloth and carbon paper as cathode without platinum. The inoculum source utilized was collected from the wastewater from wastewater treatment plant located in the campus of Juriquilla-UNAM. The cells were launched in an automated system. Three strategies were implemented to control the starting up of MFC (one strategy per cell). The first strategy named MFC-V was to colonize the MFC using the external resistance as a control variable, through the polarization and power curves was gradually varying the resistance. The second strategy named MFC-V2 was to colonize the cell varying the external resistance with  $\pm 20\%$  of its initial external resistance. And the third strategy named MFC-F was to colonize the cell with a fixed resistance of 1500  $\Omega$ . The results showed that the second variable-resistance strategy (MFC-V2) took around 3 days to generate voltage of 120 mV, current density of 12 mA/m<sup>2</sup> and power density of 1.5 mW/m<sup>2</sup>. This are higher values in contrast to the implementation of the cell with fixed resistance (MFC- F) where it took around 6 days to get similar values to the (MFC- V2).

## INDICE

ABREVIATURAS.....	1
TÉRMINOS Y DEFINICIONES.....	4
1 INTRODUCCIÓN.....	8
1.2 Definición del proyecto .....	9
1.3 Justificación .....	9
1.4 Importancia .....	10
1.5 Antecedentes .....	11
1.6 Sistemas bioelectroquímicos.....	11
1.7 Celdas de combustible microbiana .....	11
1.8 Transferencia de electrones extracelular .....	12
1.8.1 Transferencia directa de electrones.....	12
1.8.2 Transferencia indirecta de electrones.....	13
1.9 Mediadores.....	13
1.10 Funcionamiento de una celda de combustible microbiana (CCM), partes y principios de operación.....	13
1.11 Potencial de la celda de combustible microbiano (CCM).....	14
1.12 Termodinámica y fuerza electromotriz.....	15
1.13 Potenciales de electrodo estándar .....	16
1.14 Clasificaciones de microorganismos .....	17
1.15 Sustratos empleados en las CCM.....	18
1.15.1 Acetato.....	18
1.15.2 Glucosa .....	18
1.15.3 Agua residual sintética.....	19
1.15.4 Aguas residuales de la industria cervecera .....	19
1.15.5 Aguas residuales con colorantes.....	20
1.15.6 Lixiviados de los sitios de disposición final .....	20
1.16 Materiales.....	20
1.16.1 Materiales del ánodo .....	21
1.16.2 Membrana y separadores (y transportadores químicos).....	21
1.16.3 Materiales de cátodos.....	22
1.16.4 Cátodos de carbón.....	23

1.16.5	Cátodos de carbón sin platino .....	23
1.16.6	Catolitos acuosos .....	23
1.17	Arquitecturas de las celdas.....	23
1.17.1	Celdas de combustible microbiana con cátodos aireados .....	23
1.17.2	Reactores en forma de cubo .....	24
1.17.3	Sistemas de cátodo aireados de dos cámaras .....	24
1.17.4	Reactores de una sola cámara con grafito metálico como cátodo.....	24
1.17.5	Cátodos acuosos que usan oxígeno disuelto .....	24
1.17.6	Reactores tubulares de lechos empacados.....	24
1.17.7	CCM apiladas .....	24
1.18	Modelos matemáticos de celdas de combustible microbianas .....	25
1.19	Otras aplicaciones en celdas de combustible microbianas .....	27
1.20	Control automático de procesos.....	27
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>28</b>
2.1	Objetivo general .....	28
2.2	Objetivos específicos .....	28
2.3	Metas .....	28
2.4	Hipótesis .....	28
<b>3</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>29</b>
3.1	Metodología .....	29
3.1.1	Primera etapa .....	29
3.1.2	Segunda etapa.....	29
3.2	Evaluación de electrodos modificados y sin modificar .....	30
3.2.1	Inóculos .....	31
3.2.2	Materiales de electrodos sin modificar .....	32
3.2.3	Materiales de electrodos modificados.....	32
3.3	Soluciones minerales .....	32
3.4	Configuración de las celdas .....	33
3.4.1	Celda de dos cámaras.....	33
3.4.2	Celda de una cámara.....	34
3.5	Configuraciones de los circuitos de las celdas.....	34
3.5.1	Configuración del circuito para celdas de dos cámaras.....	35
3.5.2	Configuración del circuito para celdas de una sola cámara.....	35

<b>3.6</b>	<b>Funcionamiento del sistema automatizado .....</b>	<b>36</b>
3.6.1	Parámetros de operación .....	37
3.6.2	Llenado.....	37
3.6.3	Reacción .....	37
3.6.4	Vaciado.....	38
3.6.5	Tiempo muerto .....	38
<b>3.7</b>	<b>Estrategia de colonización con resistencia fija de 1500 <math>\Omega</math>.....</b>	<b>39</b>
<b>3.8</b>	<b>Estrategias de colonización con resistencia variable.....</b>	<b>40</b>
	Estrategia de colonización con resistencia variable II .....	42
	Figura 3.15 Diagrama de flujo de la estrategia de control con resistencia variable CCM-VII.	43
<b>3.9</b>	<b>Mediciones, cálculo y análisis.....</b>	<b>44</b>
<b>4</b>	<b>EVALUACIÓN DE MATERIALES DE ELECTRODOS EN DISTINTOS INÓCULOS .....</b>	<b>46</b>
4.1	Introducción.....	46
4.2	Metodología .....	46
4.3	Generación de voltaje.....	48
4.4	Curvas de polarización y de potencia.....	49
4.5	Densidad de corriente .....	50
4.6	Densidad de potencia .....	51
4.7	Eficiencia coulombica .....	52
4.8	Remoción de materia orgánica en forma de DQO .....	53
4.9	Resumen de resultados.....	54
4.10	Conclusiones del capítulo.....	55
<b>5</b>	<b>EVALUACIÓN DE LOS ELECTRODOS MODIFICADOS .....</b>	<b>56</b>
5.1	Introducción.....	56
5.2	Metodología .....	56
5.3	Evidencia de la generación de voltaje debido a las bacterias .....	57
5.4	Generación de voltaje.....	58
5.6	Curva de polarización y de potencia.....	59
5.7	Densidad de corriente .....	60
5.8	Densidad de potencia .....	61
5.9	Eficiencia coulombica .....	62
5.10	Remoción de materia orgánica en forma de DQO .....	63
5.11	Comportamiento del pH.....	64

5.12 Resumen de resultados.....	64
5.13 Conclusiones del capítulo.....	65
<b>6 ESTRATEGIAS DE CONTROL PARA LA COLONIZACIÓN DE CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS.....</b>	<b>66</b>
6.1 Introducción.....	66
6.2 Metodología .....	66
6.3 Estrategia de control con resistencia fija .....	67
6.4 Estrategia de control con resistencia variable .....	67
6.4.1 Estrategia de control con resistencia variable II .....	67
6.5 Evidencia de generación de voltaje debido a las bacterias .....	68
6.6 Generación de voltaje.....	71
6.7 Densidad de corriente .....	73
6.8 Densidad de potencia .....	75
6.9 Eficiencia coulombica .....	77
6.10 Remoción de materia orgánica en forma de DQO .....	78
6.11 Comportamiento del pH .....	79
6.12 Conclusiones del capítulo.....	79
<b>7 CONCLUSIONES.....</b>	<b>80</b>
<b>8 BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>81</b>
Artículos .....	86
Congresos y seminarios.....	86

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.- Celda de combustible microbiana esquematica .....	11
Figura 1.2.- Diferentes arquitecturas de CCM.....	25
Figura 1.3.- Elementos y fenomenos identificados relevantes para el modelado matematico de CCM  .....	26
Figura 3.1.- Diagrama de flujo de la metodología empleada en la primera etapa del proyecto ...	29
Figura 3.2.- Curva de polarización y de potencia.....	30
Figura 3.3.- Celda con resistencia interna y externa .....	30
Figura 3.4.- Diagrama de flujo de la metodología empleado para la segunda etapa del proyecto	31
Figura 3.5.- Diagrama del proceso de evaluación de inóculos y materiales de electrodos.....	32
Figura 3.6.- Electrodos de tela de grafito .....	32
Figura 3.7.- Electrodos de fieltro de grafito.....	32
Figura 3.8.- Celda de combustible de dos cámaras utilizando como inóculo agua residual y electrodos de tela de grafito.....	34
Figura 3.9.- Celda de combustible de una cámara con cátodos aireados pasivamente.....	35
Figura 3.10.- Configuración esquematica del circuito de las celdas de dos cámaras.....	36
Figura 3.11.- Configuración esquematica del circuito automatizado .....	37
Figura 3.12.- Diagrama de flujo del sistema automatizado .....	38
Figura 3.13.- Diagrama de flujo de la estrategia de control con resistencia fija de 1500 $\Omega$ .....	40
Figura 3.14.- Diagrama de flujo de la estrategia de control con resistencia variable CCM-V ...	41
Figura 3.15.- Diagrama de flujo de la estrategia de control con resistencia variable CCM-VII ..	42
Figura 4.1.- Celda con electrodos de tela de grafito y lodo anaerobio.....	46
Figura 4.2.- Generación de voltaje en CCM-TGLA, CCM-TGLC y CCMFGLC .....	47
Figura 4.3.- Curvas de polarización y de potencia CCM-TGLC .....	48
Figura 4.4.- Comparación de las densidades de corriente promedio en las tres celdas .....	49
Figura 4.5.- Comparación de las densidades de potencia en las tres celdas.....	50
Figura 4.6.- Comparación de la eficiencia coulombica en las tres celdas.....	51
Figura 4.7.- Comparación de la remoción de DQO en las tres celdas .....	52
Figura 5.1.- Generación de voltaje por parte de las bacterias electro-activas .....	56
Figura 5.2.- Grafica de generación de voltaje en los tres materiales de electrodos.....	57
Figura 5.3.- Curvas de polarización y de potencia .....	58
Figura 5.4.- Densidades de corriente para cada material de electrodo .....	59
Figura 5.5.- Densidades de potencia para cada material de electrodo .....	60

<b>Figura 5.6.- Eficiencias coulombicas calculadas para cada material de electrodo.....</b>	<b>61</b>
<b>Figura 5.7.- Remoción de materia orgánica en forma de DQO .....</b>	<b>62</b>
<b>Figura 6.1.- Evidencia de generación de voltaje debido a las bacterias .....</b>	<b>67</b>
<b>Figura 6.2.- Comportamiento del voltaje en la celda con resistencias fija de 1500 <math>\Omega</math>.....</b>	<b>68</b>
<b>Figura 6.3.- Comportamiento del voltaje en la celda con resistencia variable CCM-V.....</b>	<b>68</b>
<b>Figura 6.4.- Comportamiento del voltaje en la celda con resistencia variable CCM-V2.....</b>	<b>69</b>
<b>Figura 6.5.- Comportamiento de las densidades de corriente promedio entrn la CCM-F y CCM-V .....</b>	<b>70</b>
<b>Figura 6.6.- Densidades de corriente promedio en la CCM-V2.....</b>	<b>70</b>
<b>Figura 6.7.- Densidades de potencia promedio en la CCM-F y CCM-V.....</b>	<b>72</b>
<b>Figura 6.8.- Densidades de potencia promedio en la CCM-V2.....</b>	<b>73</b>
<b>Figura 6.9.- Comparación entre las eficiencias coulombicas en las CCM-F, CCM-V y CCM-V2</b>	<b>74</b>
<b>Figura 6.10.- Comparación de la remoción de DQO entre las CCM-F, CCM-V y CCM-V2 .....</b>	<b>75</b>

## ABREVIATURAS

$\Delta G_r$	Energía libre de Gibbs
$\Delta G_r^0$	Energía libre de Gibbs bajo condiciones estándar
$\Delta G^{0'}$	Energía libre de Gibbs bajo condiciones estándar biológicas
$\Delta G_{\text{oxidación}}$	Energía libre de Gibbs de oxidación
$\eta_{\text{parásitas}}$	Pérdidas parásitas de voltaje
$\eta_{\text{act}}$	Pérdidas de activación
$\eta_{\text{concentración}}$	Pérdidas de concentración o por transferencia de masa
$\eta_{\text{óhmicas}}$	Pérdidas óhmicas
$\eta_{\text{An}}$	Pérdidas anódicas
$\eta_{\text{Cat}}$	Pérdidas catódicas
$\Pi$	Coefficiente de reacción
B	Número de moles recuperados en la CCM
CCM	Celda de combustible microbiana
CCM-TGLA	Celda de combustible microbiana con electrodos de tela de grafito e inóculo de lodo anaerobio
CCM-FGLC	Celda de combustible microbiana con electrodos de fieltro de grafito y lixiviado de composta
CCM-TGLC	Celda de combustible microbiana con electrodos de tela de grafito y lixiviado de composta
CCM-V	Celda de combustible microbiana que opera con una resistencia variable
CCM-F	Celda de combustible microbiana que opera con una resistencia fija
CCM-V2	Celda de combustible microbiana que opera con una resistencia variable 2
CEM	Celda de electrolisis microbiana

$C_P$	Número de Coulombs recuperados en forma de corriente
$C_T$	Número de Coulombs teóricos disponibles de la materia orgánica
DC	Densidad de corriente
DQO	Demanda química de oxígeno
DP	Densidad de potencia
$E_{fem}$	Fuerza electromotriz total o potencial de la CCM
$E_c$	Ecuación
$E_{fem}^0$	Fuerza electromotriz total o potencial de la CCM en condiciones estándar
$E_{An}$	Potencial del ánodo
$E_{An}^0$	Potencial estándar del ánodo
$E_{Cat}$	Potencial del cátodo
$E_{Cat}^0$	Potencial estándar del cátodo
$E_{donador}^0$	Potencial estándar del donador
$E_{aceptor}^0$	Potencial estándar del aceptor
$E_C$	Eficiencia coulombica
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
F	Constante de Faraday
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
I	Intensidad de corriente
$I_L$	Intensidad de corriente límite
M	Peso molecular del oxígeno
MTD	Mecanismos de transferencia directa de electrones
MTI	Mecanismos de transferencia indirecta de electrones
n	Número de electrones transferidos por mol de reacción
P	Potencia

Q	Carga transferida en la reacción
R	Constante universal de los gases
$R_L$	Resistencia externa de operación
$R_{act}$	Resistencia interna de activación
$R_{conc}$	Resistencia interna de concentración
$R_{ext}$	Resistencia externa
$R_{ohm}$	Resistencia interna óhmica
$R_{iónica}$	Resistencia iónica
$R_{interna}$	Resistencia interna
SBE	Sistema bioelectroquímico
T	Temperatura absoluta
$V_{An}$	Volumen de la cámara anódica
V	Voltaje
$V_{ca}$	Voltaje a circuito abierto
$V_{cc}$	Voltaje a circuito cerrado
W	Trabajo producido por la CCM

## TÉRMINOS Y DEFINICIONES

**Ánodo.** Es el electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación (Chang, 2002).

**Anión.** Un ión cargado negativamente; un átomo o un grupo de átomos que han ganado uno o más electrones (Mortimer, 1985).

**Actividad.** Es una medida de una concentración efectiva de una especie. Surge debido a que las moléculas en un gas o solución no ideal interactúan unas con otras. La actividad no tiene dimensiones. Se hace adimensional utilizando la concentración estándar (para las soluciones, 1 mol/L), o presiones (para los gases, 1 atm, 101.325 kPa). La actividad depende de la temperatura, presión y composición. Para los gases, la presión efectiva parcial se suele referir como fugacidad (Skoog *et al.*, 2005).

**Agente oxidante.** Especie química que en un proceso redox acepta electrones y por lo tanto se reduce (Mortimer, 1985).

**Agente reductor.** Especie química que en un proceso redox pierde electrones y por lo tanto se oxida (Mortimer, 1985).

**Bioánodo.** Es el ánodo que contiene bacterias, las cuales cumplen un rol importante en la reacción de oxidación que se llevan a cabo en el electrodo. (Rismani-Yazdi *et al.*, 2008).

**Biocátodo.** Es el cátodo que contiene bacterias, las cuales cumplen un rol importante en las reacciones de reducción que se llevan a cabo en el electrodo. Las bacterias pueden catalizar la reducción del aceptor final de electrones o la oxidación de metales de transición presentes en el católito (Rismani-Yazdi *et al.*, 2008).

**Catalizador.** Es una sustancia que aumenta la rapidez de una reacción química sin consumirse (Chang, 2002).

**Cátodo.** Es el electrodo donde se efectúa la reducción (Mortimer, 1985).

**Catión.** Un ion cargado positivamente; un átomo o un grupo de átomos que han perdido uno o más electrones (Chang, 2002).

**Celda de combustible.** Es una celda electroquímica que requiere un aporte continuo de reactivos para su funcionamiento (Chang, 2002).

**Celda de combustible microbiana.** Son dispositivos bioelectroquímicos que utilizan la biocatalisis de ciertos microorganismos electro-activos para oxidar materia orgánica o inorgánica y generar corriente eléctrica (Rabaey, 2010).

**Celda de electrolisis microbiana.** Son dispositivos bioelectroquímicos en los cuales se suministra corriente eléctrica para realizar una reacción redox para la formación de productos (Rabaey, 2010).

**Celda electroquímica o galvánica.** Es un dispositivo para generar corriente eléctrica mediante una reacción redox espontánea. Esta celda también se le conoce como celda galvánica o voltaica (Chang, 2002).

**Celda electrolítica.** Aparato en el que se efectúa la electrolisis. (Chang, 2010).

**Combustible.** Sustancia oxidable que, bajo ciertas condiciones produce la combustión. Por ejemplo, el carbón (Costa, 2005).

**Combustión.** Reacción química entre el oxígeno y un material oxidable con desprendimiento de energía (Costa, 2005).

**Compuesto recalcitrante.** Son aquellos compuestos que son difíciles de biodegradar (Castillo-Rodríguez *et al.*, 2005).

**Corriente eléctrica.** Flujo de cargas eléctricas. El sentido adoptado para una corriente es aquél en que aparentan moverse las cargas positivas; es decir, desde los puntos de potencial alto a los de potencial más bajo (Costa, 2005).

**Densidad de corriente.** Es la corriente eléctrica producida por unidad de área colonizada del ánodo (Logan *et al.*, 2006).

**Densidad de corriente volumétrica.** Es la corriente eléctrica producida por unidad de volumen de la CCM (Logan *et al.*, 2006).

**Densidad de potencia.** Es la potencia producida por la unidad de área del ánodo colonizado (Logan *et al.*, 2006).

**Densidad de potencia volumétrica.** Es la corriente eléctrica producida por unidad de volumen de la CCM (Logan *et al.*, 2006).

**Eficiencia coulombica.** Es la relación entre los electrones recuperados como corriente eléctrica y los electrones disponibles de la materia biodegradable presente en la alimentación de una celda de combustible microbiana (Logan *et al.*, 2006).

**Electrodo estándar de hidrógeno.** Electrodo de referencia en el cual el hidrógeno, a 1 atm de presión, se hace burbujear sobre un electrodo de Pt que está sumergido en una solución ácida que contiene iones  $H^+$  a una actividad de la unidad (Mortimer, 2002).

**Electrólito.** Es una sustancia que cuando se disuelve en agua, forma una disolución que conduce la electricidad (Mortimer, 1985).

**Electrólisis.** Proceso en el que se utiliza la energía eléctrica para que se lleve a cabo una reacción química no espontánea. (Chang, 2010).

**Energía.** Es la capacidad para efectuar un trabajo (Chang, 2002).

**Energía de activación.** Diferencia en energía entre la energía de potencial de los reactivos de una reacción y la energía potencial del complejo activado (Mortimer, 1985).

**Energía química.** Es una forma de energía que se almacena en las unidades estructurales de las sustancias (Chang, 2002).

**Energía libre de Gibbs ( $\Delta G_r$ ).** Es una función de estado extensiva con unidades de energía, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química (a presión y temperatura constantes) (Laidler y Meiser, 2003).

**Fuerza electromotriz ( $E_{fem}$ ).** Término empleado como sinónimo de voltaje de la celda. Mide la tendencia para que se realice una reacción de óxido-reducción (Mortimer, 1985).

**Mecanismos de una reacción.** Descripción detallada de la forma como ocurre una reacción con base en el comportamiento de átomos, moléculas o iones; puede incluir más de una etapa (Mortimer, 1985).

**Mecanismos de transferencia directa de electrones.** En la transferencia directa de electrones participan los enlaces de las membranas celulares o algunas enzimas complejas asociadas a la membrana. Además de los pilis de ciertas bacterias electro activas, que también pueden llegar a formar nano cables sobre la superficie del electrodo (Logan *et al.*, 2006).

**Mecanismos de transferencia indirecta de electrones.** En la transferencia indirecta de electrones participan compuestos solubles orgánicos e inorgánicos que son oxidados o reducidos en la célula y que subsecuentemente son difundidos hacia un aceptor insoluble o donador de electrones (electrodo). Algunos ejemplos de transportadores de electrones en compuestos orgánicos son los ácidos húmicos y las piocianinas (Bond *et al.*, 2005).

**Mediadores.** Los mediadores químicos o transportadores de electrones son sustancias químicas que son añadidos a las CCM con la finalidad de ayudar a las bacterias a transferir los electrones desde su interior o de su exterior de la célula hasta los electrodos (Park *et al.*, 2003).

**Microorganismos asociados al electrodo.** Son aquellos que emplean al electrodo como material de soporte (Wall *et al.*, 2008).

**Microorganismos electro-activos.** Microorganismos capaces de transportar electrones a partir de un ambiente extracelular (Logan *et al.*, 2006).

**Microorganismos plantónicos.** Son aquellos que se encuentran en suspensión en el electrólito (Wall *et al.*, 2008).

**Oxidación.** Parte de una reacción de oxidó-reducción caracterizada por el aumento algebraico del número de oxidación o por pérdida de electrones (Mortimer, 1985).

**Polarización de un electrodo.** Variación del potencial de un electrodo durante el paso de corriente; es decir, desplazamiento del potencial respecto al potencial de equilibrio. Se debe a causas que dificultan el proceso electrodo; por ejemplo, transferencia de carga, transporte de

especies, reacción química, etc. La polarización aumenta con el aumento de la densidad de corriente; cuanto menor es la superficie del electrodo y menor es la concentración de especies electroactiva, mayor es la polarización. La polarización viene expresada como sobretensión. Cuando la sobretensión es despreciable, se dice que el electrodo no es polarizable (Costa, 2005).

**Protoboard.** Es un tablero con orificios, en el cual se pueden insertar componentes electrónicos y cables para armar circuitos. Como su nombre lo indica, esta tableta sirve para experimentar con circuitos electrónicos, con lo que se asegura el buen funcionamiento del mismo.

**Potenciómetro digital X9C103P.** Se llama potenciómetro digital a un circuito integrado cuyo funcionamiento simula el de un potenciómetro analógico. Este último es un resistor cuyo valor de resistencia es variable. De esta manera, indirectamente, se puede controlar la intensidad de corriente que fluye por un circuito si se conecta en paralelo, o la diferencia de potencial al conectarlo en serie.

**Reducción.** La parte de una reacción de oxidación-reducción caracterizada por la disminución algebraica del número de oxidación o por ganancia electrónica (Mortimer, 1985)

**Transportadores de electrones.** Son moléculas orgánicas o inorgánicas empleadas en los mecanismos de transferencia indirectos de electrones (Rismani-Yazdi *et al.*, 2008).

**Voltaje de la celda.** Es la diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo (Chang, 2002)

## 1 INTRODUCCIÓN

La energía y suministro del agua son dos de los principales retos que enfrentará la humanidad en las décadas que están por venir. En la actualidad se están desarrollando estrategias para la recuperación y uso eficiente de nuestros recursos naturales. Por lo tanto, una innovadora tecnología es requerida para recuperar y conservar nuestros recursos. Los sistemas bioelectroquímicos (BES) se ajustan dentro de esta necesidad.

Estos sistemas utilizan la biocatalisis de los microorganismos para llevar a cabo las reacciones de oxidación y de reducción en electrodos en estado sólido. Debido a la posibilidad de separar ambas reacciones existe una amplia gama de aplicaciones que se pueden realizar. La aplicación más conocida son las celdas de combustible microbianas (CCM), las cuales permiten la generación de electricidad o al menos la disminución del uso de electricidad asociada a los procesos de tratamiento de aguas residuales.

Una ventaja clave de las celdas de combustible microbianas es la corriente eléctrica o productos que pueden ser generados, a bajas emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) comparadas con las tecnologías convencionales para la obtención de energéticos.

Este documento está estructurado en 8 capítulos. El primero trata acerca de cómo funcionan las celdas de combustible microbianas, las diferentes configuraciones de celda que existen, los principales sustratos y los diferentes modelos que se han desarrollado para explicar el comportamiento microbiológico de una celda de combustible microbiana. El segundo capítulo explica los objetivos y metas que se establecieron para el desarrollo de esta investigación. El tercer capítulo trata sobre los materiales y métodos utilizados en la investigación. El cuarto al sexto tratan acerca de los resultados obtenidos en la etapa experimental, el séptimo resume las conclusiones alcanzadas y el octavo contiene las referencias bibliográficas.

## 1.2 Definición del proyecto

En este proyecto se evaluaron tres distintos inóculos en celdas de combustible microbianas (lixiviado de composta, lodo anaerobio y agua residual de la planta de tratamiento del campus Juriquilla), usando como electrodos tela de grafito y fieltro de grafito. Después se tomaron dos muestras de tela de grafito y se sometieron a un tratamiento por oxidación electroquímica y a un tratamiento por oxidación térmica respectivamente. Estos electrodos modificados se evaluaron con agua residual de la planta de tratamiento del campus Juriquilla.

Además se diseñaron y manufacturaron tres celdas de combustible microbianas (CCM) de una cámara con cátodos aireados pasivamente. Por lo tanto, se propuso la puesta en marcha de las CCM evaluando tres estrategias de colonización diferentes (una estrategia por cada celda) implementando un sistema de control automatizado capaz de operar una celda que permita tratar al agua residual y a la vez obtener un subproducto de alto valor agregado como la corriente eléctrica.

El sistema de control automático que operó a las celdas funciona con una estrategia de control de tiempos variables. Esta lleva el control del tiempo en cada etapa y detecta el final del periodo de reacción en cada etapa (Buitrón *et al.*, 2007). El sistema opera de forma similar a un reactor discontinuo secuencial (SBR), que cuenta con una etapa de llenado, una etapa de reacción, una etapa de vaciado y una etapa de tiempo muerto

Las estrategias consistieron en arrancar la celda tomando como variable de control la resistencia externa. En primera instancia se plantearon tres estrategias de colonización. Una celda operó con resistencia fija (CCM-F) y otras dos con resistencia variable (CCM-V) (CCM-V2). La estrategia de colonización con resistencia fija (CCM-F) radica en colonizar la celda con una resistencia fija de 1500  $\Omega$ . La primera estrategia de colonización con resistencia variable (CCM-V) está fundamentada en la variación de la resistencia externa para realizar curvas de polarización y de potencia. Para trazar estas curvas es necesario variar la resistencia externa en un rango de 100  $\Omega$  a 47000  $\Omega$  utilizando la metodología propuesta por Ieroupolus (2008) podemos calcular la resistencia interna de la celda con los datos obtenidos de las curvas, y al ajustar la resistencia interna de la celda con la resistencia externa, el sistema trabajará a máxima potencia. La segunda estrategia de colonización con resistencia variable (CCM-V2) consiste en variar la resistencia externa con el  $\pm 20\%$  de la resistencia inicial en cada ciclo, y ajustar la celda con la resistencia externa que genere la máxima potencia.

## 1.3 Justificación

Las celdas de combustible microbianas son una de las nuevas tecnologías más prometedoras para el tratamiento de aguas residuales, debido a la capacidad de generar un subproducto de alto valor agregado como es la corriente eléctrica. Sin embargo es importante investigar en estrategias de colonización que favorezcan una presión de selección para una mejor colonización por parte de los microorganismos electro-activos en el ánodo, y que nos permita tratar el agua residual obteniendo densidades de corriente y de potencia altas en el menor tiempo posible.

## **1.4 Importancia**

Las aguas residuales son vistas como un desecho causantes de graves problemas de salud y de contaminación ambiental en México. Muchas de las aguas que se generan en el país no son tratadas adecuadamente y las pocas que son tratadas apenas cumplen con la normatividad ambiental vigente. Las aguas tratadas son devueltas a cuerpos superficiales de agua o reusadas en servicios públicos generales. La importancia de este trabajo consiste en visualizar al agua residual como una materia prima, con la que se puede obtener un subproducto de alto valor agregado como es la corriente eléctrica. Y por lo tanto, dejar de ver al tratamiento de aguas residuales como un requisito del gobierno para poder cumplir con la ley ambiental mexicana vigente.

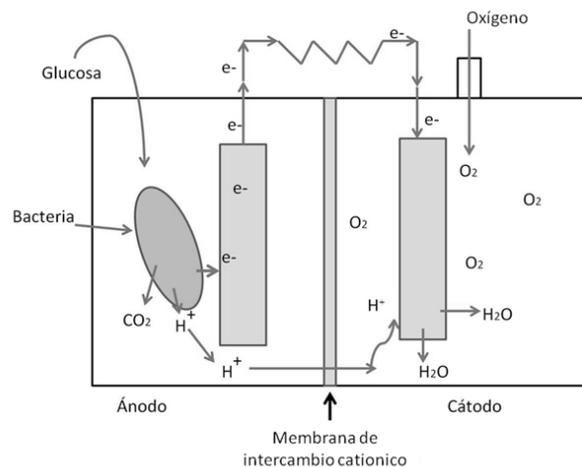
## 1.5 Antecedentes

### 1.6 Sistemas bioelectroquímicos

Los sistemas bioelectroquímicos (SBE) son nuevas tecnologías que se basan en la capacidad de algunos microorganismos para catalizar una reacción de oxidación en el ánodo, y una de reducción en el cátodo (Rabaey *et al.*, 2009). Dependiendo del modo de operación del reactor y del producto final que se forma, los SBE pueden clasificarse en celdas de combustible microbianas (CCM), celdas de electrólisis microbiana (CEM) y celdas de desalinización microbiana (CDM) (Pant *et al.*, 2011). Los SBE más conocidos son las CCM; en estas se emplean microorganismos para generar electricidad a partir de diferentes sustratos. Al SBE donde es necesaria la adición de energía eléctrica para que se lleven a cabo las reacciones electroquímicas se le llama CEM o CDM. La diferencia principal entre estos SBE es que las CEM son empleadas para la generación de hidrógeno, mientras que las CDM se emplean para la remoción de sal de aguas salobres (Cao *et al.*, 2009).

### 1.7 Celdas de combustible microbianas

Las celdas de combustible microbiana son dispositivos bioelectroquímicos que convierten la energía química del agua residual directamente en corriente eléctrica. Estos dispositivos utilizan a los microorganismos para oxidar la materia orgánica presente en el agua residual y generar corriente eléctrica (Rabaey y Verstraete 2005). Las partes principales de una celda de combustible microbiana son el ánodo, el cátodo y el alambre conductor que une a los dos electrodos. Existen diferentes configuraciones de celdas, las de dos cámaras y la de un solo compartimento (Logan *et al.*, 2006). En la figura 1.1 se muestra un diseño esquemático de una celda de combustible microbiana de dos cámaras.



**Figura 1.1 Celda de combustible microbiana esquemática**

El objetivo principal de las celdas de combustible microbianas ha sido la obtención de corriente eléctrica a partir del tratamiento de aguas residuales (Logan y Regan 2006b). Un considerable número de estudios han sido dirigidos a diferentes tipos de aguas residuales

industriales, poniendo de lado las aguas residuales domesticas (Pham y Verstraete 2009). Los SBE han sido integrados dentro de una existente línea de aplicaciones para aguas residuales industriales y domésticas. Estos sistemas tienen la capacidad de ir más allá de la generación de electricidad hacia procesos específicos de biorremediación o la producción de productos útiles. Estos productos muy a menudo se basan en procesos de biocatálisis que ocurren en el cátodo. También la remoción de compuestos inorgánicos como algunas especies de azufre pueden ser llevadas a cabo en SBE. En el caso de productos que se generan en el cátodo que son de naturaleza orgánica tales como ácido L-glutámico y propionato pueden ser acoplados a sistemas SBE como bio-refinerías (Li *et al.*, 2010).

## **1.8 Transferencia de electrones extracelular**

El flujo de electrones es inherente al metabolismo de los microorganismos. Los microorganismos transfieren electrones a partir de un donador de electrones (potencial más bajo) a un aceptor de electrones (potencial más alto). El aceptor de electrones puede ser externo, en cuyo caso el metabolismo se le conoce como respiración. Si el aceptor de electrones es interno el metabolismo es llamado fermentación. Sin embargo, no todos los donadores de electrones pueden ser fermentados principalmente debido a sus limitaciones termodinámicas (Logan y Regan 2006b).

Los microorganismos intentarán dentro de sus capacidades maximizar su ganancia energética seleccionando al aceptor de electrones con el más alto potencial disponible. De vez en cuando los aceptores de electrones solubles se agotan dentro del ambiente microbiológico. Los microorganismos pueden también cambiar a fermentación o usar aceptores de electrones no solubles. Para este caso los microorganismos tienen que transportar los electrones fuera de la célula para lograr la reducción. Este proceso es llamado transferencia de electrones extracelular (TEE). En las CCM, los ánodos funcionan como aceptores de electrones insolubles (Pandit *et al.*, 2011).

Igualmente los microorganismos también intentarán dentro de sus capacidades maximizar su ganancia energética seleccionando el donador de electrones con el potencial más bajo disponible, que puede fácilmente ser metabolizado. Sin embargo, algunos aceptores de electrones y donadores de electrones solubles pueden agotarse (Bond y Lovley 2005). En cuyo caso los microorganismos pueden oxidar donadores de electrones insolubles vía TEE. Por lo tanto, los TEE pueden relacionar el transporte de electrones dentro y fuera de la célula.

### **1.8.1 Transferencia directa de electrones**

En la transferencia directa de electrones participan los enlaces de las membranas celulares o algunas enzimas complejas asociadas a la membrana. Además, de los pilis de ciertas bacterias electro activas, que también pueden llegar a formar nano-cables sobre la superficie del electrodo (Logan *et al.*, 2006).

## 1.8.2 Transferencia indirecta de electrones

En la transferencia indirecta de electrones participan compuestos solubles orgánicos e inorgánicos que son oxidados o reducidos en la célula y que subsecuentemente son difundidos hacia un aceptor insoluble o donador de electrones (electrodo). Algunos ejemplos de transportadores de electrones en compuestos orgánicos son los ácidos húmicos y las piocianinas (Bond *et al.*, 2005).

## 1.9 Mediadores

Los mediadores químicos o transportadores de electrones son sustancias químicas que son añadidos a las CCM con la finalidad de ayudar a las bacterias a transferir los electrones desde su interior o de su exterior de la célula hasta los electrodos. Estos mediadores exógenos incluyen el rojo neutral (Park y Zeikus 2003), antraquinona-2-6 disulfato (ADDS), tionina, ferrocianuro de potasio (Jiang *et al.*, 2003) entre otros.

Algunos investigadores demostraron que mediadores exógenos no tienen que ser añadidos a un cultivo puro (Rabaey y Rozendal 2010). Estos mediadores químicos endógenos como la piocianina y compuestos producidos por *Pseudomonas aeruginosa*, pueden transportar electrones a un electrodo y producir electricidad en una CCM. La producción de altas concentraciones de mediadores mezclados con cultivos que contengan principalmente *P. aeruginosa*, acoplados con una muy baja resistencia interna en la celda han producido 3.1 a 4.2 W/m<sup>2</sup> en CCM (Rabaey *et al.*, 2003). En un sistema de alimentación en continuo o de alimentación por lotes en donde la alimentación es reemplazada después de cada ciclo algunos mediadores solubles serían removidos haciéndoles difíciles para estos compuestos acumular grandes concentraciones. Sin embargo (Rabaey *et al.*, 2003) añadieron sustrato (glucosa) al reactor pero no reemplazaron la solución del reactor. Esto permitió que los mediadores producidos por la comunidad se acumularan en altas concentraciones, y resultó que la solución del reactor tuviera un color característico verde o azul. Esta prueba fue capaz de demostrar que mediadores químicos en soluciones del reactor tuviera características como la piocianina que es producida por *Pseudomonas aeruginosa*.

No está claro si los compuestos de la piocianina son producidos principalmente como un mecanismo para la transferencia de electrones exógena o por otras razones. Sin embargo, estos compuestos son también conocidos por tener características de antibióticos y por lo tanto al excretarse pueden ser utilizados como inhibidores respiratorios que pueden inactivar a competidores (Michaelidou *et al.*, 2011).

## 1.10 Funcionamiento de una celda de combustible microbiana (CCM), partes y principios de operación

El funcionamiento ideal de una CCM depende de las reacciones bioelectroquímicas que ocurren entre el sustrato orgánico en un bajo potencial tal como la glucosa y en un potencial alto, aceptor de electrones tal como el oxígeno (Michaelidou *et al.*, 2011). Sin embargo su voltaje ideal es incierto, debido a que los electrones son transportados hacia el ánodo a partir del sustrato orgánico mediante una cadena respiratoria compleja, que varía entre microorganismos, e incluso para el mismo microorganismo cuando crece en condiciones

distintas. A pesar de que la cadena respiratoria no es entendida en su totalidad, la clave para la reacción que se lleva a cabo en el ánodo y que determina el voltaje está entre el potencial redox reducido del mediador (si es que se necesita) y los citocromos finales (proteínas que están incorporadas en la membrana celular de las bacterias) en el sistema para las bacterias ánodo respiratorias si estas tienen piliis adheridos al ánodo. Las moléculas de citocromo aceptan y liberan alternativamente electrones, que pasan a otro citocromo en una cadena de reacciones químicas llamada transferencia de electrones, que funciona con liberación de energía. Para las especies de bacterias que son incapaces de liberar electrones en el ánodo directamente, es necesario el uso de mediadores redox para transferir los electrones directamente hacia el ánodo (Logan *et al.*, 2006). En tal caso la reacción anódica final es en la que el ánodo obtiene electrones del mediador reducido.

### 1.11 Potencial de la celda de combustible microbiano (CCM)

La diferencia de potencial real de la celda es siempre más bajo que su potencial de equilibrio debido a sus pérdidas irreversibles. La siguiente ecuación refleja varias pérdidas irreversibles en una CCM.

$$V_{\text{cell}} = E_{\text{catodo}} - |\eta_{\text{act},c} + \eta_{\text{conc},c}| - E_{\text{anodo}} - |\eta_{\text{act},a} + \eta_{\text{conc},a}| - iR_i \quad (\text{Ec.1.1})$$

En donde  $\eta_{\text{act},c}$  y  $\eta_{\text{act},a}$  son pérdidas por polarización de activación en el cátodo y ánodo, respectivamente.  $\eta_{\text{con},c}$  y  $\eta_{\text{con},a}$  son pérdidas por polarización de concentración en las cámaras catódicas y anódicas respectivamente. Las pérdidas óhmicas ocurren debido al flujo de iones hacia la resistencia en el electrólito y la resistencia al flujo de electrones a través del electrodo. Ya que ambos, el electrólito y el electrodo, obedecen la ley de Ohm, se puede expresar como  $iR_i$ , en la cual  $i$  es la corriente fluyendo a través de la CCM y  $R_i$  es la resistencia interna total de la CCM.

La polarización de activación es atribuida a la energía de activación (la energía que necesita un sistema para comenzar un determinado proceso) que se debe superar debido a las especies que reaccionan en la cámara anódica. Es un paso limitante cuando la rapidez de una reacción electroquímica en la superficie de un electrodo es controlada por las cinéticas de reacción. Además, participan los procesos de especies reactivas, transferencia de electrones a través de la doble capa de membrana celular, y la naturaleza física de la superficie del electrodo, todas ellas contribuyen a la polarización por activación. Para esos microorganismos que no liberan fácilmente los electrones hacia el ánodo, la polarización de activación es una barrera que se debe sobreponer utilizando mediadores. En una CCM sin mediador la polarización por activación es más baja debido a las bacterias que poseen piliis conductores. Las reacciones catódicas también encaran fenómenos de polarización por activación. Por ejemplo el platino (Pt) es preferido en un cátodo de grafito por su funcionamiento ya que tiene más baja energía de activación en la reacción del oxígeno que produce agua en la cámara catódica. Por lo general la polarización de activación es dominante en una baja densidad de corriente. Las energía de activación en el ánodo y cátodo deben superarse antes que los iones o corriente eléctrica fluya (Aelterman y Rabaey *et al.*, 2008). La resistencia al flujo de iones en los electrólitos y el flujo de electrones entre los electrodos ocasiona pérdidas óhmicas. Las pérdidas óhmicas en los electrólitos son dominantes y pueden ser reducidos acortando las

distancias entre los dos electrodos e incrementado la actividad iónica de los electrolitos (Cheng y Logan *et al.*, 2006). La polarización por concentración es una pérdida de potencial debida a la inhabilidad de mantener una concentración inicial de sustrato en el volumen del líquido. Las lentas velocidades de transferencia de masas entre los reactivos y productos son a veces los causantes. El sobre potencial catódico causado por una falta de oxígeno disuelto en la reacción catódica limita la salida de densidad de potencia de algunas CCM (Oh y Logan *et al.*, 2006). Una buena CCM debería minimizar la polarización por concentración, mejorando la transferencia de masa entre los reactivos y los productos. La agitación y el burbujeo pueden ayudar a reducir el gradiente de concentración en una CCM. Sin embargo la agitación y el burbujeo requieren de bombas y compresores y su requerimiento de energía es por lo general más grande que la energía de salida de una CCM. Por lo tanto el balance entre la energía de salida y la energía consumida de una CCM deberían ser cuidadosamente considerados. Un análisis de curva de polarización de una CCM puede indicar que existen varias de las pérdidas enlistadas en la ecuación 1.1 que pueden contribuir a la caída de potencial. Esto es un indicador de que se pueden utilizar medidas para minimizar esas pérdidas con la finalidad de aproximarse al potencial ideal. Esas medidas pueden incluir una selección de microorganismos y modificaciones a la CCM, tales como, mejoras en las estructura de los electrodos, mejor electro-catálisis, más conductividad electrolítica y cortas distancias entre electrodos (Rabaey *et al.*, 2005). Para un sistema de CCM dado también es posible mejorar el funcionamiento celular ajustando las condiciones de operación.

### 1.12 Termodinámica y fuerza electromotriz

La electricidad se genera en una CCM solo si la reacción global es termodinámicamente espontanea. La reacción puede ser evaluada en términos de la energía libre de Gibbs (expresada en Joules, J). Esta puede definirse como la medición del máximo trabajo que puede obtenerse de la reacción (Bard *et al.*, 1985). La energía libre de Gibbs se calcula como:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln(\Pi) \quad (\text{Ec. 1.2})$$

donde  $\Delta G_r$  (J) es la energía libre de Gibbs para condiciones específicas,  $\Delta G_r^0$  (J) es la energía libre de Gibbs bajo condiciones estándar, generalmente definidas como 298.15 K, 1 bar de presión, y a concentraciones 1M para todas las especies, R ( $8.31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) es la constante universal de los gases, T(K) es la temperatura absoluta, y  $\Pi$  (adimensional) es la constante de equilibrio, calculado como el cociente de las actividades de los productos entre las actividades de los reactivos. La reacción estándar de la energía libre de Gibbs es calculada de las energías de formación tabuladas para compuestos orgánicos en agua, disponibles para muchas fuentes (Amend y Shock 2001).

Para cálculos en CCM, es más conveniente evaluar la reacción en términos de la fuerza electromotriz total de la celda ( $E_{fem}$ ),  $E_{fem}$  (V), definida como la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo. Esta se relaciona con el trabajo máximo, W (J), recuperable por la celda.

$$W = E_{fem}Q = -\Delta G_r \quad (\text{Ec.1.3})$$

donde  $Q=nF$  es la carga transferida en la reacción, expresada en Coulomb (C), el cual se determina por medio del número de electrones transferidos en la reacción, n es el número de

electrones transferidos por mol de reacción, y F es la constante de Faraday ( $9,64853 \times 10^4$  C/mol). Combinando estas dos ecuaciones, tenemos:

$$E_{fem} = -\frac{\Delta G_r}{nF} \quad (\text{Ec. 1.4})$$

Si todas las reacciones son evaluadas bajo condiciones en que  $\pi=1$ , entonces:

$$E_{fem}^0 = -\frac{\Delta G_r^0}{nF} \quad (\text{Ec. 1.5})$$

donde  $E_{fem}^0$  (V) es la fuerza electromotriz estándar de la celda. Se pueden por lo tanto emplear las ecuaciones de arriba para expresar la reacción global en términos del potencial como:

$$E_{fem} = E_{fem}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\Pi) \quad (\text{Ec. 1.6})$$

La ventaja de la ecuación 1.5 es que es positiva para una reacción espontánea, y directamente produce un valor de la fem para la reacción. Esta fem calculada proporciona un límite superior para el voltaje de la celda; el potencial real derivado de la CCM sería más bajo debido a varias pérdidas de potencial.

### 1.13 Potenciales de electrodo estándar

Las reacciones que ocurren en las CCM pueden ser analizadas en términos de las reacciones de media celda, o de las reacciones separadas que ocurren en el ánodo y el cátodo. De acuerdo a la convención de la IUPAC, los potenciales estándar (en 298 K, 1 bar, 1 M) son reportados como potenciales de reducción, es decir, la reacción escrita como electrones consumidos (Bard *et al.*, 1985). Por ejemplo. Si el acetato es oxidado por la bacteria en el ánodo la reacción queda como:



Los potenciales estándar se reportan tomando como referencia el electrodo normal de hidrógeno (ENH), el cual tiene un potencial igual a cero en condiciones estándar (298 K,  $p\text{H}_2=1$  bar,  $[\text{H}^+]=1\text{M}$ ). Para obtener el potencial de equilibrio del ánodo,  $E_{an}$ , bajo condiciones específicas, se emplea la ecuación (1.8), con las actividades de las diferentes especies que se supone son iguales a sus concentraciones. Para la oxidación del acetato, por lo tanto se tiene:

$$E_{an} = E_{an}^0 - \frac{RT}{8F} \ln \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HCO}_3^-]^2[\text{H}^+]^9} \right) \quad (\text{Ec. 1.8})$$

Para el potencial de equilibrio del cátodo,  $E_{cat}$  asumiendo el caso donde el oxígeno es empleado como el aceptor de electrones para la reacción, se puede escribir:



$$E_{cat} = E_{cat}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{1}{pO_2 [H^+]^4} \right) \quad (\text{Ec. 1.10})$$

Se ha empleado una amplia variedad de catolitos para los cuales el voltaje de la celda varía. Por ejemplo, el óxido de manganeso y el ferrocianuro se han empleado como alternativas para el oxígeno. El pH de la solución del cátodo puede también variar, afectando el potencial total del cátodo. Empleando la ecuación (1.13) y los potenciales estándar de reacción de las tablas disponibles para compuestos inorgánicos (Bard *et al.*, 1985) para varias condiciones, puede verse que el potencial de equilibrio del cátodo para estos catolitos diferentes varía entre 0.361 y 0.805 V.

La fem de la celda es calculada por medio de la ecuación:

$$E_{fem} = E_{cat} - E_{an} \quad (\text{Ec. 1.11})$$

donde el signo menos es un resultado de la definición de la fuerza electromotriz y de la energía libre de Gibbs. Se observa que al emplear la ecuación 1.10 se obtienen el mismo resultado que al emplear las ecuaciones 1.4 y 1.6 si el pH en el ánodo y en el cátodo son iguales. La ecuación 1.11 muestra que empleando el mismo ánodo en un sistema con diferentes condiciones en el cátodo producirían de manera significativa diferentes voltajes de celda, y de esta manera diferentes niveles de potencia. La potencia, producida por medio de una CCM, por lo tanto depende de la elección del sistema redox en el cátodo y el ánodo, y esto debería tenerse en cuenta al comparar la densidad de potencia alcanzado por CCM diferentes.

#### 1.14 Clasificaciones de microorganismos

Algunos autores han dado diferentes clasificaciones de los microorganismos encargados de colonizar el ánodo de una CCM. Las más comunes son las que se muestran en la tabla 1.2

Tabla 1.2 Clasificación de microorganismos existentes en CCM

Microorganismos	Definición
Microorganismo anófilicos Bacteria ánodo-respiratoria Electro-génesis	Microorganismos capaces de reducir electrodos (Park y Zeikus 2000)
Bacteria electroquímicamente activa Bacteria electro-activa Exo-electrogeno	Microorganismos capaces de transportar electrones a partir de un ambiente extracelular (Chang <i>et al.</i> , 2006)
Bacteria reductora del electrodo	Bacterias que usan el ánodo como un aceptor de electrones (Lovley, 2008)
Bacteria oxidante del electrodo	Bacterias que usan al cátodo como un donador de electrones (Lovley, 2008)

## 1.15 Sustratos empleados en las CCM

En las CCM, el sustrato es considerado como uno de los factores biológicos más importantes que afectan la generación de electricidad (Liu y Logan *et al.*, 2005b). Los sustratos empleados en las CCM para la producción de electricidad van desde los compuestos puros a las mezclas complejas de la materia orgánica en las aguas residuales.

### 1.15.1 Acetato

El acetato es comúnmente empleado como sustrato modelo cuando se tiene como propósito comparar condiciones de operación, nuevos componentes y diseños de CCM, debido a que presenta una inercia hacia conversiones alternativas microbianas (fermentación y metanogénesis) a temperatura ambiente (Li *et al.*, 2010). El acetato es un sustrato simple y es ampliamente utilizado como fuente de carbono para inducir a las bacterias electroquímicamente activas a llevar a cabo sus reacciones metabólicas y a reducir el tiempo de aclimatación (Bond *et al.*, 2005). Además, el acetato es el producto final de varias rutas metabólicas para fuentes de carbono más complejas (Biffinger y Ringeisen 2008). Por otro lado, la presencia de compuestos recalcitrantes en muchos tipos de aguas residuales, hace que su empleo para generar corriente eléctrica sea más difícil, en comparación con el acetato (Li *et al.*, 2009). A nuestro mejor conocimiento, la mayor densidad de potencia reportada es de 1010 W/m<sup>3</sup> y fue obtenida por (Fan *et al.*, 2007) operando en continuo una CCM con dos ensambles tela-electrodo y alimentada con acetato de sodio.

### 1.15.2 Glucosa

La glucosa es otro sustrato empleado en CCM. Kim y Logan (2005) reportaron que el rendimiento de una CCM con *Proteus vulgaris* dependía de la fuente de carbono en el medio y del contenido inicial de glucosa dentro de la célula en CCM que funcionan durante un corto periodo de tiempo en comparación con la galactosa. Rabaey y Verstraete (2005) informaron que una densidad de potencia máxima igual a 216 W/m<sup>3</sup> se obtuvo con una CCM alimentada por lotes con glucosa empleando 100 mM de cianuro férrico como oxidante catódico.

Hu *et al.*, (2008) evaluaron la viabilidad de los lodos anaerobios como combustible para la generación de electricidad en CCM y los comparó con la glucosa. En la CCM, sin membrana y con baffles, los lodos anaerobios proporcionaron poco sustrato, lo cual generó una densidad de potencia limitada (0.3 mW/m<sup>2</sup>). Sin embargo con glucosa en el mismo sistema se generó una densidad de potencia máxima igual a 161 mW/m<sup>2</sup>. En un estudio reciente hecho por Feng *et al.*, (2010), la CCM alimentada con glucosa generó la más baja eficiencia coulombica como consecuencia de la pérdida de electrones por las bacterias competitivas, pero su estructura bacteriana relativamente diversa permitió que el sustrato se empleara de manera más amplia y se generara una densidad de potencia mayor. La eficiencia coulombica baja se debió al hecho de que la glucosa es un sustrato de fermentación y metanogénesis, que no puede producir electricidad. Para explicar de manera más amplia la especificidad de sustrato en CCM con glucosa enriquecida, Chae *et al.*, (2009) propusieron la presencia de un consorcio mixto más complejo de diversas bacterias electrogénicas o de sus sintróficas como resultado de la producción de diversos subproductos de la fermentación durante la degradación de la glucosa.

### 1.15.3 Agua residual sintética

Las aguas residuales sintéticas o químicas con una composición definida se han empleado en estudios por Aelterman *et al.*, (2008), debido a que su pH, conductividad y fuerza iónica son fáciles de controlar.

Muchos medios de cultivo empleados para el crecimiento bacteriano contienen gran cantidad de mediadores redox, como cisteína y las aguas residuales de alta resistencia contienen azufre, el cual puede trabajar como donante abiótico de electrones e incrementar la producción de corriente eléctrica por un tiempo corto; por lo tanto no representan el verdadero rendimiento del sistema (Aldrovandi *et al.*, 2009). Esto puede evitarse mediante el uso de un medio con mínimo contenido de sales y con un solo donador de electrones, como la glucosa o el acetato. Para comprobar la influencia de la composición de las aguas residuales sintéticas en el desempeño de la CCM, Rodrigo *et al.*, (2009) alimentaron CCM con dos diferentes aguas residuales sintéticas con los mismos contaminantes orgánicos (glucosa y peptona) y la misma carga orgánica ( $315 \text{ mg/dm}^3$ ), pero con diferente índice de facilidad/lentitud de biodegradación del sustrato. Las CCM alimentadas con residuos biodegradables lentamente eran más eficientes en términos de producción de electricidad, probablemente debido a la producción de productos intermedios que favorecen la formación de electricidad.

### 1.15.4 Aguas residuales de la industria cervecera

Las aguas residuales de la industria cervecera han sido uno de los sustratos favoritos entre los investigadores que trabajan con CCM debido a la naturaleza de la materia orgánica y a la falta de concentraciones altas de sustancias inhibitorias (por ejemplo, el amoníaco en las aguas residuales de los animales) (Feng *et al.*, 2010). Aunque la concentración de las aguas residuales de la misma cervecera varía generalmente en el rango de 3000-5000 mg de DQO/L, la cual resulta aproximadamente 10 veces más concentrada que las aguas residuales domésticas. También podría ser un sustrato ideal para CCM debido a su naturaleza de alto contenido en carbohidratos y baja concentración de nitrógeno amoniacal. El tratamiento de las aguas residuales de la industria cervecera empleando CCM con el cátodo aireado de manera pasiva fue investigado por Feng *et al.*, (2010) y se alcanzó una densidad de potencia máxima de  $528 \text{ mW/m}^2$  cuando se le añadió 50 mM de una solución Buffer de fosfatos. En este caso la densidad de potencia máxima producida por las aguas residuales de la industria cervecera fue inferior a la alcanzada con aguas residuales domésticas, cuando ambas aguas residuales se compararon en condiciones similares. Esto puede deberse a la diferencia entre las conductividades de las dos aguas residuales.

Al diluir el agua residual de la industria cervecera con agua desionizada se disminuyó la conductividad de la solución de 3.23 mS/cm a 0.12 mS/cm. Wen *et al.*, (2009) emplearon un modelo basado en curvas de polarización para CCM, reportaron que los factores más importantes que influyeron en el desempeño de una CCM con agua residual de la industria cervecera fueron las pérdidas por activación y las pérdidas por concentración o de transferencia de masa (ambas fueron 0.248 V cuando la densidad de corriente fue  $1.79 \text{ A/m}^2$ ). Estas pueden evitarse mediante el aumento de la concentración de las aguas residuales de la industria cervecera y mediante el aumento de la temperatura de reacción y el uso de un electrodo áspero para proporcionar más sitios de reacción.

### **1.15.5 Aguas residuales con colorantes**

Los colorantes azoicos constituyen la clase química más grande de colorantes sintéticos y están ampliamente presentes en los efluentes de las industrias que producen tintes y en las industrias textiles. Su eliminación de estos efluentes antes de la descarga es de suma importancia a medida que el color intenso de estos tintes conduce a graves problemas ambientales como la obstrucción de la luz y la transferencia de oxígeno en cuerpos de agua, lo cual a su vez es perjudicial para la vida acuática (Pinto *et al.*, 2010). Además, varios de estos colorantes son también tóxicos en la naturaleza. Muy recientemente, se han realizado esfuerzos para emplear estos colorantes como sustrato en CCM para remover el colorante que contienen las aguas residuales, así como la generación de electricidad. Sun *et al.*, (2010) reportaron la decoloración acelerada del rojo brillante activo X-3B (ABRX3), un modelo de colorante azoicos, en una CCM cuando la glucosa y las aguas residuales de una dulcería fueron empleados como sustrato. Aunque concentraciones más elevadas de colorantes (incluso hasta 1500 mg/L) no inhiben su decoloración, la producción de electricidad a partir de glucosa se vio afectada por el aumento de las concentraciones de ABRX3 (> 300 mg/L). Esto se atribuyó a la competencia entre los colorantes azoicos y el ánodo para los electrones provenientes de fuentes de carbono. De esta manera, el tratamiento simultáneo de aguas residuales que contienen colorantes y el agua residual que contienen materia orgánica fácilmente asimilable se podría lograr mezclado los dos tipos de aguas residuales en la CCM, con la ventaja de ahorrar en costos y energía. Sin embargo, el sistema aún requiere mejoras considerables en términos de encontrar una comunidad bacteriana apropiada que sea capaz de emplear una mezcla de colorantes y otras fuentes de carbono simples a fin de hacer las CCM una solución realista para este tipo de aguas residuales.

### **1.15.6 Lixiviados de los sitios de disposición final**

Los lixiviados de los sitios de disposición final son efluentes altamente contaminadas con una composición compleja que contiene cuatro grandes grupos de contaminantes: materia orgánica disuelta, microcomponentes inorgánicos, metales pesados y compuestos orgánicos xenobióticos (Puig *et al.*, 2011). Una CCM con flujo ascendente de aire en el cátodo que generaba electricidad de manera continua de los lixiviados por 50 h fue reportado por (Zhang *et al.*, 2010) con una potencia volumétrica máxima de 12.8 W/m<sup>3</sup> obtenida en una densidad de corriente volumétrica de 41 A/m<sup>3</sup>.

### **1.16 Materiales**

El principal reto en la construcción de CCM es primeramente identificar materiales y arquitecturas que maximicen la generación de corriente eléctrica y eficiencia coulombica, pero el siguiente reto es minimizar costos y crear arquitecturas que sean fácilmente escalables (Logan *et al.*, 2006).

Los principales tres componentes de las CCM son el ánodo, el cátodo y la membrana si es requerida. El ánodo ha alcanzado un altísimo nivel de desarrollo con la aparición de electrodos de cepillo o escobillón de fibra de grafito. Usar membranas o materiales que permiten separar ánodo y cátodo es un gran reto para las CCM debido a su alto costo y su efecto general de incrementar la resistencia interna. La propiedad crítica de un cátodo la cual es diferente de la

del ánodo es la necesidad de un catalizador. Sin embargo investigaciones recientes demuestran enfoques prometedores para remplazar catalizadores de metales preciosos, metales en transición y otros compuestos con metales no preciosos (Logan *et al.*, 2012).

### **1.16.1 Materiales del ánodo**

Los requisitos que debe de cumplir el material del ánodo son: alta conductividad, no corrosividad, alta área específica (área por volumen), alta porosidad, barato y de fácil manufactura. De esas propiedades la más importante es la que se diferencia de otro tipo de reactores de biomasa adherida, es que el material debe ser altamente conductivo.

El uso de electrodos basados en carbón como el papel, y tela de grafito son los más comunes empleados como ánodos en CCM. Estos materiales tienen una alta conductividad y aparentan ser adecuados para el crecimiento de biopelícula. El papel carbón es rígido y ligeramente frágil pero puede ser fácilmente conectado a un alambre. Debería ser pegado al alambre usando pegamento epóxico por toda la superficie. El alambre de cobre puede ser usado pero se corroe con el tiempo, ya sea liberando cobre dentro de la solución (el cual puede ser tóxico para las bacterias) o causando que el electrodo se suelte del alambre. El alambre de acero inoxidable o de titanio ha demostrado trabajar mejor en CCM. El papel carbón está comúnmente disponible en versión a prueba de agua. La tela de grafito es más flexible y aparenta tener más porosidad que el papel carbón.

### **1.16.2 Membrana y separadores (y transportadores químicos)**

En una celda combustible de hidrógeno (CCH), la membrana es un componente esencial del sistema, ya que separa a los gases hidrógeno y oxígeno y provee un método para conducir protones entre los dos gases (Hou *et al.*, 2011). La membrana es por lo tanto referida como una membrana intercambiadora de protones (PEM). En una CCM, sin embargo el agua conduce los protones y por lo tanto no es necesario que sea parte del sistema. (Liu y Logan *et al.*, 2005) demostraron que una CCM sin membrana produce mayor corriente eléctrica que una CCM con membrana de nafion unida al cátodo, indicando que la membrana puede no favorecer la generación de corriente eléctrica.

Por lo tanto, la principal razón por la que son usadas las membranas en CCM es que son utilizadas en celdas de dos cámaras como un método para mantener separadas las dos soluciones líquidas del ánodo y del cátodo. Dentro de la cámara catódica puede haber ferrocianuro y agua que contiene oxígeno disuelto el cual no puede ser permitido que se mezcle con la solución en la cámara anódica. Estas membranas necesitan ser permeables por lo tanto los protones producidos en el ánodo pueden migrar al cátodo. Una pieza sólida de papel aluminio entre las cámaras no permitiría la transferencia de los protones. Las membranas también sirven como una barrera para la transferencia de especies indeseadas entre las dos cámaras.

Las membranas de intercambio catiónico. La más común es el nafion 117 (Dupont Corp). El código 117 es usado para distinguir el grosor de la membrana (0.019 cm) de otros grosores de membranas. Esta membrana fue desarrollada para usarse en celdas de cloro álcali (que produce cloro en el ánodo). El nafion es referenciado como una PEM bajo el concepto de que está diseñado para transferir protones ( $H^+$ ), pero en una CCM es preferible transferir otras

especies cargadas positivamente ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) que están presentes, ya que son típicamente  $10^5$  veces mayor que los protones en la solución. (Rozendal y Buisman *et al.*, 2006). La competencia de transporte entre cationes y protones afecta significativamente el desempeño de la CCM. Cuando el sustrato es degradado, los protones son producidos en el ánodo y consumidos en el cátodo. Si los protones no pueden migrar a una tasa suficiente del ánodo al cátodo, el pH disminuirá en el ánodo y se incrementará en el cátodo mientras que el balance de cargas será mantenido por la migración de otros cationes. El pH disminuye en el ánodo afectando la respiración bacteriana y así la generación de corriente. En el cátodo el pH puede rápidamente elevarse, el cual puede dirigir una transferencia de protones limitada al catalizador. Una solución de buffer puede compensar estos cambios de carga en el pH en una CCM de dos cámaras.

Otros separadores. La separación en la transferencia de cationes y aniones puede ayudar a mantener cargas en una CCM abriendo la puerta a nuevas posibilidades para usar diferentes tipos de membranas en CCM. La principal función de la membrana es mantener las soluciones separadas mientras permite la transferencia de carga, presumiblemente vía pequeños iones. Así las membranas de ultrafiltración, especialmente las desarrolladas para aplicaciones de aguas residuales pueden ser adecuadas para uso en CCM. Estas membranas tienen pequeños poros que están disponibles con pesos moleculares que cierran valores por debajo de 1000 Dalton (1K).

### **1.16.3 Materiales de cátodos**

El diseño del cátodo es uno de los principales retos que se tiene para manufacturar una CCM que sea económicamente factible a mayor escala. La reacción química que ocurre en el cátodo es difícil de predecir, debido a que los electrones, protones y oxígeno deben encontrarse en un electrodo en una reacción de tres fases. El catalizador debe estar en una superficie conductora que debe ser expuesta en ambas fases, agua y aire. Por lo tanto, los protones y electrones en esas fases pueden alcanzar el mismo punto. El oxígeno puede difundirse dentro del agua, pero la solubilidad del oxígeno (fracción mol) en agua es solo  $4.6 \times 10^{-6}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) comparado a 0.21 en aire (Aelterman y Verstraete *et al.*, 2006). La solubilidad de protones en membranas o cubiertas tales como el Nafion pueden producir bajos pH, pero la concentración de protones en agua es limitada por los rangos de pH tolerados por las bacterias en circunstancias normales. Los mismos materiales que han sido usados como ánodos también pueden ser utilizados como cátodos. En algunos estudios se han usado papel carbón, tela de grafito, grafito granular, escobillones, etc. La principal diferencia cuando esos materiales son usados para el cátodo es que el catalizador es usualmente el platino para la reducción del oxígeno a pesar de que no es un requisito necesario. Catalizadores en fase sólida y líquida han sido usadas creando una amplia variedad de rango de posibles materiales y químicos para facilitar la generación de corriente.

#### 1.16.4 Cátodos de carbón

Los cátodos de carbón con catalizador de platino, son de los materiales comúnmente más usados. Cuando son usados en una CCM el lado que contiene el platino se pone de cara con el agua, mientras que el lado sin recubrimiento de cara al aire. También es posible comprar tela de grafito simple y aplicarle un recubrimiento de cualquier catalizador en el laboratorio. Con experiencia en laboratorio se pueden desarrollar electrodos que funcionen mejor que los comercialmente disponibles Pt (10 wt% Pt/C, E-TEK) y mezclarlo con un recubrimiento químico.

#### 1.16.5 Cátodos de carbón sin platino

Park y Zeikus (2003) experimentaron con cátodos sin platino. En CCM con cátodos aireados pasivamente. Ellos realizaron cátodos dopados con ion férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) formando placas o recubrimientos de sulfato férrico (3% w/w), el grafito fino (60%), caolín (36% como un recubrimiento) y cloruro de níquel (1%) horneado a  $1100^{\circ}\text{C}$  por 12 h bajo nitrógeno gaseoso. Estos cátodos produjeron más de 3.8 veces más energía que una placa de grafito simple.

#### 1.16.6 Catolitos acuosos

Católitos acuosos. Cuando el oxígeno no es usado en el cátodo ningún catalizador es necesario. Diferentes catolitos acuosos han sido probados, dentro de los más comunes son el ferrocianuro o el hexa-cianoferrato el cual es reducido de acuerdo a  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . El permanganato y el hierro también han sido usados como catolitos. La principal desventaja de usar el ferrocianuro es que se tiene que regenerar o remplazar. Algunas veces estas soluciones se tienen que airear (Rabaey *et al.*, 2004). La presencia del oxígeno disuelto significa que el oxígeno puede difundirse dentro de la cámara anódica. Algunas de las densidades de potencia más altas han sido logradas con la ayuda del ferrocianuro como católito.

### 1.17 Arquitecturas de las celdas

Existen diferentes tipos de arquitecturas de CCM, cada una está en función de los objetivos que se quieren estudiar. (por ejemplo, diferentes tipos de cepas, membranas, electrodos modificados, etc.). Muchos investigadores han escogido usar la celda con cátodos aireados pasivamente. Debido a que este tipo de electrodos son los que se utilizarían en sistemas de mayor escala. Otros investigadores han explorado la máxima densidad de potencia ( $\text{mW}/\text{m}^2$ ) posible por bacterias usando cátodos con soluciones de ferrocianuro o permanganato. Para estos estudios los sistemas de dos cámaras tienen una alta resistencia interna que es necesario determinar si la generación de corriente eléctrica se da con algún sustrato o comunidad de microorganismos en particular.

#### 1.17.1 Celdas de combustible microbiana con cátodos aireados

El uso de sistemas con cátodos aireados tiene una gran ventaja ya que la operación se vuelve más sencilla al no requerir de suministro de aire. Por lo que se pudieran tener menos factores que controlar para su operación (Logan *et al.*, 2006).

### **1.17.2 Reactores en forma de cubo**

Este es un reactor de una sola cámara con cátodo aireado de manera pasiva. El simple diseño del reactor permite la evaluación de una variedad de factores en la producción de corriente eléctrica. El reactor consiste en un cubo de acrílico transparente con un volumen de trabajo aproximado de 30 ml y en donde los electrodos están colocados en lados opuestos, con dos aperturas hechas en la parte superior del reactor para llenarlo y vaciarlo. Estos se encuentran sellados con tapones para prevenir la entrada del oxígeno cuando el reactor se encuentre operando.

### **1.17.3 Sistemas de cátodo aireados de dos cámaras**

Dos reactores de 4 cm<sup>3</sup> con cátodo aireados fueron adaptados por Kim *et al.*, (2005) para estudiar el efecto de diferentes membranas en la resistencia interna. Una membrana fue colocada en medio de las dos cámaras. Una de las cámaras contiene el inóculo, mientras que en el otro compartimento se coloca una solución buffer.

### **1.17.4 Reactores de una sola cámara con grafito metálico como cátodo**

Park y Zeilkus (2003) examinaron la generación de energía usando un sistema de una sola cámara con cátodos de grafito que contenían Fe<sup>3+</sup> expuestas al aire en un lado mientras que el ánodo sumergido en la solución en el otro lado.

### **1.17.5 Cátodos acuosos que usan oxígeno disuelto**

El diseño consiste en dos cámaras separadas por una membrana de intercambio catiónico. Las características principales de estos sistemas son las dos cámaras, la membrana de intercambio catiónico y los cátodos suspendidos en solución líquida con el burbujeo de agua. La concentración del oxígeno disuelto puede afectar el desempeño de la celda con la disminución de corriente eléctrica si el oxígeno disuelto es bajo o la el incremento de está si el oxígeno puro es usado (Oh y Logan 2005).

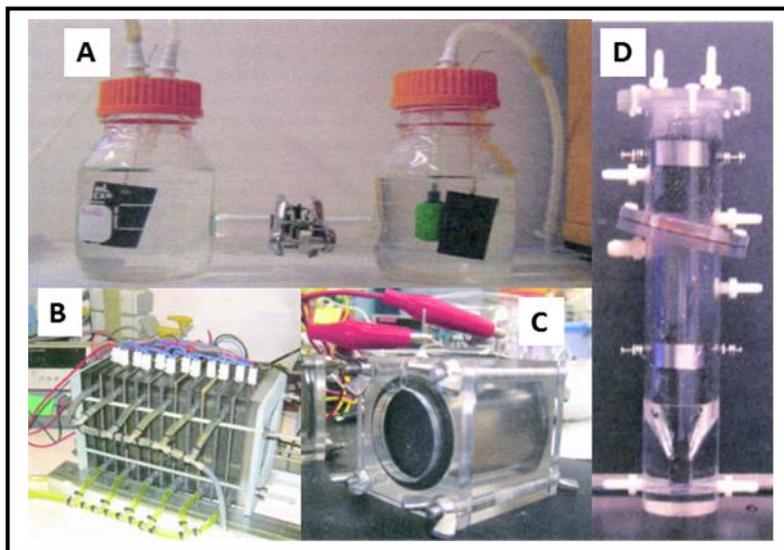
### **1.17.6 Reactores tubulares de lechos empacados**

Muchos investigadores han investigado el uso de reactores en una forma tubular que contenga un empaque conductor y específicamente sea diseñado para correr a un flujo continuo. (Liu y Logan 2004) desarrollaron una CCM tubular que contenía 8 hilos de grafito y un tubo central como cátodo. (Jang *et al.*, 2004) desarrolló un novedoso reactor tubular basado en el movimiento del flujo a través de una cámara anódica y luego directamente dentro de la cámara catódica dentro de la misma columna. En la cámara catódica se le bombea aire que provee de oxígeno al cátodo.

### **1.17.7 CCM apiladas**

Una sola CCM produce un voltaje bajo, pero apilando varias celdas juntas en serie es posible incrementar el voltaje. Sin embargo, cuando las celdas individuales son unidas en serie

podiera haber pérdidas y por lo tanto, el voltaje final pudiera no ser igual a la suma de todos los voltajes individuales. En la figura 1.2 se muestran diferentes arquitecturas de reactores



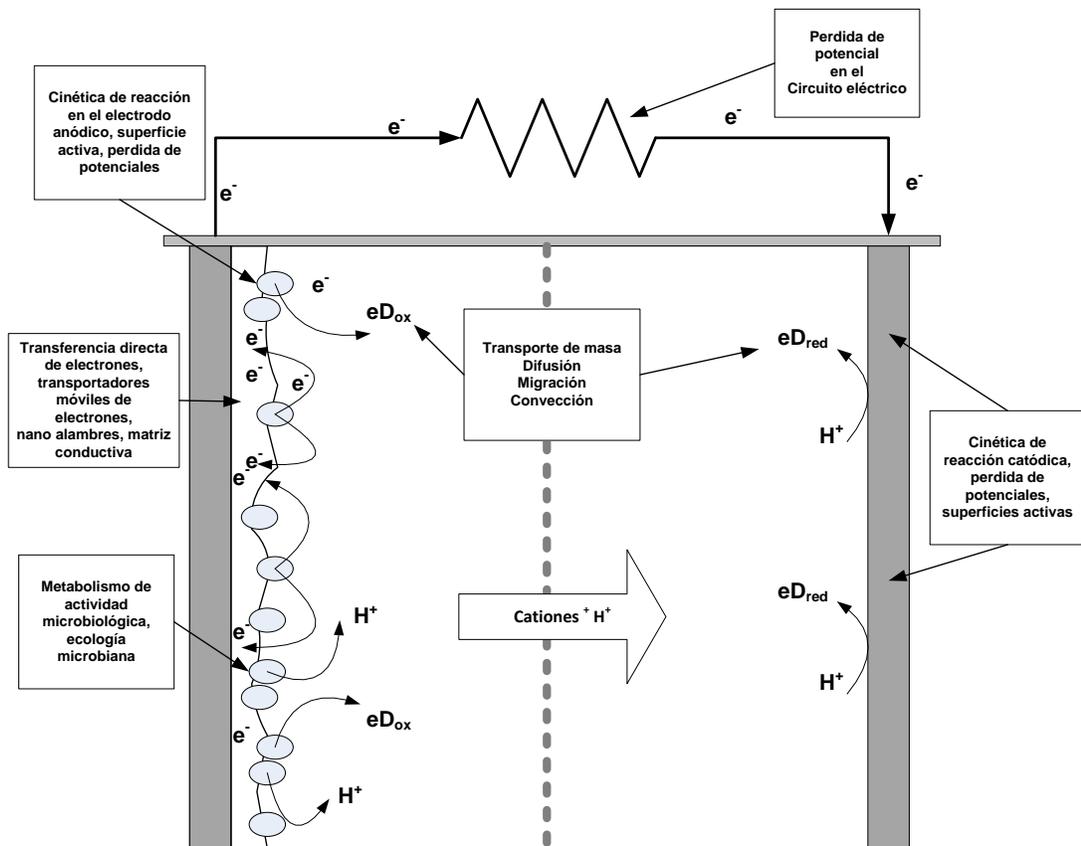
**Figura 1.2** Diferentes arquitecturas de CCM A) Celda de dos cámaras con inyección de aire en la cámara catódica Logan *et al.*, (2006) B) Celdas apiladas con católito de ferrocianuro Aelterman (2006) C) Celda de una sola cámara con cátodo aireado en forma de cubo Liu y Logan (2004) D) Celda de flujo ascendente con empaques de carbón vítreo reticulado (CVR) con membrana de intercambio catiónico separando las dos cámaras (He *et al.*, 2005)

### 1.18 Modelos matemáticos de celdas de combustible microbianas

Diferentes modelos matemáticos se han desarrollado para explicar los diferentes fenómenos (biológicos, electro-químicos y transferencia de masa) que ocurren en el funcionamiento de las celdas. Los modelos existentes son fundamentalmente basados en balances de masas. Un breve esquema de los fenómenos más importantes para la descripción de modelos matemáticos se muestra en la figura 1.3

A pesar de que muchos estudios teóricos se han publicado, no fue hasta que Zhang y Halme (1995) publicaron el primer modelo matemático de una celda de combustible microbiana que predice la corriente en función de la concentración de sustrato en presencia de una carga externa (resistencia). Sin embargo este modelo es simple y por lo tanto probablemente encuentre aplicaciones limitadas.

Picioreanu (2007) presentó el primer modelo de biopelícula del ánodo de una celda de combustible microbiana, basado en su experiencia en trabajos previos en biopelículas y biocorrosión (Van Loosdrecht y Picioreanu 2002). Este modelo trata de los bioprocesos electroquímicos que son integrados dentro de un muy detallado modelo de una biopelícula anódica. Las bacterias ánodo-respiratorias (AR) son incorporadas y su estequiometría de metabolismo incluyendo el crecimiento de biomasa es estimada usando una correlación termodinámica (Picioreanu y Scott *et al.*, 2010).



**Figura 1.3 Elementos y fenómenos identificados relevantes para el modelado matemático de las CCM.**

Zeng (2007) presentó un modelo simple de una celda de combustible microbiana como un reactor de agitación completo en el compartimento anódico sin biopelícula. Las cinéticas son expresadas como funciones de sustrato y sobre potenciales de los electrodos. El modelo describe el sobre potencial del electrodo como una variable de estado y relaciona a la corriente con las tasas de reacción a través de un balance de carga, asumiendo una capacitancia constante del electrodo.

Hamelers (2008) presentó un modelo para describir la cinética del bio-ánodo en la cual la transferencia de electrones y la cinética de oxidación del sustrato son combinadas en un modelo minimalista.

Oh y Sloan (2008) desarrollaron un modelo en el que específicamente se enfoca en la descripción de la transferencia de electrones y protones en una biopelícula del ánodo en un electrodo. El modelo presenta una descripción detallada de la química y termodinámica de las especies importantes en el transporte de electrones y protones.

Rodríguez *et al.*, (2007) desarrollaron un exhaustivo balance de masas basado en un modelo matemático incorporando los elementos y procesos que son importantes en una celda de

combustible microbiana. El modelo incluye los volúmenes del cátodo y ánodo modelados como un reactor de agitación completa y unidimensional biopelícula anódica modelada utilizando capas discretas.

### **1.19 Otras aplicaciones en celdas de combustible microbianas**

Las CCM pueden tener otras aplicaciones en el futuro, además del tratamiento de aguas residuales y de la obtención de energías renovables. Por ejemplo colocando el ánodo en sedimento marino y colocando el cátodo flotando sobre el agua, así es posible generar electricidad a partir de las bacterias por la descomposición de la materia orgánica en el sedimento. La corriente eléctrica generada no es suficiente para hacerla una fuente de energía renovable económicamente factible (Holmes *et al.*, 2004). Pero, puede generar la suficiente energía para energizar dispositivos remotos marinos en lugares como estuarios, lagunas y ríos. También es posible que las CCM puedan ser modificadas y ser usadas como una tecnología para la biorremediación de suelos contaminados, a pesar de que esta aplicación está menos desarrollada (Rabey *et al.*, 2005).

### **1.20 Control automático de procesos**

En la actualidad, en los procesos industriales así como en los de investigación se utiliza la automatización como un sistema mediante el cual se suprime total o parcialmente la intervención de personas en el proceso (Buitrón *et al.*, 2001). El objetivo general de la teoría de control es disminuir la influencia de las perturbaciones del sistema y optimizar el funcionamiento del proceso para llegar a una meta bien definida, a pesar de las perturbaciones (Olsson y Newell, 1999).

En el caso de un sistema de tratamiento basado en un algoritmo de control automatizado, la operación del sistema debe funcionar con confiabilidad, redundancia y robustez. Se ha demostrado que la instrumentación, control y automatización (ICA) pueden incrementar la capacidad de tratamiento biológico de un 10 a 30% además del ahorro en los costos de funcionamiento, incluidos costes de la energía, y los tiempos de recuperación de la inversión muy cortos (Olsson, 2007).

Para poder realizar el control de un biorreactor, recientemente se ha realizado un gran esfuerzo por encontrar parámetros fácilmente medibles, que sean confiables, y sobre todo que represente un estado real del sistema; es decir, que tengan la capacidad de detectar anomalías en el sistema sin afectarlo (Olsson, 2008).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo general**

Evaluar experimentalmente una estrategia de control sobre el potencial entre el ánodo y cátodo durante la puesta en marcha de una celda de combustible microbiana para remover la mayor cantidad de materia orgánica presente en el agua residual y obtener una densidad de corriente y de potencia altas en el menor tiempo posible.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Evaluar el desempeño de diferentes inóculos y materiales de electrodos.
- Evaluar el desempeño de diferentes electrodos modificados.
- Diseñar, manufacturar e implementar una celda de combustible microbiana con materiales de bajo costo.
- Evaluar el desempeño de tres estrategias de control utilizando la resistencia externa como variable de control para la puesta en marcha de una celda de combustible microbiana.

### **2.3 Metas**

- Seleccionar los materiales de electrodos e inóculo que mejor desempeño proporcionen
- Diseñar y manufacturar una celda con materiales de bajo costo.
- Seleccionar una estrategia de control que proporcione el mejor desempeño de la celda en el menor tiempo de la puesta en marcha.

### **2.4 Hipótesis**

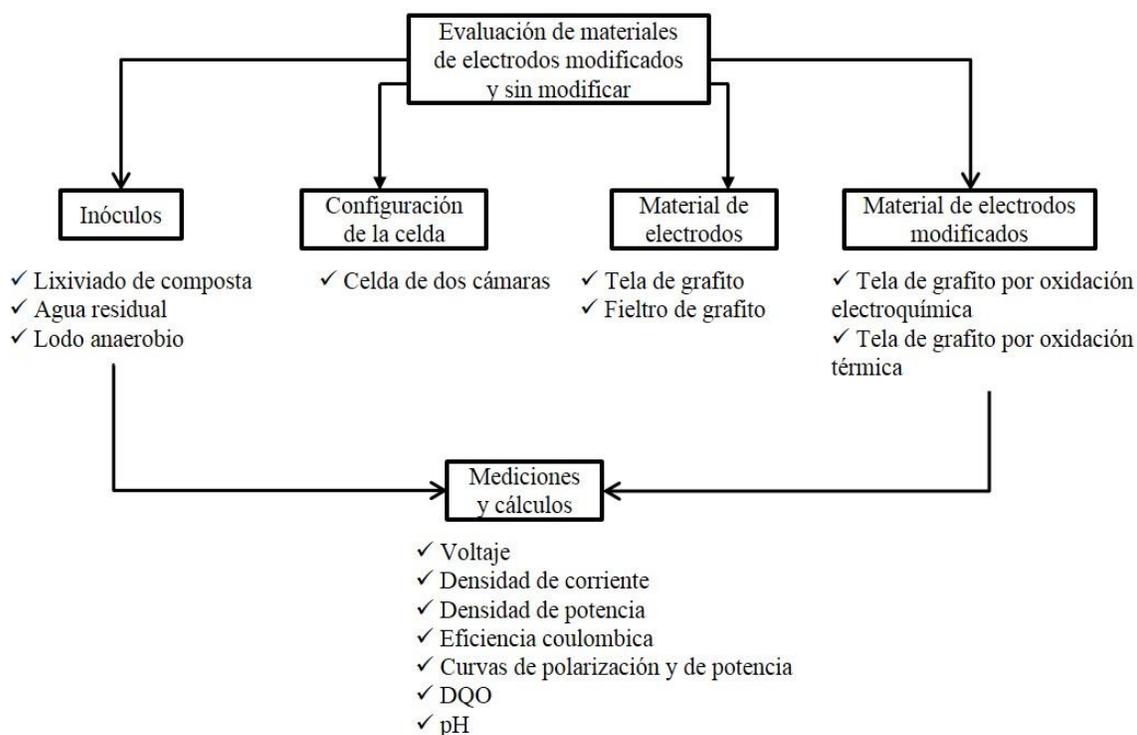
Si existe una estrategia con la que se ejerza una presión de selección en la colonización de celdas de combustible microbiana, entonces sería factible implementar una estrategia de control para la colonización que permita disminuir el tiempo de arranque de una celda y por lo tanto lograr obtener densidades de corriente y de potencia altas en el menor tiempo posible.

## 3 MATERIALES Y MÉTODOS

### 3.1 Metodología

#### 3.1.1 Primera etapa

La metodología que se utilizó durante la experimentación está compuesta de dos etapas. En la primera etapa se evaluaron diferentes inóculos y materiales de electrodos, con la finalidad de seleccionar los electrodos que mejores voltajes, densidades de corriente y densidades de potencia generen. En la segunda etapa se evaluaron tres estrategias de colonización para la puesta en marcha de una CCM utilizando un sistema automatizado que funciona con una estrategia de control de tiempos variables. En la figura 3.1 se muestra la metodología además de las mediciones utilizadas en la primera etapa que fue evaluación y desarrollo de materiales modificados y sin modificar.



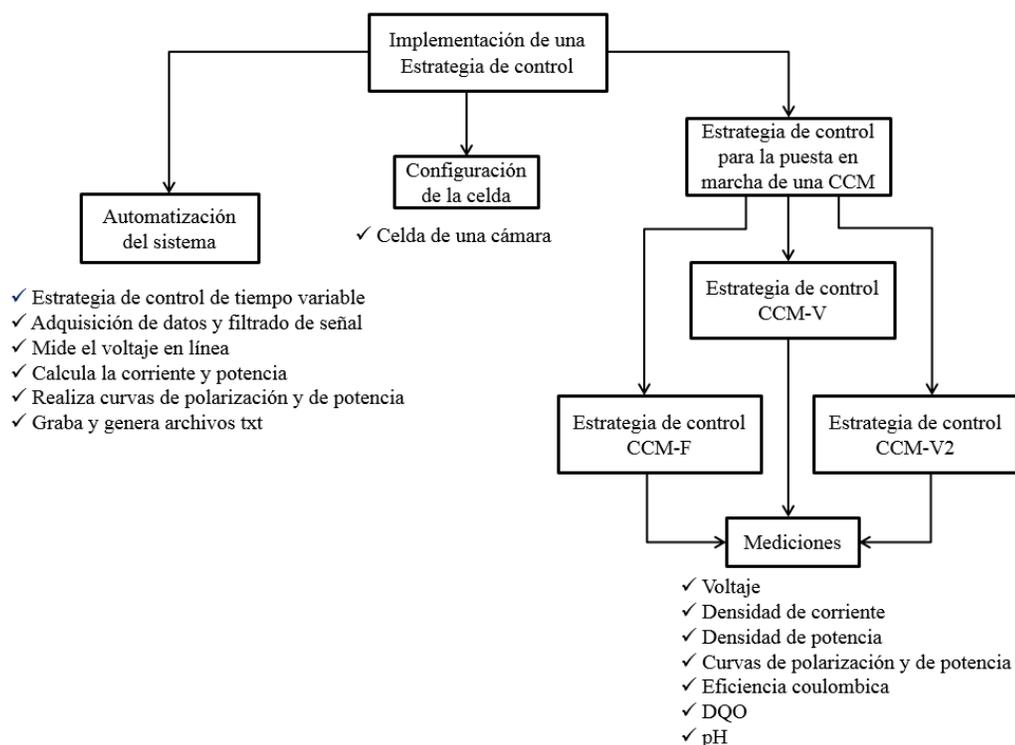
**Figura 3.1 Esquema de la metodología empleada en la primera etapa del proyecto**

En los capítulos de evaluación de materiales de electrodos en distintos inóculos y evaluación de electrodos modificados se detallarán las metodologías específicas llevadas a cabo en cada etapa de la experimentación.

#### 3.1.2 Segunda etapa

En la segunda etapa del trabajo experimental se implementó un sistema automatizado con el cual se pudieron implementar tres estrategias de colonización en las CCM. La ventaja del sistema automatizado es que puede optimizar el proceso de colonización de las CCM, disminuyendo los errores ocasionados por la intervención humana. Además, diferentes

estrategias de colonización pueden ser llevadas a cabo utilizando como variable de control la resistencia externa. El sistema automatizado trabajó en modo batch (por lotes). Una vez armado el sistema automatizado se evaluó la puesta en marcha de tres CCM, mediante tres estrategias de colonización diferentes. La estrategia de control con resistencia variable denominada “CCM-V”, estrategia de control con resistencia variable versión 2 denominada “CCM-V2” y estrategia de control con resistencia fija denominada “CCM-F”. En los puntos 3.7 y 3.8 se especificarán a detalle en qué consisten cada una de las estrategias. La meta en esta etapa de la experimentación fue la de obtener una estrategia de colonización que nos proporcione el mejor desempeño en las celdas durante el menor tiempo de la puesta en marcha. En la figura 3.2 se muestra la metodología empleada para la segunda etapa que es la implementación de una estrategia para la puesta en marcha de una celda de combustible microbiana.

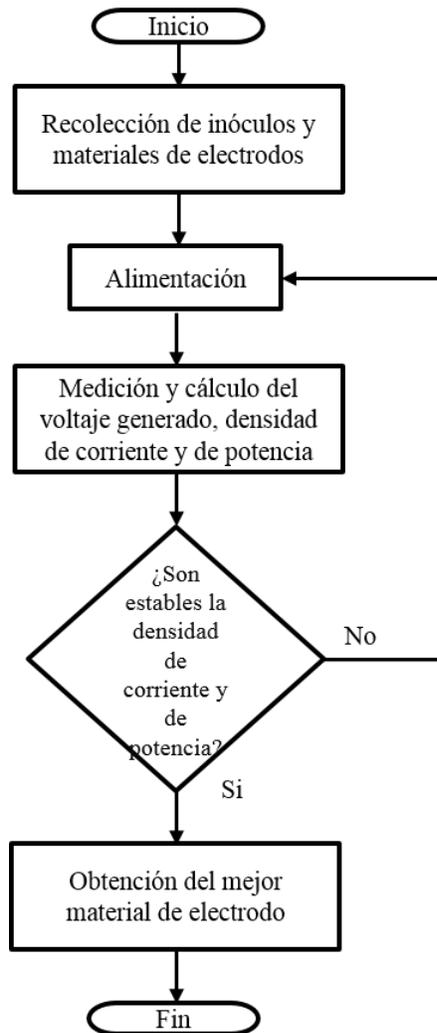


**Figura 3.2 Esquema de la metodología empleada para la segunda etapa del proyecto**

En el capítulo de estrategias de control para la colonización de una celda de combustible microbiana se detallará la metodología específica llevada a cabo en esta etapa de la experimentación.

### 3.2 Evaluación de electrodos modificados y sin modificar

En esta primera etapa se evaluaron tres diferentes inóculos y dos materiales de electrodos distintos con la finalidad de obtener un inóculo y un electrodo que sean los que proporcionen los mejores resultados que justifiquen el diseño de una CCM con materiales de bajo costo. En la figura 3.3 se muestra un diagrama de flujo que muestra el proceso que se siguió para esta etapa:



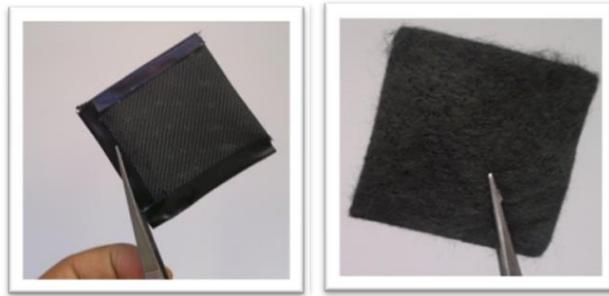
**Figura 3.3 Diagrama del proceso de evaluación de inóculos y materiales de electrodos.**

### 3.2.1 Inóculos

Para determinar qué inóculo es el mejor para ser empleado en la celda con materiales de bajo costo, se buscaron distintos inóculos que sean de gran diversidad en bacterias electro-activas y abundantes en materia orgánica. Por lo tanto se escogieron tres inóculos a evaluar. En la tabla 3.1 se muestran los inóculos y materiales de electrodos estudiados. En las figuras 3.4 y 3.5 se muestran unas fotografías de los distintos materiales de electrodos utilizados.

Tabla 3.1 Inóculos y materiales de electrodos evaluados

Inóculo	Material de electrodo
Lixiviado de composta	Tela de grafito
Lixiviado de composta	Fieltro de grafito
Lodo anaerobio	Fieltro de grafito
Agua residual	Tela de grafito



**Figuras 3.4 y 3.5 Electrodo de tela de grafito y fieltro de grafito**

### **3.2.2 Materiales de electrodos sin modificar**

Una de las principales características que deben tener los electrodos utilizados en CCM, es que deben de ser altamente conductores (Logan *et al.*, 2006) por lo que se buscaron materiales que fueran altamente conductores y que proporcionarían las mejores condiciones para ser colonizados por los microorganismos anódo respiratorios. Por lo tanto, se escogieron como electrodos la tela de grafito (99.9% contenido de carbón, pH 6-10, Brunssen México) el papel carbón y el fieltro de grafito ya que son de los materiales con una muy baja resistencia, una alta conductividad y gran porosidad.

### **3.2.3 Materiales de electrodos modificados**

Se tomaron dos muestras de tela de grafito de 4 x 4 cm y una muestra se sometió a un tratamiento por oxidación electroquímica (anodizado) que consistió en someter la tela de grafito a un potencióstato galvanostato durante 24 ciclos de cronoamperometría y voltamperometría cíclica dentro de una solución de buffer de fosfatos 50mM. La otra muestra de tela de grafito se sometió a un tratamiento por oxidación térmica, que consistió en introducir la tela de grafito de a una mufla a diferentes temperaturas. La finalidad de los tratamientos es de modificar la estructura molecular de la tela para que proporcione mejores condiciones para ser colonizado por los microorganismos electro-activos. Estos tratamientos se llevaron a cabo en el Instituto de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de San Luis Potosí (IPICYT) en un proyecto de colaboración conjunta con el Instituto de Ingeniería.

### **3.3 Soluciones minerales**

Se utilizaron soluciones buffer de fosfatos de 100 mM. (Logan *et al.*, 2006) como solución catódica en las celdas de dos cámaras que se realizaron durante las pruebas de los inóculos y materiales de electrodos. También se usaron soluciones buffer de fosfatos de 50 mM para realizar algunas diluciones en la cámara anódica.

La solución buffer de fosfatos de 100 mM por litro está compuesta de: 5.84 g/L de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 15.47 g/L de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y 2.85 g/L de NaCl. La solución buffer de fosfatos de 50 mM por litro está compuesta de: 2.92 g/L de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 7.73 g/L de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y 1.42 g/L de NaCl.

Para la colonización de las celdas se utilizaron soluciones de vitaminas y minerales (Lovley y Philips, 1988)

La solución mineral por litro está compuesta de: 1 g/L de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0.5 g/L de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 g/L de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 g/L de  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0.1 g/L de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.1 g/L de  $\text{ZnCl}_2$  y 0.1 g/L de  $\text{CaCl}_2$ .

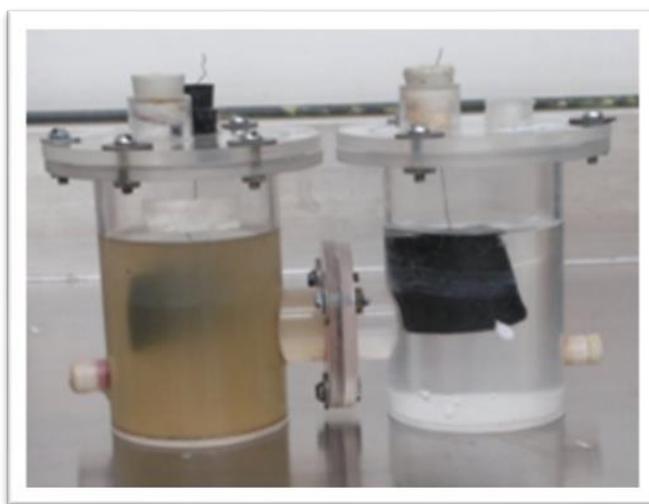
La solución de vitaminas por litro está compuesta de: 0.002 g/L de biotina, 0.002 g/L de ácido fólico, 0.010 g/L de clorhidrato de piridoxina, 0.005 g/L de tiamina, 0.005 g/L de ácido nicotínico, 0.005 g/L de ácido pantotéico, 0.0010 g/L de vitamina B12, 0.005 g/L de ácido p-aminobenzoico, 0.005 g/L de ácido tiocénico y 0.005 g/L de riboflavina

### 3.4 Configuración de las celdas

Para la evaluación de los inóculos y los materiales de electrodos se utilizaron tres celdas de dos cámaras (tipo H), mientras que para la implementación de una estrategia de control se diseñaron y manufacturaron dos celdas de una sola cámara con cátodos aireados pasivamente.

#### 3.4.1 Celda de dos cámaras

Se empleó una CCM de dos cámaras (ánodo y cátodo) de 450 ml cada una. Con un volumen de trabajo de 300 ml para cada compartimento. La celda se construyó en acrílico transparente de un grosor de 5 mm. Las dimensiones de los electrodos para el ánodo y cátodo fueron de 4 x 4 cm con un área superficial de 16 cm<sup>2</sup> para todos los casos. Se utilizó alambre de acero inoxidable para interconectar los electrodos. Se le colocó una membrana de nafion entre las dos cámaras para que facilite la migración de iones con carga positiva del ánodo hacia el cátodo, además de que no se mezclaran las dos soluciones. Como solución catódica se utilizó buffer de fosfatos de 100 mM. Se le sometió una agitación magnética dentro la cámara anódica y se le burbujeoó aire a la cámara catódica. En la figura 3.6 se muestra la configuración de la celda utilizada para la evaluación de los inóculos.

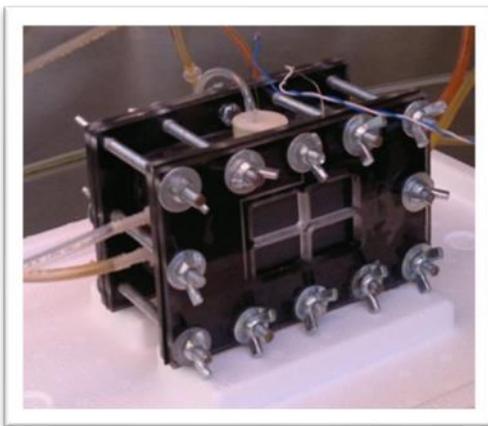


**Figura 3.6 celda de dos cámaras utilizando como inóculo agua residual y electrodos de tela de grafito.**

### 3.4.2 Celda de una cámara

Para el diseño de una CCM con materiales de bajo costo se eligió una configuración que fuera de fácil manufacturación y simple de operar. Por lo que se diseñó una celda de una cámara, debido a que no requieren uso de membrana, agitador magnético ni burbujeo de aire (Logan *et al.*, 2006). De las principales ventajas que tienen las celdas de una sola cámara respecto de las celdas de dos cámaras destacan que poseen menor resistencia interna, ya que no necesitan de membrana de intercambio iónico y no requieren de burbujeo de aire, porque se airea de manera pasiva.

El material de la celda es de acrílico transparente con un grosor de 0.6 mm. El acrílico es un material resistente y tiene la ventaja de poder observar lo que ocurre dentro de la celda. Dentro de su interior posee dos baffles que permiten mantener un flujo laminar. En su exterior cuenta con dos entradas y dos salidas que sirven para alimentar desde la fuente y para recircular, mientras que para las salidas son para vaciar en operación en continuo y para recircular. El ánodo de la celda fue de tela de grafito con unas dimensiones de 3.2 cm x 4.2 cm. Mientras que los cátodos fueron hechos de papel carbón con unas dimensiones de 6 cm x 4 cm. El volumen de trabajo de la celda es de 250 ml. La geometría es de un prisma rectangular cuyas dimensiones son de 11 cm x 9 cm x 5 cm, y en uno de sus lados posee una apertura circular de un diámetro de 2.5 cm, que es donde se colocó un tapón de goma que sujetó un alambre al ánodo. La celda posee 4 placas de acrílico de dimensiones de 15 cm x 10 cm en donde estuvieron encapsulados dos cátodos, y contó con 6 perforaciones para que la atraviesen 6 tornillos de un  $\frac{1}{4}$ ". En la figura 3.7 se muestra al prototipo de la celda de una sola cámara con baffles y cátodo aireado.



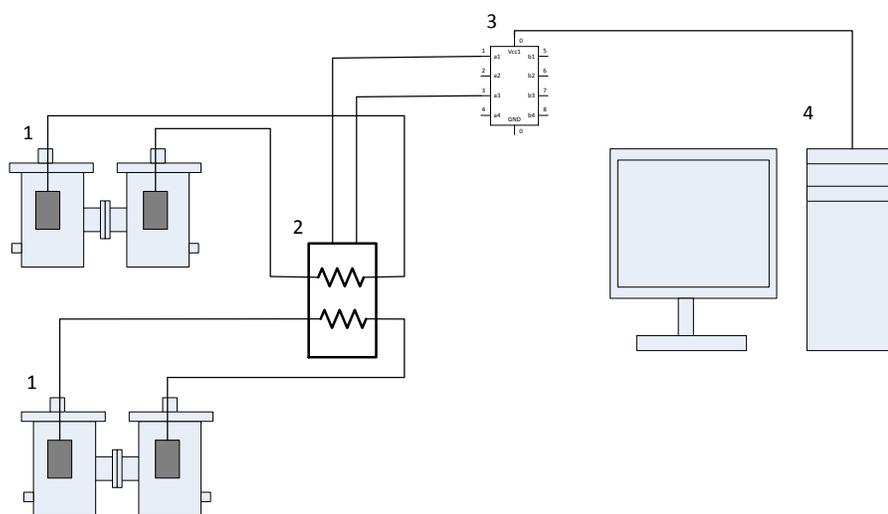
**Figura 3.7 Celda de una cámara con cátodos aireados pasivamente**

### 3.5 Configuraciones de los circuitos de las celdas

Para la evaluación de los inóculos y materiales de electrodos se utilizó un circuito que fuera simple y fácil de operar manualmente con las celdas de dos cámaras. Mientras que, para la celda de una sola cámara se implementó un circuito automatizado.

### 3.5.1 Configuración del circuito para celdas de dos cámaras

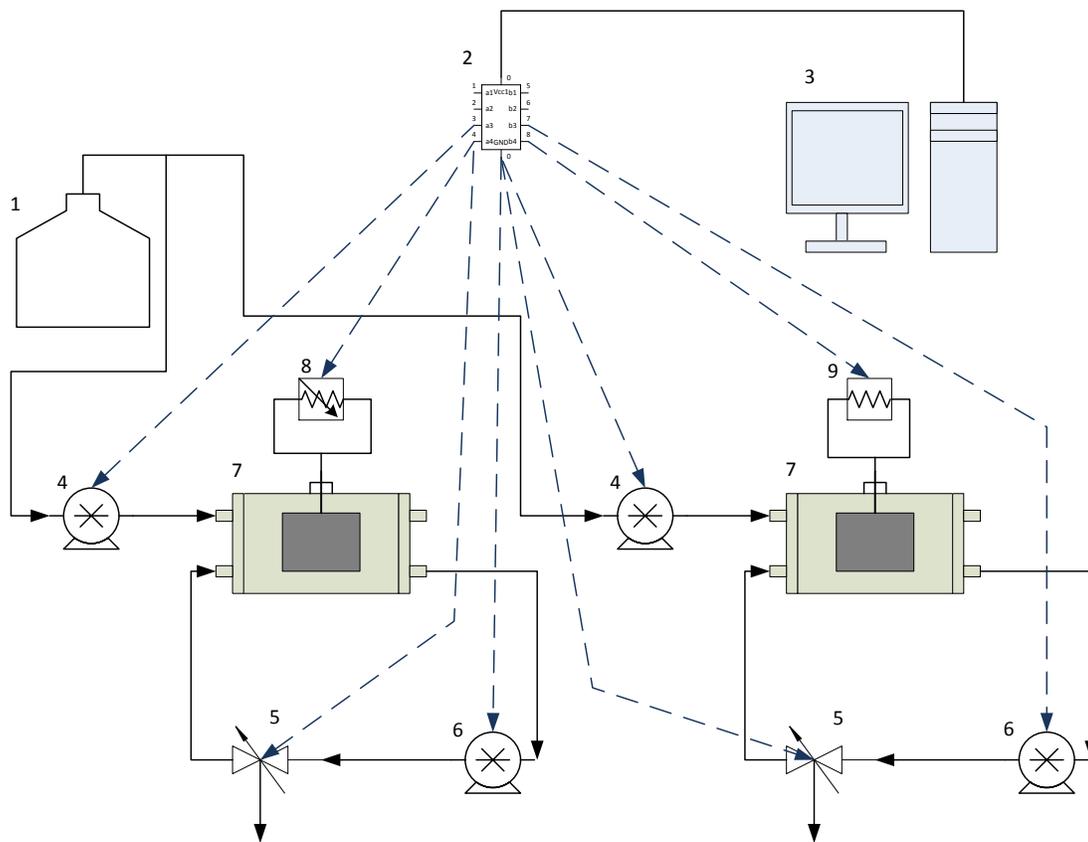
La configuración del circuito consistió de dos celdas de combustible de dos cámaras donde se conectaron los alambres que salen de la cámara anódica y catódica a los extremos de una resistencia posicionada en una tableta experimental de circuitos (protoboard). Además están conectados otros dos alambres a los extremos de la resistencia que salen de una tableta experimental de circuitos (protoboard) y van hacia una tarjeta de adquisición de datos (DAQ) National Instrument® USB-6009 que va conectada a una computadora que mediante un software que corre bajo Labview® va registrando en línea cada minuto la diferencia de potencial generada por la celda. En la figura 3.8 se muestra un diagrama esquemático de cómo está compuesto el circuito.



**Figura 3.8 Configuración esquemática del circuito de las celdas de dos cámaras. 1) Celdas de combustible microbiano 2) resistencias fijas 3) tarjeta de adquisición de datos (DAQ) 4) Computadora**

### 3.5.2 Configuración del circuito para celdas de una sola cámara

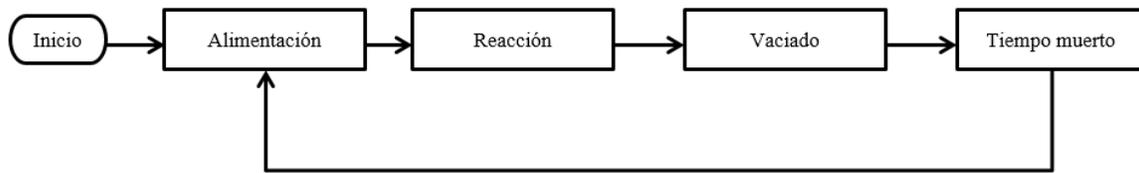
El circuito consistió de un tanque de alimentación de 2 L para dos CCM, dos bombas peristálticas Masterflex® L/S Compact drive 200 RPM (alimentación y recirculación) para la CCM-F una bomba peristáltica Masterflex® L/S Compact drive 200 RPM (alimentación) y una bomba Masterflex® L/S Digital standard drive 10-600 RPM (alimentación), dos electroválvulas E-MC® EGVC-1-E5DC12V de 3 vías 2 posiciones normalmente cerrada. Una tarjeta de adquisición de datos (DAQ) National Instrument® USB-6009 con la cual se registraron los voltajes o diferencia de potenciales a una computadora, un potenciómetro digital Intersil® X9C103PZ y una tableta experimental de circuitos (protoboard) en donde se le colocó la resistencia de 1500  $\Omega$ . En la figura 3.9 se muestra la configuración del circuito automatizado de la celda con materiales de bajo costo.



**Figura 3.9 Configuración del circuito automatizado. 1) Tanque de alimentación. 2) Tarjeta de adquisición de datos (DAD). 3) Computadora. 4) Bombas de llenado. 5) Electro válvulas. 6) Bombas de recirculación/vaciado 7) Celdas de Combustible Microbiana. 8) Potenciómetro digital (resistencia variable) 9) Resistencia fija**

### 3.6 Funcionamiento del sistema automatizado

La operación del sistema automatizado es similar a la de un reactor discontinuo secuencial (SBR). No obstante se desarrolló un software que operara las celdas con un tiempo de llenado fijo ( $T_{max} = 160s$ ), un tiempo de reacción variable para la degradación del sustrato, que aunque tiene un tiempo máximo de reacción este se puede acortar si se detecta que el voltaje obtenido se reduce con respecto a los parámetros predefinidos; un tiempo de vaciado tan rápido como se desea y un tiempo muerto, que varía de acuerdo a las necesidades del operador. El voltaje fue registrado cada 60 muestreos (un muestreo por segundo) empleando una tarjeta de adquisición de datos National Instrument USB-6009. En la figura 3.10 se muestra un diagrama de flujo general del proceso de automatización para la colonización de las celdas.



**Figura 3.10 Diagrama de flujo del sistema automatizado**

### 3.6.1 Parámetros de operación

Para poder ejecutar correctamente el software es necesario que previamente el operador defina algunos parámetros, como los correspondientes a los tiempos de espera, tiempo de llenado, tiempo de reacción, tiempo de vaciado, tiempo de muestreo (registro de lectura), así como el valor de la resistencia con la que se estará trabajando y el porcentaje de voltaje máximo. Estos datos pueden ser modificados una vez que el programa ha entrado a la fase de reacción. Los primeros son fundamentales para la ejecución correcta de cada etapa y los restantes son las condiciones de paro de la etapa de reacción.

### 3.6.2 Llenado

Al iniciarse la etapa de llenado el indicador del tiempo de la etapa se reinicia a cero. Esta etapa de llenado sirve para alimentar las CCM. Cuenta con un controlador de tiempo (T llenado) manipulable por el usuario para fijar el tiempo de llenado que se desea. Dado que las celdas tienen una capacidad de trabajo de 240 ml y utiliza una bomba digital para el llenado, que proporciona un flujo de 1.4 ml/s el tiempo estimado de llenado es de 165s. Durante la etapa de llenado las señales que controlan la bomba de recirculación y la electro-válvula deben de mantenerse apagadas. Al finalizar la etapa de llenado da comienzo la etapa de reacción.

### 3.6.3 Reacción

Durante la etapa de reacción se llevan a cabo los procesos bioelectroquímicos (oxidación-reducción) dentro de la CCM, por lo que se requiere saber cuál es el voltaje actual en la celda, pues este parámetro decide si la reacción continúa o si es momento de vaciar, además de este parámetro es necesario calcular la intensidad de corriente de las CCM. Durante la etapa de reacción la bomba de recirculación se debe mantener encendida para mantener homogénea la concentración del sustrato dentro de la cámara. El voltaje se lee cada segundo (tiempo de muestreo) y se promedia cada 60 lecturas (1 minuto) empleando una tarjeta de adquisición de datos National Instrument® USB-6009, esta variable se le denominó como Vmed (voltaje medido). Debido a las variaciones que se tienen al leer los voltajes por las perturbaciones externas fue necesario implementar un filtro a la señal del voltaje leído.

Para calcular la intensidad de corriente o corriente ( $I$ ) se empleó la ley de Ohm, donde  $R$  fue la resistencia externa ( $R_{ext}$ ) (Ec. 3.1) que se colocó en el circuito de la celda con resistencia constante.

$$I = \frac{V}{R} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

La etapa de reacción está compuesta por los siguientes parámetros:

1. Tiempo de reacción mínimo ( $TR_{min}$ ) que es el tiempo mínimo a partir del cual se genera una diferencia de potencial previamente fijados (10-15 min).
2. Tiempo de reacción máxima ( $TR_{max}$ ) que es el tiempo máximo que puede durar un ciclo. En experiencias previas con sistemas equivalentes se ha determinado que este  $TR_{max}$  es de 44 h, tiempo a partir del cual el voltaje disminuye a menos de 30 mV (Buitrón y Cervantes, 2013).
3. Tiempo de reacción ( $TR$ ) que es el tiempo en el que se genera una diferencia de potencial como consecuencia de la degradación de la materia orgánica.
4. Voltaje medido ( $V_{med}$ ) que es el voltaje monitoreado.
5. Voltaje máximo ( $V_{max}$ ) que es el valor del voltaje máximo alcanzado durante el ciclo.
6. Fracción de voltaje máximo ( $\%V_{max}$ ) que es un valor arbitrario que determina el fin del tiempo de reacción y se evalúa multiplicando la fracción deseada (entre 0 y 1) por el  $V_{max}$  y multiplicando por 100.
7. Por lo tanto la reacción termina cuando se cumple que:
  - a) El tiempo de reacción ( $TR$ ) ha pasado el tiempo de reacción mínima ( $TR_{min}$ ) y,
  - b) El valor de  $V_{med}$  es menor que  $\%V_{max}$  o ha alcanzado  $TR_{max}$

$$TR_{min} \leq TR \leq TR_{max} \quad (\text{Ec. 3. 2})$$

$$V_{med} < (\%V_{max}) \quad (\text{Ec. 3. 3})$$

### 3.6.4 Vaciado

Esta etapa tiene como característica que descarga el agua de la CCM para dar comienzo a un nuevo ciclo de trabajo. El tiempo programado para el vaciado de las celdas era de 3 minutos.

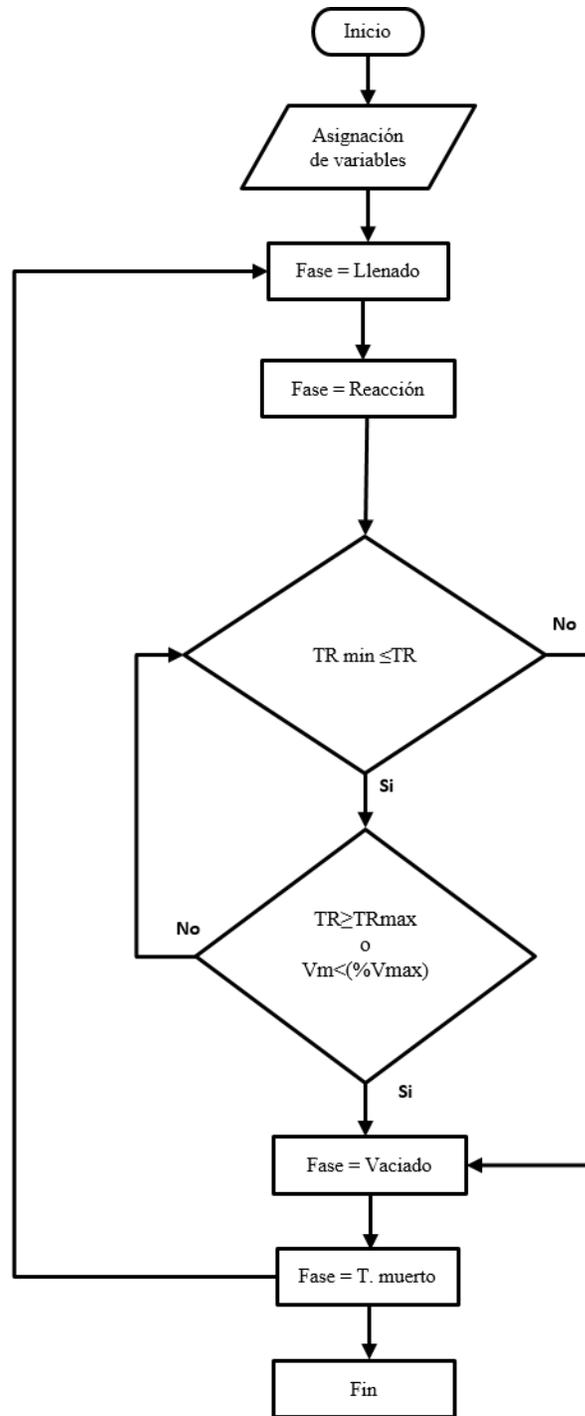
### 3.6.5 Tiempo muerto

El tiempo muerto es la etapa cero o etapa de default. Tiene como tarea definir el archivo que se va a guardar además de mantener apagada la bomba de llenado, la bomba de re-circulado y vaciado y la electroválvula.

### **3.7 Estrategia de control con resistencia fija de 1500 $\Omega$**

La estrategia consiste en colonizar por lotes la CCM con una resistencia fija de 1500  $\Omega$  e ir monitoreando el voltaje, calcular las densidades de corriente y de potencia para cada ciclo. La prueba se terminará cuando los valores de densidades de corriente y de potencia permanezcan estables. Para la implementación de esta estrategia de colonización en el sistema automatizado se siguieron los siguientes pasos:

Primero se asignan todas las variables con la cual va a operar la CCM con el sistema automatizado, además de que externamente se ajusta en una tableta experimental de circuitos (protoboard) una resistencia de 1500  $\Omega$ . En la etapa de llenado se alimenta a la CCM con un volumen de agua dependiente de un tiempo predeterminado. Al término de la etapa de llenado se pasa a la etapa de reacción. Esta puede durar un par de días dependiendo de la concentración del sustrato. Al cumplirse con alguno de los dos criterios (Ec. 3.2 y Ec. 3.3) el proceso de reacción se establece como finalizado, con lo que comienza la etapa de vaciado. En donde ya un tiempo de vaciado en esta etapa fue asignado. Una vez al finalizar la etapa de vaciado le sigue un tiempo muerto, que es un tiempo en donde no ocurre nada y generalmente se utiliza para cambiar la alimentación y darle mantenimiento a las mangueras. Después comienza de nuevo el proceso con la etapa de llenado. Así sucesivamente hasta que las densidades de corriente y de potencia permanezcan estables. En la figura 3.11 se muestra un diagrama de flujo de la estrategia de control con la resistencia fija de 1500  $\Omega$  utilizando un sistema automatizado.



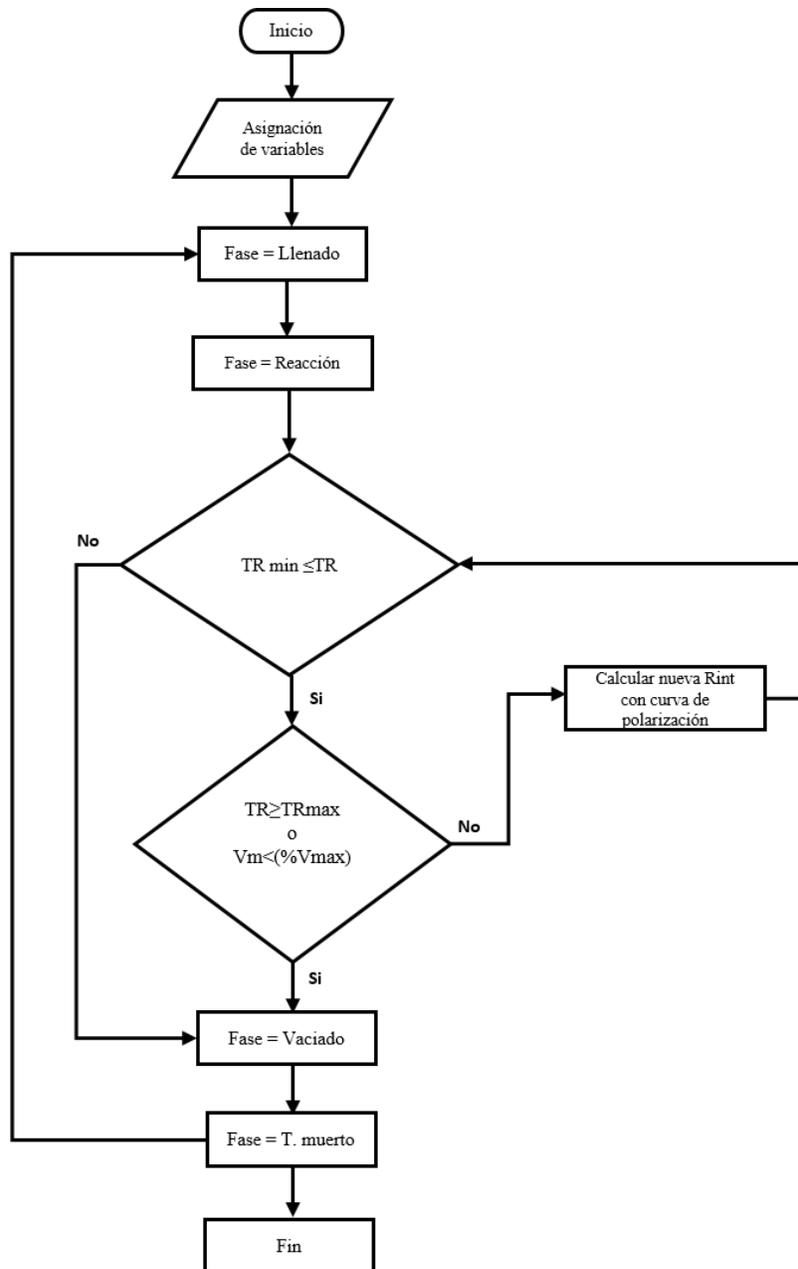
**Figura 3.11 Diagrama de flujo de la estrategia de control con resistencia fija de 1500 Ω**

### 3.8 Estrategias de control con resistencia variable

Esta estrategia consiste en colonizar por lotes la CCM utilizando como variable de control la resistencia externa o carga. La idea es de realizar en cada ciclo de operación curvas de polarización y de potencia para encontrar la resistencia interna de la celda en un momento

específico de tiempo. Una vez encontrado la resistencia interna se le hará una actualización de la resistencia externa a la celda por el de la resistencia interna calculada. Se estará monitoreando el voltaje y calculando las densidades de corriente y de potencia. La prueba se terminará cuando los valores de densidades de corriente y de potencia permanezcan estables. Para la implementación de esta estrategia de colonización en el sistema automatizado se siguieron los siguientes pasos:

Primero, se asignan todas las variables, además de añadir todos los tiempos de las etapas, se le programa con posiciones de resistencias que servirán para realizar una curva de polarización y de potencia. En la etapa de llenado se alimentará la CCM con un volumen de agua dependiente de un tiempo predeterminado. Al término de la etapa de llenado se pasa a la etapa de reacción. En esta etapa una vez que permanezcan estables los voltajes, se realizará una curva de polarización y de potencia. Se calculará la resistencia interna y se actualizará la resistencia externa con el valor calculado. Al cumplirse con alguno de los dos criterios (Ec. 3.2 y Ec. 3.3) el proceso de reacción se establece como finalizado, con lo que comienza la etapa de vaciado. En donde ya un tiempo de vaciado en esta etapa fue asignado. Una vez al finalizar la etapa de vaciado le sigue un tiempo muerto. Después comienza de nuevo el proceso con la etapa de llenado. Así sucesivamente hasta que las densidades de corriente y de potencia permanezcan estables. La estrategia de control con resistencia variable CCM-V es similar en operación a la de CCM-F. En la figura 3.12 se muestra un diagrama de flujo de la estrategia de control con resistencia variable.



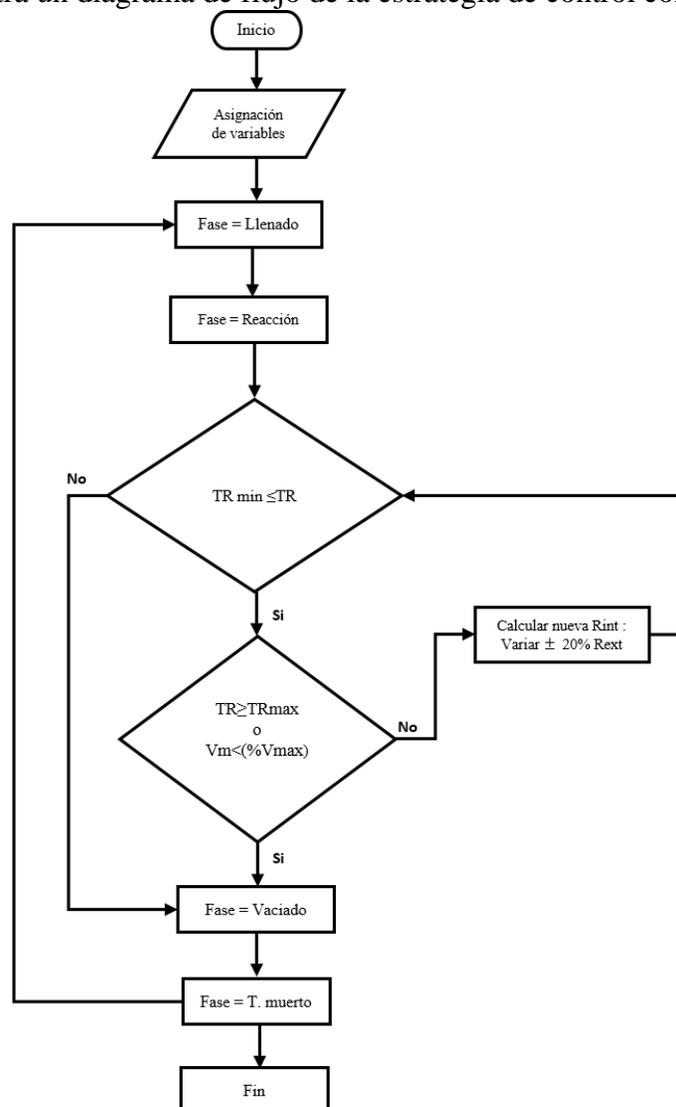
**Figura 3.12 Diagrama de flujo de la estrategia de control con resistencia variable CCM-V**

### Estrategia de control con resistencia variable II

Esta estrategia consiste en colonizar por lotes la CCM, durante la etapa de reacción, cuando el voltaje leído se encuentra en estado estacionario se realizará un barrido con  $\pm 20\%$  de la resistencia externa en función de su resistencia externa inicial. La resistencia externa que proporcione mayor potencia será la que actualice la resistencia externa inicial. Se estará monitoreando el voltaje y calculando las densidades de corriente y de potencia. La prueba terminara cuando los valores de densidades de corriente y de potencia permanezcan estables.

Para la implementación de esta estrategia de colonización en el sistema automatizado se siguieron los siguientes pasos:

Primero se asignan todas las variables, tiempo de llenado, tiempo de reacción y tiempo muerto. En la etapa de llenado se alimentará la CCM con un volumen de agua dependiente de un tiempo predeterminado. Al término de la etapa de llenado se pasa a la etapa de reacción. En esta etapa una vez que permanezcan estables los voltajes, se realizará un barrido con  $\pm 20\%$  de la resistencia inicial, se calculará la potencia para cada una de las resistencias y se actualizará la resistencia externa con el valor que proporcione la potencia más alta. Al cumplirse con alguno de los dos criterios (Ec. 3.2 y Ec. 3.3) el proceso de reacción se establece como finalizado, con lo que comienza la etapa de vaciado. Al finalizar la etapa de vaciado le sigue un tiempo muerto. Después comienza de nuevo el proceso con la etapa de llenado. Así sucesivamente hasta que las densidades de corriente y de potencia permanezcan estables. En la figura 3.13 se muestra un diagrama de flujo de la estrategia de control con resistencia variable.



**Figura 3.13 Diagrama de flujo de la estrategia de control con resistencia variable CCM-VII**

### 3.9 Mediciones, cálculo y análisis

#### Voltaje

El voltaje es una función de la resistencia externa ( $R_{ext}$ ) o carga en el circuito, y de la corriente, I. La relación entre esas variables es:  $V = I * R_{ext}$

#### Intensidad de corriente

La corriente producida en una CCM escala laboratorio es calculada midiendo el voltaje a través de la resistencia externa, y usando  $I = V_{CCM} / R_{ext}$  (Logan *et al.*, 2006).

#### Densidad de corriente

La densidad de corriente ( $mA/m^2$ ) es el resultado de dividir la intensidad de corriente generada entre el área del ánodo D.C.  $= V/R * A$  (Logan *et al.*, 2006).

#### Potencia

La potencia es calculada a partir del voltaje y corriente. La potencia de salida de la CCM es calculada a partir del voltaje medido a través de la resistencia externa y corriente como  $P = I * V_{CCM}$  (Logan *et al.*, 2006).

#### Densidad de potencia

La densidad de potencia ( $mW/m^2$ ) es el resultado de dividir la potencia generada entre el área del ánodo D.P.  $= I/V_{CCM} * A$  (Logan *et al.*, 2006).

#### Eficiencia coulombica

La eficiencia coulombica ( $\epsilon_c$ ) se define como la fracción de electrones recuperados como corriente eléctrica contra la que está almacenada en la materia orgánica.

La eficiencia coulombica se calcula mediante la fórmula  $\epsilon_c = (C_p/C_t) 100\%$  donde  $C_p$  es el número total de coulombs calculado a partir de la integración de la corriente a lo largo del tiempo que dura el ciclo.  $C_t$  es la cantidad teórica de coulombs que están disponibles de la DQO, la cual fue calculada como  $(C_t = FbV_{an}\Delta DQO/M)$ , donde F es la constante de Faraday (96 485 C/mol de electrones), b es el número de electrones intercambiados por mol de oxígeno (4),  $V_{an}$  es el volumen del líquido en la cámara anódica, M es el peso molecular del oxígeno (32 gr/mol) y  $\Delta DQO$  es el cambio de DQO durante el ciclo (Logan *et al.*, 2006).

$$\epsilon_c = \frac{\text{Cargas recuperadas}}{\text{Total de cargas en el sustrato}} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

## **Curvas de polarización**

Las curvas de polarización se trazan graficando las densidades de corriente (eje de las abscisas) contra los voltajes (eje de las ordenadas) que se registran cuando se varía la resistencia externa en un rango de n minutos. El valor de n se especifica en cada experimento así como el número de resistencias empleadas y la forma en que se variaron estas (Logan *et al.*, 2006).

## **Curvas de potencia**

Las curvas de potencia se trazan graficando las densidades de corriente (eje de las abscisas) contra las densidades de potencia (eje de las ordenadas) que se registran cuando se varía la resistencia externa en un rango de n minutos. El valor de n se especifica en cada experimento así como el número de resistencias empleadas y la forma en que se variaron estas (Logan *et al.*, 2006).

## **Resistencia interna**

La resistencia interna óhmica fue calculada a partir de graficar y sobreponer las curvas de polarización y de potencia y de acuerdo al método descrito por (Ieropoulos *et al.*, 2010) donde  $R_{int} = (V_{oc}/I_L) - R_L$  donde  $V_{oc}$  es el voltaje a circuito abierto que genera la celda,  $I_L$  es la corriente generada a una resistencia externa de operación  $R_L$ .

## **Demanda química de oxígeno**

Para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) se empleó el método HACH. La DQO es empleada como una medición del oxígeno equivalente de la materia orgánica de una muestra que es susceptible a la oxidación por un oxidante químico fuerte. Para la determinación de la DQO se emplearon tubos con ácido sulfúrico y mezcla crómica para los rangos de 0-1500 mg/O<sub>2</sub>/L, para influentes y efluentes. A cada tubo se añadió 2 ml de la muestra filtrada (microfibra de vidrio GFA Whatman). Posteriormente, los tubos fueron colocados durante dos horas en un digestor previamente calentado a 150 °C. Después de que los tubos alcanzaron la temperatura ambiente se midió la concentración de la DQO soluble en el espectrofotómetro a 620 nm con el programa 435 COD HR.

## 4 EVALUACIÓN DE MATERIALES DE ELECTRODOS EN DISTINTOS INÓCULOS

### 4.1 Introducción

Las celdas de combustible microbianas son una tecnología de energías renovables, ya que permiten convertir la energía química del agua residual directamente a energía eléctrica mediante la biocatálisis de ciertos microorganismos electro-activos (Rabaey *et al.*, 2010). Es por eso que surge la necesidad de encontrar un material de electrodo de bajo costo que proporcione las mejores condiciones para que los microorganismos electro-activos colonicen mejor al ánodo, tomando como variable de respuesta la generación de voltaje, densidad de corriente, densidad de potencia y eficiencia coulombica.

La fuente del inóculo ejerce una gran influencia en la generación de corriente en una celda de combustible microbiana. Debido a su naturaleza es una fuente de distintos consorcios mixtos con un vasto número de microorganismos distintos que ejercen funciones distintas en una comunidad microbiana (Logan *et al.*, 2008). Por lo tanto, utilizar distintos inóculos como fuente de microorganismos en distintos materiales de electrodos nos permite conocer la selectividad o factor de selección de los materiales, para que puedan ser colonizados únicamente por aquellos microorganismos electro-activos u ánodo respiratorios a pesar de la gran variedad de microorganismos que posee el inóculo.

### 4.2 Metodología

En esta primera etapa se evaluaron dos distintos materiales de electrodos en dos inóculos diferentes con la finalidad de conocer qué material de electrodo es el que mejor se aclimata al inóculo y proporciona mejores voltajes, densidades de corriente, densidades de potencia, eficiencia coulombica y remoción de materia orgánica en forma de DQO. En la tabla 4.1 se muestran los inóculos y electrodos que se evaluaron.

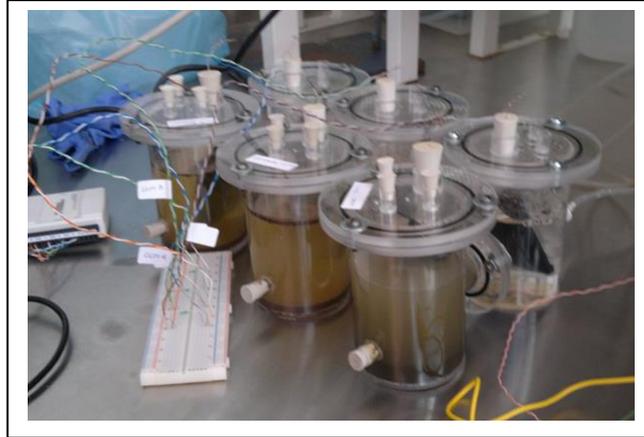
Tabla 4.1 Inóculos y materiales de electrodos

Inóculo	Material de electrodo
Lixiviado de composta	Tela de grafito
Lixiviado de composta	Fieltro de grafito
Lodo anaerobio	Tela de grafito

Para este experimento se utilizaron tres celdas de dos cámaras con membrana de nafion, usando como inóculos y electrodos los que se mencionan en la tabla 4.1. Las dimensiones de los electrodos son de 4 x 4 cm tanto de ánodo como cátodo. Como fuente de carbono se utilizó acetato de sodio 20 mM. Como solución catódica se usó un buffer de fosfatos 100 mM. Se empleó una resistencia externa de 468  $\Omega$  durante el arranque de las celdas. Una vez que los voltajes obtenidos fueron estables se realizó una curva de polarización y de potencia para encontrar la resistencia interna e igualarla con la resistencia externa con la finalidad de que la celda trabaje a máxima potencia.

La evaluación de los materiales de electrodos consistió en comparar las densidades de corriente y de potencia, eficiencia coulombica y remoción de DQO. Por lo tanto se operaron tres celdas en primera instancia, la celda con electrodos de tela de grafito y lodo anaerobio

(CCM-TGLA), una celda con electrodos de fieltro de grafito y lixiviado de composta (CCM-FGLC) y una celda con electrodos de tela de grafito y lixiviado de composta (CCM-TGLC). La operación de las celdas fue por lotes, y se puso como límite operarlas durante 5 ciclos.

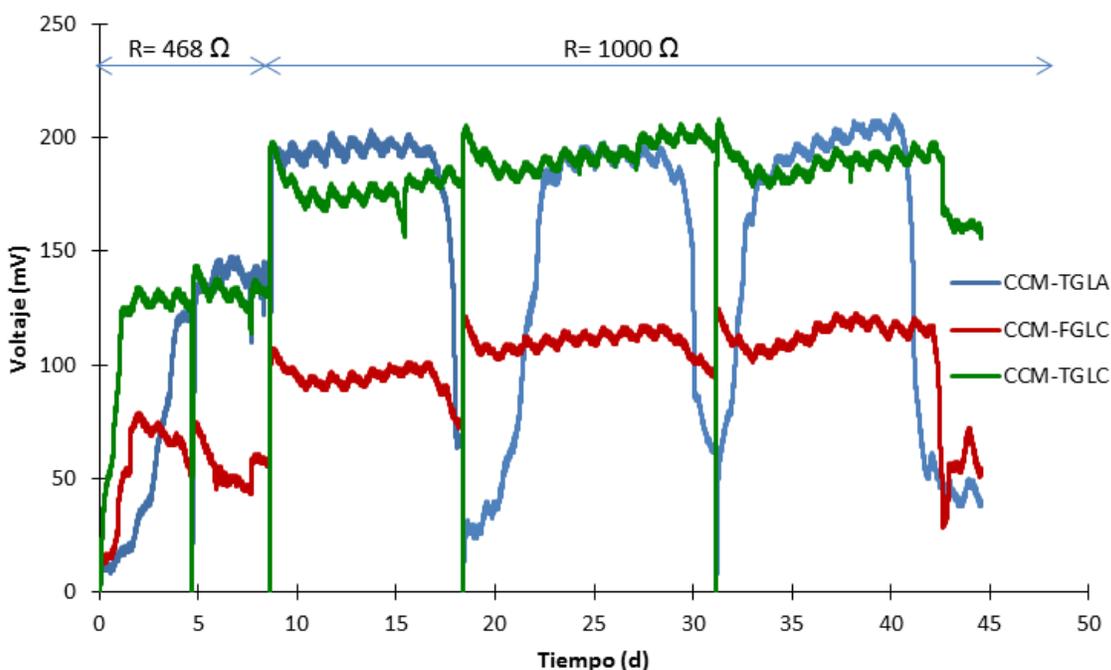


**Figura 4.1** Celda con electrodos de tela de grafito y lodo anaerobio (CCM-TGLA), celda con electrodos de fieltro de grafito y lixiviado de composta (CCM-FGLC) y celda con electrodos de tela de grafito y lixiviado de composta (CCM-TGLC)

La meta en esta etapa fue la de obtener un electrodo que sea lo suficientemente robusto y que proporcione el mejor desempeño que justifique el diseño de una CCM de una cámara con materiales de bajo costo.

### 4.3 Generación de voltaje

La celda con electrodos de telas de grafito e inóculo de lixiviado de composta (CCM-TGLC) fue la que generó mayor voltaje. Un promedio de 126 mV con la resistencia de 468  $\Omega$  y de 187 mV con la resistencia de 1000  $\Omega$ . Para calcular los promedios solamente se utilizaron los datos obtenidos en la parte estable de las curvas de voltaje contra tiempo. La celda con electrodos de tela de grafito e inóculo de lodo anaerobio (CCM-TGLA) generó un voltaje promedio de 97 mV con la resistencia de 468  $\Omega$  y de 194 mV con la resistencia de 1000  $\Omega$ . La celda con electrodos de fieltro de grafito e inóculo de lixiviado de composta (CCM-FGLC) generó un voltaje promedio de 113 mV con la resistencia de 468  $\Omega$  y de 149 mV con la resistencia de 1000  $\Omega$ . Se realizó una curva de polarización y de potencia en la celda con electrodos de tela de grafito por oxidación térmica (CCM-TGOT) se calculó la resistencia interna y se igualaron las tres celdas con la misma resistencia con la finalidad de que todas tuvieran las mismas condiciones de operación. En la figura 4.2 se muestran la generación del voltaje para cada una de las celdas.

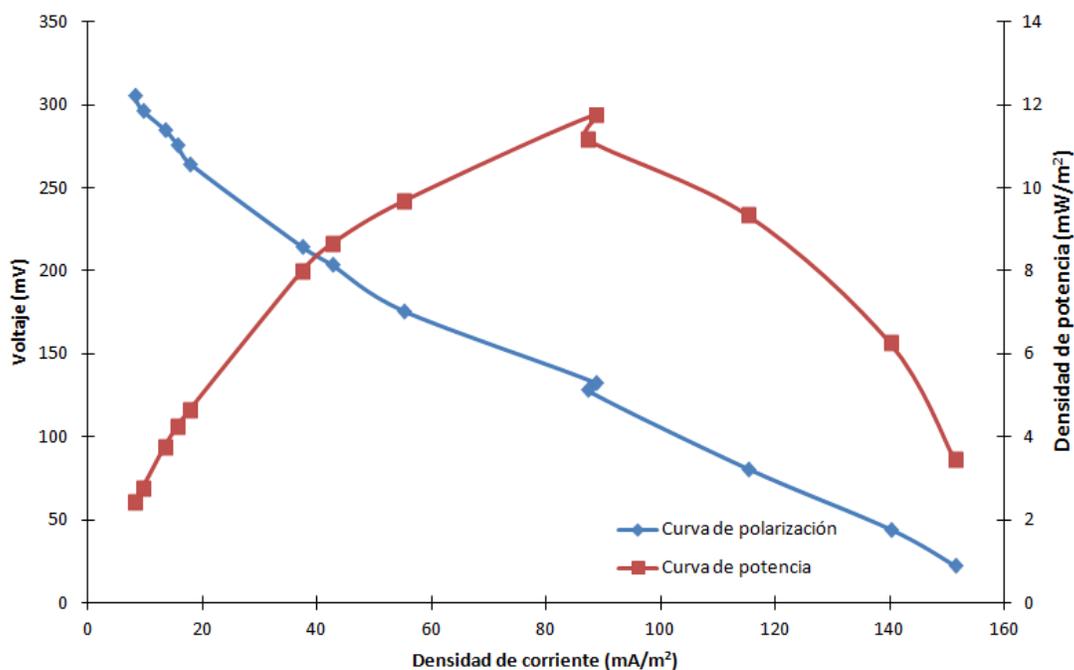


**Figura 4.2** Generación de voltaje en la celda con electrodos de tela de grafito e inóculo de lodo anaerobio (CCM-TGLA), celda con electrodos de fieltro de grafito e inóculo de lixiviado de composta (CCM-FGLC) y la celda con electrodos de tela de grafito e inóculo de lixiviado de composta (CCM-TGLC)

En una segunda etapa se evaluó a la vermicomposta como inóculo con electrodos de cartón carbón, fieltro de grafito y tela de grafito respectivamente, quedando descartados ya que no generaron ningún voltaje durante tres ciclos. Esto es debido a que este inóculo es un producto industrial y carece de las bacterias electro-activas que son necesarias para degradar la materia orgánica y generar un potencial en el ánodo.

#### 4.4 Curvas de polarización y de potencia

Se realizó una curva de polarización y de potencia al inicio del tercer ciclo en la CCM-TGLC. Las curvas se trazaron variando la resistencia externa de 100 a 47000  $\Omega$ . Aplicando el método mencionado por Ieropoulos *et al.*, (2010) se calculó una resistencia interna de 817  $\Omega$  con una densidad de potencia máxima de 11.8 mW/m<sup>2</sup>. Por lo tanto, a las tres celdas se les ajustaron una resistencia externa aproximada, que fue de 1000  $\Omega$  con el propósito de que tengan las mismas condiciones. En la figura 4.3 se muestran las curvas de polarización y de potencia para la CCM-TGLC.

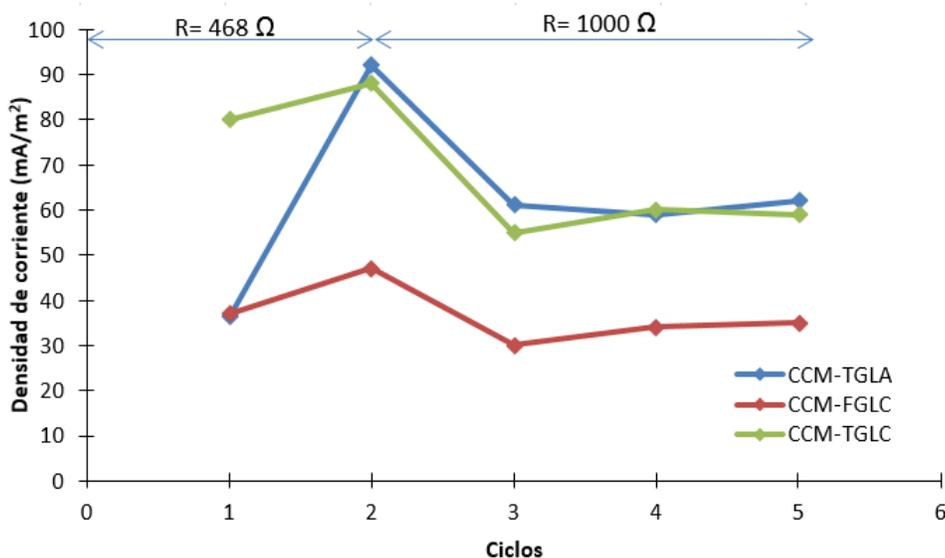


**Figura 4.3 Curvas de polarización y de potencia CCM-TGLC**

En la gráfica se puede observar que la curva de potencia tiene forma de campana, lo que nos indica altas resistencias óhmicas. Algunos autores señalan que las celdas de combustible que poseen una forma simétrica en forma de campana tienen un desempeño ineficiente, ya que la potencia máxima es alcanzada antes de que se consuma eficientemente el sustrato. (Rabaey *et al.*, 2010).

## 4.5 Densidad de corriente

Se calculó la densidad de corriente promedio para las tres celdas. En la CCM-TGLA se calculó una densidad promedio de  $64 \pm 39$  mA/m<sup>2</sup> en la condición inicial de 468  $\Omega$ . Para la resistencia de 1000  $\Omega$  se calculó una densidad promedio de  $61 \pm 2$  mA/m<sup>2</sup>. Respecto al CCM-FGLC se calculó una densidad promedio de  $42 \pm 7$  mA/m<sup>2</sup> en la condición inicial de 468  $\Omega$ . Para la resistencia de 1000  $\Omega$  se calculó una densidad promedio de  $33 \pm 3$  mA/m<sup>2</sup>. En la CCM-TGLC se calculó una densidad promedio de  $84 \pm 6$  mA/m<sup>2</sup> en la condición inicial de 468  $\Omega$ . Para la resistencia de 1000  $\Omega$  se calculó una densidad promedio de  $58 \pm 3$  mA/m<sup>2</sup>. La figura 4.4 muestra las densidades de corriente promedio en las tres celdas, en la parte superior se muestran las condiciones de resistencia externa.



**Figura 4.4 Comparación de las densidades de corriente promedio en las tres celdas.**

En la gráfica se puede apreciar que la CCM-TGLC generó una mayor presión de selección de microorganismos electro-activos que colonizaron el ánodo y por lo tanto, produjeron mayores densidades de corriente en las dos condiciones de resistencia externa. Respecto de las celdas operadas con electrodos de papel carbón, fieltro de grafito y tela de grafito utilizando como inóculo el lixiviado de vermicomposta, no fueron capaces de producir densidades de corriente alguna debido a que no contienen microorganismos electro-activos necesarios para oxidar la materia orgánica y generar una corriente eléctrica.

#### 4.6 Densidad de potencia

Se calculó la densidad de potencia promedio para las tres celdas. En la CCM-TGLA se calculó una densidad promedio de  $8 \pm 7 \text{ mW/m}^2$  en la condición inicial de  $468 \Omega$ . Para la resistencia de  $1000 \Omega$  se calculó una densidad promedio de  $12 \pm 1 \text{ mW/m}^2$ . Respecto al CCM-FGLC se calculó una densidad promedio de  $3 \pm 1 \text{ mW/m}^2$  en la condición inicial de  $468 \Omega$ . Para la resistencia de  $1000 \Omega$  se calculó una densidad promedio de  $4 \pm 1 \text{ mW/m}^2$ . En la CCM-TGLC se calculó una densidad promedio de  $11 \pm 1 \text{ mW/m}^2$  en la condición inicial de  $468 \Omega$ . Para la resistencia de  $1000 \Omega$  se calculó una densidad promedio de  $11 \pm 1 \text{ mW/m}^2$ . La Figura 4.6 muestra las densidades de potencia medias entre las tres celdas CCM-TGLA, CCM-FGLC y CCM-TGLC.

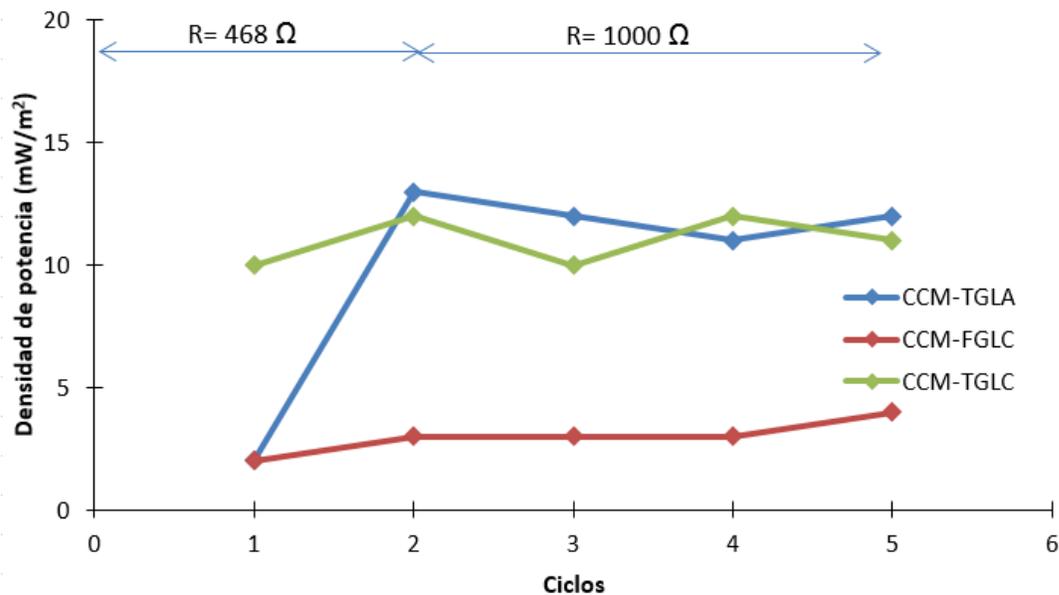


Figura 4.6 Comparación de las densidades de potencia en las tres celdas

Al realizar el cambio de la resistencia externa de  $468 \Omega$  a  $1000 \Omega$  en las tres celdas, no hubo cambios importantes de la densidad de potencia en las tres celdas. Sin embargo la CCM-TGLA y la CCM-TGLC permanecieron trabajando con densidades de potencia aproximadas a  $10 \text{ mW}$ , esto puede ser debido a que la resistencia de  $1000 \Omega$  se aproxima más a la resistencia interna de esas dos celdas, y por lo tanto, al tener valores cercanos de la resistencia externa con respecto a la resistencia interna, todo el sistema trabaja a máxima potencia (Ieroupolus *et al.*, 2010).

#### 4.7 Eficiencia coulombica

Se calculó la eficiencia coulombica en cada ciclo para las tres celdas. En la CCM-TGLA se calculó una eficiencia promedio de  $18 \pm 13$  % en la condición inicial de  $468 \Omega$ . Para la resistencia de  $1000 \Omega$  se calculó una eficiencia coulombica promedio de  $8 \pm 9$  %. Respecto al CCM-FGLC se calculó una eficiencia promedio de  $3 \pm 1$  % en la condición inicial de  $468 \Omega$ . Para la resistencia de  $1000 \Omega$  se calculó una eficiencia coulombica promedio de  $1$  %. Respecto al CCM-TGLC se calculó una eficiencia promedio de  $3 \pm 1$  % en la condición inicial de  $468 \Omega$ . Para la resistencia de  $1000 \Omega$  se calculó una eficiencia coulombica promedio de  $2 \pm 1$  %. La figura 4.6 muestra las eficiencias coulombica en las tres celdas.

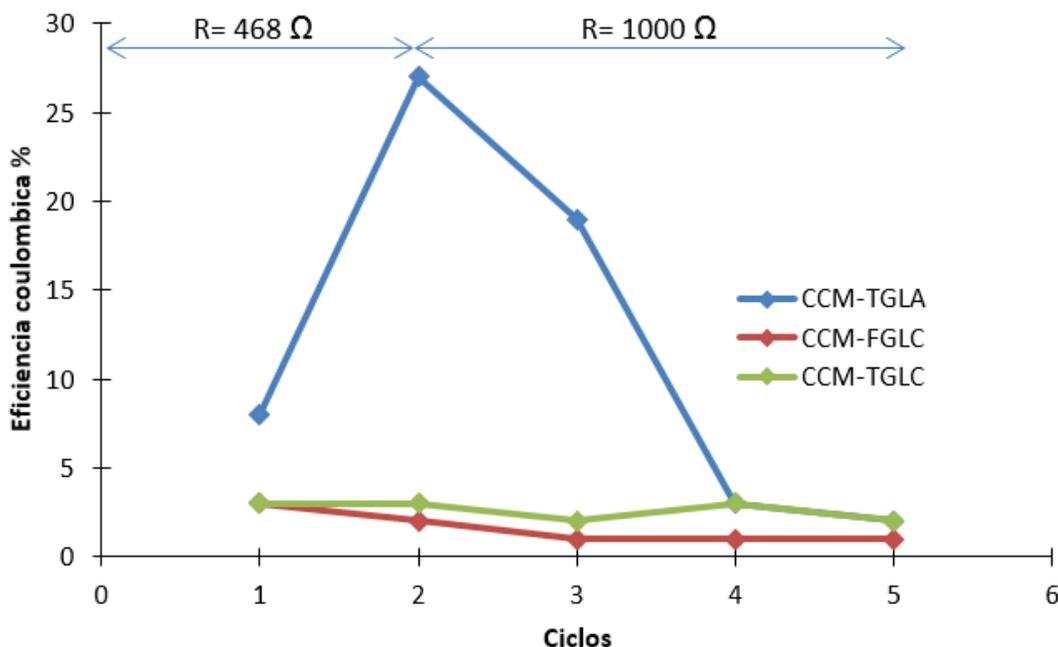


Figura 4.6 Comparación de la eficiencia coulombica en las tres celdas

La eficiencia coulombica calculada fue mucho mayor en la CCM-TGLA. Esto puede ser debido a que la cantidad de bacterias colonizadas en el ánodo transfirieron en mayor proporción los electrones que estaban disponibles en el agua residual, por lo que podemos inferir que en este electrodo dominaba una comunidad de microorganismos electro-activos. Al hacer el cambio de la resistencia a  $1000 \Omega$  se aprecia que la eficiencia coulombica permanece sin cambios importantes en la CCM-FGLC y CCM-TGLC, sin embargo en la CCM-TGLA comienza a disminuir, por lo que podemos entender que el cambio en la resistencia externa afectó de manera negativa a las bacterias electro-activas adheridas al ánodo. Y por lo tanto, podemos rechazar la idea de que operar con una resistencia de  $1000 \Omega$  afectaría de manera positiva el desempeño de las tres celdas.

#### 4.8 Remoción de materia orgánica en forma de DQO

Se calcularon las remociones de DQO soluble para las tres celdas. La CCM-TGLA removió un promedio de  $4 \pm 1$  % en la condición inicial de  $468 \Omega$ . En la resistencia de  $1000 \Omega$  se removió alrededor de  $45 \pm 34$  %. La CCM-FGLC removió un promedio de  $14 \pm 1$  % en la condición inicial de  $468 \Omega$ . En la resistencia de  $1000 \Omega$  se removió un promedio de  $86 \pm 10$  %. Respecto al CCM-TGLC se removió un promedio de  $25 \pm 1$  % en la condición inicial de  $468 \Omega$ . En la resistencia de  $1000 \Omega$  se removió un promedio de  $72 \pm 15$  %.

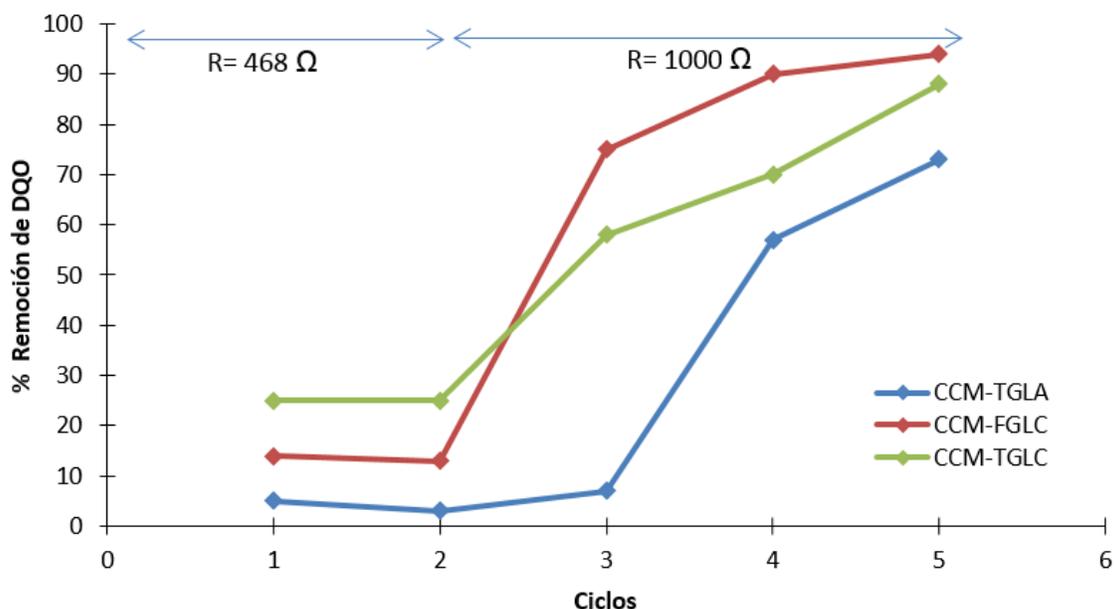


Figura 4.7 Comparación de la remoción de DQO en las tres celdas.

Las remociones en las 3 celdas tuvieron una tendencia similar. Cuando se inició la operación de las celdas con la resistencia de  $468 \Omega$ , las eficiencias de remoción fueron por debajo de 30 %. Al hacer el ajuste a una resistencia de  $1000 \Omega$  las tres celdas aumentaron la remoción por arriba del 50 %. Esto puede deberse a que al realizar el cambio de  $468$  a  $1000$ , permitió la colonización de otro tipo de microorganismos diferentes a los electro-activos que consumían el sustrato, y por lo tanto se dio un aumento en la remoción de DQO.

## 4.9 Resumen de resultados

Las celdas que utilizaron electrodos de tela de grafito presentaron voltajes, densidades de corriente y de potencias mayores que la que utilizó fieltro de grafito. Esto puede ser debido a la tela de grafito posee las condiciones ideales tales como alta conductividad y alta superficie activa para que sea colonizado por los microorganismos electro-activos. Por otro lado, el fieltro de grafito al ser un material más poroso, no logró generar voltajes, y densidades de corriente y de potencia altos. Esto puede ser debido a que el fieltro tiene una baja conductividad al flujo de electrones transferido por las bacterias exo-electrogénicas. Este experimento nos permitió escoger a la tela de grafito como un material que favoreció la colonización por parte de los microorganismos electro-activos. En la siguiente etapa de la experimentación la tela de grafito será sometida a distintos tratamientos con la finalidad de crear desperfectos en su estructura molecular que faciliten la colonización de microorganismos electro-activos y lograr obtener mayores densidades de corriente y de potencia. En las tablas 4.2 se muestran los valores medio para voltaje, densidad de corriente, densidad de potencia y eficiencia coulombica para CCM-TGLA, CCM-FGLC y CCM-TGLC.

Tabla 4.2 Resumen de resultados para cada una de las celdas.

Resistencia	468 $\Omega$	CCM-TGLA	CCM-FGLC	CCM-TGLC
Voltaje	mV	97 $\pm$ 60	63 $\pm$ 10	126 $\pm$ 8
Densidad de corriente	mA/m <sup>2</sup>	64 $\pm$ 39	42 $\pm$ 7	84 $\pm$ 6
Densidad de potencia	mW/m <sup>2</sup>	8 $\pm$ 7	3 $\pm$ 1	11 $\pm$ 1
Eficiencia coulombica	E.C.	18 $\pm$ 3	3 $\pm$ 1	3
Remoción de DQO	% DQO	4 $\pm$ 1	14 $\pm$ 1	25
Resistencia	1000 $\Omega$	CCM-TGLA	CCM-FGLC	CCM-TGLC
Voltaje	mV	194 $\pm$ 4	107 $\pm$ 9	187 $\pm$ 9
Densidad de corriente	mA/m <sup>2</sup>	61 $\pm$ 2	33 $\pm$ 3	58 $\pm$ 3
Densidad de potencia	mW/m <sup>2</sup>	12 $\pm$ 1	4 $\pm$ 1	11 $\pm$ 1
Eficiencia coulombica	E.C.	8 $\pm$ 9	1	2 $\pm$ 1
Remoción de DQO	% DQO	45 $\pm$ 34	86 $\pm$ 10	72 $\pm$ 15

CCM-TGLA: Celda de combustible microbiana con electrodos de tela de grafito e inóculo de lodo anaerobio

CCM-FGLC: Celda de combustible microbiana con electrodos de fieltro de grafito e inóculo de lixiviado de composta

CCM-TGLC: Celda de combustible microbiana con electrodos de tela de grafito e inóculo de lixiviado de composta

#### **4.10 Conclusiones del capítulo**

La celda con electrodos de tela de grafito e inóculo de lixiviado de composta (CCM-TGLC) fue la que mejor desempeño presentó, debido a que generó mayor voltaje ( $162 \pm 36$  mV), densidad de corriente ( $51 \pm 11$  mA/m<sup>2</sup>) y densidad de potencia ( $9 \pm 3$  mW/m<sup>2</sup>), a diferencia de las celdas que utilizaron fieltro de grafito e inóculo de lixiviado de composta (CCM-FGLC) y tela de grafito y lodo anaerobio (CCM-TGLA).

## 5 EVALUACIÓN DE LOS ELECTRODOS MODIFICADOS

### 5.1 Introducción

Para incrementar el desempeño en CCM distintos materiales de electrodos y sus modificaciones han sido estudiados (Zhou *et al.*, 2011). Los materiales de carbón son los más ampliamente usados como electrodos debido a su estabilidad química, conductividad, biocompatibilidad y relativo bajo costo. Diferentes modificaciones en los electrodos se han enfocado a cambiar la textura del poro, incrementando el área superficial y modificando la superficie química. Se ha señalado que aumentar la superficie específica del electrodo puede incrementar el desempeño del bio-ánodo. Sin embargo, no se ha encontrado una correlación directa de la generación de potencia con el aumento del área superficial del electrodo.

En el experimento anterior se encontró que el mejor material de electrodo fue la tela de grafito, debido a que generó el mayor voltaje ( $162 \pm 36$  mV), mayor densidad de corriente ( $51 \pm 11$  mA/m<sup>2</sup>) y mayor densidad de potencia ( $9 \pm 3$  mW/m<sup>2</sup>) a diferencia del fieltro de grafito. Por lo tanto, se propuso modificarlos mediante un tratamiento por oxidación electroquímica y un tratamiento por oxidación térmica a dos muestras de telas de grafito. Con la finalidad de modificar su estructura molecular para que tengan una mayor superficie activa para que se adhieran mejor los microorganismos electro-activos, y generen mayor densidad de corriente y densidad de potencia. Para esta etapa de la experimentación se colaboró con el Instituto Potosino de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (IPICYT).

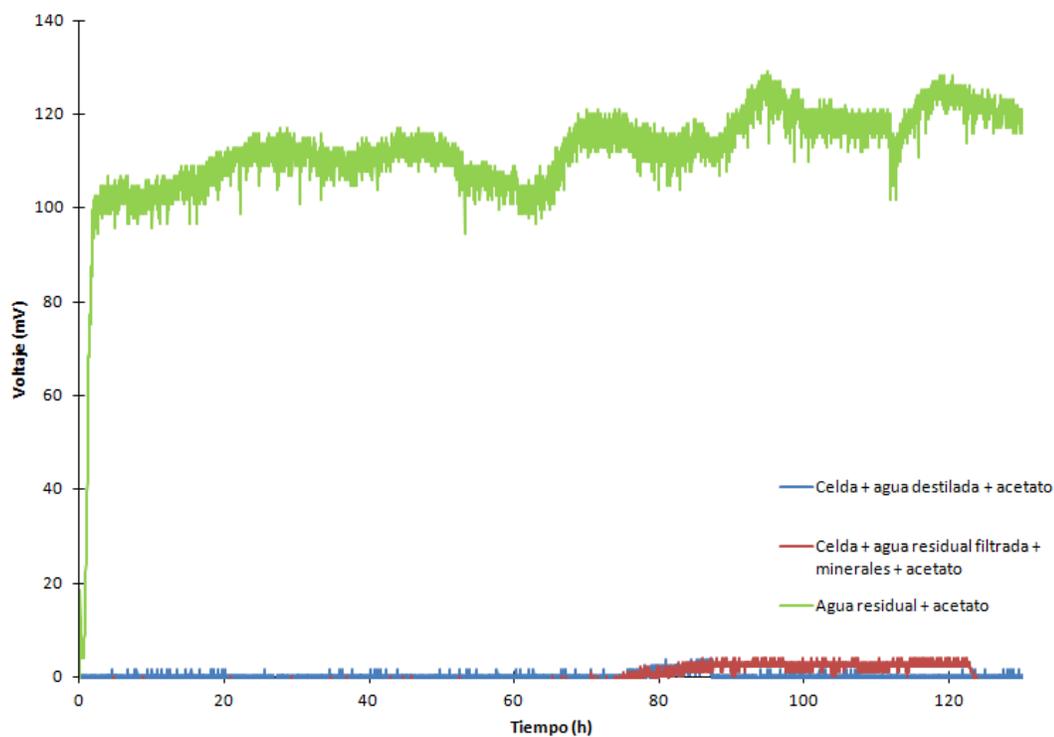
### 5.2 Metodología

En esta etapa del experimento se utilizó una celda de dos cámaras con membrana de nafion, usando como inóculo agua residual de la planta de tratamiento del campus UNAM-Juriquilla. Como fuente de carbono acetato de sodio 20 mM. Como solución catódica se usó un buffer de fosfatos 100 mM. Se empleó una resistencia externa de 468  $\Omega$  durante el arranque de las tres celdas, una vez que los voltajes obtenidos fueran estables se realizó en una celda una curva de polarización y de potencia para encontrar la resistencia interna ideal e igualarla con la resistencia externa con la finalidad de que el sistema trabaje a máxima potencia.

La evaluación consistió en comparar los desempeños de las celdas que utilizan electrodos con materiales modificados de tela de grafito por oxidación electroquímica (CCM-TGOE) y de tela de grafito por oxidación térmica (CCM-TGOT) con una celda que utilizó electrodos que tienen una tela de grafito sin modificar (CCM-TG), con la finalidad de conocer si el tratamiento al que fue sometido la tela de grafito proporcionó las mejores condiciones para que se adhieran mejor aquellas bacterias electro-activas y por consecuencia generen una mejor densidad de corriente y de potencia. La operación de las celdas fue por lotes, y se puso como límite operarlas durante 5 ciclos. La meta en esta etapa fue el de obtener un electrodo que sea el que proporcione los mejores resultados que justifiquen el diseño de una celda (CCM) con materiales de bajo costo.

### 5.3 Evidencia de la generación de voltaje debido a las bacterias

Se realizó una prueba para asegurarse que el voltaje que se produce en la celda se debe al proceso de obtener corriente eléctrica a partir de la energía química contenida en la materia orgánica presente en el agua residual. Se alimentó la celda con tres electrólitos diferentes, agua destilada más acetato, agua residual centrifugada y filtrada más minerales y acetato y agua residual más acetato. En la figura 5.1 se muestra un gráfico con la generación de voltaje para estos tres electrólitos.

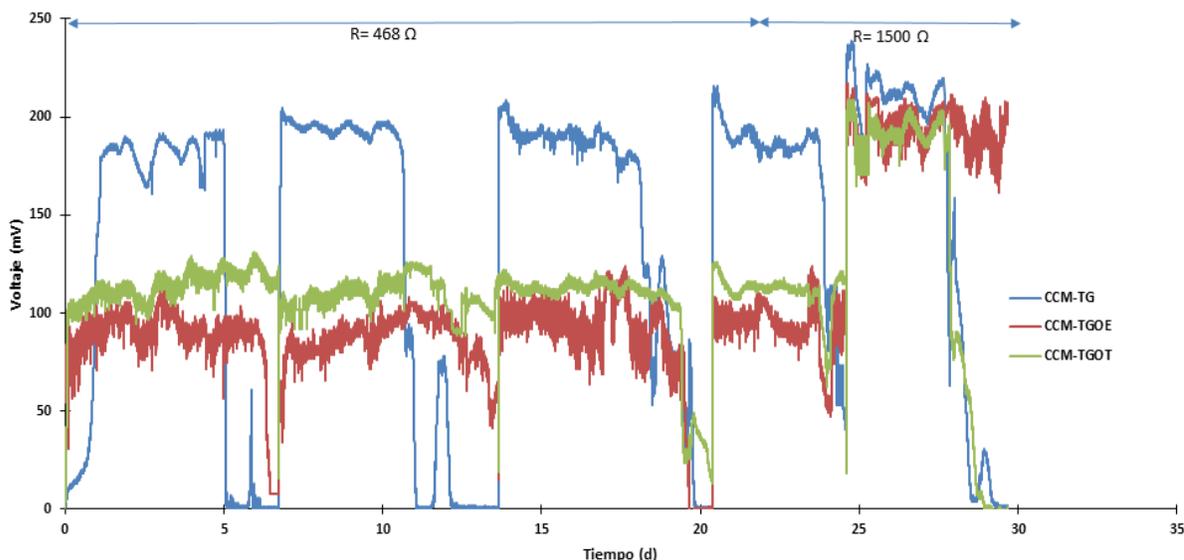


**Figura 5.1 Generación de voltaje por las bacterias electro activas**

El agua destilada más acetato y el agua residual centrifugada y filtrada más minerales y acetato no generaron nada de voltaje por lo que se descarta que la celda de combustible funcione como una celda electroquímica y que el voltaje generado sea debido a las sales contenidas en el agua residual. Sin embargo el agua residual más acetato si generó voltaje por lo que se entiende que las bacterias contenidas en el agua residual son las que realizan la transferencia de electrones a partir de un donador de electrones como el agua residual y el acetato a un aceptor de electrones como el ánodo.

## 5.4 Generación de voltaje

Para calcular los promedios solamente se utilizaron los datos obtenidos en la parte estable de las curvas de voltaje contra tiempo. La celda con electrodos de telas de grafito sin modificar (CCM-TG) fue la que generó mayor voltaje. Se le calculó un voltaje promedio de 189 mV en la condición inicial de 468  $\Omega$ . Para la resistencia de 1500  $\Omega$  se calculó un voltaje de 158 mV. La celda con electrodos de tela de grafito modificado por oxidación electro-química (CCM-TGOE) generó un voltaje promedio de 94 mV con la resistencia de 468  $\Omega$ . Para la resistencia de 1500  $\Omega$  un voltaje promedio de 140 mV. La celda con electrodos de tela de grafito modificados por oxidación térmica (CCM-TGOT) generó un voltaje promedio de 113 mV con la resistencia de 468  $\Omega$ . Para la resistencia de 1500  $\Omega$  un voltaje promedio de 149 mV. Las celdas se operaron durante 5 ciclos, la duración de cada ciclo fue alrededor de 7 días. Se realizó una curva de polarización y de potencia en la celda con electrodos de tela de grafito por oxidación térmica (CCM-TGOT) se calculó la resistencia interna y se igualaron las tres celdas con la misma resistencia con la finalidad de que todas tuvieran las mismas condiciones de operación. En la figura 5.2 se muestra la generación de voltaje en todas las celdas.

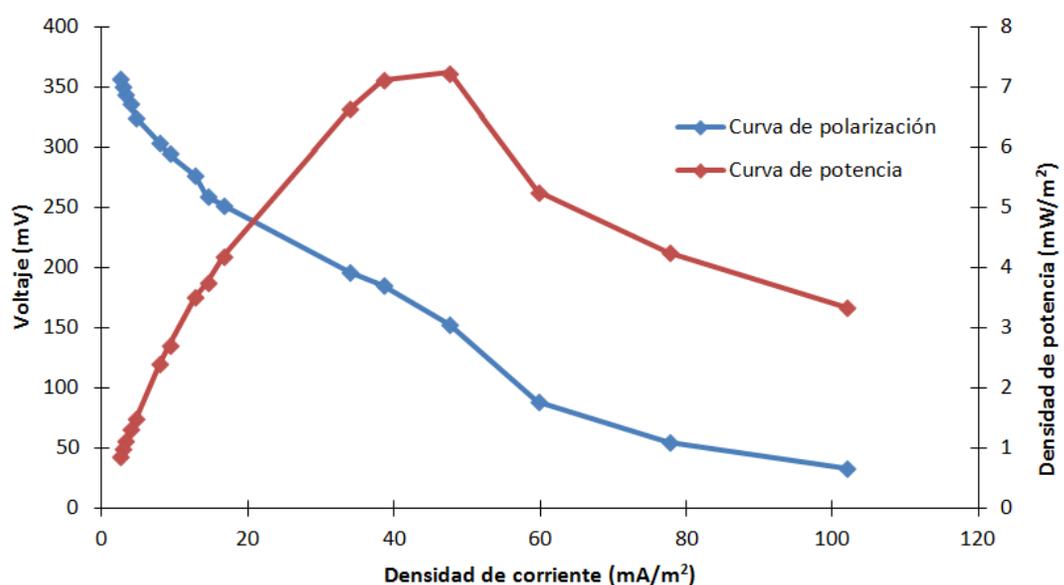


**Figura 5.2** Grafico de generación de voltaje en los tres materiales de electrodos.

Las bacterias en los electrodos de tela de grafito sin modificar CCM-TG consumieron más rápido el sustrato además de que el voltaje generado fue casi el doble que con las celdas con electrodos modificados, por lo que podemos inferir que el tratamiento al que fueron sometidos los electrodos modificados, generaron defectos en la estructura molecular de la tela de grafito generando otro tipo de compuestos que no favorecieron la colonización de los electrodos por parte de los microorganismos electro-activos y por lo tanto se obtuvieron voltajes no mayores que los electrodos de tela de grafito sin modificar. Algunos investigadores han encontrado que en la superficie de los electrodos oxidados las concentraciones de grupos fenólicos quinonas e hidroquinonas se incrementan de acuerdo al nivel de oxidación del electrodo (Regisser *et al.*, 1996).

## 5.6 Curva de polarización y de potencia

Se realizó una curva de polarización y de potencia a mediados del cuarto ciclo en la celda de electrodos de tela de grafito sometido a oxidación térmica (CCM-TGOT). Aplicando el método mencionado por (Ieropoulos *et al.*, 2010) se calculó una resistencia interna de  $1489 \Omega$ . Con el propósito de que las tres celdas obtuvieran las mismas condiciones de operación se procedió a cambiar la resistencia externa de  $468 \Omega$  por una de  $1500 \Omega$  (que se aproximaba más al valor calculado). En la figura 5.3 se muestran las curvas de polarización y de potencia para la CCM-TGOT



**Figura 5.3** Curvas de polarización y de potencia CCM-TGOT

En la curva de potencia se observa que la potencia máxima de la CCM-TGOT fue de  $7.2 \text{ mW/m}^2$  en una densidad de corriente aproximada de  $50 \text{ mA/m}^2$ . La punta de la curva de potencia está centrado por lo que existe una dominación a la resistencia óhmica. Esto puede deberse a la resistencia del flujo de electrones a través del electrodo y el flujo de los iones en el electrólito a través de la membrana (Rabaey *et al.*, 2010).

## 5.7 Densidad de corriente

Se calculó la densidad de corriente promedio en las etapas estables de cada ciclo en la operación de las tres celdas con una resistencia externa de  $468 \Omega$ . Después para la condición en donde la resistencia externa fue de  $1500 \Omega$ . En la figura 5.4 se muestran los valores promedios de cada celda respecto de los ciclos. En la parte superior se muestra la condición de resistencia externa.

La celda que mayor densidad de corriente generó fue la CCM-TG con una densidad de corriente promedio de  $126 \text{ mA/m}^2$  en la resistencia externa de  $468 \Omega$  y de  $33 \text{ mA/m}^2$  en la resistencia de  $1500 \Omega$ . Respecto al CCM-TGOE se calculó una densidad de corriente promedio de  $61 \text{ mA/m}^2$  en la resistencia externa de  $468 \Omega$  y de  $30 \text{ mA/m}^2$  en la resistencia de  $1500 \Omega$ . Y en la CCM-TGOT se calculó una densidad de corriente promedio de  $73 \text{ mA/m}^2$  en la resistencia de  $1500 \Omega$  y de  $31 \text{ mA/m}^2$  en la resistencia de  $1500 \Omega$ .

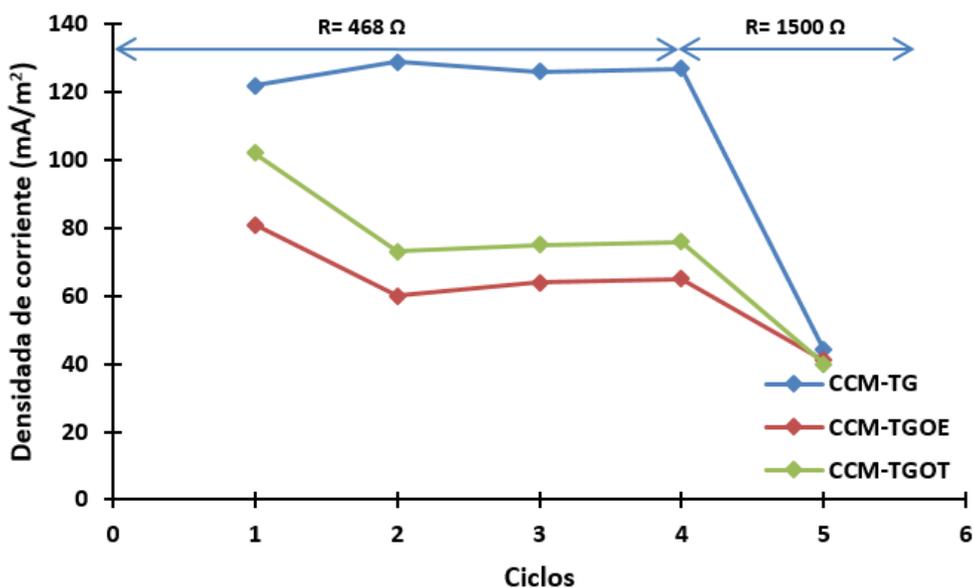


Figura 5.4 Densidad de corriente calculada para cada material de electrodo.

Cuando se realizó el cambio de la resistencia externa de  $468 \Omega$  a  $1500 \Omega$  a mitad del cuarto ciclo en las tres celdas, la densidad de corriente tuvo una tendencia a disminuir, debido a que el valor de la resistencia era alta, y los microorganismos adheridos al ánodo aún se encontraban colonizándolo, por lo que probablemente les puede tomar más tiempo adaptarse a esta nueva condición.

## 5.8 Densidad de potencia

De la misma manera que la densidad de corriente, la densidad de potencia se vio afectada al realizar el cambio de la resistencia externa de  $468 \Omega$  a  $1500 \Omega$  a mitad del cuarto ciclo. En la figura 5.5 se muestran los promedios de las densidades de potencia para las tres celdas con respecto de los ciclos. En donde la CCM-TG fue la que generó mayor densidad de potencia, con promedio de  $24 \text{ mW/m}^2$  en una resistencia externa de  $468 \Omega$  y de  $6 \text{ mW/m}^2$  en la resistencia de  $1500 \Omega$ . Respecto a CCM-TGOE se calculó una densidad de potencia promedio de  $6 \text{ mW/m}^2$  en una resistencia de  $468 \Omega$  y de  $5 \text{ mW/m}^2$  en una resistencia de  $1500 \Omega$ . Finalmente en la CCM-TGOT se calculó una densidad de potencia promedio de  $8 \text{ mW/m}^2$  en una resistencia de  $1500 \Omega$  y de  $5 \text{ mW/m}^2$  en una resistencia de  $1500 \Omega$ .

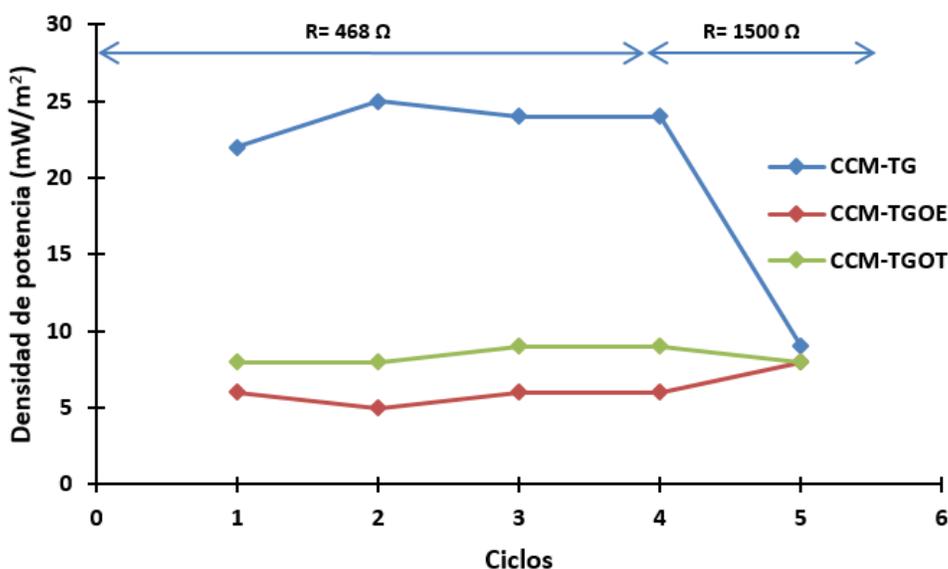


Figura 5.5 Densidad de potencia calculada para cada material de electrodo.

La celda con electrodos de tela de grafito sin modificar (CCM-TG) fue la que generó mayores densidades de corriente y de potencia, debido a que fue colonizada en mayor proporción por los microorganismos electro-activos. Mientras que los electrodos modificados no fueron capaces de proporcionar las condiciones adecuadas para que estos microorganismos las colonicen con más facilidad y por lo tanto obtener mayores densidades de corriente y de potencia. Por otro lado, al realizar el cambio de la resistencia externa de  $468 \Omega$  a  $1500 \Omega$  el desempeño de las celdas se vio disminuido, probablemente a que el valor de la resistencia ajustada no es el aproximado al de la resistencia interna de dos de las celdas (CCM-TG y CCM-TGOE) y el valor de  $1500 \Omega$  sea demasiado grande que este limitando la transferencia de electrones.

## 5.9 Eficiencia coulombica

Se calculó la eficiencia coulombica durante los 5 ciclos de operación de las celdas con una resistencia externa de  $468 \Omega$ . Después para un ciclo en donde la resistencia externa fue de  $1500 \Omega$ . En la Figura 5.6 se muestran las eficiencias coulombicas para cada una de las celdas con respecto de los ciclos.

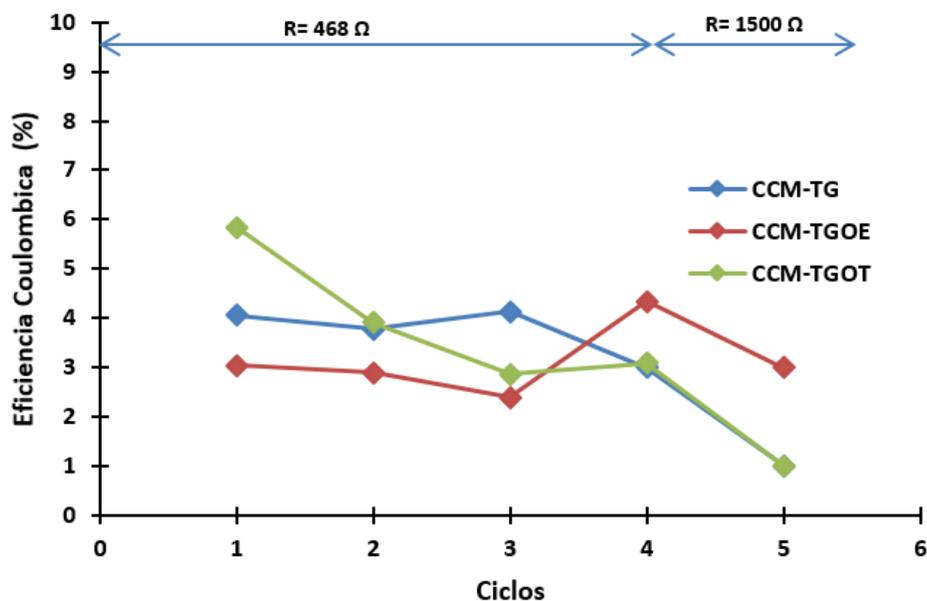


Figura 5.6 Eficiencia coulombica calculada para cada material de electrodo.

En general, los tres materiales de electrodo generaron un comportamiento muy similar en cuanto a eficiencia coulombica con valores promedios alrededor del 4 % durante la operación con resistencia de  $468 \Omega$ . Al realizar el cambio por una resistencia de  $1500 \Omega$  la CCM-TGOE aumentó su eficiencia coulombica a un 8 %. Por lo tanto, podemos entender que este cambio influyó para que más microorganismos electro-activos liberaran más electrones a partir de la materia orgánica presente en el agua residual en forma de DQO. Mientras que para la CCM-TG y CCM-TGOT el cambio de resistencia, no afectó la recuperación de electrones de los disponibles del agua residual por lo que este cambio de resistencia no es la adecuada para esas celdas.

## 5.10 Remoción de materia orgánica en forma de DQO

La CCM-TG fue la que mayor remoción obtuvo con un promedio de 90%. Para la CCM-TGOE se calculó una remoción promedio de 75%. Respecto a CCM-TGOT se calculó una remoción promedio de 72 %. Estos promedios fueron calculados para los ciclos en que las celdas trabajaron con 468  $\Omega$ . Al realizar el cambio de resistencia por una de 1500  $\Omega$  la CCM-TGOE fue la que disminuyó su remoción a 37%, esto es debido a que en el ánodo hubo una presión de selección por parte de los microorganismos electro-activos, y por las bacterias que consumen el sustrato y no aportan electrones fueron desechadas del ánodo. En la figura 5.7 se muestran las remociones obtenidas en las celdas para todos los ciclos.

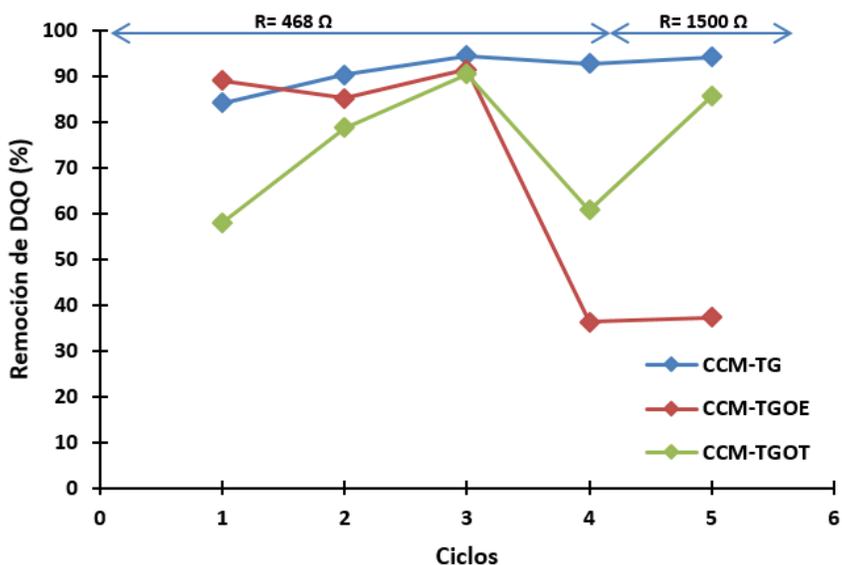


Figura 5.7 Remoción de materia orgánica en forma de DQO medidos en los materiales de electrodos.

La DQO proveniente del efluente de la CCM-TG fue la que mayor remoción obtuvo debido a que proporcionó las mejores condiciones para que a partir del consorcio mixto presente en el inóculo, solamente los microorganismos electro-activos colonizaran el electrodo.

## 5.11 Comportamiento del pH

El pH para el influente de todas las celdas permaneció aproximadamente constante con un valor de 7.01. Mientras que para los efluentes de la CCM-TG se midió un pH promedio de 7.91, la CCM-TGOE registró un pH promedio de 7.40 y la CCM-TGOT registró un pH promedio de 7.61. No hubo cambios importantes en el pH al realizar el cambio de la resistencia externa de 468  $\Omega$  a 1500  $\Omega$ .

## 5.12 Resumen de resultados

La CCM-TG fue la que generó mayor voltaje, densidad de corriente, densidad de potencia y remoción de DQO. Esto fue debido a que en el ánodo existieron diferentes comunidades de microorganismos que aportaban diferentes potenciales, algunos con capacidad exoelectrogenica y otros que consumían el sustrato. El desempeño de este material de electrodo lo hace el adecuado para el diseño de una celda de una cámara. A continuación se muestra una tabla con los promedios de voltaje, densidad de corriente, densidad de potencia, eficiencia coulombica y remoción de DQO para cada una de las celdas, durante las resistencias externas de 468  $\Omega$  y 1500  $\Omega$ .

Tabla resumen para cada uno de los materiales con diferente condición de operación.

R= 468 $\Omega$	CCM-TG	CCM-TGOE	CCM-TGOT
mV	189 $\pm$ 5	94 $\pm$ 4	113 $\pm$ 3
mA/m <sup>2</sup>	126 $\pm$ 3	61 $\pm$ 9	73 $\pm$ 14
mW/m <sup>2</sup>	24 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1	8 $\pm$ 1
% E.C.	4	3	4
% DQO	90	76	72
R= 1500 $\Omega$	CCM-TG	CCM-TGOE	CCM-TGOT
mV	158 $\pm$ 76	140 $\pm$ 78	149 $\pm$ 62
mA/m <sup>2</sup>	33 $\pm$ 16	30 $\pm$ 16	31 $\pm$ 13
mW/m <sup>2</sup>	6 $\pm$ 5	5 $\pm$ 4	5 $\pm$ 4
% E.C.	3	8	3
% DQO	94	37	86

E.C. Eficiencia coulombica

CCM-TG: Celda de combustible microbiana con electrodos de tela de grafito.

CCM-TGOE: Celda de combustible microbiana con electrodos de tela de grafito oxidados electroquímicamente.

CCM-TGOT: Celda de combustible microbiana con electrodos de tela de grafito oxidados térmicamente.

Respecto a los materiales modificados muy probablemente el tratamiento al que fueron sometidos hizo que se modificara su estructura, creando compuestos en su superficie que no favorecieran la colonización de los microorganismos electro-activos en los electrodos, y por lo tanto generaran densidades de corriente y densidades de potencia más bajas en comparación que las celdas con electrodos sin modificar. Algunos investigadores han encontrado la formación de grupos quinona en las superficies de electrodos oxidados de tela de grafito (Cercado *et al.*, 2013). Sin embargo, se requieren de más estudios de las comunidades de microorganismos en los electrodos oxidados para entender si existe una relación directa con respecto de los microorganismos que colonicen el electrodo, con el tipo de tratamiento al que se sometieron los electrodos oxidados.

### 5.13 Conclusiones del capítulo

Los electrodos de tela de grafito sin modificar presentaron un mejor desempeño debido a que generaron mayor voltaje ( $194 \pm 11$  mV), densidad de corriente ( $110 \pm 37$  mA/m<sup>2</sup>), densidad de potencia ( $21 \pm 7$  mW/m<sup>2</sup>), remoción de DQO ( $89 \pm 4$  %) y eficiencia coulombica ( $4 \pm 1$  %) a diferencia de los electrodos modificados.

Al ajustar las tres celdas con la resistencia externa de  $1500 \Omega$  las densidades de corriente y las densidades de potencia disminuyeron. El voltaje incrementó en las celdas con electrodos modificados mientras que en la celda con electrodos sin modificar disminuyó. Respecto a la remoción de DQO se observó mejoría tanto en las celdas con electrodos de tela de grafito sin modificar como en la celda con electrodos de tela de grafito oxidados por tratamiento térmico. En la celda con electrodos de tela de grafito oxidados electroquímicamente la tendencia de remoción disminuyó 50 %, lo que permitió aumentar 8% la eficiencia coulombica con respecto de las otras dos celdas (3 %).

## **6 ESTRATEGIAS DE CONTROL PARA LA COLONIZACIÓN DE CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS**

### **6.1 Introducción**

En la actualidad casi no existen sistemas automatizados que funcionen para operar las CCM de manera óptima. Si bien, lo poco que hay son algunos software que permiten monitorear el voltaje en línea que se genera en las celdas. Por otro lado, todavía es competencia humana tener que alimentar, vaciar y ajustar una resistencia externa de manera manual. Por lo tanto se implementó un sistema automatizado que nos permita operar la celda de manera eficiente disminuyendo la incertidumbre ocasionada por operarla manualmente.

Además todavía no existe una estrategia para la colonización de CCM que este ya estandarizada y que nos proporcione los pasos necesarios para colonizar las CCM, mejorando la cantidad de microorganismos electro-activos o ánodo-respiratorios que se adhieren al ánodo. Por lo tanto, lo que se busca en esta segunda etapa de la experimentación es encontrar una estrategia de colonización que nos proporcione las más altas densidades de corriente y de potencia durante la puesta en marcha de las CCM.

### **6.2 Metodología**

En la etapa anterior se concluyó que la tela de grafito fue el mejor material de electrodo que se puede utilizar como ánodo con respecto del fieltro de grafito. Partiendo de este material como electrodo se diseñaron y manufacturaron tres celdas con materiales de bajo costo para que fueran implementadas en un sistema automatizado.

La operación de las celdas con el sistema automatizado fue descrita en la metodología general de este trabajo. Además de los pasos llevados a cabo para la implementación de las estrategias de colonización en el sistema automatizado. En primera instancia se colonizaron dos celdas al mismo tiempo (CCM-F y CCM-V). Se alimentaron con agua residual sintética, para cada litro se utilizó 30 % de agua residual del campus UNAM-Juriquilla y 70 % de una solución buffer de fosfatos más 10 ml de vitaminas y 15 ml de minerales. Como fuente de carbono se le añadió 20mM de acetato de sodio. Las dos celdas fueron operadas por 11 ciclos. Cada ciclo duró de 2-3 días. Los ciclos se terminaban cuando los voltajes llegaban a 30 mV. En una segunda instancia se colonizó la CCM-V2.

### **6.3 Estrategia de control con resistencia fija**

La estrategia consistió en colonizar por lotes una CCM con una resistencia fija de 1500  $\Omega$  e ir monitoreando el voltaje, calcular las densidades de corriente y de potencia para cada ciclo. La prueba se terminó cuando los valores de densidades de corriente y de potencia permanecieron estables. La idea con esta estrategia fue la de arrancar la celda con una condición de resistencia o carga en la que siempre fuera la misma, por lo tanto a los microorganismos electro-activos colonizados en el ánodo nunca se les sacaría de su equilibrio. No obstante, la ganancia energética de los microorganismos se estaría incrementando, favoreciendo más desarrollo de biomasa en el ánodo y un incremento en el voltaje y corriente (Logan *et al.*, 2006). Los pasos para implementar esta estrategia están en el capítulo de metodología.

### **6.4 Estrategia de control con resistencia variable**

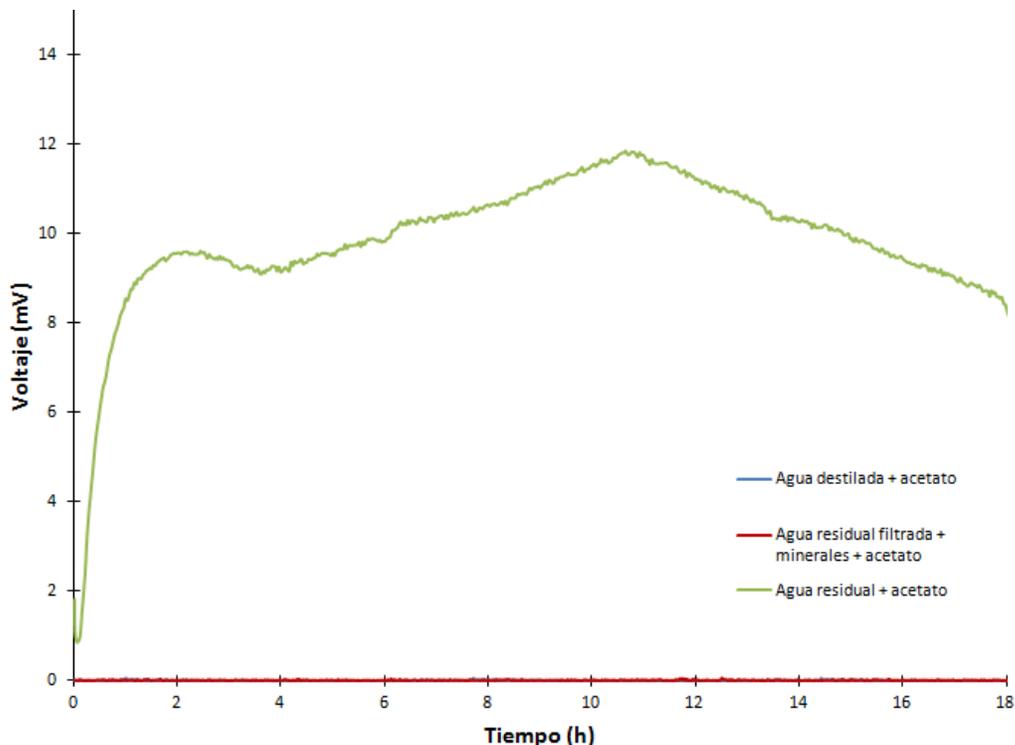
Esta estrategia consistió en colonizar por lotes la CCM utilizando la resistencia externa o carga como variable de control. Se realizó en cada ciclo de operación curvas de polarización y de potencia para calcular la resistencia interna de la celda en un momento específico de tiempo. Una vez encontrado la resistencia interna se ajustaría la resistencia externa por esta nueva. Se estuvo monitoreando el voltaje y calculando las densidades de corriente y de potencia. La prueba se terminó cuando los valores de densidades de corriente y de potencia permanecieron estables. La idea con esta estrategia fue la de hacer barridos con diferentes resistencias externas (100  $\Omega$  a 47000  $\Omega$ ) en la celdas y el de ir variando la resistencia externa en función de la resistencia interna previamente calculada con la finalidad de ejercer una presión de selección que favorezca la colonización en el ánodo de aquellos microorganismos electro-activos (Guwy *et al.*, 2012). Los pasos para implementar esta estrategia están en el capítulo de metodología.

#### **6.4.1 Estrategia de control con resistencia variable II**

Esta estrategia consistió en colonizar por lotes la CCM utilizando la resistencia externa o carga como variable de control. Se realizó en cada ciclo de operación un barrido con  $\pm 20\%$  de la resistencia externa en función de la corriente generada con la resistencia inicial. La resistencia externa que proporcione la mayor potencia fue la que se ajustó a la celda. Se estuvo monitoreando el voltaje y calculando las densidades de corriente y de potencia. La prueba terminó cuando los valores de densidades de corriente y de potencia permanecieron estables. La idea con esta estrategia fue la de realizar barridos con cambios no muy amplios en la resistencia externa que la lleguen a sacar de su equilibrio, con la finalidad de ejercer una presión de selección que favorezca la colonización en el ánodo de aquellos microorganismos electro-activos (Guwy *et al.*, 2012). Los pasos para implementar esta estrategia están en el capítulo de metodología.

## 6.5 Evidencia de generación de voltaje debido a las bacterias

Para asegurarnos que el voltaje que se produciría en la celda de una cámara se debía al proceso de obtener energía eléctrica a partir de la energía química contenida en la materia orgánica presente en el agua residual. Se alimentó la celda con tres electrólitos diferentes, agua destilada más acetato, agua residual centrifugada y filtrada más minerales y acetato y agua residual más acetato. En la figura 6.1 se muestra la generación de voltaje para estos tres electrólitos.

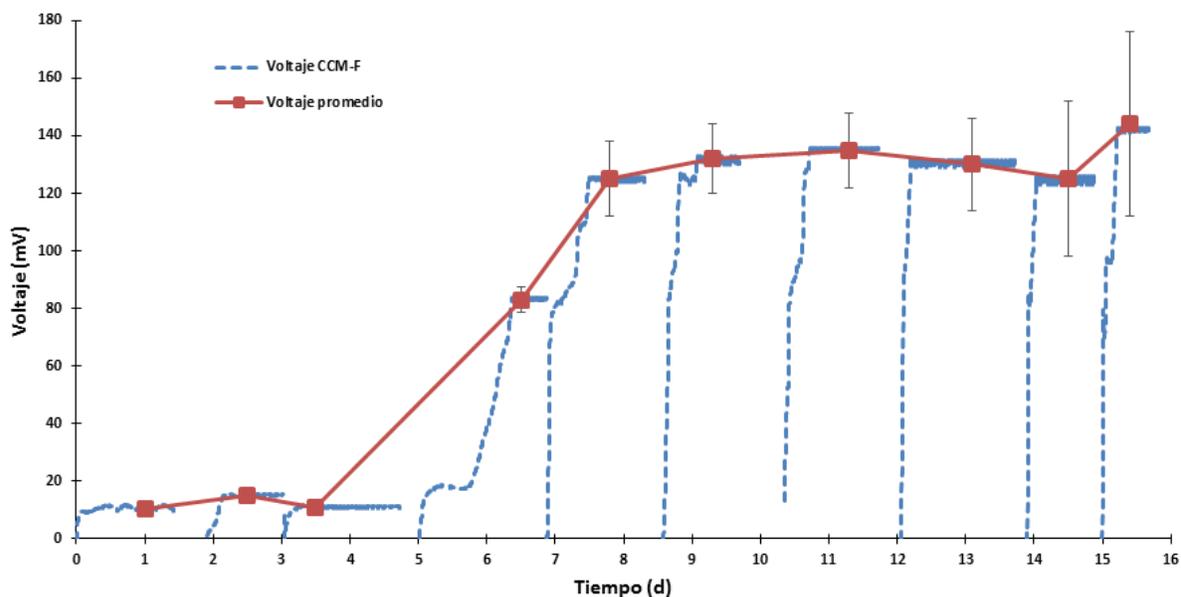


**Figura 6.1 Evidencia de la generación de voltaje debido a las bacterias**

El agua destilada más acetato y el agua residual centrifugada y filtrada más minerales y acetato no generaron nada de voltaje por lo que se descarta que la celda de combustible funcione como una celda electroquímica. Sin embargo, el agua residual más acetato si generó voltaje por lo tanto existe una fuerte evidencia de que las bacterias oxidan la materia orgánica presente en el agua residual y transfieren electrones hacia el ánodo.

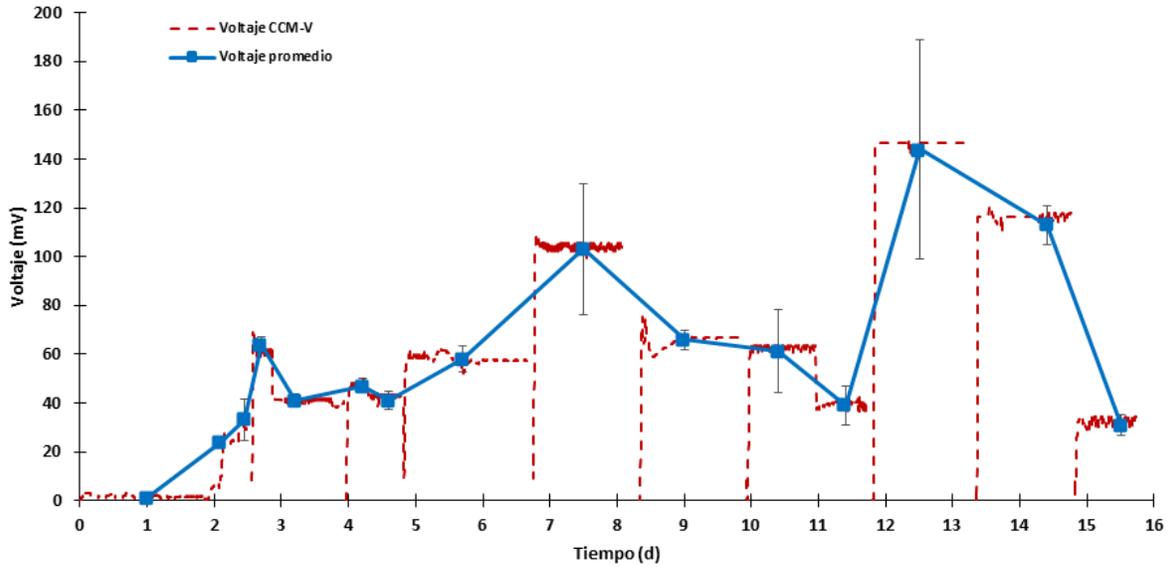
## 6.6 Puesta en marcha de las celdas

Durante la puesta en marcha de las celdas con resistencia fija, se observó que el voltaje durante los primeros dos ciclos oscilaba entre 5-10 mV. Esta es una primera etapa en donde se están adhiriendo las bacterias electro-activas al electrodo y están liberando pocos electrones. En una segunda etapa ya se encuentran adheridas suficientes bacterias electro-activas al electrodo y por lo tanto, liberan mayor cantidad de electrones. En esta segunda etapa se incrementa sustancialmente el voltaje de 4 a 8 veces, generando voltajes entre 80-100 mV. El tiempo que tardó la biopelícula en madurar a una segunda etapa y liberar electrones de manera sustancial fue alrededor de 6.8 días. Por lo tanto, el tiempo que tardan las celdas en llegar a esta segunda etapa y liberar electrones de manera sustancial va a ser el criterio que utilizaremos para determinar cuál estrategia fue la mejor. En las siguientes figuras se muestran el desempeño de los voltajes en una fase ascendente y fase estable durante la puesta en marcha de las CCM-F, CCM-V y CCM-V2.



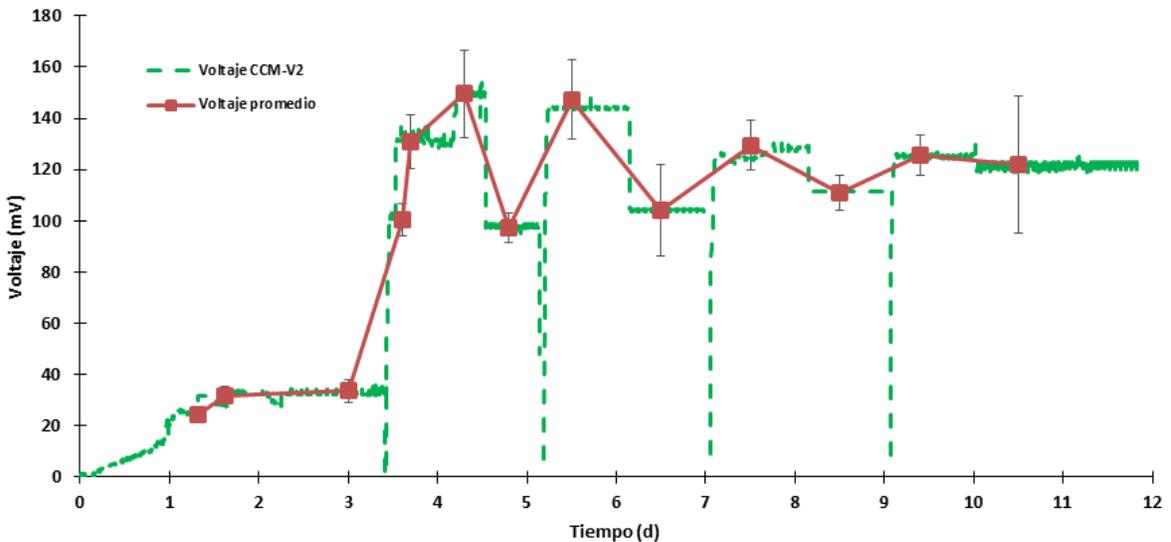
**Figura 6.2 Puesta en marcha de la celda con resistencia fija de 1500  $\Omega$  (CCM-F)**

El arranque de la celda con una estrategia de resistencia variable (CCM-V) le tomó alrededor de 7 días en presentar un voltaje alrededor de 100 mV. Este hecho puede ser debido a los cambios de la resistencia externa con valores muy amplios durante los primeros ciclos de la puesta en marcha ya que se les estresaba bastante a las bacterias durante esta etapa.



**Figura 6.3 Puesta en marcha de la celda con resistencia variable (CCM-V)**

El arranque de la celda con una estrategia de resistencia variable dos (CCM-V2) le tomó alrededor de 3 días en presentar un voltaje alrededor de 100 mV. Por lo tanto, podemos observar que los cambios no tan amplios en la resistencia externa favoreció a un rápido incremento de la biopelícula y por con siguiente un aumento sustancial de hasta 4 veces el voltaje generado con respecto al voltaje inicial en una primera etapa.



**Figura 6.4 Puesta en marcha de la celda con resistencia variable (CCM-V2)**

## 6.7 Generación de voltaje

Las tres celdas de combustible fueron capaces de degradar materia orgánica presente en el agua residual y generar un voltaje y una corriente. Para calcular los voltajes promedios se tomó la parte superior de cada curva de voltaje en cada ciclo. Por lo que se calculó que el voltaje promedio durante los primeros cinco días de la puesta en marcha de las celdas. En la CCM-F fue de  $12 \pm 3$  mV. Mientras que en la CCM-V se calculó un voltaje promedio de  $39 \pm 20$  mV. Respecto en la CCM-V2 se calculó un voltaje promedio de  $81 \pm 50$ . En las figuras 6.2, 6.3 y 6.4 se muestran los comportamientos de los voltajes en la CCM-F, CCM-V y CCM-V2.

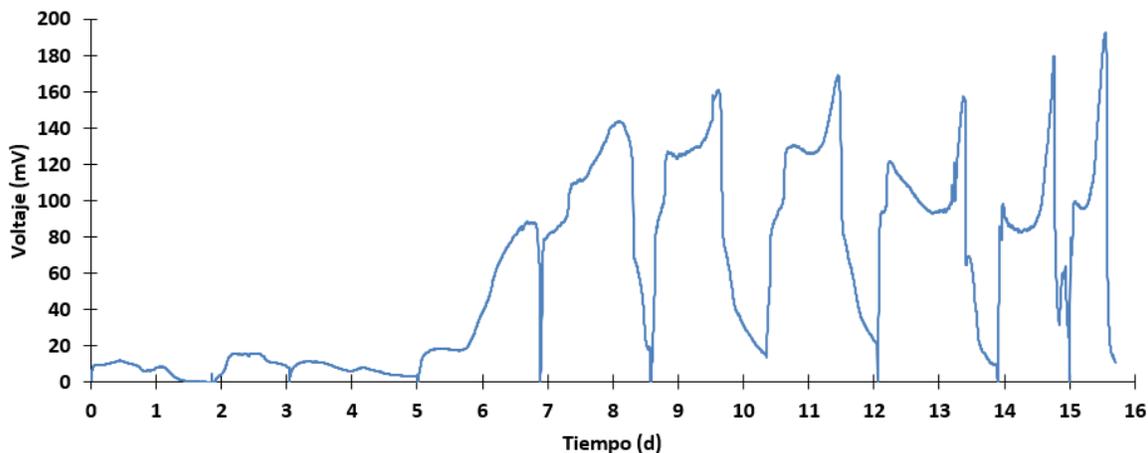


Figura 6.2 Comportamiento del voltaje en la celda con resistencia fija de  $1500 \Omega$  (CCM-F)

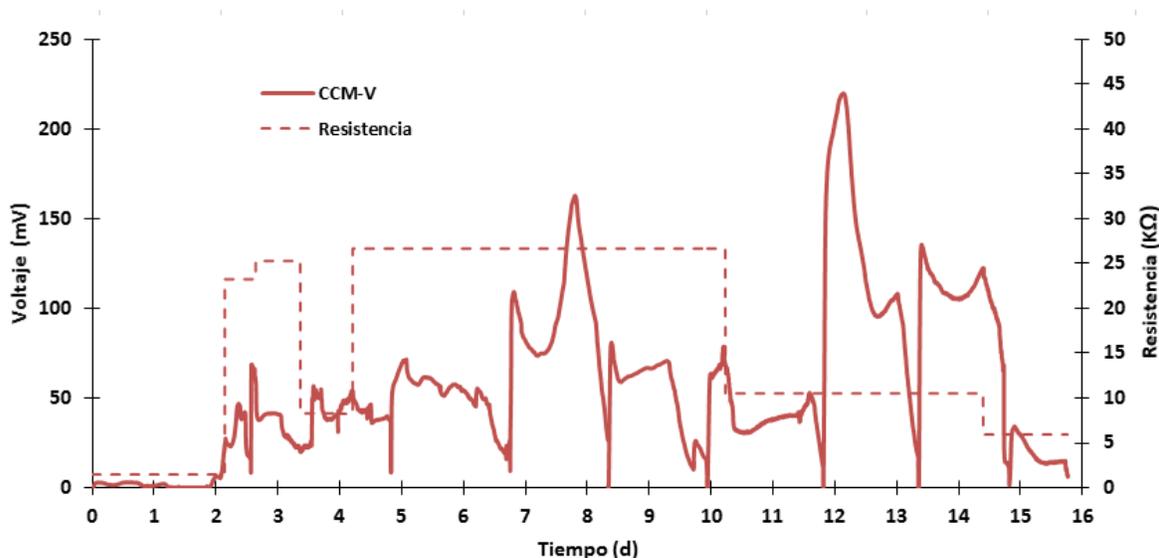
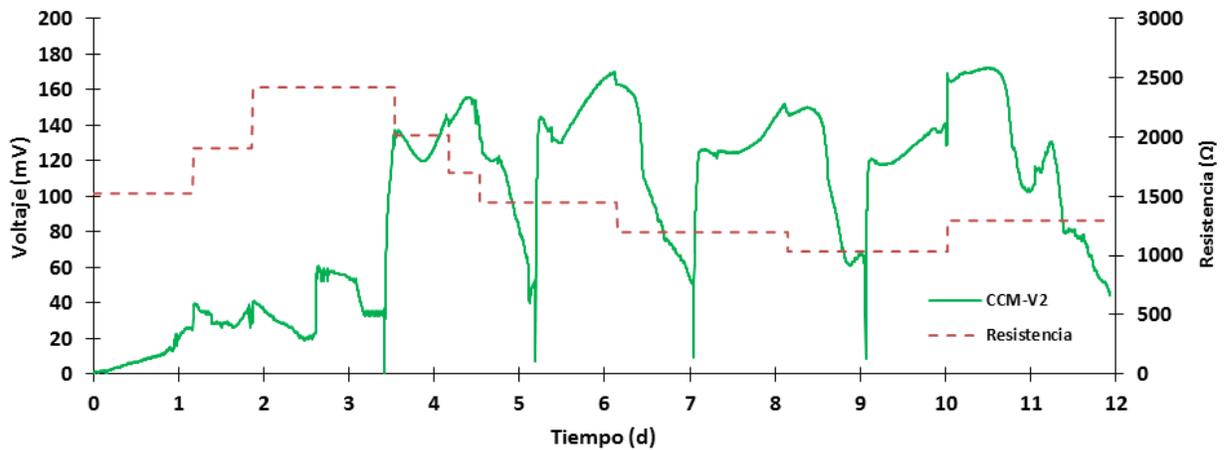


Figura 6.3 Comportamiento del voltaje en la celda con resistencia variable (CCM-V)



**Figura 6.4 comportamiento del voltaje en la celda con resistencia variable CCM-2**

De las gráficas 6.2, 6.3 y 6.4 podemos apreciar que la celda que operó con resistencia variable dos (CCM-V2) generó un voltaje de 120 mV durante el tercer día a diferencia de la CCM-F y CCM-V que comenzaron a generar voltajes de 90 mV y 100 mV alrededor del sexto día. Esto puede ser debido a que la presión de selección que se estaba ejerciendo con la variación de  $\pm 20\%$  de la resistencia externa era la adecuada, ya que al disminuir la resistencia externa gradualmente, la corriente puede ir en aumento (Guwy *et al.*, 2012), y por lo tanto se puede ir optimizando el voltaje, la corriente y la potencia de la celda. Respecto de la CCM-V en la grafica se aprecia que al ir cambiando la resistencia externa hubo un cambio en el voltaje medido, este resultado se esperaba debido a que el voltaje obedece a la ley de ohm. Sin embargo con el paso de los ciclos la resistencia interna que se estuvo calculando iba en aumento, alrededor de 26000  $\Omega$  por lo que se procedio dejarla con esa resistencia durante los siguientes tres ciclos para que las bacterias tuvieran el tiempo suficiente para aclimatarse a esa condición de operación. Al noveno ciclo se volvio a calcular la resistencia interna la cual fue disminuyendo hasta alcanzar un valor de 6000  $\Omega$ .

## 6.8 Densidad de corriente

Se calculó la densidad de corriente promedio para las tres celdas durante los primeros 5 días de la puesta en marcha de las celdas. La CCM-F obtuvo una densidad promedio de  $3 \pm 1$  mA/m<sup>2</sup>. La CCM-V obtuvo una densidad promedio de  $1 \pm 0.6$  mA/m<sup>2</sup>. La CCM-V2 obtuvo una densidad promedio de  $10 \pm 6$  mA/m<sup>2</sup>. En la figura 6.5 y 6.6 se muestran el comportamiento de las densidades de corriente promedio en las tres celdas.

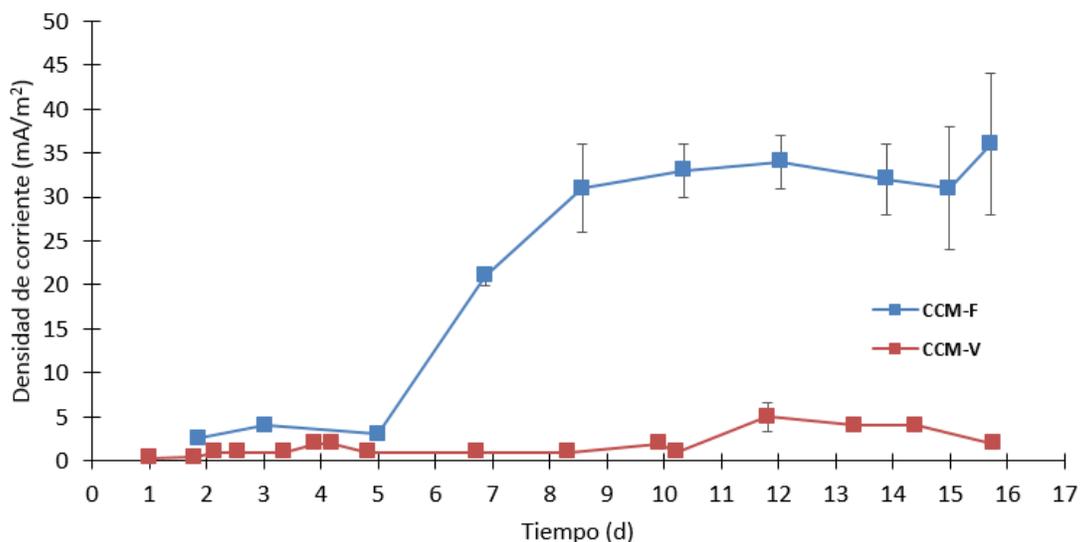


Figura 6.5 Comparación de las densidades de corriente promedio entre la CCM-F y la CCM-V

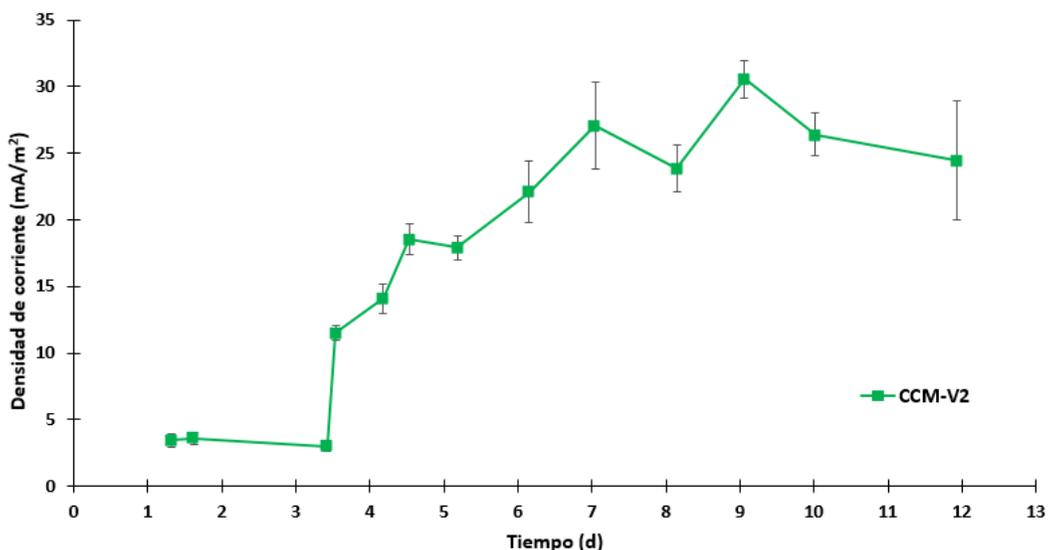


Figura 6.6 Densidades de corriente promedio en la CCM-V2

La CCM-V2 se tardó 3 días en presentar una densidad de corriente de 12 mA/m<sup>2</sup>. Esto es debido a que las variaciones en la resistencia externa no son tan grandes ni tan frecuentes que permiten a los microorganismos electro-activos que se aclimaten adecuadamente a cada

cambio de resistencia externa, promoviendo una mayor densidad de corriente con el transcurso del tiempo. Mientras que en la CCM-F le tomó 6 días en presentar una densidad de corriente superior. Al estar trabajando con una resistencia fija estamos permitiendo que las bacterias obtengan el tiempo suficiente para aclimatarse a esa condición y por lo tanto que obtengan mayor ganancia energética por lo que pueden formar más biomasa en el ánodo para degradar más materia orgánica e incrementar la generación de corriente (Logan *et al.*, 2006 y Rabaey *et al.*, 2010). Respecto a CCM-V le tomó 12 días en presentar una densidad de corriente de 5 mA/m<sup>2</sup>. Esto es debido a las resistencias tan altas, que provocaron que se generaran corrientes muy bajas. Por lo tanto, al realizar barridos constantes con diferentes resistencias, estamos sacando de su equilibrio a las pocas bacterias electro-activas que pudiera estar colonizando el ánodo. Y por lo tanto, al ir realizando curvas de polarización y potencia en cada ciclo, no les estamos permitiendo a las bacterias a que se aclimaten a esa nueva condición.

## 6.9 Densidad de potencia

Se calculó la densidad de potencia promedio para las tres celdas durante los primeros 5 días de la puesta en marcha de las celdas. La CCM-F obtuvo una densidad promedio de  $0.006 \pm 0.01$  mW/m<sup>2</sup>. La CCM-V obtuvo una densidad promedio de  $0.036 \pm 0.03$  mW/m<sup>2</sup>. La CCM-V2 obtuvo una densidad promedio de  $1 \pm 0.5$  mW/m<sup>2</sup>. En las figuras 6.7 y 6.8 se muestran las densidades de potencia promedio en las tres celdas.

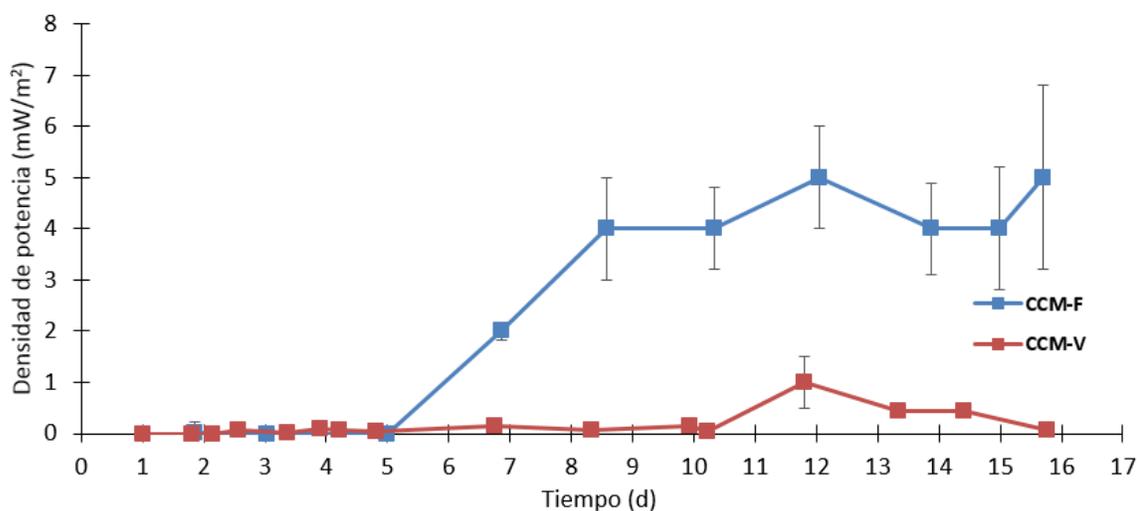


Figura 6.7 Densidades de potencia promedio en la CCM-F y CCM-V

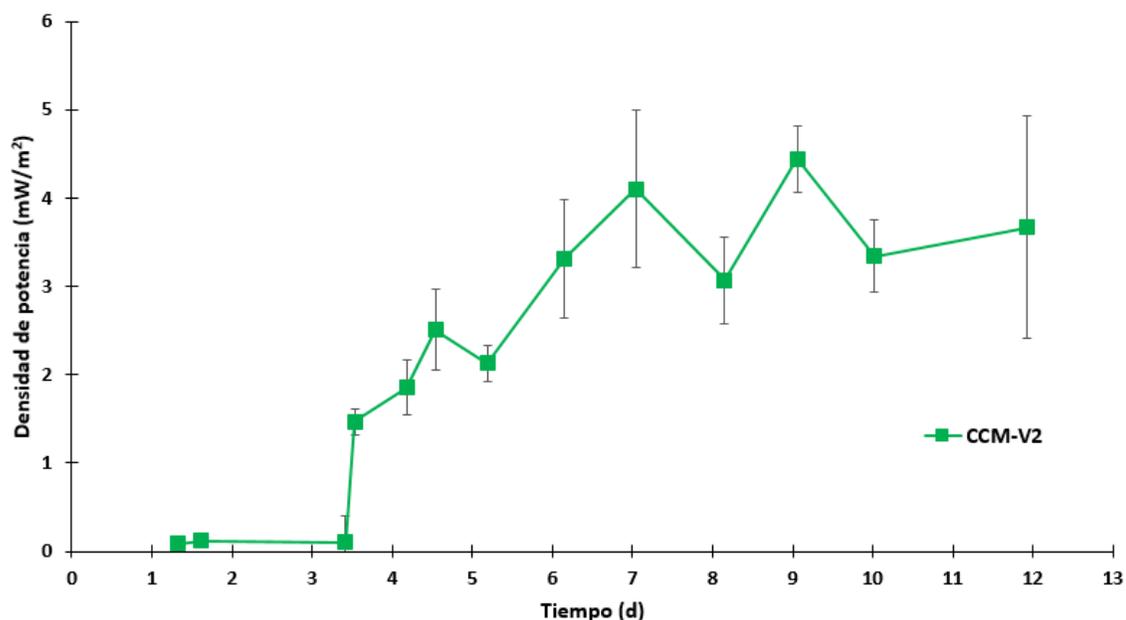


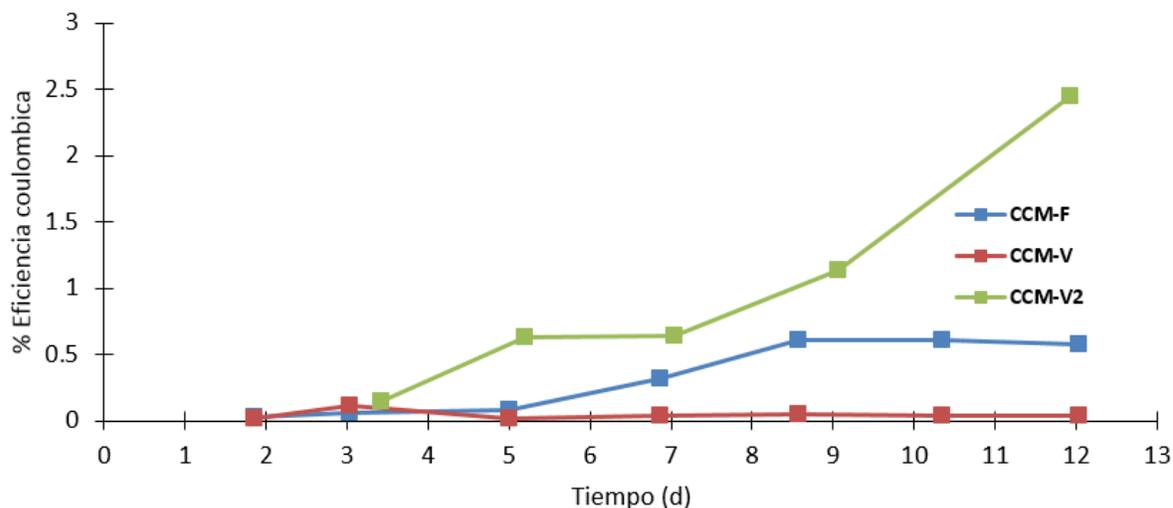
Figura 6.8 Densidades de potencia promedio en la CCM-V2

En la CCM-V2 se tardó 3 días en presentar una densidad de potencia de 1.5 mW/m<sup>2</sup>. En la gráfica de la CCM-V2 se aprecia el incremento de la potencia con respecto del cambio de resistencia. Este comportamiento fue muy similar al de la densidad de corriente. Mientras en la

CCM-F le tomó 6 días en generar una densidad de potencia de  $2 \text{ mW/m}^2$ . Este resultado se esperaba ya que las CCM son sistemas biológicos que evolucionan con el tiempo por lo tanto tienen una tendencia a ser dinámicos (Ieropoulos *et al.*, 2010). Respecto a la CCM-V le tomó 12 días en generar una densidad de potencia de  $1 \text{ mW/m}^2$ . Esto puede ser debido a las altas resistencias con las que se estuvo operado la CCM. A pesar de que las curvas de polarización y de potencia nos proporcionan una caracterización con respecto a los valores máximo de densidad de potencia que pueden generar. Muy probablemente al someter a los microorganismos a cambios tan abruptos en una etapa muy temprana en el desarrollo de la biopelícula los datos proporcionados en las curvas de polarización y de potencia pueden ser incorrectas. Además de que no se le permitió a los microorganismos el tiempo suficiente para que se aclimatará a esos valores de resistencia.

## 6.10 Eficiencia coulombica

Se calculó la eficiencia coulombica promedio durante los 5 primeros días de la puesta en marcha de las celdas. En la CCM-F se calculó una eficiencia coulombica promedio de 0.05 %, mientras que la CCM-V se calculó una eficiencia coulombica promedio de 0.04%, en la CCM-V2 se calculó una eficiencia promedio de 0.4 %. En la figura 6.9 se muestra el comportamiento de la eficiencia coulombica para cada la CCM-F, CCM-V y CCM-V2.



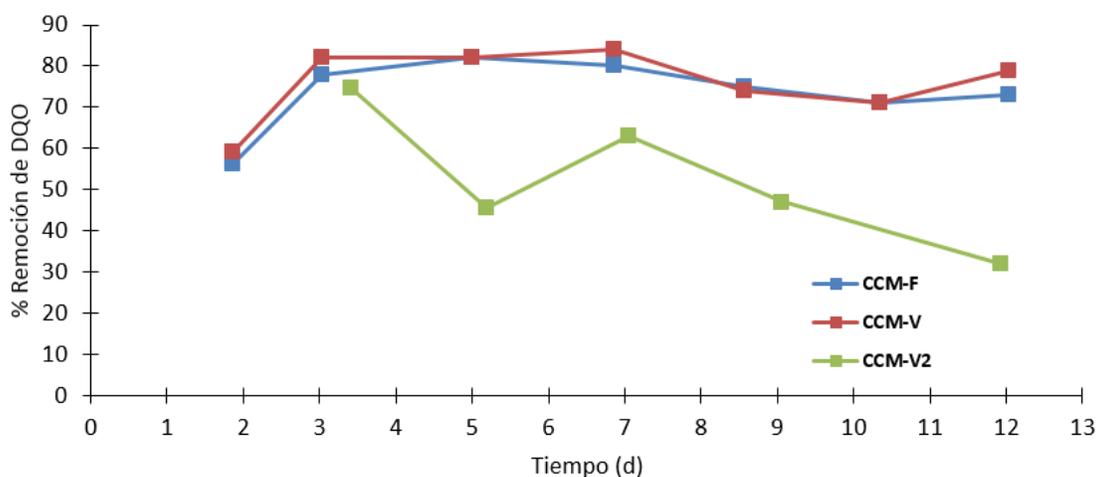
**Figura 6.9 Comparación entre las eficiencias coulombicas en CCM-F, CCM-V y CCM-V2**

En la gráfica se puede apreciar que al principio las eficiencias coulombicas de la de las tres celdas fueron menores al 1 %. Esto puede ser debido a la inestabilidad del inóculo ya que pudiera no contener la cantidad de bacterias electro-activas necesarias para la colonización. Respecto a la CCM-V2 podemos observar que la eficiencia coulombica conforme pasan los ciclos fue en aumento, esto es indicativo de que la presión de selección que proporcionó esta estrategia tiene una tendencia en aumento. Por lo tanto, podemos entender que al realizar esos barridos con  $\pm 20\%$  de la resistencia externa los microorganismos que van colonizando el ánodo son los electro-activos.

Los valores obtenidos de eficiencia coulombica en todos los casos fueron muy bajos con relación a trabajos similares con celdas de materiales de bajo costo operadas en el laboratorio 4% (Buitrón y Cervantes, 2013) por lo tanto, podemos suponer que hubo competencia en los electrodos por parte de otros microorganismos que no liberan electrones y que consumen el sustrato.

## 6.11 Remoción de materia orgánica en forma de DQO

Se midió para cada influente la DQO soluble con un valor promedio de  $887 \pm 116$  mg O<sub>2</sub>/L en todos los ciclos de operación y se calculó la remoción de DQO promedio en los 5 días de la puesta en marcha de las celdas. En la CCM-F la remoción de DQO promedio fue de  $72 \pm 13$  % mientras que para la CCM-V fue de  $76 \pm 10$  %, en la CCM-V2 fue de  $60 \pm 17$  %. En la figura 6.10 se muestra la comparación de remoción de DQO en todas las celdas.



**Figura 6.10 Comparación de la remoción de DQO entre las CCM-F, CCM-V y CCM-V2**

Las remociones de DQO en las CCM-F y CCM-V tienen un comportamiento bastante similar. Estos resultados nos proporcionan más bases para sustentar que los ánodos en ambas celdas no estaban completamente colonizadas por bacterias electro-activas que son las encargadas de consumir el sustrato y liberar los electrones, por lo tanto existían otro tipo de microorganismos que consumían el sustrato y liberaban CO<sub>2</sub>. Sin embargo la CCM-V2 presentó un comportamiento en donde la tendencia respecto de la remoción fue de ir de mayor a menor por lo que es una fuerte evidencia para sustentar que en esta celda se estaba ejerciendo una presión de selección adecuada por lo que el ánodo sería solamente colonizada por microorganismos electro-activos (Guwy *et al.*, 2012).

## **6.12 Comportamiento del pH**

El pH del influente en las tres celdas permaneció aproximadamente constante con un valor de  $7.00 \pm 0.05$ . Mientras que para los efluentes de la CCM-V se calculó un valor promedio de  $7.47 \pm 0.13$ , respecto al efluente de la CCM-F se calculó un valor promedio de  $7.42 \pm 0.15$ , y en el efluente de la CCM-V2 se calculó un valor promedio de  $7.48 \pm 0.10$ . El pH medido en los efluentes en las tres celdas concuerda con los pH proporcionados por autores que trabajan con CCM donde proponen que los microorganismos electro-activos trabajan mejor a pH cercanos a la neutralidad.

## **6.14 Conclusiones del capítulo**

La estrategia óptima de control fue la de arrancar una celda con una resistencia variable con el  $\pm 20\%$  de su resistencia externa (CCM-V2) debido a que proporcionó un mejor voltaje (120 mV), densidad de corriente ( $10 \text{ mA/m}^2$ ) y de potencia ( $1.5 \text{ mW/m}^2$ ) en el menor tiempo (3 días), a diferencia de la celda que operó con resistencia fija (CCM-F) en donde le tomó alrededor de 6 días en obtener valores similares.

## 7 CONCLUSIONES

### Etapa I. Selección del inóculo y material de los electrodos

La celda con electrodos de tela de grafito e inóculo de lixiviado de composta presentó un mejor desempeño que la celdas que utilizaron fieltro de grafito e inóculo de lixiviado de composta y la celda que utilizó tela de grafito y lodo anaerobio. Bajo las mejores condiciones se obtuvo un voltaje de  $162 \pm 36$  mV, una densidad de potencia de  $9 \pm 3$  mW/m<sup>2</sup> y una eficiencia coulombica de 12 %.

Los electrodos modificados por oxidación electroquímica y oxidación térmica no fueron capaces de generar mayores voltajes, densidades de corriente y de potencia respecto a los electrodos sin modificar, esto puede ser debido a la formación de compuestos inhibitorios como quinonas que no favorecen la colonización por parte de los microorganismos electroactivos. Con los electrodos de tela de grafito sin modificar se obtuvo un voltaje de  $194 \pm 11$  mV, una densidad de corriente de  $110 \pm 37$  mA/m<sup>2</sup> y una densidad de potencia de  $21 \pm 7$  mW/m<sup>2</sup>.

### Etapa II. Estrategia de colonización

Se logró diseñar, manufacturar y operar una CCM con un cátodo de bajo costo y sin membrana. Esta celda produjo una densidad de potencia de 3 mW/m<sup>2</sup> y una capacidad de degradación de materia orgánica en forma de DQO de 76 %.

La estrategia de control más eficiente fue la de arrancar una celda con una resistencia variable manteniendo esta variación en  $\pm 20\%$  de la resistencia externa. Con esta estrategia se generó al tercer día de la puesta en marcha: 96% más voltaje (120 mV), 60% más densidad de corriente (10 mA/m<sup>2</sup>) y 66% más densidad de potencia (1.5 mW/m<sup>2</sup>) que con la celda operada con una resistencia fija de 1500  $\Omega$ .

## BIBLIOGRAFÍA

- Aelterman, P., Freguia, S., Keller, J., Verstraete, W., & Rabaey, K. 2008. The anode potential regulates bacterial activity in microbial fuel cells. *Appl.Microbiol.Biotechnol.*, 78(3): 409-418.
- Aelterman, P., Rabaey, K., Clauwaert, P., & Verstraete, W. 2006. Microbial fuel cells for wastewater treatment. *Water Sci.Technol.*, 54(8): 9-15.
- Aldrovandi, A., Marsili, E., Stante, L., Paganin, P., Tabacchioni, S., & Giordano, A. 2009. Sustainable power production in a membrane-less and mediator-less synthetic wastewater microbial fuel cell. *Bioresour.Technol.*, 100(13): 3252-3260.
- Amend, J. P. & Shock, E. L. 2001. Energetics of overall metabolic reactions of thermophilic and hyperthermophilic Archaea and bacteria. *FEMS Microbiol.Rev.*, 25(2): 175-243.
- Biffinger, J. C. & Ringeisen, B. R. 2008. Engineering microbial fuels cells: recent patents and new directions. *Recent Pat Biotechnol.*, 2(3): 150-155.
- Bond, D. R., Holmes, D. E., Tender, L. M., & Lovley, D. R. 2002. Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments. *Science*, 295(5554): 483-485.
- Bond, D. R. & Lovley, D. R. 2003. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. *Appl.Environ.Microbiol.*, 69(3): 1548-1555.
- Bond, D. R. & Lovley, D. R. 2005. Evidence for involvement of an electron shuttle in electricity generation by *Geothrix fermentans*. *Appl.Environ.Microbiol.*, 71(4): 2186-2189.
- Buitrón, G., Moreno-Andrade, I., Perez, J., Betancur, M. J., & Moreno, J. A. 2006. Optimal biodegradation of phenol and municipal wastewater using a controlled sequencing batch reactor. *Water Sci.Technol.*, 54(11-12): 273-280.
- Buitrón, G., C. Cervantes-Astorga. 2013. Performance Evaluation of a low cost microbial fuel cell using municipal wastewater. *Water Air Soil Pollution.*, (2013)224:1470
- Catal, T., Xu, S., Li, K., Bermek, H., & Liu, H. 2008. Electricity generation from polyalcohols in single-chamber microbial fuel cells. *Biosens.Bioelectron.*, 24(4): 855-860.
- Cercado, B., Cházaro-Ruiz, L. F., Ruiz, V., López-Prieto, I.J., Buitrón, G., Razo-Flores, E. 2013. Biotic and abiotic characterization of bioanodes formed on oxidized carbon electrodes as a basis to predict their performance. *Biosens.Bioelectron.*, 50(2013) 373-381.
- Cheng, S., Liu, H., & Logan, B. E. 2006. Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells. *Environ.Sci.Technol.*, 40(1): 364-369.

- Fan, Y., Hu, H., & Liu, H. 2007. Sustainable power generation in microbial fuel cells using bicarbonate buffer and proton transfer mechanisms. *Environ.Sci.Technol.*, 41(23): 8154-8158.
- Feng, Y. J., Li, H., Wang, X., He, W. H., & Liu, Y. L. 2010. [Isolation and evaluation of exoelectrogenic bacteria in a baffled air-cathode microbial fuel cell]. *Huan.Jing.Ke.Xue.*, 31(11): 2804-2810.
- Feng, Y. J., Wang, X., Li, H., Yang, Q., Qu, Y. P., Shi, X. X., Liu, J., He, W. H., & Xie, M. L. 2010. [Progress in electricity generation from biomass using microbial fuel cell MFC]. *Huan.Jing.Ke.Xue.*, 31(10): 2525-2531.
- Giuliano C., Premier, J.R. Kim, I. Michie, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy. 2010. Automatic control of load increases power and efficiency in a microbial fuel cell. *Power Sources.*, 196(2011).2013-2019.
- Holmes, D. E., Bond, D. R., O'Neil, R. A., Reimers, C. E., Tender, L. R., & Lovley, D. R. 2004. Microbial communities associated with electrodes harvesting electricity from a variety of aquatic sediments. *Microb.Ecol.*, 48(2): 178-190.
- Hou, H., Li, L., de, F. P., & Han, A. 2011. Air-cathode microbial fuel cell array: a device for identifying and characterizing electrochemically active microbes. *Biosens.Bioelectron.*, 26(5): 2680-2684.
- Ieropoulos, I., Winfield, J., & Greenman, J. 2010. Effects of flow-rate, inoculum and time on the internal resistance of microbial fuel cells. *Bioresour.Technol.*, 101(10): 3520-3525.
- Jiang, J., Zhao, Q., Wei, L., & Wang, K. 2010. Extracellular biological organic matters in microbial fuel cell using sewage sludge as fuel. *Water Res.*, 44(7): 2163-2170.
- Kim, J. R., Min, B., & Logan, B. E. 2005. Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production. *Appl.Microbiol.Biotechnol.*, 68(1): 23-30.
- Li, J., Liu, G. L., Zhang, R. D., Luo, Y., Zhang, C. P., Li, M. C., & Quan, X. C. 2010. [Power generation from glucose and nitrobenzene degradation using the microbial fuel cell]. *Huan.Jing.Ke.Xue.*, 31(11): 2811-2817.
- Li, P., Wang, M., Chen, L., Liu, J., Zhao, Z., & Sun, L. 2009. Structures, protonation, and electrochemical properties of diiron dithiolate complexes containing pyridyl-phosphine ligands. *Dalton Trans.*,(11): 1919-1926.
- Liu, H., Cheng, S., & Logan, B. E. 2005a. Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environ.Sci.Technol.*, 39(14): 5488-5493.

- Liu, H., Cheng, S., & Logan, B. E. 2005b. Production of electricity from acetate or butyrate using a single-chamber microbial fuel cell. *Environ.Sci.Technol.*, 39(2): 658-662.
- Liu, H., Grot, S., & Logan, B. E. 2005. Electrochemically assisted microbial production of hydrogen from acetate. *Environ.Sci.Technol.*, 39(11): 4317-4320.
- Liu, H. & Logan, B. E. 2004. Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environ.Sci.Technol.*, 38(14): 4040-4046.
- Logan, B.E., *Microbial fuel cell*, 1807 Wiley 2007 1<sup>ed</sup> Edition USA.
- Logan, B. E. 2005. Simultaneous wastewater treatment and biological electricity generation. *Water Sci.Technol.*, 52(1-2): 31-37.
- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., & Rabaey, K. 2006. Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environ.Sci.Technol.*, 40(17): 5181-5192.
- Logan, B. E. & Rabaey, K. 2012. Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies. *Science*, 337(6095): 686-690.
- Logan, B. E. & Regan, J. M. 2006a. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends Microbiol.*, 14(12): 512-518.
- Logan, B. E. & Regan, J. M. 2006b. Microbial fuel cells--challenges and applications. *Environ.Sci.Technol.*, 40(17): 5172-5180.
- Michaelidou, U., ter, H. A., Euverink, G. J., Hamelers, H. V., Stams, A. J., & Geelhoed, J. S. 2011. Microbial communities and electrochemical performance of titanium-based anodic electrodes in a microbial fuel cell. *Appl.Environ.Microbiol.*, 77(3): 1069-1075.
- Min, B., Kim, J., Oh, S., Regan, J. M., & Logan, B. E. 2005. Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. *Water Res.*, 39(20): 4961-4968.
- Oh, S. E. & Logan, B. E. 2005. Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies. *Water Res.*, 39(19): 4673-4682.
- Oh, S. E. & Logan, B. E. 2006. Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells. *Appl.Microbiol.Biotechnol.*, 70(2): 162-169.

- Pandit, S., Sengupta, A., Kale, S., & Das, D. 2011. Performance of electron acceptors in catholyte of a two-chambered microbial fuel cell using anion exchange membrane. *Bioresour.Technol.*, 102(3): 2736-2744.
- Park, D. H., Vieille, C., & Zeikus, J. G. 2003. Bioelectrocatalysts: engineered oxidoreductase system for utilization of fumarate reductase in chemical synthesis, detection, and fuel cells. *Appl.Biochem.Biotechnol.*, 111(1): 41-53.
- Park, D. H. & Zeikus, J. G. 2003. Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. *Biotechnol.Bioeng.*, 81(3): 348-355.
- Pat, A. M., Vargas, A., & Buitron, G. 2011. Practical automatic control of a sequencing batch reactor for toxic wastewater treatment. *Water Sci.Technol.*, 63(4): 782-788.
- Pham, H., Boon, N., Marzorati, M., & Verstraete, W. 2009. Enhanced removal of 1,2-dichloroethane by anodophilic microbial consortia. *Water Res.*, 43(11): 2936-2946.
- Piciooreanu, C., van Loosdrecht, M. C., Curtis, T. P., & Scott, K. 2010. Model based evaluation of the effect of pH and electrode geometry on microbial fuel cell performance. *Bioelectrochemistry.*, 78(1): 8-24.
- Pinto, R. P., Srinivasan, B., Manuel, M. F., & Tartakovsky, B. 2010. A two-population bio-electrochemical model of a microbial fuel cell. *Bioresour.Technol.*, 101(14): 5256-5265.
- Puig, S., Serra, M., Coma, M., Cabre, M., Dolors, B. M., & Colprim, J. 2011. Microbial fuel cell application in landfill leachate treatment. *J.Hazard.Mater.*, 185(2-3): 763-767.
- Rabaey, K., Angenent L., Shroder, U. y Keller J. *Bioelectrochemical Systems: From extracellular electron transfer to biotechnological application*, IWA publishing, 2010. 1<sup>ed</sup> UK.
- Rabaey, K., Boon, N., Hofte, M., & Verstraete, W. 2005. Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells. *Environ.Sci.Technol.*, 39(9): 3401-3408.
- Rabaey, K., Boon, N., Siciliano, S. D., Verhaege, M., & Verstraete, W. 2004. Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer. *Appl.Environ.Microbiol.*, 70(9): 5373-5382.
- Rabaey, K., Lissens, G., Siciliano, S. D., & Verstraete, W. 2003. A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnol.Lett.*, 25(18): 1531-1535.
- Rabaey, K. & Rozendal, R. A. 2010. Microbial electrosynthesis - revisiting the electrical route for microbial production. *Nat.Rev.Microbiol.*, 8(10): 706-716.

- Rabaey, K. & Verstraete, W. 2005. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends Biotechnol.*, 23(6): 291-298.
- Regisser, F., Lavoie M. A., Champagne Y. G. Belanger D. 1995. Randomly oriented graphite electrode. Part.1 Effect of electrochemical pretreatment on the electrochemical behavior and chemical composition of the electrode. *Electroanalytical chemistry.*, 415(1996) 47-54
- Ren, Z., Steinberg, L. M., & Regan, J. M. 2008. Electricity production and microbial biofilm characterization in cellulose-fed microbial fuel cells. *Water Sci.Technol.*, 58(3): 617-622.
- Rezaei, F., Xing, D., Wagner, R., Regan, J. M., Richard, T. L., & Logan, B. E. 2009. Simultaneous cellulose degradation and electricity production by *Enterobacter cloacae* in a microbial fuel cell. *Appl.Environ.Microbiol.*, 75(11): 3673-3678.
- Rodrigo, M. A., Canizares, P., Garcia, H., Linares, J. J., & Lobato, J. 2009. Study of the acclimation stage and of the effect of the biodegradability on the performance of a microbial fuel cell. *Bioresour.Technol.*, 100(20): 4704-4710.
- Rozendal, R. A., Hamelers, H. V., & Buisman, C. J. 2006. Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance. *Environ.Sci.Technol.*, 40(17): 5206-5211.
- Sun, M., Tong, Z. H., Sheng, G. P., Chen, Y. Z., Zhang, F., Mu, Z. X., Wang, H. L., Zeng, R. J., Liu, X. W., Yu, H. Q., Wei, L., & Ma, F. 2010. Microbial communities involved in electricity generation from sulfide oxidation in a microbial fuel cell. *Biosens.Bioelectron.*, 26(2): 470-476.
- van Loosdrecht, M. C., Heijnen, J. J., Eberl, H., Kreft, J., & Picioreanu, C. 2002. Mathematical modelling of biofilm structures. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 81(1-4): 245-256.
- Vargas, A. & Buitron, G. 2008. Automation of the acclimation phase in a sequencing batch reactor using dissolved oxygen regulation. *Biotechnol.Prog.*, 24(5): 1067-1074.
- Wang, H. Y., Bernarda, A., Huang, C. Y., Lee, D. J., & Chang, J. S. 2011. Micro-sized microbial fuel cell: a mini-review. *Bioresour.Technol.*, 102(1): 235-243.
- Wen, Q., Wu, Y., Cao, D., Zhao, L., & Sun, Q. 2009. Electricity generation and modeling of microbial fuel cell from continuous beer brewery wastewater. *Bioresour.Technol.*, 100(18): 4171-4175.
- Zhang, C., Liu, G., Zhang, R., & Luo, H. 2010. Electricity production from and biodegradation of quinoline in the microbial fuel cell. *J.Environ.Sci.Health A Tox.Hazard.Subst.Environ.Eng*, 45(2): 250-256.

## **PRODUCTOS**

### **Artículos**

1. I.J. López-Prieto, I. Torres Zuñiga, A. Vargas and G. Buitrón (2013) Implementation of Automatic System for Microbial Fuel Cell Colonization. En preparación.
2. Bibiana Cercado, Luis Felipe Cházaro-Ruiz, Vianey Ruiz, Israel de Jesús López-Prieto, Germán Buitrón, Elias Razo-Flores (2013) Biotic and abiotic characterization of bioanodes formed on oxidized carbon electrodes as a basis to predict their performance. *Biosensors and Bioelectronics* 50 (2013) 373-381

### **Congresos y seminarios**

1. I.J. López-Prieto, I. Torres Zuñiga, A. Vargas and G. Buitrón. Automatic System for Microbial Fuel Cell Colonization. En 11th IWA conference on Instrumentation Control and Automation (Narbonne, Francia) 18-20 Septiembre, 2013. Presentación oral.
2. V. Ruiz, I. J. López-Prieto, B. Cercado, L.F. Cházaro, E. Razo<sup>2</sup> and G. Buitrón. Comparison of Microbial Fuel Cell performance using different electrode materials as anode and different inocula. En 13<sup>th</sup> World Congress on Anaerobic Digestion: Recovering (bio) Resources for the World. (Santiago de Compostela, España) 25-28 de Junio, 2013. Cartel
3. I.J. López-Prieto, L. Salazar, I. Torres Zuñiga, A. Vargas and G. Buitrón. Automatic System for Microbial Fuel Cell Colonization. En 3rd Mexico Young Water Professional Conference 2013. (San Luis Potosí, SLP) 24-26 de Abril, 2013. Presentación oral.
4. I.J. López-Prieto, L. Salazar, A. Vargas, G. Buitrón. Automatic Strategy for a Microbial Fuel Cell Colonization. En 12th International Symposium on the Genetics of Industrial Microorganisms and XV National Congress of Biotechnology and Bioengineering. (Cancun, México) 23-28 de Junio, 2012. Cartel
5. B. Cercado, I. J. López, V. Ruiz, L. F. Cházaro, G. Buitrón, E. Razo. Uso de electrodos de carbón con tratamiento oxidativo en la formación de bioanodos para celdas de combustible microbianas. En VI Congreso de Biotecnología y Bioingeniería del Sureste. (Merida, México) 24-26 de junio 2012