



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Energías Renovables

STACK DE CELDAS DE COMBUSTIBLE  
MICROBIANAS A ESCALA PILOTO PARA EL  
TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE  
CERVECERÍA

Tesis que presenta

I. A. OLIVIA ZAPATA MARTÍNEZ

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO, ENERO 2020

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Dra. Liliana Alzate Gaviria por su asesoría y apoyo durante el desarrollo del proyecto.

A la Dra. Denys Kristalia Villa Gómez por su aporte de conocimientos al proyecto, así como por su constante seguimiento y dedicación en mi trayectoria académica.

Al comité conformado por la Dra. Galdy Hernández Zarate y el Dr. Raúl Tapia Tussell por sus revisiones, aportes y sugerencias en el proyecto.

Al M. en C. Jorge Domínguez Maldonado por su apoyo tanto en detalles técnicos como por aporte de conocimiento durante el desarrollo del proyecto.

Al Ing. Gerardo Cámara Chalé y al M. en C. Rodrigo Moreno Cervera, por todos sus contribuciones en procesos técnicos antes y durante la operación del proyecto.

A mis revisores, la Dra. Daniella Esperanza Pacheco Catalán y la Dra. Verónica Ávila Vázquez por sus revisiones y observaciones de tesis.

Al Dr. David Valero por su constante apoyo y conocimiento durante la operación del proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por los recursos otorgados a través de la beca 492405.

## **DEDICATORIAS**

A mi mamá y papá, que de una u otra manera siempre han impulsado mi mente y mi espíritu para conseguir mis metas.

A mi hermana Laura por su paciencia, cariño y apoyo durante toda mi vida.

A mi hermano Noé que siempre ha sido una fuente de inspiración para mí.

A mis hermanos Alicia y Antonio que son un ejemplo de fuerza y perseverancia.

A mis compañeros de maestría, que además de haber aportado sus conocimientos a mi crecimiento académico, también propiciaron en mi un mejor ser humano.

## ÍNDICE

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES .....	3
1.1. Principio de funcionamiento de una CCM .....	3
1.2. Diseño de una celda de combustible microbiana .....	5
1.2.1. Diseños utilizados para escalamiento .....	6
1.2.2. <i>Stack</i> de CCM .....	7
1.3. Compartimento del ánodo.....	8
1.3.1. Materiales en el ánodo.....	8
1.3.2. Inóculo y sustrato.....	9
1.3.3. Biopelícula electroquímicamente activa .....	10
1.3.4. Sustrato en una CCM .....	11
1.4. Aguas residuales de cervecería .....	15
1.5. Membrana de intercambio protónico (MIP) .....	17
1.6. Compartimento del cátodo.....	18
1.7. Fundamentos electroquímicos de una CCM .....	19
1.7.1. Fuerza electromotriz (FEM) .....	19
1.7.2. Energía libre de Gibbs .....	20
1.7.3. Ecuación de Nernst .....	20
1.7.4. Potenciales de electrodos estándar .....	21
1.7.5. Sobrepotencial de una CCM.....	22
1.8. Técnicas electroquímicas .....	24
1.8.1. Curvas de polarización .....	24
1.8.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) .....	25
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA .....	29
2.1. Materiales.....	29
2.1.1. Construcción de las CCM .....	29
2.1.2. Montaje del <i>stack</i> .....	33
2.2. Inóculo.....	33
2.3. Composición del agua residual sintética (ARS).....	33
2.4. Composición del agua residual sintética de cervecería (ARSC).....	34
2.5. Agua residual real de cervecería (ARRC) .....	34
2.6. Operación del <i>Stack</i> de CCM.....	34

2.7.	Métodos analíticos.....	35
2.7.1.	Demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno total (NT), fósforo total (PT) y pH. ....	35
2.7.2.	Ácidos grasos volátiles (AGV's).....	35
2.7.3.	Sólidos totales (ST) y sólidos volátiles (SV).....	36
2.7.4.	Eficiencia coulombica (EC).....	36
2.8.	Mediciones electroquímicas.....	37
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		39
3.1.	Arranque del reactor.....	39
3.2.	Tratamiento con agua residual sintética (ARS).....	40
3.2.1.	Remoción de DQO.....	40
3.2.2.	Ácidos grasos volátiles.....	45
3.2.3.	Eficiencia coulombica.....	46
3.2.4.	Voltaje.....	47
3.2.5.	Curvas de polarización.....	48
3.2.6.	Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	51
3.3.	Tratamiento con agua residual sintética de cervecería (ARSC).....	55
3.3.1.	Remoción de DQO.....	55
3.3.2.	Ácidos grasos volátiles.....	58
3.3.3.	Eficiencia coulombica.....	60
3.4.	Tratamiento con agua residual real de cervecería (ARRC).....	62
3.4.1.	Remoción de DQO.....	62
3.4.2.	Ácidos grasos volátiles.....	63
3.4.3.	Eficiencia coulombica y pH.....	65
3.4.4.	Voltaje (ARSC y ARRC).....	66
3.4.5.	Curvas de polarización (ARSC y ARRC).....	67
3.4.6.	Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	71
CONCLUSIONES.....		75
BIBLIOGRAFÍA.....		77

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Vista simplificada de CCM de una y dos cámaras con modos posibles de transferencia de electrones.....	4
Figura 1.2. Esquema de diferentes tipos de celdas de combustible microbianas.....	5
Figura 1.3. Diseño tubular de una CCM.....	6
Figura 1.4. Celda de placa plana. ....	7
Figura 1.5. Diferentes stack de celdas de combustible microbianas utilizadas en el tratamiento de aguas residuales.....	8
Figura 1.6. Mecanismos implicados en la transferencia de electrones.....	11
Figura 1.7. Ciclo de óxido-reducción del nitrógeno.....	12
Figura 1.8. División de la demanda química de oxígeno en aguas residuales .....	13
Figura 1.9. Formula de Nafion.....	18
Figura 1.10. Curva de polarización idealizada.....	25
Figura 1.11. Representación de los datos del EIE en el diagrama de Nyquist.....	26
Figura 2.1. Cámara anódica.....	29
Figura 2.2. Ánodo con la terminal. ....	30
Figura 2.3. Cámara catódica y sus componentes.....	32
Figura 2.4. Montaje del stack.....	33
Figura 3.1. Start-up del sistema utilizando glucosa como sustrato. ....	39
Figura 3.2. Ciclos de carga utilizando Agua residual sintética.....	41
Figura 3.3. Concentración promedio de AGV'S en el tratamiento con agua residual sintética. ....	45
Figura 3.4. Curvas de polarización obtenidas con agua residual tinética. ....	49
Figura 3.5. Circuito equivalente empleado en el trataminto de datos de EIE.....	52
Figura 3.6 Diagrama de Nyquist para el tratamiento con agua residual sintética. ....	53
Figura 3.7. Remoción de DQO con agua residual sintética de cervecería (batch).....	56
Figura 3.8. Ciclos de carga utilizando Agua residual sintética de cervecería.....	57
Figura 3.9. Generación de AGV's durante el tratamiento en batch del agua residual sintética de cervecería.....	58
Figura 3.10. Concentración promedio de AGV'S en el tratamiento con agua residual sintética de cervecería. ....	60
Figura 3.11. Ciclos de carga utilizando Agua residual sintética de cervecería.....	63

Figura 3.12. Concentración promedio de AGV'S en el tratamiento con agua residual real de cervecería.....	64
Figura 3.13. Curvas de polarización obtenidas con Agua residual sintética de cervecería. ....	68
Figura 3.14. Curvas de polarización obtenidas con agua residual real de cervecería. ....	70
Figura 3.15. Diagrama de Nyquist para el tratamiento con Agua residual sintética de cervecería y Agua residual real de cervecería. ....	72

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Potenciales estándar $E^\circ$ y potenciales teóricos para condiciones típicas en CCM [33] .....	21
Tabla 2.1. Caracterización del inóculo, de las diferentes aguas residuales utilizadas en la experimentación. ....	36
Tabla 3.1. Comparativa entre diferentes estudios para el tratamiento de aguas residuales sintéticas, domésticas y de cervecería con CCM.....	42
Tabla 3.2. Valores de resistencias y elementos de fase constante obtenidos durante el ajuste en el tratamiento de ARS.....	54
Tabla 3.3 Eficiencia coulombica y pH promedio obtenido durante los tratamientos con ARSC y ARRC.....	65
Tabla 3.5. Valores de resistencias y elementos de fase constante obtenidos durante el ajuste en cada uno de los tratamientos.....	74

## LISTADO DE ABREVIATURAS.

AGV's.- Ácidos grasos volátiles.  
ARRC.- Agua residual real de cervecería.  
ARSC.- Agua residual sintética de cervecería.  
ARS.- Agua residual sintética doméstica.  
BEA.- Biopelícula electroquímicamente activa  
CCM.- Celdas de combustible microbianas.  
CO.- Carga orgánica.  
CP.- Curva de polarización.  
DP.- Densidad de potencia.  
DC.- Densidad de corriente.  
DQO.-Demanda química de oxígeno.  
EC.- Eficiencia coulombica.  
EIE.- Espectroscopia de impedancia electroquímica.  
FEM.- Fuerza electromotriz.  
MIP.- Membrana de intercambio protónico.  
NT.- Nitrógeno total.  
pH.- Potencial de hidrógeno.  
PT.- Fósforo total.  
*Stack*.- Conjunto de celdas de combustible.  
ST.- Sólidos totales.  
SV.- Sólidos volátiles.  
TRH.- Tiempo de retención hidráulico.



## RESUMEN

Las celdas de combustible microbianas (CCM) se han utilizado en el tratamiento de aguas residuales tanto domésticas como industriales, obteniendo energía como valor agregado, tal es el caso del presente estudio, donde se utilizaron nueve CCM para realizar el tratamiento de 150 L de agua residual sintética doméstica (ARS), agua residual sintética de cervecería (ARSC) y agua residual real de cervecería (ARRC), empleando como parámetros de evaluación la disminución de la demanda química de oxígeno (DQO), la generación de ácidos grasos volátiles (AGV's), la eficiencia coulombica (EC), el pH, el voltaje, la potencia y las resistencias. El arranque se llevó a cabo con ARS utilizando una concentración de 1.2 gDQO/L obteniendo como resultado un voltaje máximo de 0.47 V y una disminución a 0.3 gDQO/L (día 17), posteriormente se realizó la alimentación en semibatch suministrando 0.46 gDQO/L de ARS, presentando una disminución del  $99.16 \pm 1.14$  % de DQO en ciclos de dos días y mostrando una transformación de AGV's en ácido acético (día 1) y butírico (ambos en el día 2), un pH de  $7.10 \pm 0.18$ , EC de  $50.33 \pm 1.53$  %, voltaje máximo de 0.4 V, potencia de  $851.15 \text{ mW/m}^3$  y una resistencia de  $378.7 \pm 70.8 \Omega$ . En el tratamiento con ARSC se empleó la misma concentración que con ARS (0.46 gDQO/L), mostrando ciclos de 4 días con una disminución de  $97.9 \pm 1.8$  % de DQO, en los AGV's se detectó ácido acético (en los 4 días) y propiónico (en el día 2), el pH y la EC fueron de  $7.55 \pm 0.12$  y  $62.34 \pm 1.45$  respectivamente, en el caso de las mediciones electroquímicas se observó un incremento ( $0.44 \text{ V}$ ,  $1938.02 \text{ mW/m}^3$  y  $160 \pm 6.1 \Omega$ ). A diferencia del ARSC, el ARRC presentó ciclos de 5 días con una eliminación de DQO del  $98.8 \pm 1.9$  % y se detectaron tres AGV's (acético, propiónico y butírico); se observó una disminución respecto al ARSC en el pH ( $7.30 \pm 0.09$ ), EC ( $56.5 \pm 0.71$ ), voltaje ( $0.39 \text{ V}$ ) y potencia ( $1454.37 \text{ mW/m}^3$ ) y un incremento de la resistencia total ( $203.3 \pm 8.1 \Omega$ ). El ARS presenta la mayor eficiencia de eliminación de carga orgánica dado que se llevó a cabo en periodos más cortos (2 días) respecto al ARSC y ARRC, sin embargo, el ARSC es el que genera la mayor potencia y voltaje de los tres tratamientos.

## ABSTRACT

Microbial fuel cells (CCM) have been used in the treatment of both domestic and industrial wastewater, obtaining energy as an added value, such is the case of the present study, where nine CCM were used to carry out the treatment of 150L of domestic synthetic wastewater (DSW), brewery synthetic wastewater (BSW) and brewery real wastewater (BRW). The evaluation parameters used were the decrease in chemical oxygen demand (COD), the generation of volatile fatty acids (VFA), columbic efficiency (CE), pH, voltage, power and resistors. The start-up was carried out with DSW with a concentration of 1.2 gCOD/L with a maximum voltage of 0.47 V and a decrease to 0.3 gCOD/L (day 17). Then a feeding semibatch was started using 0.46 gCOD/L of DSW, presenting cycles in 2 days with a  $99.16 \pm 1.14\%$  COD decrease, with a transformation in VFA of acetic acid (day 1) and butyric acid (both day 2), the pH ( $7.10 \pm 0.18$ ) and CE ( $50.33 \pm 1.53$ ) remained stable. The maximum values of voltage, power and resistance were 0.4V,  $851.15 \text{mW/m}^3$  and  $378.7 \pm 70.8 \Omega$  respectively. In the treatment with BSW the same concentration was used as with DSW (0.46 gCOD/L), showing cycles in 4 days with a decrease of  $97.9 \pm 1.8\%$  COD, in the AGV's acetic acid was detected (to 4 days) and propionic (day 2), the pH and CE were  $7.55 \pm 0.12$  and  $62.34 \pm 1.45$ , respectively. The electrochemical measurements showed an increase ( $0.44 \text{V}$ ,  $1938.02 \text{mW/m}^3$  and  $160 \pm 6.1 \Omega$ ). Unlike the BSW, the BRW presented cycles in 5 days with a COD removal of  $98.8 \pm 1.9\%$  and three VFA (acetic, propionic and butyric) were detected, a decrease was observed with respect to the BSW in pH ( $7.30 \pm 0.09$ ), EC ( $56.5 \pm 0.71$ ), voltage ( $0.39 \text{V}$ ) and power ( $1454.37 \text{mW / m}^3$ ) and an increase in total resistance ( $203.3 \pm 8.1 \Omega$ ). The DSW has the highest efficiency of organic charge elimination since it is carried out in shorter periods (2 days) with respect to the BSW and BRW. However, the BSW is the one that generates the highest power and voltage of the three treatments.

## INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible microbianas son una tecnología emergente dentro de las energías renovables. Consiste en un dispositivo que utiliza microorganismos para convertir la energía química presente en un sustrato en energía eléctrica, esto es posible cuando bajo ciertas condiciones algunos microorganismos transfieren los electrones producidos en su actividad metabólica a un electrodo externo artificial (ánodo) [1]. Una de las grandes ventajas de estos dispositivos es que pueden simultáneamente recuperar energía y tratar aguas residuales [2].

La importancia del tratamiento de aguas residuales radica en mejorar la calidad del agua de descarga, lo que a su vez es esencial para el cuidado de la salud pública y el medio ambiente [3]. Actualmente en México se generan 6.7 miles de millones de metros cúbicos de aguas residuales al año y se espera un aumento de 9.2 miles de millones de metros cúbicos para el 2030 [4]. A diferencia de las aguas residuales domésticas, las aguas residuales industriales suelen contener mayor variedad y cantidad de contaminantes [2].

Un ejemplo de aguas residuales industriales son las aguas residuales de cervecería, de las que se llegan a generar volúmenes de 18 a 3000 m<sup>3</sup> por día dependiendo del tamaño de la cervecería. En especial las microcervecías presentan una problemática debido a que suelen descargar el agua residual directamente al sistema municipal de drenaje o a cuerpos de agua sin tratamiento, ya que no se regulan en la misma medida que las cervecías a gran escala [5], además, dicha agua llega a presentar una carga hasta 10 veces mayor que las aguas residuales domésticas [6].

México es el cuarto productor de cerveza a nivel mundial [7] y presenta proyecciones de aumento respecto a microcervecías. Yucatán es uno de los estados que se encuentra dentro de dicho prospecto, encontrándose dentro de los 10 principales productores de cerveza artesanal [8], lo cual se traduce en mayor generación de agua residual sin regulación adecuada. Debido a esto es necesario implementar tratamientos que permitan una descarga de bajo riesgo para la salud y el medio ambiente.

En México el principal tratamiento que se le da a las aguas residuales de cervecería es a través de procesos anaerobios [9, 10], si bien, es un proceso efectivo, para su operación se requiere control de temperatura [2], por otro lado, los tratamientos empleados con aireación presentan altos costos de operación. Por lo tanto, aunque la tecnología de celdas de combustible todavía no está optimizada para la producción de energía, tiene gran potencial para el tratamiento de aguas residuales con un requerimiento mínimo o nulo de energía. Autores como Dong *et. al.* [11], Feng *et. al.* [12], Wen *et. al.* [13], Zhuang *et. al.* [14], Lu *et. al.* [2], Yu *et. al.* [15] han empleado con éxito aguas residuales de cervecería en celdas de combustible microbianas debido a que el contenido de la materia orgánica (azúcares, almidón, etanol, ácidos grasos, entre otros) es fácilmente biodegradable [16] y presenta concentraciones bajas de compuestos inhibidores [6].

Las estrategias que se han aplicado para favorecer la generación de energía y la disminución de la carga orgánica se han enfocado en el tipo de materiales que constituyen la CCM, en la configuración del sistema, en la formación de circuitos y en el modelado [17], [18]. Esto ha permitido que recientes investigaciones presenten sistemas a escala piloto Feng *et. al.* [19], Dong *et. al.* [11], Wu *et. al.* [20], Ge *et. al.* [21] donde se incluyen dichas estrategias, no obstante, aún se están generando investigaciones orientadas a la optimización del proceso, dado que aún se presentan problemáticas como una alta resistencia en el sustrato y los materiales, el alto costo de los materiales, entre otras [19].

Por lo anteriormente expuesto, en el presente estudio se evaluó el funcionamiento de un sistema a escala piloto (150 L) conformado por un apilamiento de CCM (*Stack*) de cátodo aireado empleando electrodos a base de carbón (ánodo de carbón granular y membrana de tela de carbón) e interconectadas en paralelo a la trayectoria del flujo de operación [22]. El sustrato utilizado fue agua residual doméstica sintética [23, 24], agua residual sintética de cervecería [25] y agua residual real de cervecería.

## CAPÍTULO 1

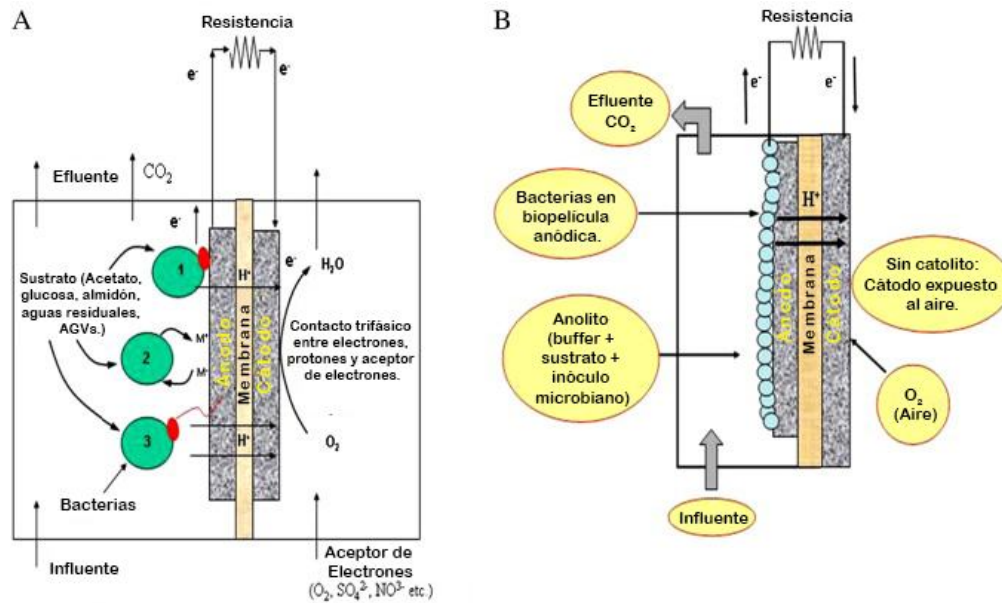
### ANTECEDENTES

#### 1.1. Principio de funcionamiento de una CCM

El proceso general de la actividad metabólica de los microorganismos comienza con la oxidación de compuestos químicos u orgánicos, donde una vez oxidados, emplean moléculas intermedias que facilitan el transporte de electrones para dar inicio al sistema de transporte de electrones y finalmente al aceptor de electrones terminal que en el caso de los microorganismos aeróbicos se trata del oxígeno [26].

En una CCM tanto los microorganismos como el donador de electrones se encuentra en el mismo compartimento, denominado cámara anódica, aquí es donde ocurre la oxidación del compuesto. No obstante, los electrones recuperados se transfieren a un ánodo en lugar del oxígeno u otro aceptor de electrones externo. Una vez que se encuentran en el ánodo, los electrones pasan a través de un circuito y finalmente al cátodo (compartimento denominado cámara catódica), donde se encuentra el aceptor terminal. Un ejemplo de aceptor terminal de electrones, es el oxígeno [26].

Debido a que ocurre un desvío de electrones desde la actividad metabólica hacia los electrodos (ánodo y cátodo), se obtiene energía eléctrica a partir de energía química en una CCM [26] (Figura 1.1). Generalmente ambas cámaras están separadas por una membrana, la cual permite el transporte de protones de la cámara anódica a la catódica, donde finalmente llega al oxígeno para formar agua. De este modo ocurre que el oxígeno es un agente oxidante con alto potencial reductor, por lo cual, es uno de los principales elementos utilizados en el compartimento catódico de las CCM. Además, presenta una disminución en el costo [17] debido a que se puede utilizar el oxígeno que se encuentra en el aire, proceso que se conoce como cátodo aireado. No obstante, existen otros elementos como Cr, Pb y Ni que también se han utilizado como agentes reductores [27, 28].



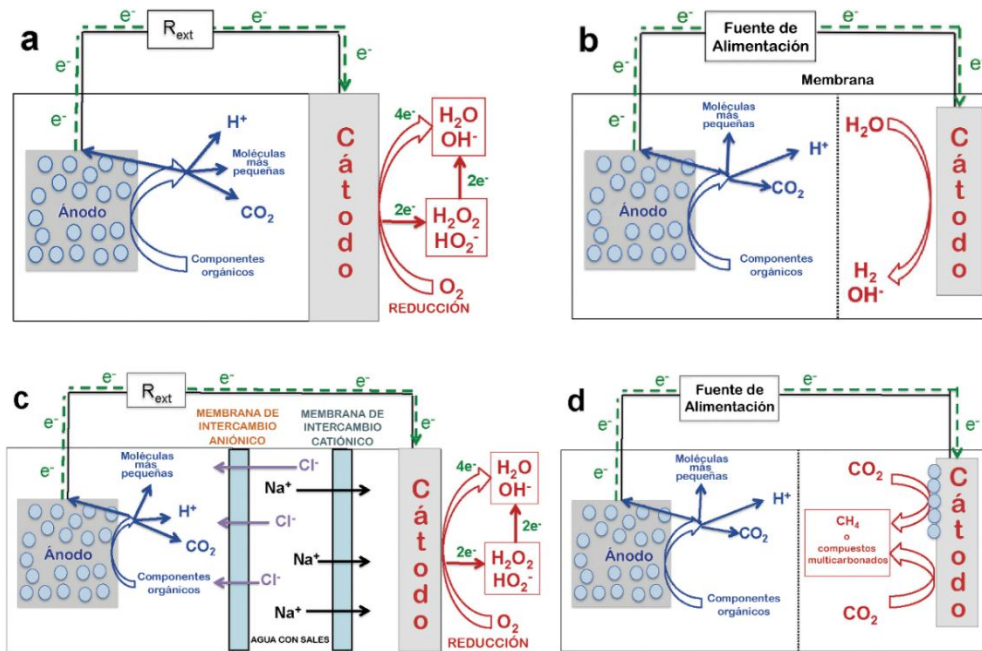
**Figura 1.1.** (A) Se muestra una vista simplificada de una CCM de dos cámaras con modos posibles de transferencia de electrones. (1) Transferencia directa de electrones (vía citocromos de la membrana externa); (2) transferencia de electrones a través de mediadores; y (3) transferencia de

Las CCM siguen presentando diversos cambios tanto en su configuración como en su uso. Estas variaciones generalmente se hacen dependiendo del propósito de la investigación, incluso se han reportado estudios donde se han empleado en ambientes reales tales como efluentes industriales y residuos orgánicos [29, 6], o bien en ambientes naturales como sedimentos y marinos [30, 31] con el fin de dar saneamiento *in situ*. No obstante, la eficiencia general de las CCM aún presenta complicaciones debido a la cinética de bacterias electroactivas y su interacción con el electrodo [17], a la turbulencia en cada compartimento el suministro y el consumo de oxígeno en la cámara del cátodo, la oxidación de sustratos en la cámara del ánodo, el transporte de electrones desde el compartimento del ánodo a la superficie del ánodo y la permeabilidad de la membrana de intercambio de protones [32].

## 1.2. Diseño de una celda de combustible microbiana

El diseño de una CCM juega un papel importante en el objetivo del estudio, si bien, el propósito es maximizar la producción de energía mientras se minimiza el volumen de la misma, es importante recalcar que uno de los principales objetivos cuando dicha tecnología se utiliza para el tratamiento de aguas residuales, es minimizar el costo y maximizar la oxidación del sustrato, o bien, producir un efluente de calidad de descarga específica [26].

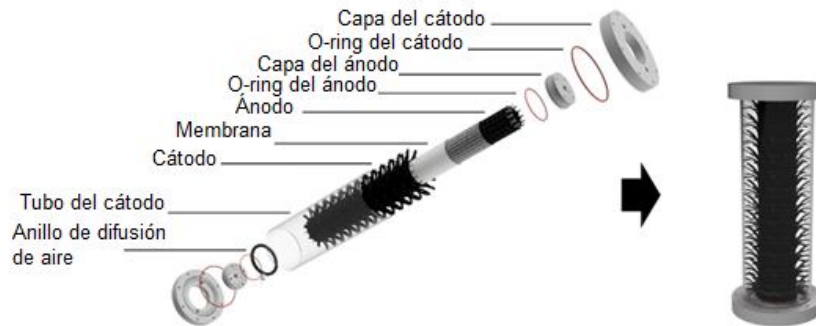
Existen diferentes diseños de CCM (Figura 1.2), siendo los de una y dos cámaras los más utilizados en el tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, el uso de una sola cámara ha cobrado mayor interés en dicho propósito, ya que se disminuye el costo de fabricación, debido a que el cátodo se encuentra expuesto directamente al aire, permitiendo un fácil acceso al oxígeno para su posterior reducción [6, 32, 17].



**Figura 1.2.** (a) Esquema de una celda de combustible microbiana, (b) celda electrolítica microbiana, (c) celda de destilación microbiana y (d) celda de electrólisis microbiana [19].

### 1.2.1. Diseños utilizados para escalamiento

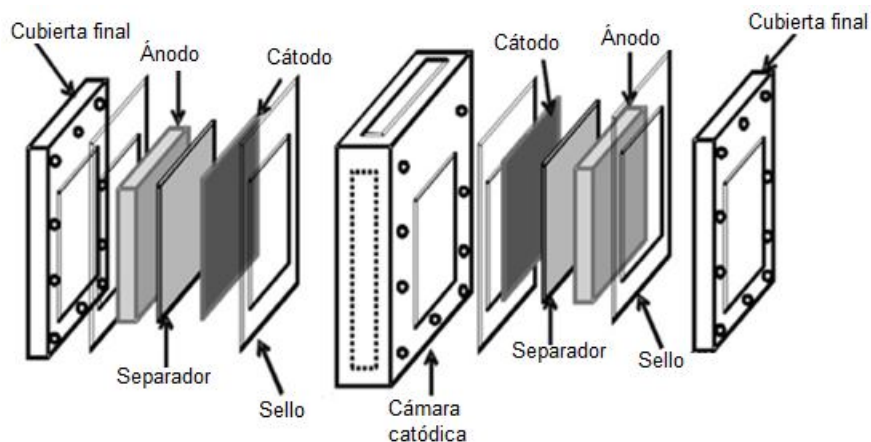
Además de las variaciones respecto al diseño de una o dos cámaras, también se han realizado variaciones respecto a su configuración, siendo los de placa plana y tubular los que se han implementado para su uso escalamiento. Cabe mencionar que una de las prioridades al escalar esta tecnología es su posible aplicación, en su mayoría para el tratamiento de aguas residuales [33, 34]. La configuración tubular generalmente consiste en una cámara anódica en forma de tubo, el cual permite mantener el ánodo y el agente donador de electrones aislado del cátodo, tomando en cuenta que se encuentran en contacto con la membrana; varios de estos diseños presentan ánodos que consisten en un cepillo cilíndrico, material granular o un electrodo plano. El cátodo se encuentra en contacto directo con la membrana, por lo tanto, la posición de la membrana depende de la configuración catódica y anódica (Figura 1.3) [34, 2].



**Figura 1.3.** Diseño tubular de una CCM [4]

En la configuración de placa plana, tanto la cámara anódica como la catódica cuentan con una forma cuadrada o rectangular, separando el ánodo y el cátodo por medio de la membrana (Figura 1.4). Una de las ventajas que presenta este diseño es que se incrementa la velocidad de difusión iónica y se reduce la resistencia interna debido a que la distancia entre el ánodo y el cátodo se reduce al mínimo [34, 35].



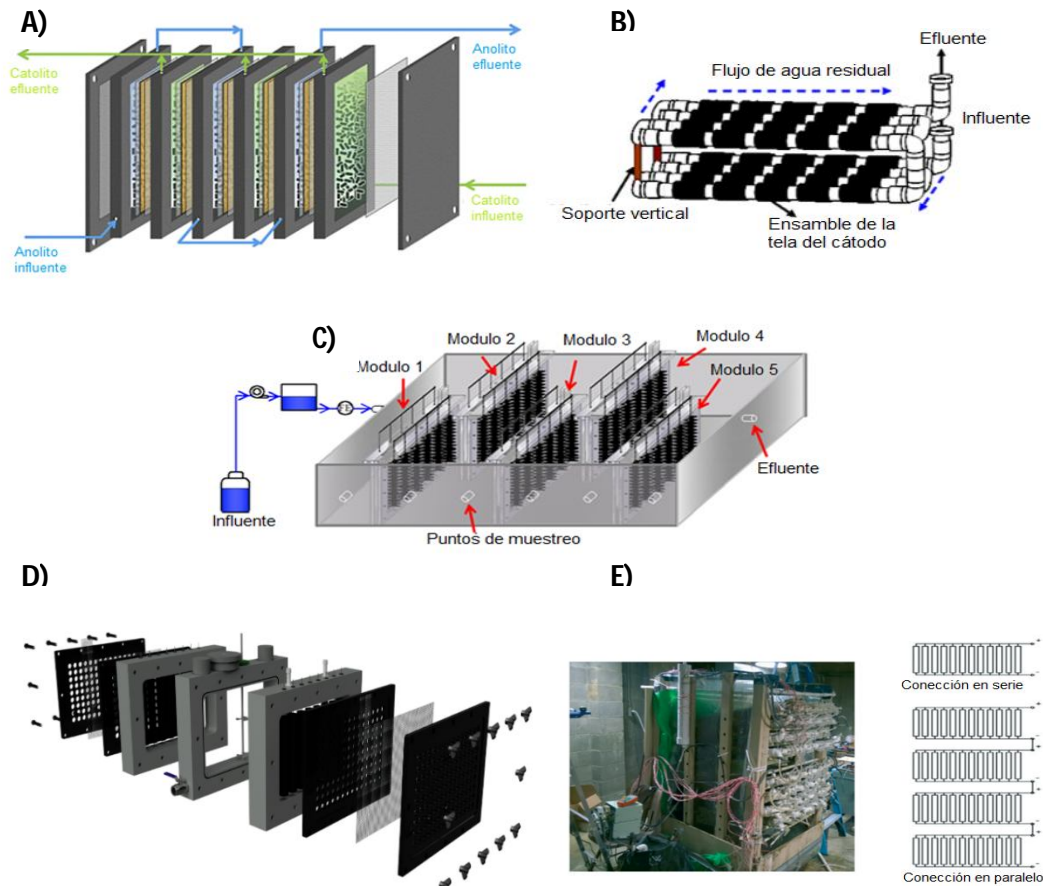


**Figura 1.4.** Celda de placa plana [35].

### 1.2.2. *Stack* de CCM

Una de las estrategias para dar tratamiento a un mayor volumen de agua residual utilizando CCM, es la conexión de múltiples módulos lo cual se conoce como *stack*, lo cual se ha considerado una mejor estrategia en lugar de aumentar el tamaño de una sola CCM [20]. El tipo de configuración eléctrica que se ha manejado en diversos estudios es en serie, paralelo o una combinación de ambos, esto con la finalidad de mejorar el rendimiento general en términos de corriente y voltaje. Sin embargo, dicha configuración juega un papel importante en el proceso electroquímico del *stack*, por lo cual se mencionará con mayor detalle en las siguientes secciones. En la Figura 1.5 se presentan algunos *stack* empleados en el tratamiento de aguas residuales.

Como ya se ha descrito, el compartimento del ánodo está compuesto por un electrodo (ánodo), el sustrato y el consorcio microbiano. Para maximizar el aprovechamiento de las celdas microbianas, dichos elementos deben ser afines entre sí, es decir, tanto el sustrato como los materiales en el ánodo deben facilitar el crecimiento microbiano. No obstante, es importante que el consorcio microbiano cuente con bacterias electrogénicamente activas que realicen la oxidación del sustrato y donen los electrones al ánodo [26]. En las siguientes secciones se describe con mayor detalle cada uno de estos elementos.



**Figura 1.5.** A) Stack de celdas de capa plana con un volumen total de 72 L para tratamiento de aguas residuales sintéticas [22]. B) Stack de celdas tubulares con un volumen total de 10 L para tratamiento de aguas residuales de cervecería [16]. C) Stack de celdas de capa plana con un volumen total de 90 L para tratamiento de aguas residuales de cervecería [13]. D) Stack de celdas de capa plana con un volumen total de 45 L para tratamiento de aguas residuales municipales [36]. E) Stack de celdas tubulares con un volumen total de 200 L para tratamiento de aguas residuales municipales [23].

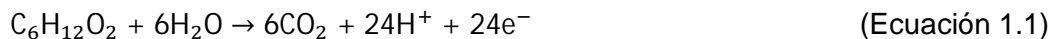
El funcionamiento general en la cámara anódica depende en gran medida de la interacción entre los microorganismos y el ánodo, para lo cual, se deben tomar en cuenta características en el material anódico como la conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión, alta resistencia mecánica, alta superficie de contacto, biocompatibilidad, amigable con el ambiente y bajo costo. Los materiales metálicos y carbonosos se han empleado en CCM debido a que cubren las características antes mencionadas, en especial

materiales como tela de carbón, cepillo de carbón, barra de carbón, malla de carbón, velo de carbón, carbono vítreo reticulado, grafito granular, cartón carbonizado, placa de grafito y carbón activado granular, ya que son de bajo costo (en comparación con los metálicos) [17].

### 1.3.2. Inóculo y sustrato

#### 1.3.2.1. Base bioquímica

Cuando se emplea glucosa como compuesto orgánico durante la respiración aeróbica, el proceso comienza con una media reacción donde se oxida la glucosa produciendo electrones y protones, además de CO<sub>2</sub> (Ecuación 1.1-media reacción). Posteriormente ocurre la reducción del oxígeno generando agua (Ecuación 1.2- media reacción) [26].



Es conocido que la reacción de oxidación del sustrato en una CCM ocurre en el ánodo. Cuando se utiliza glucosa para que se lleve a cabo su oxidación, la reacción que se genera se representa con la Ecuación 1.1 [79, 80]. Con base en dicha reacción se puede calcular teóricamente el rendimiento coulombico utilizando la constante de Faraday (96,485 C/mol de electrones) [26], siendo ésta la carga eléctrica teórica que se obtiene durante la oxidación de dicho sustrato. Cabe mencionar, que la reacción global (Ecuación 1.3-media reacción) de la oxidación de glucosa durante la respiración aeróbica también deriva en trifosfato de adenosina (ATP por sus siglas en inglés) a través del sistema de transporte de electrones, puesto que la célula lo requiere para su funcionamiento [26].



### 1.3.2.2. *Microorganismos*

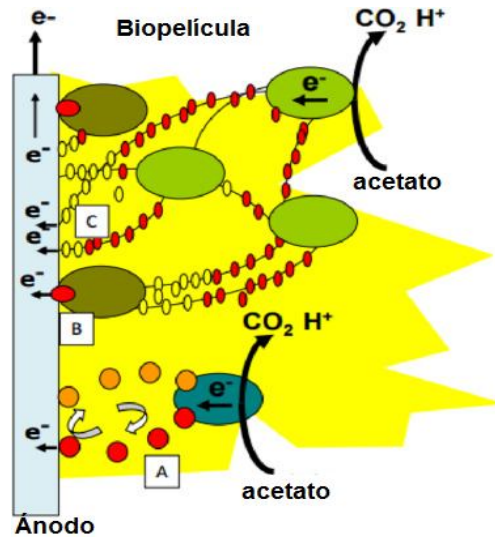
Debido a que en una CCM se emplea el electrodo del ánodo como aceptor final de electrones, es necesario emplear microorganismos capaces de llevar a cabo la respiración anaeróbica, para lo cual, en un principio se utilizaron cultivos de *E. coli*, *P. vulgaris*, y *S. cerevisiae*. Posteriormente, se utilizaron cultivos de *Shewanella oneidensis*, *S. putrefaciens* o *Geobacter* debido que estos últimos tres presentaban mayor eficiencia en relación a la transferencia de electrones al ánodo [26]. No obstante, conforme avanzaron las investigaciones se emplearon cultivos mixtos obtenidos a partir de aguas residuales [2, 6, 21] o ambientes naturales (sedimentos y ambientes marinos) [30, 31], donde se encontraron bacterias como *Alcaligenes faecalis*, *Brevibacillus agri*, *Enterococcus gallinarum*, *Geobacter sulfurreducens*, *Geobacter metallireducens*, *Proteobacteria* spp., *Pseudomonas aeruginosa* y *S. putrefaciens* [26], mostrando una mayor afinidad en el transporte de electrones (determinado por un incremento en la densidad de potencia) en comparación con cultivos puros.

### 1.3.3. **Biopelícula electroquímicamente activa**

Una vez que se han puesto en marcha las condiciones para el crecimiento de las bacterias (ya sean cultivos puros o mixtos) en la cámara anódica, dichas bacterias tienden a colonizar el ánodo formando así lo que se conoce como biopelícula electroquímicamente activa (BEA). Las BEA se han identificado tanto en ecosistemas naturales (suelos, sedimentos, agua de mar o agua dulce) como en ambientes ricos en microorganismos (lodo cloacal, lodo activado o efluentes industriales y domésticos), siendo su capacidad de intercambiar electrones con sólidos lo que les confiere la particularidad de utilizarse como inóculo en las CCM [17].

Hasta ahora se conocen cuatro mecanismos diferentes para la transferencia de electrones entre las bacterias de la BEA y el ánodo (Figura 1.6), los cuales pueden ser directos o indirectos. Algunas bacterias utilizan mediadores redox, los cuales se encargan de transportar los electrones hasta el ánodo [17, 26]; o bien, puede ocurrir la oxidación de un subproducto resultante de su metabolismo, como se ha presentado en algunos casos con el hidrógeno, el cual se produce por las bacterias para posteriormente oxidarse en la

superficie del ánodo, ambos procesos se consideran indirectos. En contraste, los procesos directos ocurren con un contacto directo entre la superficie de la membrana de los microorganismos y la superficie del ánodo o por medio de nano conductores conocidos como nanocables bacterianos [17].



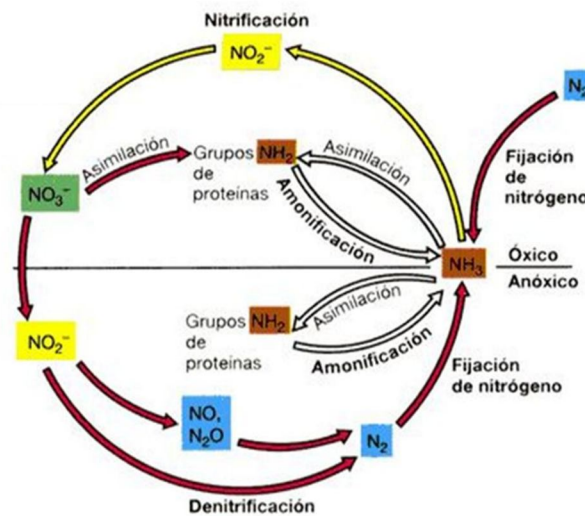
**Figura 1.6.** Mecanismos implicados en la transferencia de electrones: (A) transferencia indirecta a través de mediadores o productos de fermentación; (B) transferencia directa a través de proteínas citocromáticas; (C) transferencia directa a través de nanocables bacterianos [19].

#### 1.3.4. Sustrato en una CCM

Dado que los microorganismos son el medio por el cual se obtienen los electrones del portador de electrones (en este caso el sustrato), es importante que presenten afinidad con el mismo. Es por esto que el sustrato es considerado uno de los factores biológicos más importantes para la generación de electricidad en una CCM [6]. Dichos sustratos pueden ser desde compuestos puros como monosacáridos (hexosas y pentosas), derivados de azúcares, polialcoholes, aminoácidos, ácidos orgánicos y alcoholes (etanol y glicerol), hasta mezclas complejas de materia orgánica tales como aguas residuales (domésticas, industriales y destilerías), residuos urbanos y residuos animales [29].

Una de las grandes ventajas en el uso de aguas residuales como agente donador de electrones en las CCM, es que se trata de una tecnología que puede llegar a disminuir los costos en los sistemas de tratamiento que se emplean actualmente, debido a que pueden llegar a ser energéticamente autosustentables o incluso generar energía neta positiva durante el tratamiento de dichas aguas [17, 36]. No obstante, para considerarse una tecnología de tratamiento aguas residuales es necesario llevar un seguimiento respecto a parámetros que permitan determinar el saneamiento del agua, algunos de éstos se mencionan a continuación:

*Concentración de nutrientes (nitrógeno y fósforo).*- El fósforo es un elemento que se emplea en la formación de la pared celular de los microorganismos, por esta razón se considera uno de los elementos esenciales para el crecimiento microbiano. Generalmente, el agua residual cuenta con dicho elemento en forma de ortofosfatos, polifosfatos y fosfato orgánico [37, 38].

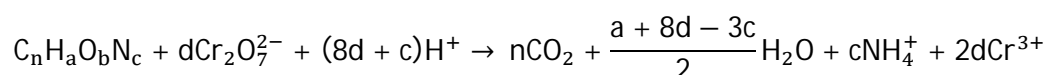


**Figura 1.7.** Ciclo de óxido-reducción del nitrógeno [39]

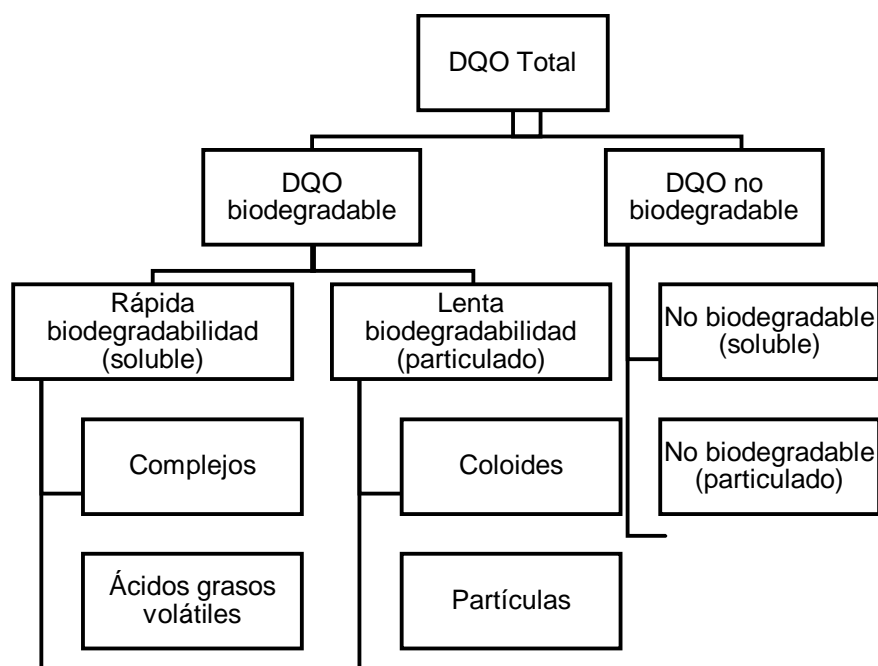
Al igual que el fósforo, el nitrógeno también se considera un elemento esencial, puesto que se emplea en la formación de proteínas, ácidos nucleicos, entre otros constituyentes celulares [38]. Dependiendo de la especie de nitrógeno que se encuentre disponible en el agua residual o de la transformación que ocurra es el tipo de bacteria que se estimula su crecimiento, es decir; el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) se emplea mayoritariamente en las bacterias como

única fuente de nitrógeno, no obstante, existen otras que pueden utilizar nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) [39], además, existen otras transformaciones aeróbicas o anaeróbicas del nitrógeno que son llevadas a cabo por los microorganismos. Estas reacciones de óxido-reducción se muestran en la Figura 1.7.

*Demanda química de oxígeno (DQO).* – La DQO se refiere al oxígeno equivalente que se requiere para oxidar químicamente la materia orgánica. Generalmente para llevar a cabo dicha medición se utiliza una solución ácida de dicromato (Ecuación 1.4), llevando a cabo la reducción del nitrógeno orgánico [38]. La medición de DQO ha cobrado gran importancia en el tratamiento de aguas residuales debido a que está relacionada con la transformación de la materia orgánica en el agua residual, usualmente se divide en DQO soluble y DQO particulada tal como se muestra en la Figura 1.8.



(Ecuación 1.4)



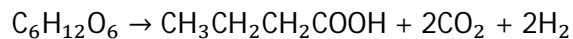
**Figura 1.8.** División de la demanda química de oxígeno en aguas residuales [38]

*Ácidos grasos volátiles (AGV's)*.- Una vez que se han dado las condiciones anaeróbicas, la materia orgánica compleja comienza a degradarse por medio de las vías metabólicas de la fermentación, obteniendo principalmente ácidos acético, propiónico y butírico y en menores medida ácidos isobutírico, valérico, isovalérico y caproico, los cuales pueden utilizarse como sustrato en sistemas bioelectroquímicos [40]. No obstante, un exceso en la producción de dichos ácidos presentan un efecto inhibitorio debido a que propician el descenso del pH y a su vez puede generarse el umbral de inhibición del ácido acético (1,000 mg/L), del isobutírico o isovalérico (50 mg/L), el ácido propiónico (5 mg/L) en la que puede resultar ser tóxico [41]. Algunas de las reacciones para la generación de AGV's en CCM se enumeran a continuación.

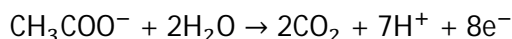
(1) Reacción de producción de acetato [42]:



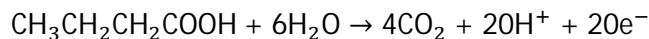
(2) Reacción de producción de butirato [42]:



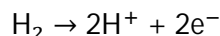
(3) Reacción de oxidación del acetato [43]:



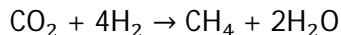
(4) Reacción de oxidación del butirato [44]:



(5) Reacción de oxidación directa del hidrógeno [45]:

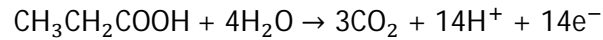


(6) Metanogénesis [45]:

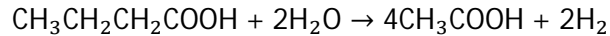




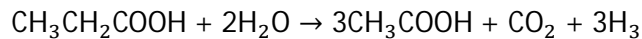
(7) Reacción de oxidación del propionato [44]:



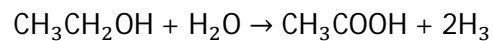
(8) Reacción de conversión de butirato a acetato [42]:



(9) Reacción de conversión de propionato a acetato [42]:



(10) Reacción de conversión de etanol a acetato [42]:



#### **1.4. Aguas residuales de cervecería**

La producción de cerveza es una actividad con un alto índice de generación de aguas residuales, ya que llegan a obtenerse de 3.5 a 4.2 L por litro de cerveza producido, además, la carga orgánica de estas aguas llega a ser hasta 10 veces mayor que las aguas residuales domésticas [6]. Aun cuando existen métodos efectivos para su tratamiento, se siguen buscando nuevas alternativas que minimicen los costos energéticos, es por esto que se ha investigado el efecto de dichas aguas en las CCM, siendo el alto contenido de carbohidratos y la baja concentración de sustancias inhibitoras algunas de las características que siguen impulsando el estudio de estas aguas en sistemas bioelectroquímicos [6].

Autores como Feng *et. al.* [12] realizaron estudios de aguas residuales de cervecería con CCM de una sola cámara, empleando ánodo de tela de carbón y cátodo aireado de tela de carbón con Pt como catalizador. Los autores obtuvieron una densidad de potencia de 205 mW/m<sup>2</sup> o 5.1 W/m<sup>3</sup> a una temperatura controlada de 30 °C. A diferencia de este estudio, lo que reportaron Wen *et. al.* [13] fue un voltaje máximo de 0.578 V después de 56 h a circuito

abierto y una densidad de potencia de  $264 \text{ mW/m}^2$  o  $9.52 \text{ W/m}^3$  empleando también aguas residuales de cervecería. Sin embargo, se utilizaron diferencias significativas, tales como CCM de una sola cámara, ánodo de tres fibras de carbono, membrana NAFION. Cátodo 88% de carbón activado y 12% politetrafluoroetileno con  $0.8 \text{ mg/cm}^2$  de Pt. El estudio realizado por Yu *et. al.* [15] mostró una tendencia diferente, ya que las CCM se alimentaron con sustratos puros (glucosa, butirato, propionato, acetato y agua residual sintética) y posteriormente se introdujeron aguas residuales de cervecería, lo cual redujo la densidad de potencia ( $1519 \text{ mW/m}^2$  a  $890 \text{ mW/m}^2$  en el caso de la glucosa). No obstante, se mantuvo por encima de la que sólo se alimentó con agua residual ( $552 \text{ mW/m}^2$ ).

Los estudios antes mencionados, además de mostrar configuraciones de una sola cámara, también se pueden considerar a escala de laboratorio ya que el volumen empleado fue menor a 1 L. En el estudio realizado por Lu *et. al.*, [2] emplearon dos CCM con un volumen de 10 L cada una (18.8 L de volumen útil total), los materiales empleados en los electrodos fue tela de carbono (con cátodo aireado) y una membrana de nanofiltración. Los resultados que obtuvieron en términos de densidad de corriente fueron de  $3.03 \text{ A/m}^3$ . Cabe mencionar, que el estudio se desarrolló en ocho etapas consecutivas, donde se cambiaron las resistencias y flujos lo cual pudo contribuir en la mejora de la densidad de corriente (hasta  $26.52 \pm 5.85 \text{ A/m}^3$ ). En el estudio realizado por Zhuang *et. al.*, [14], se integraron varias celdas en forma de serpentín con un volumen total de 10 L, presentando configuraciones en serie y serie paralelo. La configuración en paralelo fue la que presentó una menor resistencia interna (15 ohms) y mayor densidad de potencia ( $6 \text{ W/m}^3$ ), en comparación con la conexión en serie (800 ohms y  $4.1 \text{ W/m}^3$ ). Un trabajo a mayor escala fue el realizado por Hiegemann *et. al.*, [36] donde realizaron el tratamiento de aguas residuales municipales con un volumen de 45 L, obteniendo una densidad de potencia máxima de  $82 \text{ mW/m}^2$ . El sistema se conectó en paralelo y el material en los electrodos era a base de carbón (el cátodo contaba con recubrimiento de platino). El estudio realizado por Wu *et. al.*, [20] también mostró una configuración en paralelo, no obstante, se maneja un mayor volumen (75 L) y se emplean materiales a base de carbón en los electrodos (carbón activado). Cabe mencionar que dicho estudio empleó aguas residuales municipales sintéticas de las cuales se obtuvo una densidad de potencia máxima de  $50.9 \text{ W/m}^3$ .

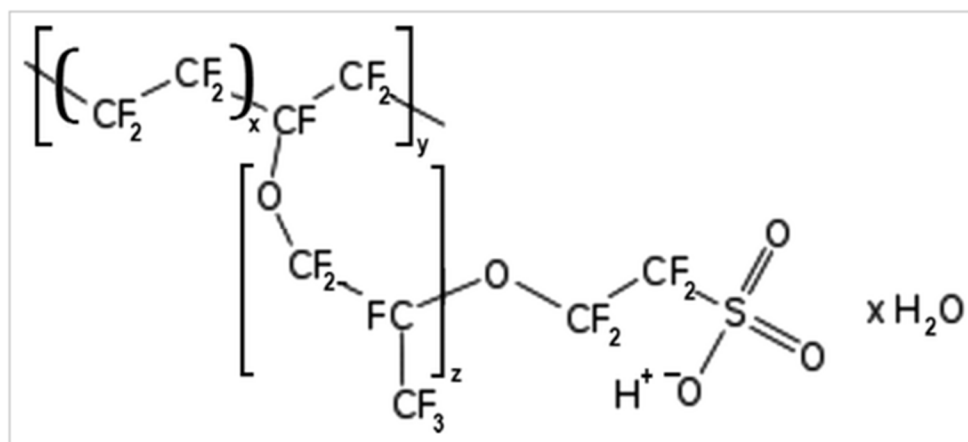
Un proceso a escala piloto se presentó en el estudio de Feng *et al.*, [19], donde se emplearon aguas residuales municipales en un sistema compuesto por cuatro módulos (ánodo constituido por cepillos de carbón y cátodo de malla de carbón con Pt como catalizador, con un volumen total de 250 L), obteniendo una corriente máxima de 0.435 A y una potencia de 116 mW. Un volumen aproximado de ese estudio fue el empleado por Ge *et al.*, [21], donde se manejaron 200 L como volumen total, no obstante, el sistema estaba compuesto por 96 módulos tubulares con electrodos a base de carbón (cepillo de carbón en el ánodo y carbón activado en el cátodo), el sistema se conectó en serie-paralelo y generó una potencia cercana a los 200 mW. Si bien, este rendimiento fue suficiente para obtener un balance de energía positivo, ya que la bomba de circulación se alimentó con la energía producida. Una de las estrategias utilizadas en ese estudio fue el uso de condensadores, los cuales también se aplicaron consistentemente en el estudio de Dong *et al.*, [11] donde se evaluó el tratamiento de aguas residuales de cervecería a través de un sistema compuesto por cinco módulos colocados en un reactor con un volumen útil de 90 L. Cada celda constaba de cátodo aireado a base de carbón activado y ánodos de cepillos de carbón, los módulos estaban constituidos por dos celdas conectadas en paralelo y el sistema en general conectado en serie, mostrando un rendimiento máximo de 0.097 kWh/m<sup>3</sup>.

Un factor importante que se evaluó en todos los estudios mencionados anteriormente fue la disminución de la carga orgánica en términos de la demanda química de oxígeno (DQO), donde se observa una remoción por encima del 85% empleando aguas residuales de cervecería, por otro lado, el rendimiento en la producción de energía baja al implementar sistemas a escala piloto. Además, se presenta una tendencia al uso de electrodos hechos a base de carbón, lo cual se ha elegido debido a su bajo costo.

### **1.5. Membrana de intercambio protónico (MIP)**

Un componente que se ha implementado constantemente en CCM de cátodo aireado es la membrana de intercambio protónico, la cual permite separar físicamente el ánodo del cátodo. No obstante, se utiliza principalmente por su capacidad para permitir el paso H<sup>+</sup> mientras evita la difusión del oxígeno al ánodo. Dicha función es muy importante para completar la reacción catódica, además, de esta manera se evita que ocurra una

acumulación de protones en la cámara anódica y disminuya el pH [26]. Las membranas Nafion® se utilizan con mayor frecuencia en estas investigaciones ya que se han presentado mejor eficiencia en el transporte de protones, dicho proceso se lleva a cabo dado que cuentan con un grupo de ácido sulfónico ( $\text{SO}_3\text{H}$ ), el cual, una vez expuesto al agua ( $\text{SO}_3^- \text{H}_3\text{O}^+$ ) es posible la transferencia de protones a través de la membrana (Figura 1.9). Otras de las características importantes por las que se utiliza Nafion® es por que presenta una moderada hinchazón de agua, resistencia a los ataques químicos y una baja degradación en el medio [46].



**Figura 1.9.** Formula de Nafion® [42].

### 1.6. Compartimento del cátodo

La cámara catódica está compuesta principalmente por el cátodo y aceptor final de electrones, sin embargo, existen variaciones dependiendo de su configuración y diseño. Cuando se emplea un diseño de dos cámaras el aceptor de electrones se encuentra inmerso en una solución acuosa. Un ejemplo de este es el ferrocianuro de potasio, por otro lado, la tendencia actual es el uso de oxígeno, ya que cuenta con un mayor potencial redox (-0.8 V a pH neutro) y es relativamente fácil de reponer con aireación mecánica. De igual manera, para el diseño de una sola cámara comúnmente se utiliza oxígeno como aceptor de electrones, siendo la aireación pasiva la que se emplea con mayor frecuencia debido a que reduce los costos de operación [26].

En estudios con referencia al tratamiento de aguas residuales se han empleado los mismos materiales en el cátodo que en el ánodo (carbonosos y metálicos), incluso se han utilizado con mayor frecuencia catalizadores como el platino [12, 13], esto debido a que es aquí donde se lleva a cabo la reducción del oxígeno, la cual se considera la reacción limitante del proceso. Una vez que los estudios se enfocan en el escalamiento, se pretende la reducción de costos, por lo cual, se dejan de emplear catalizadores y se presentan diseños de una sola cámara con cátodo aireado, siendo los materiales carbonosos los que se emplean con mayor frecuencia [17].

La tela de carbón se utiliza comúnmente ya que presenta una superficie elevada, alta porosidad y conductividad eléctrica, así como flexibilidad y resistencia mecánica [17], además se puede adherir a la membrana de intercambio protónico por medio de presión y temperatura para que pueda producirse la transferencia de electrones de manera directa [26].

## **1.7. Fundamentos electroquímicos de una CCM**

### **1.7.1. Fuerza electromotriz (FEM)**

Las reacciones redox que ocurren en una celda voltaica se dan de manera espontánea, de tal manera que los electrones fluyen del ánodo al cátodo a lo largo de un circuito externo por una diferencia de energía potencial, siendo mayor cuando los electrones se encuentran en el ánodo que en el cátodo. La unidad de medida que se utiliza para reportar la diferencia de potencial es el volt (V), el cual hace referencia a la diferencia de potencial necesaria para impartir 1 J de energía a una carga de 1 coulomb (C) [47].

La diferencia de potencial antes descrita es la que proporciona la fuerza que empuja los electrones a lo largo del circuito externo y se le conoce como fuerza electromotriz, la cual se denota como  $E_{\text{celda}}$  o potencial de celda [47].

### 1.7.2. Energía libre de Gibbs

Existen procesos que ocurren de manera espontánea a una presión y temperatura determinada, el método por el cual se mide dicho proceso es el que se conoce como cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) y está relacionada con la FEM ( $E$ ) de una reacción redox como se presenta en la ecuación 1.5, donde  $n$  es el número de electrones que se transfieren en la reacción (sin unidades), la  $F$  es la constante de Faraday que se refiere a la carga eléctrica que tiene 1 mol de electrones ( $1 F = 96,500 \text{ C/mol} = 96,500 \text{ J/V-mol}$ ) y finalmente  $E$ , la cual cuando tiene un valor positivo indica una reacción espontánea, cabe mencionar que si los reactivos y productos se encuentran en condiciones estándar la denotación cambia ( $\Delta G = \Delta G^\circ$  y  $E = E^\circ$ ) [47].

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{Ecuación 1.5})$$

### 1.7.3. Ecuación de Nernst

Puesto que las condiciones en una celda no siempre permanecen en condiciones estándar, la manera de encontrar la FEM cambia y puede ser expresada dependiendo de la concentración, tal como se presenta en la ecuación 1.6, donde  $\Delta G$  es el cambio de energía libre,  $\Delta G^\circ$  es el cambio de energía libre estándar,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  es la temperatura y  $Q$  es la concentración de los productos dividida entre la concentración de los reactivos [47].

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (\text{Ecuación 1.6})$$

Sustituyendo  $\Delta G = -nFE$  (ecuación 1.5) se obtiene:

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q \quad (\text{Ecuación 1.7})$$

Despejando  $E$  de esta ecuación se obtiene la ecuación de Nernst [47]:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (\text{Ecuación 1.8})$$

#### 1.7.4. Potenciales de electrodos estándar.

Las reacciones que ocurren en una CCM se pueden analizar por electrodo (ánodo o cátodo), conocidas como reacciones de media celda y las reacciones suelen escribirse en términos de electrones consumidos bajo condiciones estándar (a 298 K, 1 bar, 1 M de acuerdo a la IUPAC). Un ejemplo es el que se presenta en la ecuación 1.9 que describe la oxidación bacteriana del acetato en el ánodo. De igual manera la tabla 1.1 muestra algunas de las reacciones que pueden ocurrir en el cátodo [33].



**Tabla 1.1.** Potenciales estándar  $E^\circ$  y potenciales teóricos para condiciones típicas en CCM [33]

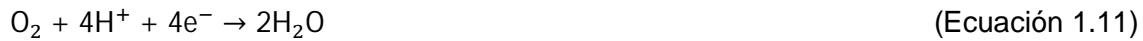
Electrodo	Reacción	$E^\circ$ (V)	Condiciones	$E_{\text{celda}}$ (V)
Ánodo	$\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	0.187	$\text{CH}_3\text{COO}^- = 5\text{mM}$ , pH=7	-0.296
Cátodo	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229	$p\text{O}_2=0.2$ , PH=7	0.805
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229	$p\text{O}_2=0.2$ , PH=10	0.627
	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.695	$p\text{O}_2=0.2$ , $[\text{H}_2\text{O}_2]=5\text{mM}$ , PH=7	0.328

$E^\circ$ .- Es el potencial estándar.  $E_{\text{celda}}$ .- Se reporta por Logan *et. al.* [33] y lo calcularon a partir de la ecuación 1.10.

La medición de los potenciales estándar generalmente se reporta tomando como referencia un electrodo de hidrógeno, el cual cuenta con un potencial de cero bajo condiciones estándar, de tal manera que para el caso de la oxidación del acetato la ecuación 1.8 se puede escribir de la siguiente manera [33]:

$$E_{\text{An}} = E^{\circ}_{\text{An}} - \frac{RT}{8F} \ln \left( \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HCO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^9} \right) \quad (\text{Ecuación 1.10})$$

A diferencia de la reacción del acetato que ocurre en el ánodo, una vez que se transportan los electrones al cátodo y ocurre la reducción del oxígeno, la ecuación 1.8 puede reescribirse de la siguiente manera [33]:



$$E_{\text{Cat}} = E^{\circ}_{\text{Cat}} - \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{1}{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4} \right) \quad (\text{Ecuación 1.12})$$

### 1.7.5. Sobrepotencial de una CCM

De manera práctica una CCM suele presentar un potencial menor al que se obtiene teóricamente (1.1 V). La diferencia del voltaje que se obtiene entre el real y el teórico se conoce como sobrepotencial y hace referencia a la suma de los sobrepotenciales que se presentan en el ánodo y en el cátodo, así como a las pérdidas óhmicas del sistema [33].

#### 1.7.5.1. Pérdidas óhmicas

Los elementos de una celda electroquímica como los electrodos, colectores de corriente, cables y conexiones, presentan resistencia a la transferencia de electrones en el sistema, lo cual se traduce como una caída del potencial de la celda, otro elemento que de igual manera generan resistencia es el flujo de iones en el electrolito. La magnitud de la resistencia está relacionada con el grado de energía eléctrica que se genere en el sistema, así como del tipo de materiales que se maneje en cada elemento [48].



#### 1.7.5.2. *Sobrepotencial de ánodo y cátodo*

Existen diferentes pérdidas o sobrepotenciales que se generan tanto en el ánodo como en cátodo y se relaciona con la generación de corriente. La manera más frecuente en la se describen dichos sobrepotenciales es a través de, las pérdidas de activación; pérdidas metabólicas bacterianas y pérdidas por concentración [33].

##### *Pérdidas de activación.*

La energía de activación que se presenta de manera intrínseca en una reacción de oxidación/reducción produce pérdidas en la transferencia de electrones al compuesto que reacciona en la superficie del electrodo. En una CCM dichas pérdidas pueden presentarse en la superficie bacteriana, tal es el caso de los mediadores que se encargan del transporte de electrones. Generalmente las pérdidas de activación aumentan conforme baja la corriente para disminuir éstas pérdidas se ha optado por aumentar el área de superficie del electrodo, la implementación de catalizadores, incremento en la temperatura y propiciar la formación de la biopelícula en el ánodo [33].

#### 1.7.5.3. *Pérdidas metabólicas bacterianas.*

Las bacterias obtienen electrones en la cámara anódica a través de la oxidación del sustrato (generalmente con bajo potencial). Posteriormente, el electrón pasa a través de la cadena de transporte de electrones, siendo éste el proceso que utilizan las bacterias para obtener energía, finalmente el electrón pasa al a aceptor de electrones final. Dado que la bacteria realiza éste proceso con fines energéticos, el aceptor de electrones final debe presentar un mayor potencial en comparación al sustrato, por lo tanto, es preferible que el ánodo cuente con un alto potencial redox, de ésta manera la ganancia energética en el metabolismo bacteriano tiene mayor probabilidad de incrementar. De lo contrario, si el potencial redox es muy bajo, la ruta fermentativa presentaría una mayor ventaja energética para las bacterias inhibiendo el transporte de electrones al ánodo [33].

#### 1.7.5.4. Pérdidas de concentración

Dado que las especies que reaccionan tanto en el ánodo como en el cátodo se transportan hacia o desde el electrodo, se generan pérdidas en función de la velocidad a la que ocurre dicho proceso, cuya denominación es; pérdidas de concentración. Generalmente en el ánodo se presentan por una descarga limitada de especies oxidadas desde la superficie del electrodo o un suministro restringido de especies reducidas hacia el electrodo. Esto aumenta la relación entre las especies oxidadas y las reducidas en la superficie del electrodo que puede producir un aumento en el potencial del electrodo. A diferencia del ánodo, en el cátodo se propicia una caída de potencial [33].

### 1.8. Técnicas electroquímicas

Existen diferentes técnicas electroquímicas para la prueba y el diagnóstico de las CCM, que permiten obtener diversos datos de las pérdidas y sobrepotenciales antes mencionados.

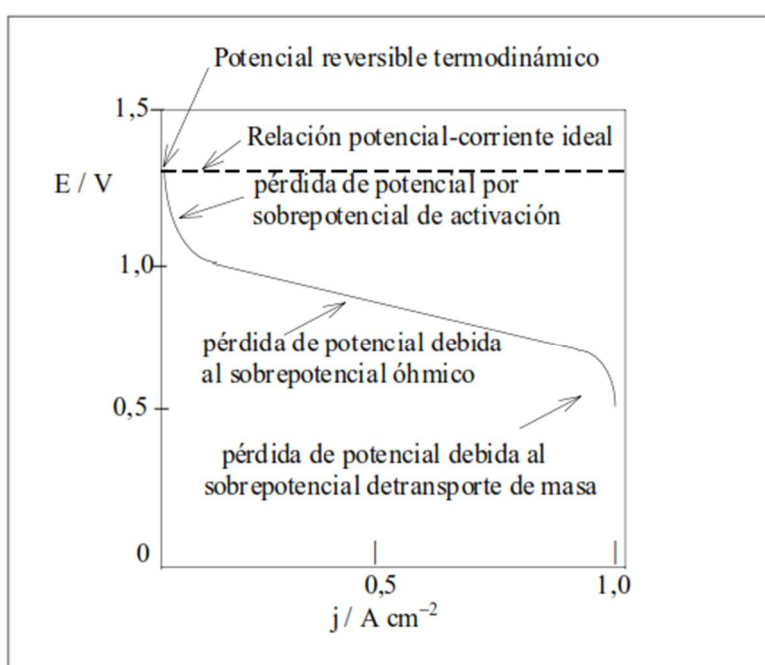
#### 1.8.1. Curvas de polarización

Las curvas de polarización se obtienen a través de la medición del voltaje empleando una disminución periódica de las resistencias, una vez que se obtienen los datos se puede calcular la corriente en cada punto a través de la ley de Ohm (ecuación 1.13) y se representa graficando el voltaje en función de la corriente. Con frecuencia las curvas de polarización se obtienen con la finalidad de conocer el punto máximo de potencia y la resistencia interna total de una CCM. Para obtener dichos datos se multiplica el voltaje por la corriente en cada punto medido de tal manera que se puede obtener el punto máximo de potencia y a partir de dichos datos obtener la resistencia total de la celda [49].

$$i = \frac{E}{R} \quad \text{(Ecuación 1.13)}$$

dónde:  $i$  es la corriente,  $E$  es voltaje (V) y  $R$  es la resistencia ( $\Omega$ ) [36].

Los factores que caracterizan una curva de polarización en una celda de combustible son las pérdidas de potencial, las cuales se dividen en tres regiones. La primera pérdida (activación), comienza con una corriente cero y comúnmente se observa una caída pronunciada del voltaje. Posteriormente se presentan las pérdidas óhmicas donde el voltaje decae a menor velocidad mostrando mayor linealidad conforme aumenta la corriente. Finalmente, se presentan las pérdidas por concentración, donde nuevamente se observa una caída pronunciada hasta llegar a voltaje cero. En este punto se presenta la corriente más alta (Figura 1.10) [33].



**Figura 1.10.** Curva de polarización idealizada [50].

### 1.8.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)

En sistemas bioelectroquímicos la espectroscopia de impedancia electroquímica se emplea como herramienta para caracterizarlos en especial porque se considera una técnica no intrusiva y semicuantitativa. El análisis de datos que se obtienen a través de la impedancia generalmente se describen por medio de circuitos equivalentes [51].

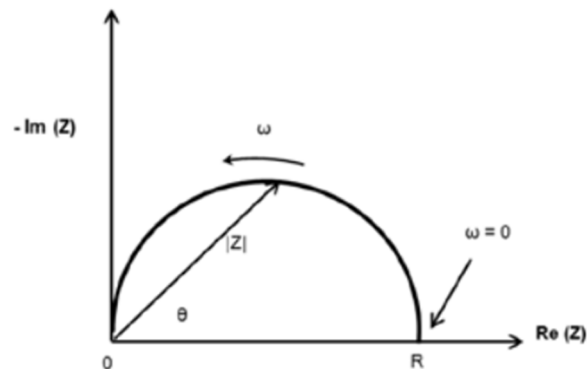
### 1.8.2.1. Fundamentos

La ecuación 1.13 describe la relación entre corriente, voltaje y resistencia que se presenta en un sistema conductor, aquí se puede observar como la resistencia es una medida de oposición para el flujo de electrones (corriente) y se describe en ohms, no obstante, se conocen otros sistemas resistivos dentro de un circuito eléctrico, tal es el caso de la inductancia (L), la cual se describe como la inducción de tensión en un conductor generado por campos magnéticos de corriente, otro mecanismo resistivo es la capacitancia (C) el cual se define como el almacenamiento de carga inducida por voltaje, estas últimas dos resistencias se les conoce como reactancia (X) [51].

La cuantificación de las resistencias antes descritas ha derivado en el concepto de impedancia (Z) cuando se expresa por medio de corriente alterna, de tal manera que la resistencia se describe tanto con magnitud (Ecuación 1.14) como con ángulo de fase (Ecuación 1.15) y su expresión matemática con frecuencia es a través de números complejos, en éste caso en el plano complejo la reactancia se representa en la parte imaginaria y la resistencia en la parte real [51].

$$|Z| = \sqrt{Z_r^2 + Z_j^2} \quad (\text{Ecuación 1.14})$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{Z_j}{Z_r}\right) \quad (\text{Ecuación 1.15})$$



**Figura 1.11.** Representación de los datos del EIE en el diagrama de Nyquist [47].

Con frecuencia la manera gráfica de presentar la impedancia es a través del diagrama de Nyquist (Figura 1.11), donde la parte real de la impedancia se presenta en el eje X y la imaginaria en el eje Y. Las mediciones se realizan a partir de frecuencias altas hasta las más bajas y depende tanto del equipo utilizado como del sistema y sus componentes [51].

#### 1.8.2.2. Elementos del circuito eléctrico

El circuito equivalente que generalmente describe la impedancia cuenta con elementos como resistencias, inductores y capacitores y de manera matemática se describe con las ecuaciones 1.16, 1.17 y 1.18 respectivamente. La respuesta que genera un inductor y un capacitor en la impedancia son opuestas entre sí, ya que la impedancia de un inductor aumenta conforme incrementa la frecuencia y en un conductor es inverso a la frecuencia. A diferencia de la reactancia, la resistencia real siempre se encuentra en fase con la tensión [51].

$$Z_R = R \quad \text{(Ecuación 1.16)}$$

$$Z_L = j\omega L \quad \text{(Ecuación 1.17)}$$

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad \text{(Ecuación 1.18)}$$

## **HIPOTESIS**

La disposición en *stack* de celdas de combustible microbianas de cátodo aireado, con una configuración tubular, electrodos a base de carbón conectados en paralelo a la trayectoria del flujo de corriente y el uso de un consorcio microbiano, permitirá reducir la carga orgánica del agua residual de cervecería sintética y real a temperatura ambiente, obteniendo como valor agregado la generación de energía.

## **OBJETIVOS**

### **General**

Implementar a escala piloto (150 L) un sistema tipo *stack* de celdas de combustible microbianas para la generación de energía y disminución de la carga orgánica en aguas residuales sintéticas (domésticas y de cervecería) y reales de cervecería.

### **Específicos**

- Comparar la eficiencia de remoción del agua residual a través de ciclos de alimentación, así como su respuesta en voltaje y la generación de ácidos grasos volátiles en cada ciclo de los diferentes tratamientos (agua residual sintética doméstica-ARS, agua residual sintética de cervecería-ARSC y con agua residual real de cervecería-ARRC).
- Evaluar la relación entre la disminución de la demanda química de oxígeno y la generación de energía (corriente) a través de la eficiencia coulombica en cada uno de los tratamientos (ARS, ARSC y ARRC).
- Evaluar la respuesta electroquímica a través de espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas de polarización durante los periodos de alimentación, para obtener la resistencia interna de las celdas, así como la potencia máxima en cada uno de los tratamientos (ARS, ARSC y ARRC).

## CAPÍTULO 2

### MATERIALES Y MÉTODOS

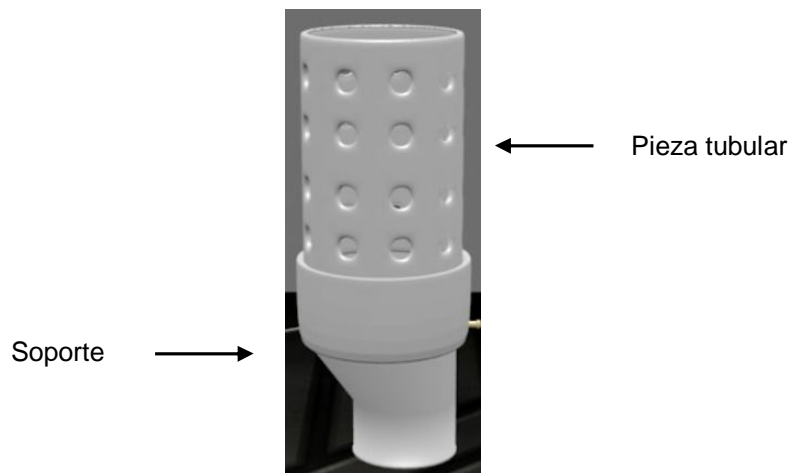
#### 2.1. Materiales

##### 2.1.1. Construcción de las CCM

La construcción de las celdas se llevó a cabo de acuerdo a lo reportado por Moreno 2017 [49], tal como se describe a continuación.

##### 2.1.1.1. Cámara anódica

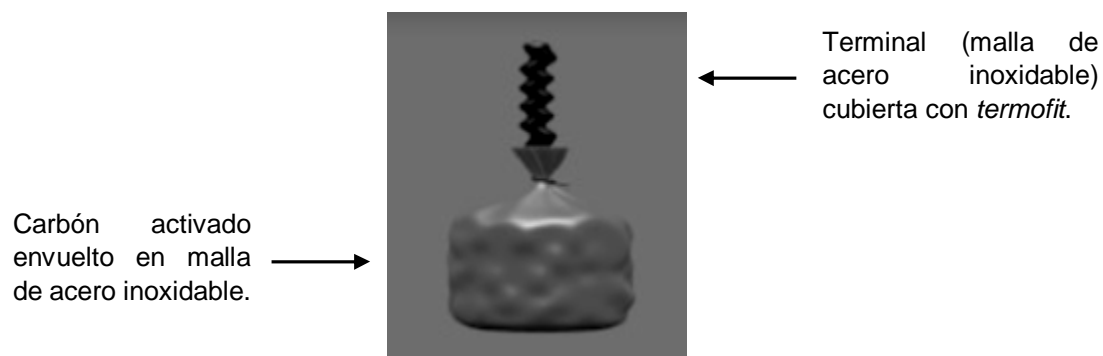
La cámara anódica se construyó a partir de un reductor de PVC (reducción 4" a 2"), la cual se emplea como soporte, posteriormente se colocó una pieza tubular de 4" de diámetro y altura de 23 cm, a la cual se le realizaron perforaciones de ½" para permitir el acceso del agua residual al ánodo. Cada perforación cuenta con una distancia de 4 cm.



**Figura 2.1.** Cámara anódica.

Para la construcción del ánodo se empleó una malla de acero inoxidable, carbón activado e hilo plástico. Se obtuvieron dos piezas a partir de la malla de acero inoxidable, una en forma de rectángulo (17.5 X 31.5 cm) y otra en forma de círculo (10 cm de diámetro), ambas piezas se unieron con hilo plástico por la parte posterior dando forma a un recipiente

cilíndrico, donde se colocaron 500 g de carbón activado. Una vez que se introdujo el carbón activado, la malla se cerró con hilo plástico. La terminal del ánodo se elaboró con tiras de malla de acero inoxidable con medidas de 1 cm de ancho y 50 cm de largo y se cubrieron con *termofit*. Una vez concluida la terminal, se coció en la parte superior del ánodo, para finalmente colocarse en la cámara catódica.



**Figura 2.2.** Ánodo con la terminal.

#### 2.1.1.2. *Ensamble membrana - electrodo*

##### *Membrana*

Se empleó una membrana Nafion® 117 de 10 x 10 cm la cual, previo a su implementación se activó de acuerdo a lo reportado por [52, 53] como se describe a continuación. La membrana se colocó en un cristalizador que contenía peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 3% y por medio de una parrilla de agitación se mantuvo a una temperatura de 100°C durante 1 h. Una vez transcurrido el tiempo se extrajo el  $H_2O_2$  y se sustituyó por agua desionizada, para nuevamente mantenerlo a 100°C durante 0.25 h. De manera consecutiva se extrajo el agua desionizada y se sustituyó por ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 1 M y nuevamente se mantuvo a 100°C por 1 h, finalmente se volvió a realizar el lavado con agua desionizada (100°C por 0.25 h). Una vez concluido el proceso, la membrana se mantuvo en agua desionizada a temperatura ambiente hasta su uso.



### Cátodo

Para la construcción del cátodo se utilizó tela de carbón. Se cortó con un diámetro de 6.5 cm, posteriormente se colocó una tinta catalítica con una densidad de depósito de 10 mg/cm<sup>2</sup> compuesta por una solución de Nafion<sup>®</sup> al 5% (1 mL), alcohol isopropílico (1.2 mL) y carbón vulcan XC-72 (120 mg) [54, 55].

Cálculos para la tinta catalítica:

Área del cátodo:

$$A = (\pi)(r)^2 = (3.1416)(3.25\text{cm})^2 = 33.18\text{cm}^2$$

Cantidad de carbón de acuerdo al área:

$$\text{Carbón} = \left(10 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2}\right) (33.18\text{cm}^2) = 331.83\text{mg} = 0.331\text{g}$$

Cantidad de alcohol isopropílico:

$$\text{Alcohol} = \frac{(\text{Carbón})(\text{Proporción de alcohol})}{(\text{Proporción de carbón})} = \frac{(0.331\text{g})(1.2\text{mL})}{0.12\text{g}} = 3.318\text{mL}$$

Cantidad de Nafion<sup>®</sup> 5%:

$$\text{Nafion} = \frac{(\text{Carbón})(\text{Proporción de Nafion})}{(\text{Proporción de carbón})} = \frac{(0.331\text{g})(1\text{mL})}{0.12\text{g}} = 2.765\text{mL}$$

Peso requerido de la tinta seca en el cátodo:

$$\rho_{\text{Nafion 5\%}} = 0.876 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

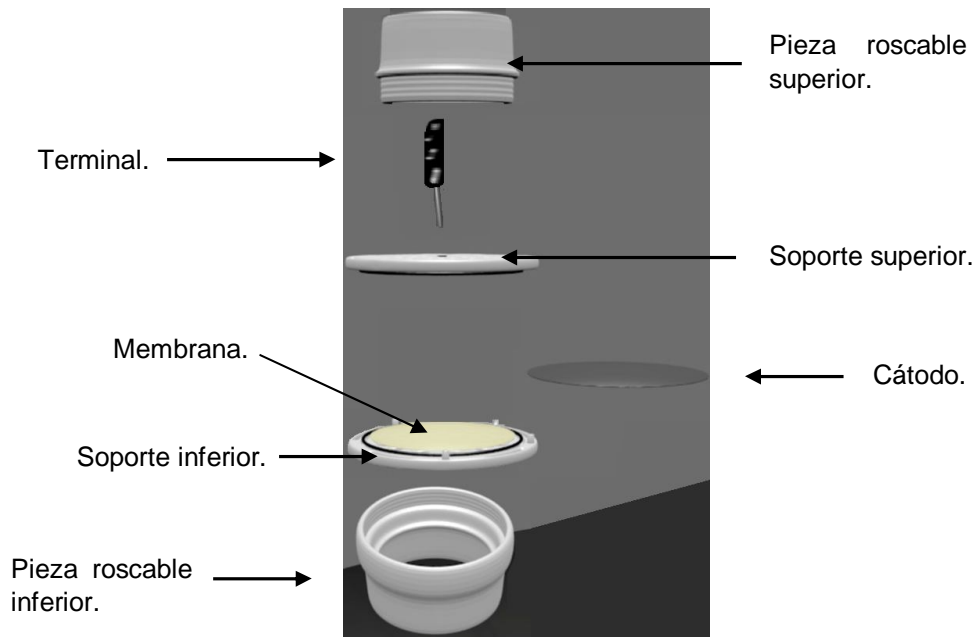
$$\text{Peso Nafion} = \left(0.876 \frac{\text{g}}{\text{mL}}\right) (2.765\text{mL})(0.05) = 0.1208\text{g}$$

$$\text{Peso de la tinta} = \text{Peso Nafion} + \text{Carbón} = 0.1208\text{g} + 0.331\text{g} = \mathbf{0.4526\text{g}}$$

Una vez que se obtuvieron las membranas y los cátodos con la tinta catalítica, se realizó el proceso de ensamble membrana-electrodo empleando una presa Cordemex a una presión de 300 lb/in<sup>2</sup> a 110°C por 5 min [56].

### 2.1.1.3. Cámara catódica

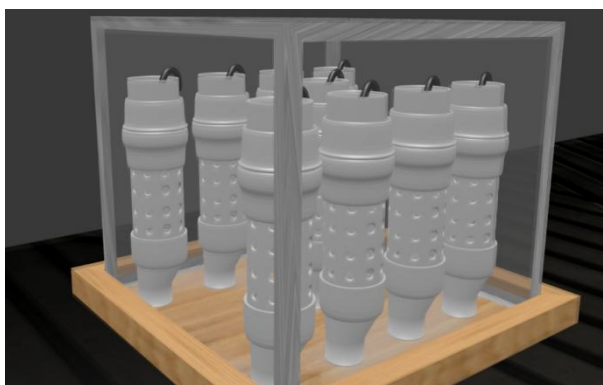
La cámara catódica está constituida por dos soportes de membrana, una terminal de malla de acero inoxidable (igual a la del ánodo) y dos piezas de PVC roscables. En una de las piezas roscables se colocó el soporte inferior, posteriormente se colocó la membrana-electrodo, posteriormente se colocó el soporte superior al cual previamente se le adhirió la terminal de acero inoxidable. Finalmente se colocó la otra pieza roscable para unir todas las piezas.



**Figura 2.3.** Cámara catódica y sus componentes.

### 2.1.2. Montaje del *stack*

El *stack* se construyó con nueve CCM como la que se describió anteriormente, y se colocaron en un cubo de acrílico con dimensiones de 66 cm de largo, 50.5 cm de ancho y 75.5 cm de altura. Las celdas se mantuvieron a circuito abierto durante la etapa de estabilización, posteriormente se colocó un circuito [22] para la recuperación de energía, el cual consta de nueve supercapacitores (4.7 F), donde se almacenan los electrones recuperados por las CCM. El periodo de almacenamiento es de tres segundos, una vez transcurrido el tiempo, se descargan en una batería y comienzan el ciclo nuevamente.



**Figura 2.4.** Montaje del *stack*

### 2.2. Inóculo

Se preparó un inóculo mixto [57] compuesto por estiércol vacuno (300 g/L), porcino (150 g/L) y suelo (30 g/L). El estiércol se recolectó en el campus de ciencias biológicas y agropecuarias de la Universidad Autónoma de Yucatán. Las muestras permanecieron a 4°C hasta su uso. La inoculación se llevó a cabo con el 10% (v/v) del volumen total (150 L) a emplear en el tratamiento.

### 2.3. Composición del agua residual sintética (ARS).

El arranque del reactor se llevó a cabo con ARS compuesta por, 1 g/L glucosa, 0.5 g/L ácido acético, 1 g/L  $\text{NaHCO}_3$ , 1 g/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0.2 g/L  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , 1 g/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y una solución de micronutrientes [23, 24]. Se empleó un volumen de 130 L para ajustar el volumen total de acuerdo a la cantidad de inóculo implementado.

#### **2.4. Composición del agua residual sintética de cervecería (ARSC)**

Una vez que concluyó el tratamiento del agua residual sintética, se extrajeron 130 L del ARS permitiendo que el lodo permaneciera en el reactor y se sustituyó por ARSC, la cual estaba compuesta por 1 g/L de extracto de malta, 0.5 g/L de extracto de levadura, 0.15 g/L de peptona, 0.86 g/L de maltodextrina, 2.2 g/L de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 2.8 mL/L de etanol, 0.08 g/L de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  y 0.14 g/L de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  de acuerdo a lo reportado por [25]. El sistema se manejó en batch. Posteriormente se manejó un sistema semibatch, manteniendo la misma concentración que con el ARS.

#### **2.5. Agua residual real de cervecería (ARRC)**

El agua residual real se recolectó de una cervecería artesanal situada en la ciudad de Mérida, Yucatán, el agua proviene del lavado de los equipos una vez que ha concluido el proceso de producción de la cerveza. El contenido varía dependiendo del tipo de cerveza que se produce en el momento. Para montar el experimento se extrajeron 130 L de agua y se reemplazó con ARRC, no obstante, se utilizó una carga igual a la que se manejó con el ARS y el ARSC durante el tratamiento en semibatch, por lo cual se diluyó con agua de la llave hasta obtener dicha concentración.

#### **2.6. Operación del Stack de CCM**

El stack de CMM se operó en batch, alimentado con agua residual sintética doméstica del día 1 al día 24, el principal donante de electrones en la composición del agua fue la glucosa. Una vez que comenzó el descenso del voltaje se inició el proceso en semibatch. Los ciclos de la operación en semibatch duraron 2 días y se calcularon tomando como base la velocidad de degradación mostrada en el proceso en batch (115 mgDQO/L día). De manera consecutiva, la concentración se aumentó tomando como base la velocidad de degradación antes mencionada, hasta obtener un consumo de 460 mg/L en 48 h, periodo de alimentación que se ha implementado en estos dispositivos [49]. Dicha carga se encuentra dentro del rango utilizado para una CCM o stacks (118-1640mgDQO/L) empleando agua residual sintética y real doméstica con una alimentación en batch o semibatch [15, 36, 20].

El tratamiento con agua residual sintética de cervecería se realizó primero en batch utilizando el agua con las características que se señalan en la Tabla 2.1. Se llevó a cabo el reemplazo de 130 L manteniendo 20 L del proceso anterior (ARS), por lo cual se modificaron las condiciones iniciales de operación (DQO aumenta a 8738mg/L). Posterior al proceso en batch, se inició una alimentación en semibatch, empleando la misma concentración (460 mgDQO/L) que en el ARS. Finalmente, el stack se operó en semibatch con agua real de cervecería. Esta operación se llevó a cabo en ciclos de 5 días con una eliminación de carga (460 mg/L) del  $98.8 \pm 1.9\%$ .

## **2.7. Métodos analíticos**

### **2.7.1. Demanda química de oxígeno (DQO), nitrógeno total (NT), fósforo total (PT) y pH.**

Para la determinación de DQO se empleó la prueba comercial para DQO de alto rango (20-1500 mg/L), para para determinar NT se utilizó la prueba comercial para nitrógeno total de alto rango (10-150mg/L) y finalmente para la determinación de fósforo total se empleó la prueba comercial para fósforo total (0-3.5 mg/L), las tres mediciones se realizaron por medio del digestor Hach DRB 200 y colorímetro Hach DR/890. El pH se midió con un potenciómetro Hach sension 156 [49].

### **2.7.2. Ácidos grasos volátiles (AGV's)**

Los AGVs se determinaron empleando un cromatógrafo de gases, para lo cual las muestras se prepararon tomando 0.5 mL de muestra, a la cual se agregaron 100  $\mu$ L de ácido fosfórico y finalmente 0.5 mL de éter. Posteriormente se agitó en el vortex por un minuto. Las muestras fueron analizadas en el cromatógrafo de gases *Perkin Elmer Clarus 500* equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna Agilent HP-FFAP (30 m de longitud, 0.32 mm de diámetro y 0.25  $\mu$ m de película). Se utilizó nitrógeno (pureza del 99.99%) como gas acarreador con un flujo de 1 mL/min, para el FID gas hidrógeno 45 mL/min y aire extra seco 450 mL/min. Las temperaturas de operación para el inyector fueron de 150, 180 y 230 °C para el horno y 230 °C en el detector, modo *splitless*.

### 2.7.3. Sólidos totales (ST) y sólidos volátiles (SV).

Los ST y los SV se determinaron con base en el procedimiento reportado por la APHA (1998). El proceso consistió en mantener por 12 h las muestras a 105°C, posteriormente se mantuvo en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente, se obtuvo tanto el peso inicial y final del proceso, al igual que la cantidad de muestra utilizada (proceso para ST). Una vez que se alcanzó la temperatura ambiente, la muestra se introdujo en la mufla a 550°C por 1 h, se dejó enfriar a 120°C en un horno y finalmente en un desecador, esto para la determinación de SV, nuevamente se obtiene el peso final de las muestras.

Los valores de la demanda química de oxígeno, nitrógeno total, fósforo total, sólidos totales y volátiles y pH, que se obtuvieron de las diferentes aguas residuales (ARS, ARSC y ARRC) y el inóculo, se utilizaron como caracterización de la materia prima, los cuales se presentan en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Caracterización del inóculo, de las diferentes aguas residuales utilizadas en la experimentación.

Parámetros	Inóculo	ARS	ARSC	ARRC
DQO (mg/L)	NA	8,600	7,540	30,100
Nitrógeno total (mg/L)	2,385	280	530	360
Fósforo total (mg/L)	1,275	143	267	510
Sólidos totales (%)	1.81	NA	NA	NA
Sólidos volátiles (%)	0.97	NA	NA	NA
pH	7.21	7.26	7.3	4.93

NA: No aplica

### 2.7.4. Eficiencia coulombica (EC)

La EC obtenida del agua residual sintética se calculó por medio de la ecuación reportada por [58], tal como se describe a continuación.

$$EC = \frac{Q_R}{Q_{th}} \times 100 \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

donde  $Q_R$  es el total de Coulombs calculados por la integración de la corriente en el tiempo y  $Q_{th}$  es la cantidad teórica de Coulombs que se puede calcular con ecuación 2.4:

$$Q_{th} = \frac{F \times b \times S \times V}{M} \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

donde: F: constante de Faraday, b: número de moles de electrones producido por mol de sustrato, S: concentración de sustrato, V: volumen del líquido, y M: peso molecular del sustrato empleado en la CCM.

Para poder obtener el área bajo la curva que se requiere en la ecuación 2.3 se utilizó una tarjeta de programación Arduino tal como se describe por [49], que permite la adquisición de voltaje de cada una de las celdas en tiempo real, además se colocaron resistencias de  $1K\Omega$ , de tal manera que se puede obtener la corriente a partir de la ley de Ohm (ecuación 1.13) en un intervalo de tiempo establecido.

## **2.8. Mediciones electroquímicas**

### *2.8.1.1. Voltaje y corriente*

El voltaje y la corriente se midieron con un potenciómetro. El voltaje se midió a diario, una vez que el voltaje presentó estabilidad, se comenzó a medir la corriente a diario. Las mediciones se realizaron a circuito abierto, por lo cual, previo a su medición se desconectó el circuito y se dejó transcurrir al menos veinte minutos (estabilización del voltaje) para comenzar las mediciones [49].

### *2.8.1.2. Curva de polarización (CP) y densidad de potencia (DP)*

La curva de polarización se realizó con un *potenciostato Biologic PCV* empleando una metodología de celda completa con una configuración de dos electrodos. Se utilizó como

electrodo de trabajo el ánodo y como contraelectrodo-electrodo de referencia el cátodo. Se llevó a cabo en cada celda después de desconectar el circuito y esperando a que presentaran voltaje estable [49]. La densidad de potencia se obtuvo a través de la multiplicación de voltaje y corriente obtenidos durante la CP. Tanto la DP como la CP se normalizaron de acuerdo al volumen del agua a tratar.

#### *2.8.1.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)*

Una vez concluida la medición de CP se realizaron las mediciones de EIE con una configuración de dos electrodos (celda completa), se utilizó un espectro de barrido de 1 MHz a 100 mHz con 10 puntos por década. Se utilizó como electrodo de trabajo el ánodo y como contraelectrodo-electrodo de referencia el cátodo, obteniendo así la resistencia interna de las CCM [49]. Se utilizó el diagrama de Nyquist para representar los resultados de EIE y el valor de las resistencias se obtuvieron a través de un circuito equivalente ajustado por medio del programa EC-Lab.



## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Arranque del reactor

El arranque del reactor se llevó a cabo con agua residual sintética, siendo la glucosa la principal fuente de carbono (durante el arranque se omitió el acetato), la cual se degradó respecto al tiempo tomando como medida la demanda química de oxígeno tal como se presenta en la Figura 3.1.

El voltaje obtenido del día 1 al día 5 se encontró en un rango de 0.01 y 0.2 V, a partir del día 6 y hasta el día 9 el voltaje se mostró estable oscilando en un rango de 0.4 y 0.47 V, dicho comportamiento (del día 1 al 9) se asocia con la formación de la biopelícula en el ánodo, generalmente desarrollada durante las primeras dos o tres semanas de operación utilizando glucosa como sustrato [59, 60, 61]. Periodos más cortos se han reportado (3 a 7 días) para la formación de biopelícula en *stacks* de CCM. Algunas diferencias que muestran estos dispositivos son, el manejo de un menor volumen (4 mL), la adición de Pt en el cátodo y alimentación con fuentes de carbón no fermentables como el acetato [62, 63], lo cual les confiere mayor control.

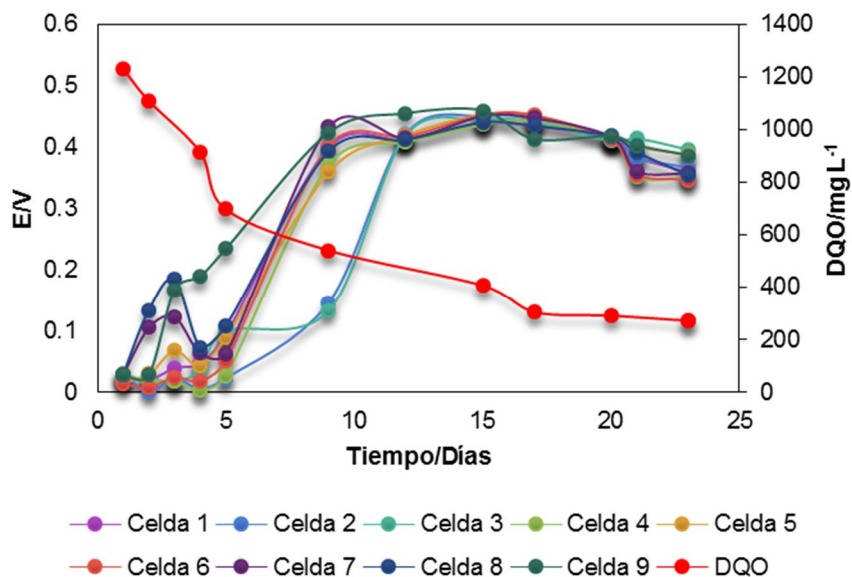


Figura 3.1. Start-up del sistema utilizando glucosa como sustrato.

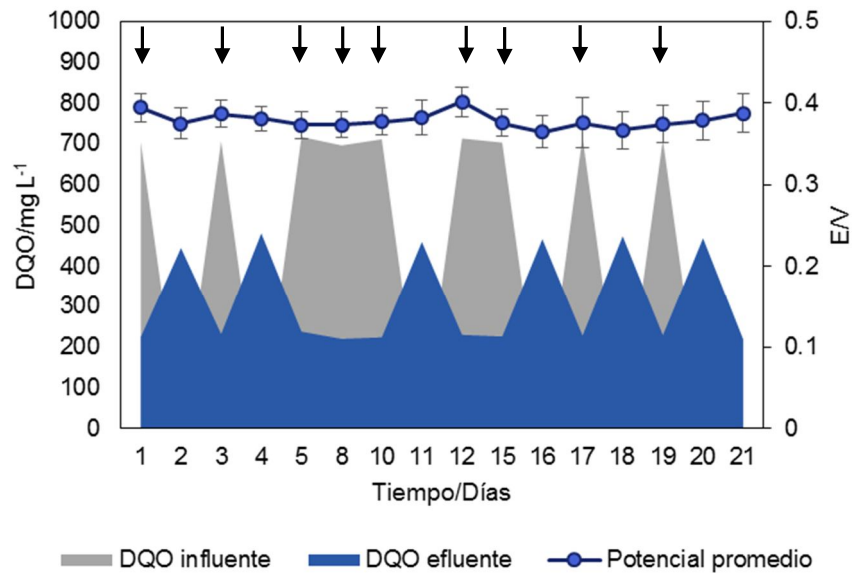
Durante los primeros 9 días la DQO bajó de 1,229 a 541 mgDQO/L (Figura 3.1) lo cual representó una disminución del DQO del 78.6%, este comportamiento se asocia con microorganismos aerobios y facultativos que propician las condiciones anaerobias a través del consumo del oxígeno y materia orgánica [44, 64 65], así como con microorganismos fermentativos y metanogénicos. Por otro lado, la formación de la biopelícula y la comunidad planctónica eléctricamente activa también representan un sumidero de electrones llegando a consumir hasta el 26% del sustrato inicial cuando la principal fuente de carbono es la glucosa [64]. Posterior a los 9 días la degradación de la DQO continuó disminuyendo hasta llegar a  $305 \pm 18$  mg/L (en el día 17). Dadas las condiciones estables en el conjunto de CCM la operación en batch terminó en el día 24 y a partir del día 25 la operación continuó en semibatch.

### **3.2. Tratamiento con agua residual sintética (ARS)**

#### **3.2.1. Remoción de DQO**

La Figura 3.2, muestra los ciclos de carga empleando agua residual sintética (glucosa y acetato como fuente de carbono) operados durante 20 días, así como la respuesta en voltaje promedio obtenidos de las nueve celdas, es importante resaltar que en los datos consecuentes se ha eliminado la DQO que aporta el agua potable al sistema. La remoción de DQO alimentada (promedio) por ciclo fue de  $99.16 \pm 1.14\%$  en 2 días, lo cual concuerda con lo reportado empleando glucosa como sustrato.

Lee *et. al.* [64] emplearon una menor concentración inicial (384 mgDQO/L) obteniendo una remoción del 97% (Tabla 3.1). No obstante, el sistema presenta ciclos de 10 y 24 días empleando acetato y glucosa como sustrato respectivamente, ésta diferencia puede estar dada por la configuración de la celda (tipo H) y el uso de varillas de grafito en el ánodo, que puede dificultar la adición de los microorganismos que conforman la biopelícula por su baja porosidad [17]. Por otro lado, el estudio realizado por Yu *et. al.* [15] que se alimentó con una concentración de 510 mgDQO/L, presenta una degradación total de 6 y 3 días empleando glucosa y acetato respectivamente.



**Figura 3.2.** Ciclos de carga utilizando agua residual sintética, así como su respuesta en voltaje. Las flechas muestran los días que se realizaron las cargas.

Tomando en cuenta que, los estudios antes mencionados presentan condiciones de operación fácilmente manipulables (volumen menor a 0.5 L, adición de macro y micronutrientes y el uso de catalizadores como el Pt), el presente estudio muestra ventajas, dado que los ciclos se desarrollan en menor tiempo (2 días), sin el uso de catalizadores y con mayor volumen (150 L).

El estudio realizado por Hiegemann *et. al.*, [36] (a escala piloto-45 L) presentó ciclos de 1.8 días con una degradación del 67% (alimentado con  $195.2 \pm 34.1$  mg/L), lo que le confiere menor cantidad de degradación ( $99.16 \pm 1.14\%$  alimentado con 460 mgDQO/L) que en el presente estudio. Cabe mencionar que en dicho estudio se utilizaron aguas residuales domésticas reales, lo cual dificulta su degradación debido a su composición [6, 29]. A diferencia, en el estudio realizado por Wu *et. al.*, [20], se utilizó agua residual sintética (acetato como fuente de electrones), presentando ciclos de 2 días, con una concentración 1.6 veces mayor a la del presente estudio (1200 mgDQO/L a escala piloto-72 L). Una de las condicionantes que puede conferirle mayor eficiencia en comparación, es el uso de bombas de recirculación, no obstante, esto genera mayor consumo de energía, lo cual se evitó en el presente estudio.

**Tabla 3.1.** Comparativa entre diferentes estudios para el tratamiento de aguas residuales sintéticas, domésticas y de cervecería con CCM

Sustrato	Configuración	Materiales ánodo / cátodo	Volumen útil (L)	Modo de operación	Ciclo (Días) / TRH (Días)	Concentración (mg/L) / CO (mg/Ld)	DQO removida (%)	Eficiencia coulombica (%)	Potencia máxima (mW/m <sup>3</sup> )	Referencia
Glucosa Acetato Propionato	Dos cámaras – cátodo con oxígeno	Filtro de carbón-placa de acero / Placa de titanio-Pt	0.2	Semibatch	4.17 / NA	3mM / NA	~99	59 ± 4	885 ± 346	[44]
Glucosa Acetato	Tipo H	Barras de grafito / Barras de grafito	0.3	Semibatch	24 / NA	384 / NA	97	49	190	[64]
Xilosa	Dos cámaras – Cátodo con ferricianuro de potasio		0.5	Continuo	NA / 1.7	NA / 135	ND	13.4	420	[61]
Agua residual sintética (glucosa)	Dos cámaras- cátodo aireado	Barras de grafito / tela de fibra de carbón	4	Continuo	NA / 0.308	NA / ~ 3900	85	9.45	31.5	[60]
Agua residual sintética (acetato)	Stack – Biocátodo	Carbón activado granular / Carbón activado granular	21	Semibatch / Continuo	2 / 0.052	1640 / 7680	97 / 78	14 / ND	50000 / 42100	[20]
Agua residual doméstica	Stack – Cátodo aireado	Cepillos de fibra de grafito	45	Semibatch	NA / 1.8	NA / 195.2 ±34.1	67	10.17	73 ± 12 mW/m <sup>2</sup>	[36]

Sustrato	Configuración	Materiales ánodo / cátodo	Volumen útil (L)	Modo de operación	Ciclo (Días) / TRH (Días)	Concentración (mg/L) / CO (mg/Ld)	DQO removida (%)	Eficiencia coulombica (%)	Potencia máxima (mW/m <sup>3</sup> )	Referencia
		/ Tela de carbón-Pt								
Agua residual doméstica	Stack - Biocátodo	Cepillos de carbón / Tela de carbón	192	Continuo	NA / 0.5	NA / 310	76.8	ND	1000	[21]
Agua residual doméstica	Una cámara – Cátodo aireado	Cepillos de carbón / Malla de carbón-Pt	250	Semibatch	6 / NA	~ 450 / NA	79	7	464	[19]
Agua residual de cervecería	Una cámara – Cátodo aireado	Tela de carbón / Tela de carbón-Pt	0.028	Semibatch	4 /NA	2250 / NA	85	10	5100	[12]
Agua residual de cervecería	Una cámara – Cátodo aireado	Fibra de carbón en barra de grafito / Carbón activado-Pt	0.18	Continuo	NA / 0.089	~ 7436 / NA	43	19.75	9520	[13]
Agua residual de cervecería	Una cámara – Cátodo aireado	Filtro de grafito / Tela de carbón-Pt	0.225	Semibatch	7 /NA	510 /NA	~99	41	2944	[15]
Agua residual de cervecería	Stack - Cátodo aireado	Filtro de grafito / Tela permeable y capa catalítica (Ni y MnO <sub>2</sub> )	10	Continuo	NA / 2	NA / 1060	86.4	7.6	4100	[14]

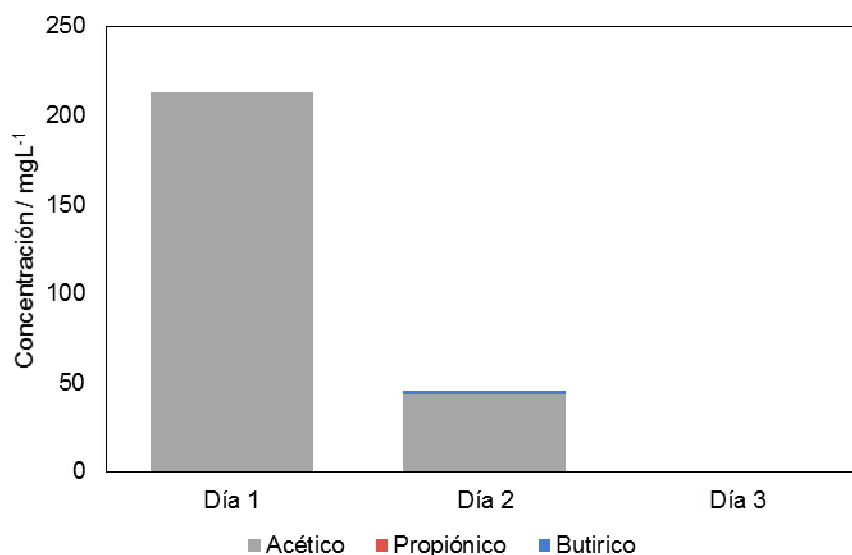
Sustrato	Configuración	Materiales ánodo / cátodo	Volumen útil (L)	Modo de operación	Ciclo (Días) / TRH (Días)	Concentración (mg/L) / CO (mg/Ld)	DQO removida (%)	Eficiencia coulombica (%)	Potencia máxima (mW/m <sup>3</sup> )	Referencia
Agua residual de cervecería	Stack – Cátodo oxígeno forzado	Tela de fibra de carbón / Tela de fibra de carbón – tratamiento térmico	18.8	Batch / Continuo	7 / 13.04	3000 / 310	~93.3 / 94.6	ND / 5.5	ND / 440	[2]
Agua residual de cervecería	Stack – Cátodo aireado	Cepillos de carbón (núcleo titanio y pretratamiento) / Carbón activado	90	Semibatch	3 / NA	830 / NA	84.7	19.1	171 ± 8.4 mW/m <sup>2</sup>	[11]
Agua residual sintética (glucosa-acetato)	Stack – Cátodo aireado	Carbón activado / Tela de carbón	150	Semibatch	2 / NA	460 / NA	99.16 ± 1.14	50.33 ± 1.53	851.15	Este estudio
Agua residual sintética de cervecería	Stack – Cátodo aireado	Carbón activado / Tela de carbón	150	Semibatch	4 / NA	460 / NA	97.9 ± 1.8	62.34 ± 1.45	1938.02	Este estudio
Agua residual real de cervecería	Stack – Cátodo aireado	Carbón activado / Tela de carbón	150	Semibatch	5 / NA	460 / NA	98.8 ± 1.9	56.5 ± 0.71	1454.37	Este estudio

TRH.- Tiempo de retención hidráulico. CO.- Carga orgánica. DQO.- Demanda química de oxígeno. NA.- No aplica.

En el estudio de Wu *et. al.*, [20], una vez que se trabajó en semibatch, se realizó la alimentación en modo continuo, mejorando su eficiencia de remoción (2.6 gDQO/Ld), lo cual es una posible perspectiva en el presente estudio. Otra ventaja que confiere una operación en continuo es una corriente y voltaje estables en el tiempo, como lo observado en el estudio de Ge *et. al.*, [21] y lo reportado por Rahimnejad *et. al.*, [66].

### 3.2.2. Ácidos grasos volátiles

La Figura 3.3 muestra la generación promedio de ácidos grasos volátiles obtenidos durante la operación por ciclos del ARS, el día 1 representa la concentración de AGV's obtenida una vez que se llevó a cabo la alimentación, donde sólo se obtuvo ácido acético (212 mg/L). En el día 2 se presentan ácido acético (43 mg/L) y ácido butírico (2.7 mg/L), en el día 3 la concentración se encontró fuera del rango de detección.



**Figura 3.3.** Concentración promedio de AGV'S encontrados por ciclo durante el tratamiento con agua residual sintética.

Tomando en cuenta la composición del agua residual, con una concentración 2:1 (glucosa - acetato), aproximadamente 150 mgDQO/L de la alimentación corresponde a acetato, asumiendo que no se ha oxidado dicha concentración, se puede observar una rápida fermentación de la glucosa en acetato, ya que, aproximadamente 50 mg/L (restantes) de acetato provienen de la fermentación de la glucosa. En el día 2 además de acetato se

genera ácido butírico, dado que son los únicos ácidos que se detectaron se puede estimar que la transformación de la glucosa tomó las rutas fermentativas de la reacción 1 y 2 de la sección 1.3.4.

La fermentación de la glucosa en acetato y butirato se ha reportado frecuentemente en estudios de CCM [44, 64, 15], por lo cual, dicha transformación representa una pérdida de electrones provenientes de la glucosa. No obstante, compuestos no fermentables como el acetato y butirato son fácilmente oxidables por microorganismos electroactivos a través de las reacciones 3 y 4 de la sección 1.3.4.

La fermentación de la glucosa en función de las reacciones 1 y 2 (sección 1.3.4.) además de producir acetato y el butirato, propician la formación de hidrógeno, lo cual es una desventaja, ya que la biopelícula eléctricamente activa es pobre utilizando hidrógeno como fuente de electrones en comparación con microorganismos metanogénicos [64], no obstante, es posible que ocurra la oxidación del hidrógeno directamente en el ánodo propiciando una reacción puramente electroquímica [45].

Se ha demostrado con anterioridad [44, 64] que una vez que se operan los sistemas de CCM (alimentados con glucosa) a circuito cerrado, la metanogénesis disminuye en gran medida mostrando que los productos fermentativos son el principal sumidero de electrones provenientes de la glucosa, además de la generación de biomasa, sin embargo, una vez que se generan los compuestos no fermentables, éstos aprovechan como sustrato para la comunidad electroactiva dentro del sistema.

### **3.2.3. Eficiencia coulombica**

La eficiencia coulombica obtenida con el ARS fue de  $50.33 \pm 1.53$  donde la fuente de carbono y electrones fue la glucosa y el acetato, es un rango que se encuentra reportado en la literatura (19 - 62%) para CCM alimentadas con glucosa [15, 29, 67, 64, 44]. Dado que la eficiencia coulombica se trata de la cantidad de electrones recuperados a partir del sustrato, esto indica que se ha obtenido un aprovechamiento del 50% a partir de la fuente de carbono utilizada, resultados similares se reportaron en los estudios de Lee *et. al.*, [64] y Yu *et. al.*, [15] donde se obtuvo una EC de 49 y 60% respectivamente a partir de glucosa.



Algunas de las condiciones que evita que la eficiencia coulombica sea mayor en sistemas alimentados con glucosa es el proceso fermentativo, la producción de biomasa y pérdidas por actividad metanogénica, tal como lo reportan los estudios de Kim *et. al.*, [44] y Lee *et. al.*, [64], tal problemática se disminuye utilizando sustratos no fermentables en especial el acetato [45] donde se han llegado a obtener eficiencias desde el 70 al 93% [64, 68, 15]. Con base en esto, es probable que el presente estudio muestre un equilibrio, ya que se alimentó con acetato además de glucosa.

Cabe mencionar que los estudios antes mencionados cuentan con un volumen de operación fácilmente manipulable (menor a 1 L), a diferencia del estudio realizado por Wu *et al.*, [20], donde se realiza un escalamiento (72 L) utilizando acetato como principal fuente de electrones, del cual, obtuvieron una eficiencia coulombica del 14%, que se atribuye al efecto absorbente del carbón activado (ánodo) sobre el sustrato, ya que obtuvieron una alta remoción de DQO (97%), no obstante, este no es el caso del presente estudio, ya que también se utiliza carbón activado en el ánodo.

Una de las condiciones que puede estar asociada a dicha diferencia, es la concentración del sustrato, ya que los estudios donde se obtuvieron eficiencias coulombica mayores al 50% presentan operación en batch o semibatch empleando concentraciones por debajo de 510 mgDQO/L, lo cual, puede estar propiciando una mejor recuperación de electrones en el ánodo y no favoreciendo procesos metanogénicos. Sin embargo, se requieren pruebas como la variación de la concentración, así como el monitoreo de gases y extracción de ADN para corroborar dicha hipótesis.

#### **3.2.4. Voltaje**

La recuperación de energía en el sistema se llevó a cabo empleando supercapacitores (4.7F) los cuales presentaron ciclos de tres segundos para su descarga en una batería. Así mismo, para poder recuperar los valores de voltaje se desconectó dicho circuito y se obtuvo de manera puntual con un multímetro. El voltaje en todos los tratamientos muestra una dependencia a la concentración de DQO y su disminución en el tiempo (Figuras de la 3.2). Es decir, se desarrolló un aumento una vez que se realizó la alimentación y disminuyó

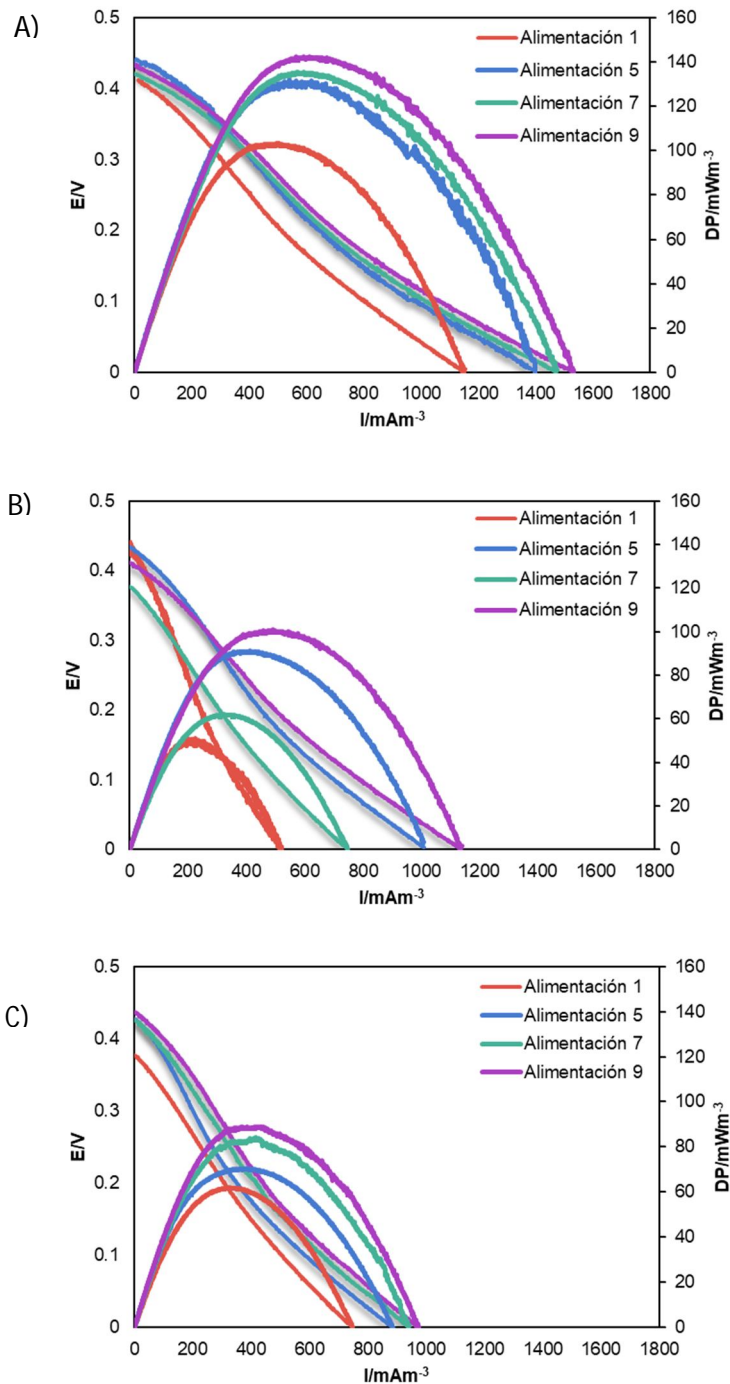
conforme la DQO fue removida en el sistema, esto es consistente con lo encontrado por Kim *et. al.*, [44] donde el voltaje aumenta durante la alimentación de cada ciclo y al concluirlo se obtienen valores cercanos a cero.

Durante el tratamiento con ARS se obtuvo un valor máximo de voltaje de 0.40 V y un valor mínimo de 0.36 V, siendo proporcional a la concentración de DQO ( $708.55 \pm 6.94$  mgDQO/L después de alimentar y  $227.10 \pm 5.64$  mgDQO/L al finalizar el ciclo – 2 días). El estudio realizado por Moreno *et. al.*, [49] presentó un voltaje promedio máximo de 0.28 V con dispositivos semejantes a los que se manejan en el presente estudio, donde la principal diferencia radica en el circuito utilizado para la recuperación de energía, ya que ellos utilizaron resistencias de 1 K $\Omega$  y en el presente estudio se utilizan capacitores que favorecen el incremento de voltaje, debido a la constante cosecha y descarga de electrones que viene a disminuir la resistencia. Resultados similares fueron obtenidos por Dong *et. al.*, [11], que emplearon capacitores de 3.3 F con ciclos de descarga de un minuto, obteniendo voltajes puntuales de hasta 0.6-0.7 V empleando aguas residuales de cervecería como sustrato.

Voltajes más altos han resultado utilizando resistencias fijas de 100-50  $\Omega$  y empleando monosacáridos (xilosa y glucosa [61, 69]) como sustrato. El estudio realizado por Lee *et. al.*, [64] reportó un voltaje máximo de 0.466 V utilizando acetato como sustrato y una resistencia de 100  $\Omega$ . Un voltaje similar (0.487 V) se reportó por Gao *et. al.*, [60] empleando una resistencia de 1 K $\Omega$ .

### **3.2.5. Curvas de polarización**

Durante el tratamiento en semibatch con ARS se obtuvieron curvas de polarización (CP) en diferentes ciclos después de llevar a cabo la alimentación. La Figura 3.4 muestra el comportamiento (respecto a las CP) de tres diferentes celdas (3, 5 y 7) en el *stack*, las cuales representan el comportamiento general de las nueve celdas. Se puede observar una tendencia en aumento de la densidad de corriente y a su vez de la densidad de potencia (DP) conforme avanza el tiempo.



**Figura 3.4.** Curvas de polarización obtenidas después de la alimentación con ARS en diferentes ciclos. A) Representa la potencia y corriente en la celda 3, B) representa potencia y corriente en la celda 5 y C) representa corriente y potencia en la celda 7.

En las celdas 3 y 7, durante los últimos dos ciclos la diferencia en la densidad de potencia, no supera los 10 mW/m<sup>3</sup>, por ejemplo, la celda 3 durante la alimentación 7 se obtuvo una densidad de potencia de 135.4 mW/m<sup>3</sup> y durante la alimentación 9 de 142.4 mW/m<sup>3</sup> (diferencia de 6.8 mW/m<sup>3</sup>). La celda 7 presenta una diferencia entre los dos últimos ciclos de 5 mW/m<sup>3</sup>. Con base en dicha respuesta, la estabilización de las celdas se logró durante los últimos ciclos.

La celda 5 muestra un comportamiento diferente al resto de las celdas del *stack* (Figura 3.4). Se puede observar como durante la alimentación 7, la densidad de potencia (61.9 mW/m<sup>3</sup>) disminuye en comparación a la alimentación 5 (91.1 mW/m<sup>3</sup>). Posteriormente aumenta durante la alimentación 9 (100.8 mW/m<sup>3</sup>), esta diferencia con el resto de las celdas, se asocia a la posición de la celda en el *stack*. Es decir; las celdas se colocaron en filas de tres, correspondiendo la celda cinco a la unidad céntrica del *stack*, lo cual, puede verse alterada por la competitividad de sustrato respecto a las otras celdas.

La respuesta promedio respecto a la densidad de potencia en las nueve celdas es de 94.57 ± 33.3 mW/m<sup>3</sup>, lo cual es menor a lo reportado por Moreno *et. al.*, [49] donde obtuvo una DP máxima de 230.26, mW/m<sup>3</sup> empleando la misma configuración de celdas. Dicha diferencia puede estar influenciada por el tipo de sustrato, ya que empleó acetato como fuente de electrones, a diferencia del presente estudio donde se utilizó glucosa además de acetato. Otra diferencia significativa es el volumen, ya que en el presente es 11 veces mayor.

La DP máxima obtenida corresponde a la celda 3 durante el último ciclo de alimentación con un valor de 142.36 mW/m<sup>3</sup>, el cual se asemeja al reportado por Alzate *et. al.*, [22] donde obtuvieron una DP 152.7 mW/m<sup>3</sup> empleando una configuración similar en el tratamiento de aguas residuales sintéticas (glucosa). Valores más altos de DP se han reportado empleando sustratos como glucosa o acetato [44, 64, 61] donde, obtuvieron 885, 190, 420 mW/m<sup>3</sup> respectivamente. Sin embargo, las principales diferencias son el volumen (menor a 1 L) y el uso de catalizadores en el cátodo (Pt). En el estudio de Gao *et. al.*, [60] emplearon un mayor volumen (4 L) que los estudios antes mencionados y obtuvieron una DP de 31.5 mW/m<sup>3</sup>, el cual es dos veces menor que en el presente estudio.

Tomando los valores máximos de DP durante el último ciclo de todas las celdas se alcanzó una sumatoria de  $851.15 \text{ mW/m}^3$ , el cual se asemeja al obtenido por Ge *et. al.*, [21] con un valor máximo de  $1000 \text{ mW/m}^3$  en un *stack*, utilizando agua residual doméstica real con un volumen de 192 L. A diferencia, en el estudio de Wu *et. al.*, [20] emplearon un *stack* con un volumen de 21 L (en el ánodo) utilizando acetato como donante de electrones, del cual obtuvieron una DP máxima (en semibatch) de  $50000 \text{ mW/m}^3$ .

Un indicador que pudo ayudar a la mejora significativa respecto a la DP son las conexiones, ya que emplean diferentes configuraciones (serie y paralelo) que mejoran la salida de corriente y voltaje. Por otro lado, manejaron celdas del tipo rectangular, lo cual favorece el contacto del sustrato con el ánodo y la transferencia de protones en el cátodo. Sin embargo, presentan poca practicidad al realizar un escalamiento, ya que el volumen útil disminuye significativamente respecto al volumen del reactor (72 L volumen total – 21 L volumen ánodo).

En la figura 3.4 también se puede observar que el potencial del cual parten las celdas es cercano a 0.4 V en las celdas 3, 7 y 9, lo cual es consistente con lo descrito en la sección anterior, ya que las mediciones se realizaron después de alimentar el sistema. Dado que el potencial permanece estable en cada alimentación, este comportamiento puede estar influenciado por la adición de sustrato y la fuerza que impulsa la cosecha de electrones por medio de los capacitores.

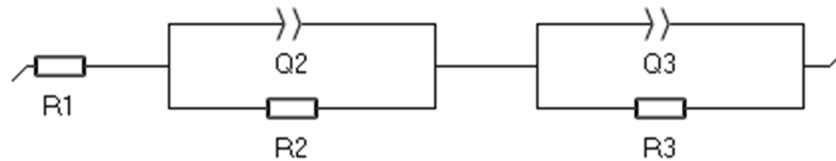
En contraste con el potencial, la densidad de corriente (DC) muestra variaciones entre celdas. La celda 3 presenta una DC máxima de  $1522 \text{ mA/m}^3$ , que es mayor a la que presentan las celdas 5 ( $1139 \text{ mA/m}^3$ ) y 7 ( $974 \text{ mA/m}^3$ ). La variación entre DC, puede estar propiciada por la competencia y difusión del sustrato a los microorganismos, y principalmente, por la comunidad electroactiva que conforma la biopelícula de cada celda.

### **3.2.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica**

El procesamiento de datos de las impedancias obtenidas durante los diferentes tratamientos se llevó a cabo a través de un circuito equivalente con la finalidad de obtener

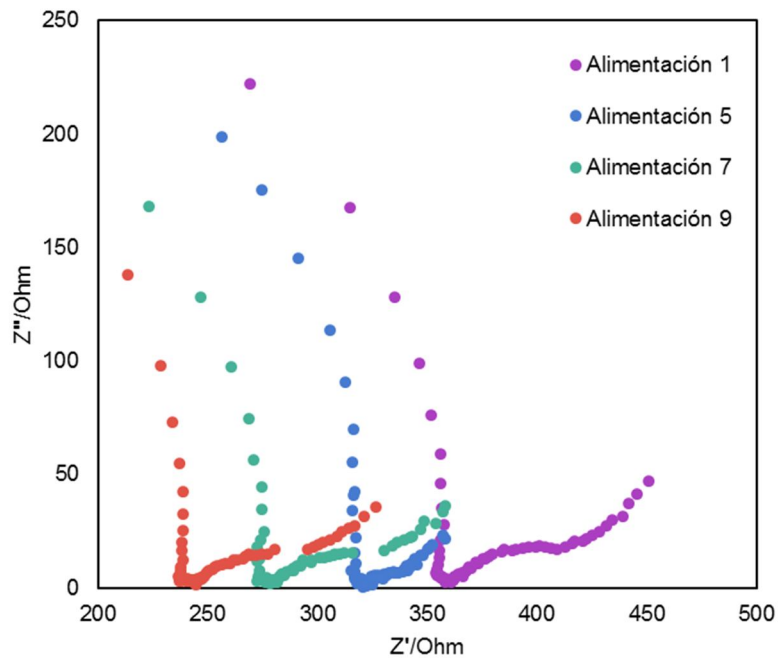
los valores de las diferentes resistencias que se presentan en el sistema, como se ha realizado en otros estudios [70, 71, 72, 51].

La tendencia que muestran los diagramas de Nyquist (Figura 3.6) para cada tratamiento, sugieren la formación de dos semicírculos, los cuales suelen representarse en un circuito equivalente a través de un capacitor en paralelo con una resistencia [73, 51]. Por otro lado, toda celda de combustible muestra una resistencia asociada al electrolito [73]. Debido a que en el presente estudio no se trata de un capacitor puro, los semicírculos se representan por un elemento de fase constante denominado Q2 y Q3 tal como se presenta en la Figura 3.5.



**Figura 3.5.** Circuito equivalente utilizado para el procesamiento de datos obtenidos durante la impedancia.

Dicho circuito se ha utilizado consistentemente en estudios de celdas de combustible microbianas [49, 70, 74] cuando se trata del monitoreo de celda completa. La resistencia asociada al electrolito (R1) también se ha reportado después de Q2/R2, no obstante, se sigue operando en serie con los demás componentes. Los elementos de fase constante (Q2 y Q3) se han relacionado con los efectos capacitivos de los electrodos (ánodo y cátodo respectivamente) [70, 74] y las resistencias R2 y R3 con la resistencia a la transferencia de carga [49].



**Figura 3.6** Diagrama de Nyquist para el tratamiento con agua residual sintética.

La Figura 3.6 presenta el comportamiento resistivo durante el tratamiento con ARS, el cual es consistente con las curvas de polarización obtenidas durante dicho tratamiento. Es decir; como ya se describió, la densidad de corriente y potencia aumentaron en el tiempo mostrando una mejor transferencia de electrones, lo cual a su vez concuerda con la disminución de las resistencias obtenidas con la impedancia.

La Tabla 3.2 presenta el desglose de resistencias obtenidas durante el tratamiento con ARS, donde se puede observar que el mayor aporte de resistencia esta dado en la R2 seguida de la R3, lo cual puede estar influenciado por la rugosidad de los electrodos, el tipo de material (carbón), así como por la actividad electroactiva en la biopelícula [51, 49]. Por otro lado, se puede observar como Q2 presenta un comportamiento capacitivo en función del valor de  $\alpha$  ( $\alpha=1$  representa un capacitor puro [73]), el cual, además de ser influenciado por la gran área superficial que presenta el carbón activado, también se ve afectado por fenómenos como la doble capa capacitiva que se desarrolla en el ánodo [51]. A diferencia de dichas resistencias, la R1 presenta el valor más bajo de resistencia, además, muestra una disminución en el tiempo, lo cual sugiere que la difusión del electrolito (sustrato) en la biopelícula mejora conforme se lleva a cabo la alimentación en el reactor [72].

**Tabla 3.2.** Valores de resistencias y elementos de fase constante obtenidos durante el ajuste en el tratamiento de ARS.

Alimentación	$R_1 (\Omega)$	$Q_2$ ( $F \cdot s^{(\alpha-1)}$ )	$\alpha_2$	$R_2 (\Omega)$	$Q_3$ ( $F \cdot s^{(\alpha-1)}$ )	$\alpha_3$	$R_3 (\Omega)$	$X^2$	Resistencia total ( $\Omega$ )
<b>Agua residual sintética</b>									
1	30.50±1.85	5.90±0.71	0.97±0.03	378.50±8.09	1.70±0.20	0.64±0.05	52.50±1.17	0.042	461.52
5	42.60±7.10	7.47±0.64	0.96±0.02	311.70±7.40	4.80±0.53	0.87±0.06	59.40±0.41	0.186	413.69
7	9.23±2.10	5.70±0.23	0.90±0.01	271.90±2.87	0.12±0.08	0.36±0.08	40.80±6.50	0.151	321.9
9	12.70±2.00	7.50±0.21	0.92±0.04	246.00±18.80	0.76±0.84	0.42±0.05	57.90±0.50	0.070	317.57



La resistencia total durante el tratamiento que se obtuvo con ARS esta entre 461.5 y 317.57  $\Omega$ , lo cual, se encuentra dentro del rango reportado por Moreno *et. al.*, [49] (506.8 y 369.6  $\Omega$ ) donde se empleó la misma configuración de celda y se utilizó acetato como fuente de electrones. Valores más bajos de resistencia (50-65  $\Omega$ ) se han reportado durante el tratamiento de ARS (acetato como fuente de electrones) [71]. No obstante, además de presentar un volumen menor (0.028 L), se realizó una electrodeposición de  $MnO_2$  como pretratamiento en el ánodo, por lo cual incluyeron un elemento *warburg* en el circuito equivalente, lo cual también influye en la respuesta de resistencias durante el tratamiento de datos. En el estudio realizado por Yazdi *et. al.*, [75] se reportaron resistencias entre 200.2 y 849.4 $\Omega$ , utilizando acetato como sustrato y una configuración tubular con materiales a base de carbón en los electrodos, lo cual sigue siendo consistente con los resultados obtenidos en el presente estudio.

### **3.3. Tratamiento con agua residual sintética de cervecería (ARSC)**

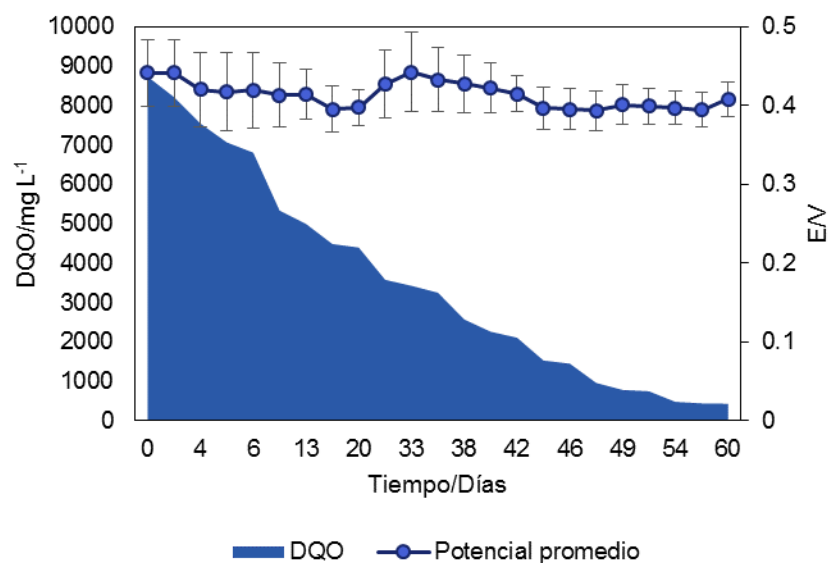
#### **3.3.1. Remoción de DQO**

##### Batch y semibatch

El tratamiento con agua residual sintética de cervecería se realizó primero en batch utilizando el agua con las características que se señalan en la Tabla 2.1. Se llevó a cabo el reemplazo de 130L manteniendo 20L del proceso anterior (ARS), por lo cual se modificaron las condiciones iniciales de operación (DQO aumenta a 8738mg/L).

Durante los primeros 11 días se presentó una disminución de la DQO de 8,738 a 5,338 mgDQO/L (Figura 3.7), lo cual, representó una eliminación de 39% de la carga total, a su vez, puede estar vinculado con la adaptación de los microorganismos al nuevo sustrato.

En el estudio realizado por Tam *et. al.*, [25] con la misma composición de ARSC realizaron ciclos de 17 h por 14.17 días con el fin de enriquecer el crecimiento bacteriano aerobio proveniente de lodos activados. Es bien sabido que los sistemas anaerobios presentan menor cantidad de biomasa en comparación con los aerobios [76], por tal motivo pudo presentar un menor tiempo (11 días) de adaptación al nuevo sustrato en el presente estudio.

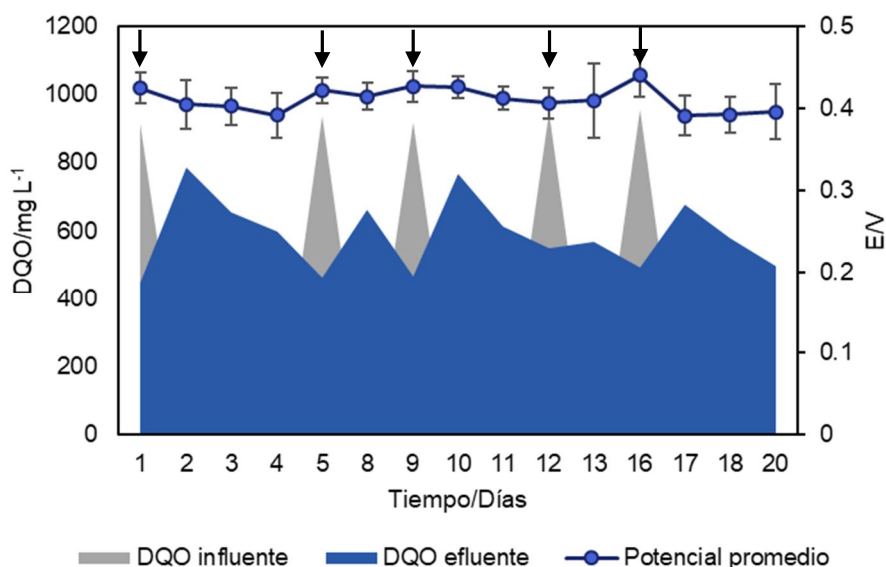


**Figura 3.7.** Remoción de DQO con agua residual sintética de cervecería empleando proceso en batch, así como su respuesta el potencial de la celda (V).

En función de la pendiente de la recta se obtuvo una tasa de eliminación de carga de 133.7 mgDQO/Ld, obteniendo una eliminación del 93.4% hasta el día 54. Asumiendo una adaptación de 11 días, el aprovechamiento de la materia orgánica para la producción de corriente se desarrolló en 43 días. Tiempos de eliminación de DQO más cortos se han reportado con la misma composición del agua residual, tal es el caso del estudio realizado por Hultberg *et. al.*, [5], donde se realiza un tratamiento aerobio con hongos y obtienen una eliminación total de aproximadamente 4955 mgDQO/L en 13 días, siendo el doble del tiempo el que se requiere para eliminar la misma cantidad en el presente estudio, sin embargo, ya se ha reportado que los tratamientos anaerobios se desarrollan en mayor tiempo que los aerobios [38, 76].

Cabe mencionar que de las tres cepas de hongos que emplearon para el tratamiento, sólo una logra dicha eliminación, generando un efluente de aproximadamente 612 mg DQO/L, en contraste, las otras dos cepas presentan efluentes de alrededor de 2,000 mgDQO/L, mostrando una acumulación de materia orgánica difícil de degradar, en el caso del presente estudio se logra obtener un influente de 430 mgDQO/L.

Posterior al tratamiento en batch, se desarrolla un tratamiento en semibatch a partir del influente, es decir; se monitoreó la DQO posterior a los 54 días y está mostró disminución poco significativa (479 a 430 mg/L) después de 5 días, además, la corriente comenzó a disminuir, por lo cual, se realizó la alimentación con una concentración de 430 mg/L (Figura 3.8), siendo la misma que se utilizó en el ARS. La operación en semibatch se desarrolló durante 20 días, presentando 5 ciclos de 4 días con una eliminación del  $97.9 \pm 1.8\%$ . La tasa de eliminación de DQO en semibatch es de 115 mg/L, lo que es consistente con lo encontrado en el proceso en batch (133.7 mg/L).



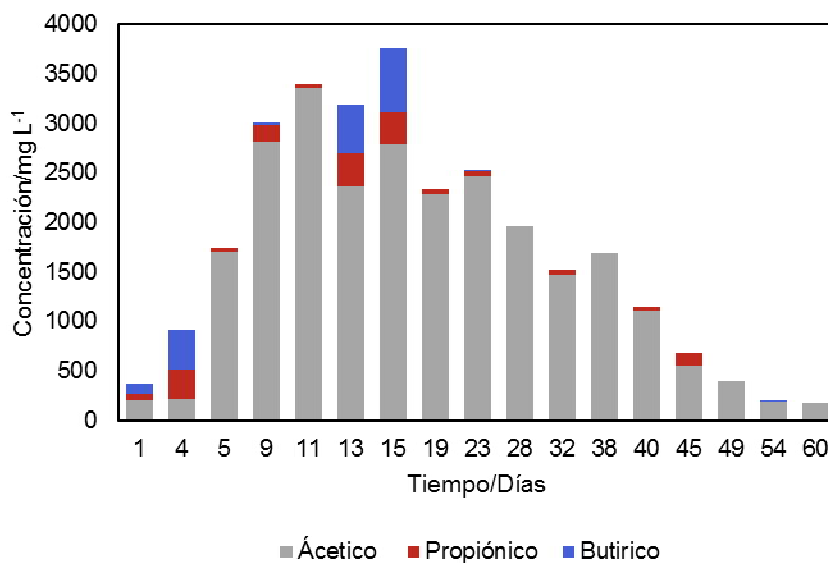
**Figura 3.8.** Ciclos de carga utilizando Agua residual sintética de cervecería, así como su respuesta en voltaje. Las flechas muestran los días que se realizaron las cargas.

Dado que pocos estudios se han llevado a cabo con agua residual sintética de cervecería con sistemas bioelectroquímicos, su estudio se ha enfocado en el monitoreo de energía como un valor agregado al sistema y no como un tratamiento de agua residual [77]. El tratamiento con agua residual de cervecería real se ha estudiado en mayor medida en celdas de combustible microbianas, tal como se discute en la siguiente sección.

### 3.3.2. Ácidos grasos volátiles

La Figura 3.7 muestra la producción de AGV's generados durante el tratamiento en batch del agua residual sintética de cervecería. Se puede observar que el ácido acético es el producto no fermentable dominante, seguido del butírico y propiónico. Entre los días 9 y 15 se presentó la mayor producción siendo el día 15 en el que se desarrolla la mayor cantidad (3762 mg/L), posteriormente tiende a disminuir a niveles por debajo de 200 mg/L en el día 54, donde se mantiene constante hasta el día 60. Estos resultados son consistente en respuesta a la degradación de DQO que se discutió anteriormente (Figura 3.7).

La maltosa es uno de los principales componentes del agua residual sintética de cervecería, dicho compuesto es un disacárido que una vez degradado da lugar a dos unidades de D-glucosa [78]. Dicho proceso se puede llevar a cabo en condiciones anaerobias por la actividad hidrolítica de las bacterias dando lugar a la formación de glucosa. Una vez que ocurre dicho proceso puede tomar las diferentes rutas descritas anteriormente (oxidación, fermentación y generación de biomasa).



**Figura 3.9.** Generación de AGV's durante el tratamiento en batch del agua residual sintética de cervecería.

Durante los primeros días (1-4) se observó una concentración equitativa de acético, propiónico y butírico, si bien, el acetato y el butirato ya se ha discutido su oxidación en

sistemas bioelectroquímicos (Reacciones 3 y 4, sección 1.3.4.), el propionato también es una fuente de electrones de acuerdo a la reacción 7 de la sección. Si bien, el propionato y butirato son compuestos que se pueden utilizar directamente en la recuperación de electrones anódica, también pueden sufrir transformaciones a acetato que ocurre por las reacciones 8 y 9 de la sección 1.3.4.

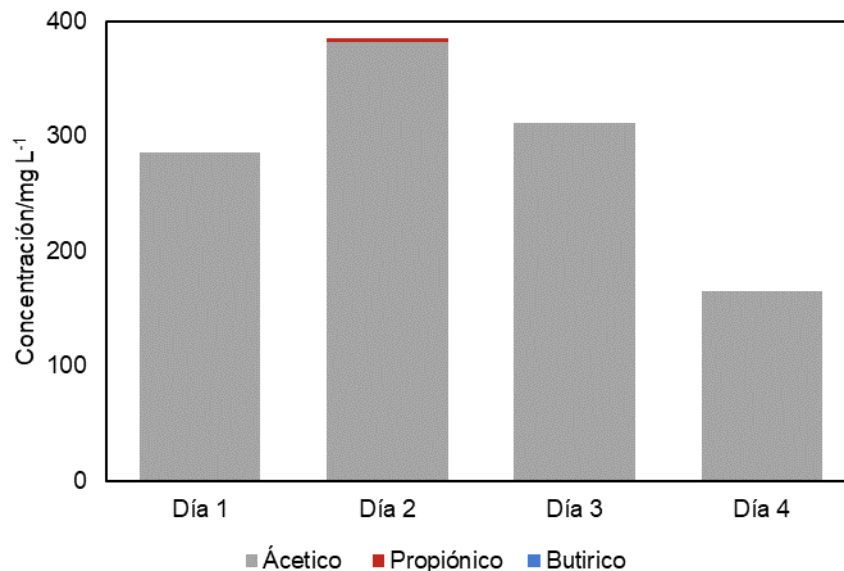
En función de esto, es probable que debido a estas transformaciones el acetato sea el compuesto dominante durante todo el proceso en batch. Resultados similares han sido señalados por Yu *et. al.*, [15], quienes utilizaron propionato o butirato, encontrando que conforme transcurrió el tiempo se generó acetato. En contraste, cuando utilizaron acetato, éste disminuyó su concentración a través del tiempo sin transformación.

Es importante resaltar que los compuestos agregados en el agua residual sintética de cervecería además de la maltosa también influyen en la producción de AGV's. Tal es el caso del etanol, el cual es incluso termodinámicamente más favorable su conversión a acetato (Reacción 10, sección 1.3.4.) en comparación con el butirato y el propionato [42].

Por otro lado, un compuesto que forma parte de la composición del agua residual es el sulfato de sodio (2g/L), dado que una vez que se encuentra en disolución con el agua puede encontrarse disponible en forma de sulfato. Existen bacterias (*D. desulfuricans*, *D. propionicus*) que son capaces de reducir dicho sulfato utilizando compuestos como el butirato, propionato, etanol, lactato e hidrógeno donde sus productos constan de acetato, ion sulfhidrilo ( $\text{HS}^-$ ), iones bicarbonato, iones de hidrógeno y agua [79], de tal manera que esta puede ser otra fuente para la generación de acetato en el sistema.

Al igual que cuando se empleó el sistema en batch, el proceso en semibatch (Figura 3.10) muestra una concentración dominante de ácido acético y sólo hasta el día 2 presenta una baja concentración (3 mg/L) de ácido propiónico. La diferencia en la concentración de ácidos diferentes al acético, puede estar dada por la limitación de la fuente de carbono para bacterias fermentativas productoras de propionato y butirato en el proceso en semibatch. Cabe mencionar que la carga en el proceso en semibatch se inició a partir de proceso en batch, por lo cual, ya contaba con una concentración de AGV's (179 mg/L de ácido acético),

no obstante, una vez alimentado se presenta un incremento en la concentración de ácido acético, lo que indica una transformación del sustrato por las vías ya descritas.



**Figura 3.10.** Concentración promedio de AGV'S encontrados por ciclo durante el tratamiento con agua residual sintética de cervecera.

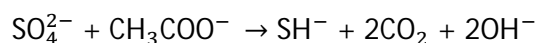
La mayor concentración de AGV's se genera en el día 2 y posteriormente disminuye, esto es consistente con la respuesta que se obtuvo durante el monitoreo de la DQO, donde en el día 4 de cada ciclo se obtuvo la menor cantidad de DQO (~450mg/L), de tal manera que los AGV's representan un 36% de la composición final, ya que la relación de acetato en DQO es de 1:1.06 (O<sub>2</sub>:acetato) [68].

### 3.3.3. Eficiencia coulombica

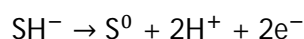
Durante el tratamiento en batch del agua residual sintética de cervecera a pesar de contar con una carga inicial cercana a los 8g DQO/L, lo cual como se ha mencionado puede propiciar la desviación a rutas metabólicas diferentes a la oxidación para la recuperación de electrones anódica, presenta una eficiencia coulombica de  $57.2 \pm 2.39$ , lo cual, es más alta que los valores típicos reportados, dicho comportamiento puede estar relacionado con la actividad microbiana dentro del sistema.

Como ya se mencionó en la sección de AGV's, el sulfato es un componente del agua residual sintética, el cual puede estimular el crecimiento de la comunidad bacteriana sulfatoreductora. Dichas bacterias acoplan el uso de materia orgánica como acetato, propionato y butirato para la reducción del sulfato, obteniendo iones sulfhidrilo (HS<sup>-</sup>) [79] o sulfuro de hidrógeno[80], los cuales a su vez son oxidados a través de la respiración anódica de dichas bacterias [80] mejorando la eficiencia coulombica [59], el comportamiento antes descrito se ha reportado en diferentes estudios con CCM [81, 82, 83, 84] de acuerdo a las siguientes reacciones.

Reacción de reducción de sulfato acoplado al acetato [59]



Reacción de oxidación en el ánodo [80]



En el estudio realizado por Zhao *et. al.*, [80] obtuvieron una corriente de 10 mA empleando bacterias sulfato reductoras en CCM de una sola cámara. Con base en dicha hipótesis la eficiencia coulombica se favoreció durante la operación en batch y en consecuencia se vio mejorada durante el tratamiento en semibatch tanto en sintética como real, ya que ambas también se encuentran por encima (62 y 56%) del rango reportado.

Un factor que puede dar un mayor sustento a dicha hipótesis es el pH, dado que en el tratamiento en batch presenta fluctuaciones cercanas a la neutralidad aun cuando existe una acumulación de AGV's (~3500 mg/L máximo) durante los primeros 15 días, lo cual puede estar asociado a la producción de carbonatos durante el proceso de sulfato reducción, además, al concluir el tratamiento en batch se presentó un incremento en el pH (7.7 y 7.8), lo cual ocurrió de manera similar en el estudio de Lay *et. al.*, [59], donde el sistema se alcalinizó conforme se consumió la DQO utilizando bacterias sulfatoreductoras, sin embargo, dado que en el presente estudio se cuenta con un consorcio microbiano y no un cultivo puro, esto pudo ayudar a la regulación del pH. A pesar de estos resultados, se requieren pruebas adicionales para corroborar dicha hipótesis, tales como el monitoreo de sulfatos, iones sulfhidrilo, extracción de ADN, entre otras.

### 3.4. Tratamiento con agua residual real de cervecería (ARRC)

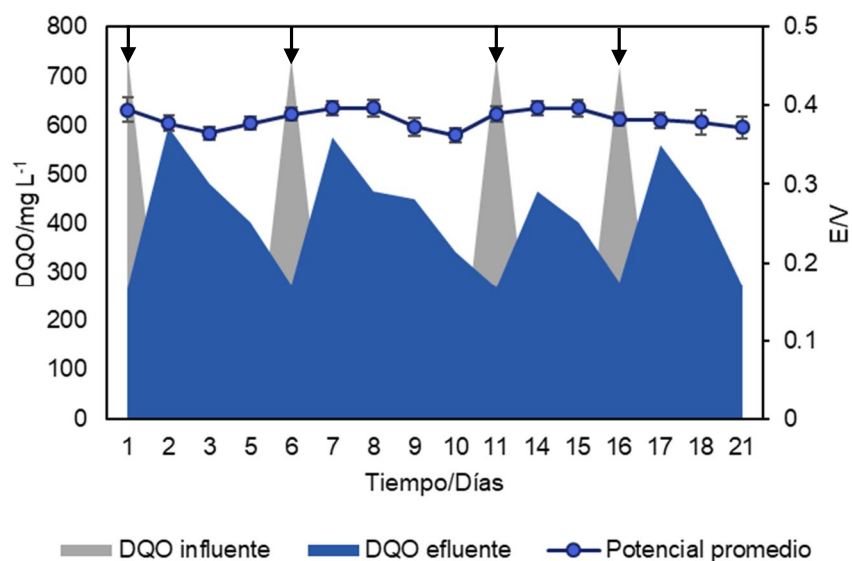
#### 3.4.1. Remoción de DQO

La Figura 3.11 muestra los resultados de DQO y el voltaje, obtenido en el *stack* de CMM operado en semibatch empleando agua residual real de cervecería. Esta operación se llevó a cabo en ciclos de 5 días con una eliminación de carga (alimentada) del  $98.8 \pm 1.9\%$ . De igual manera, el estudio realizado por Feng *et. al.*, [12] emplea agua residual real de cervecería y presenta ciclos de 4 días, además, maneja una concentración 3.8 veces mayor que la del presente estudio. Factores como un menor volumen (0.028L), el uso de Pt como catalizador en el ánodo, el uso de solución buffer y el control de temperatura (30°C), pueden estar influenciando una mejor respuesta en dicho estudio.

Por otro lado, el estudio realizado por Yu *et. al.*, [15] presenta ciclos con una eliminación total de carga (510 mg/L) en 7 días empleando agua residual real de cervecería, mostrando una prolongación de la eliminación de carga orgánica en comparación con sustratos fácilmente fermentables o no fermentables como glucosa, acetato, propionato o butirato (con eliminación total de 3 a 6 días), tal es el caso que se demuestra en el presente estudio.

En el caso del estudio realizado por Lu *et. al.*, [2] presentaron ciclos de 7 días (una semana) con una eliminación del 93% de DQO, mostrando una mayor eficiencia de eliminación puesto que la carga de DQO que emplean es 5.5 veces mayor que la utilizada en el presente estudio. A pesar de que se utilizan configuraciones similares (tubulares y electrodos a base de carbón) a las del presente estudio, existen diferencias que pueden influir en dicha respuesta (uso de bombas de recirculación, oxigenación forzada en el cátodo y pretratamiento térmico en el cátodo).





**Figura 3.11.** Ciclos de carga utilizando agua residual sintética de cervecería, así como su respuesta en voltaje. Las flechas muestran los días que se realizaron las cargas.

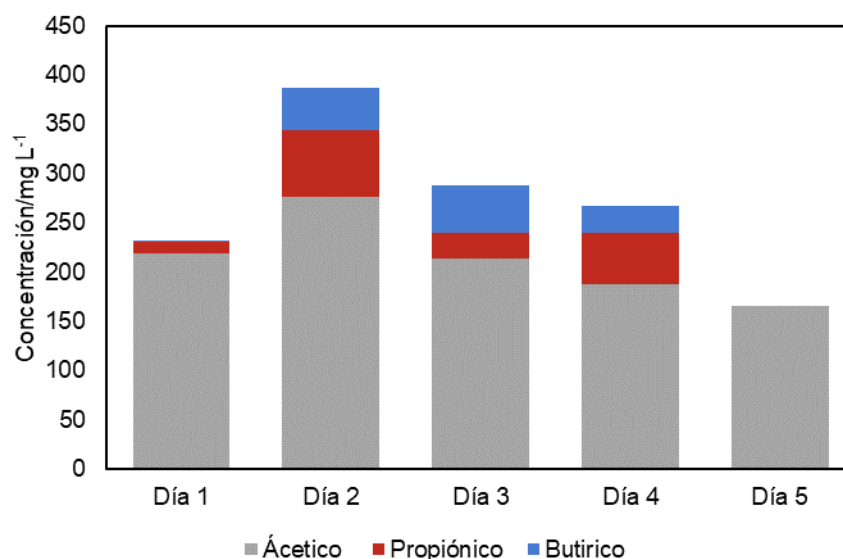
El estudio realizado por Dong *et. al.*, [11] muestra ciclos de 3 días con una carga 0.8 veces más alta que en el presente estudio, lo cual, es una eficiencia de remoción mayor, puesto que presenta una tasa de eliminación de DQO de 0.23 g/Ld, a diferencia del presente estudio que es de 0.092 g/Ld.

### 3.4.2. Ácidos grasos volátiles

El ARRC presenta los tres tipos de ácidos, excepto el último día donde sólo se presentó ácido acético (Figura 3.12). Este comportamiento difiere con lo encontrado durante el tratamiento con ARSC, lo cual puede estar propiciado por la composición de la misma agua residual real, puesto que se ha encontrado que durante la caracterización de dicha agua se encuentran presentes ácidos orgánicos, en su mayoría acético, proveniente de la producción de la cerveza [85, 86].

De manera general se observa un comportamiento similar al ARSC, donde el acetato es predominante en el sistema. Ahora bien, en función de la respuesta en la producción de butirato y propionato que se encuentra en mayor medida que en los ciclos con ARS y ARSC,

puede estar propiciada por la comunidad bacteriana presente en la misma agua residual la cual ya presenta adaptación para generar dichos compuestos.



**Figura 3.12.** Concentración promedio de AGV'S encontrados por ciclo durante el tratamiento con agua residual real de cervecería.

En el estudio realizado por Yu *et. al.*, [15] se detectó la presencia de etanol y lactato además de acetato, butirato y propionato en una CCM alimentada con agua residual real de cervecería lo cual es consistente con el presente estudio. Las diversas rutas que pueden mostrar dichos compuestos se describen en las reacciones 1 – 10 (sección 1.3.4.). Por otro lado, compuestos como el etanol además de transformarse en acetato (reacción 10) también puede ser oxidado directamente por las bacterias recuperando hasta 12 electrones en el compartimento anódico [87].

Es importante resaltar que tanto en el ARSC como en el ARRC la mayor concentración de AGV's se desarrolla en el día 2, lo cual se relaciona con el proceso hidrolítico debido a la complejidad del sustrato en comparación con el ARS donde el sustrato es glucosa y acetato, lo cual, a su vez, se relaciona con la prolongación del tiempo de cada ciclo (4 y 5 días).

### 3.4.3. Eficiencia coulombica y pH

A diferencia de los valores típicos reportados de eficiencia coulombica para CCM alimentados con glucosa y acetato, el rango reportado para tratamientos de agua residual de cervecería oscila entre 5.5 – 31% [15, 11, 13, 14, 2, 12]. Mejores eficiencias se han reportado (53.6% [2]) una vez que se realizan diferentes tratamientos electroquímicos, (como posicionamiento de los electrodos a un potencial específico). Si bien, dichos tratamientos mejoran el aprovechamiento del sustrato para la recuperación de electrones, no siempre se relaciona con la mayor eficiencia de remoción de DQO, de tal manera que el tratamiento del agua residual está estrechamente relacionado con otras vías metabólicas como la metanogénesis. En el caso del presente estudio se reporta una eficiencia coulombica fuera del rango reportado para agua residual de cervecería, tanto en el tratamiento con el ARSC como con el ARRC (Tabla 3.3).

En el caso del pH que se encontró en los diferentes tratamientos se puede apreciar (Tabla 3.3) que se encuentran dentro del rango de neutralidad y en algunas ocasiones ligeramente alcalino como se describió anteriormente, las variaciones en el descenso del pH están relacionados con la producción de AGV's, puesto que cuando se presenta la mayor producción es cuando el pH disminuye.

**Tabla 3.3** Eficiencia coulombica y pH promedio obtenido durante los tratamientos con ARSC y ARRC.

Tratamiento	Proceso	EC	pH
Sintética cervecería	Batch	57.2 ± 2.39	7.03 ± 0.62
Sintética Cervecería	Semibatch	62.34 ± 1.45	7.55 ± 0.12
Real cervecería	Semibatch	56.5 ± 0.71	7.30 ± 0.09

A excepción del tratamiento en batch (ARSC), ningún pH disminuye por debajo de 7. Dicho comportamiento se ha reportado en varios estudios alimentados con glucosa, acetato y aguas residuales reales domésticas [36, 69, 44]. Sin embargo, el pH en el tratamiento con agua residual de cervecería es problemático, ya que desciende fácilmente en condiciones

anaerobias, por lo cual, la mayoría de los estudios utilizan soluciones buffer o se llevan a cabo diluciones para su estudio en celdas de combustible microbianas [11, 13, 14, 12], tal es el caso del presente estudio.

En el estudio realizado por Lu *et. al.*, [2] aun empleando solución buffer y diluyendo el agua, presentó un constante descenso del pH generando significativas pérdidas de potencial, donde además de la influencia de los productos fermentativos (AGV's) se asocia a una acumulación de protones en el ánodo.

El pH y la composición del agua residual de cervecería depende del proceso productivo del que se obtiene [86], por lo cual, antes de realizar la mezcla total del agua residual se pueden monitorear sus características y realizar una combinación que permita obtener un pH cercano a la neutralidad para su uso en CCM, o bien, emplear el tratamiento con CCM como un tratamiento terciario donde el efluente presenta características manipulables para una CCM.

#### **3.4.4. Voltaje (ARSC y ARRC)**

Al igual que el tratamiento con ARS en términos de voltaje, los tratamientos con agua residual de cervecería (sintética y real) muestran una dependencia a la remoción de DQO y presentan valores máximos de 0.44 V y 0.39 V respectivamente (Figuras 3.8 y 3.11). En el estudio realizado por Feng *et. al.*, [12] obtuvieron un voltaje entre 0.4-0.5 V con una resistencia fija de 1 K $\Omega$  (alimentado con aguas residuales de cervecería). Factores como un menor volumen y el uso de catalizadores (Pt), pueden estar favoreciendo la respuesta en el voltaje en comparación con el presente estudio. Esto en concordancia con los estudios de Yu *et. al.*, [15] y Wen *et. al.*, [13] donde también se utilizan volúmenes menores a 1L y utilizaron catalizadores de Pt, obtuvieron voltajes entre 0.5 y 0.6 V con resistencias de 0.1  $\Omega$  hasta 1 K $\Omega$ .

En estudios donde se experimentó con volúmenes mayores como el de Zhuang *et. al.*, [14] donde emplearon un *stack* con un volumen útil de 10 L se reportó un voltaje de 23 V en todo el *stack*. Este resultado está dado en función de la configuración eléctrica, puesto que se realizaron conexiones en paralelo y serie con la finalidad de potenciar el voltaje, así en

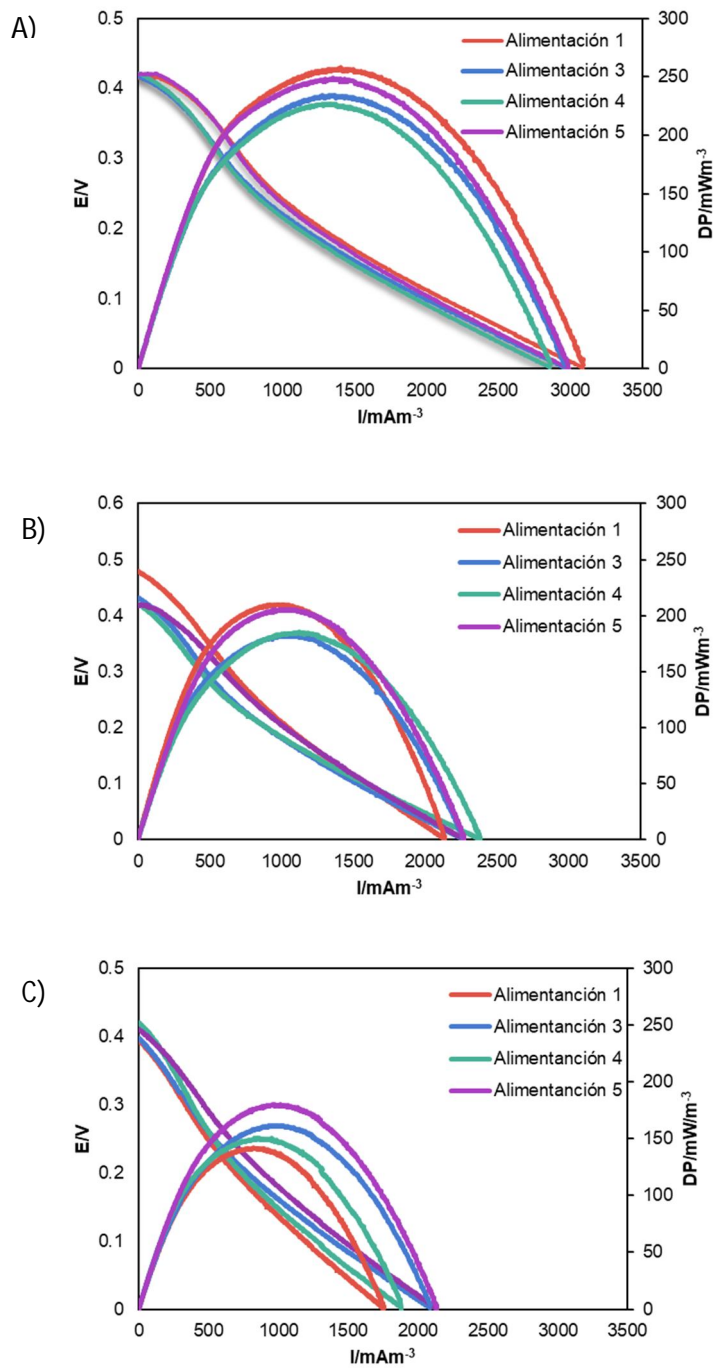
promedio cada celda produjo entre 0.58 y 0.64 V. Por otro lado, el estudio realizado por Dong *et. al.*, [11] donde también se maneja un *stack* con un volumen útil de 90 L obtuvo un voltaje de cercano a 0.6 V.

Cabe mencionar que todos los estudios antes mencionados (respecto a voltaje), utilizaron electrodos a base de carbón. Además, en su mayoría emplean una configuración de una cámara con cátodo aireado al igual que el presente estudio, lo cual parece indicar que la respuesta en voltaje tiene una mayor relación con los materiales y la configuración que con el sustrato o volumen, tal como se desarrolla en el presente estudio [51].

#### **3.4.5. Curvas de polarización (ARSC y ARRC)**

Los tratamientos con agua residual de cervecería (sintética y real) presentaron una mayor estabilidad en la generación de potencia durante todos los ciclos. En las Figuras 3.13 y 3.14 se puede observar dicho comportamiento para ARSC y ARRC respectivamente (celdas 3, 5 y 7). La celda 3 durante la alimentación con ARSC presentó variación de 21.73 mW/m<sup>3</sup> (entre puntos de alimentación), siendo la alimentación 1 la que mostró la mayor DP (257.98 mW/m<sup>3</sup>). De igual manera esta celda, durante el tratamiento con ARRC presentó una diferencia de 37.10 mW/m<sup>3</sup> (entre alimentaciones), con una DP máxima de 228.76 mW/m<sup>3</sup> en la alimentación 1.

De manera general las celdas mostraron dicha tendencia, donde la densidad de potencia es mayor durante el tratamiento con ARSC en comparación con la ARRC. Sin embargo, el tratamiento con ARRC presentó una mejor respuesta que cuando se trabajó con ARS, esto se puede asociar a la adaptación del sistema empleando ARSC.

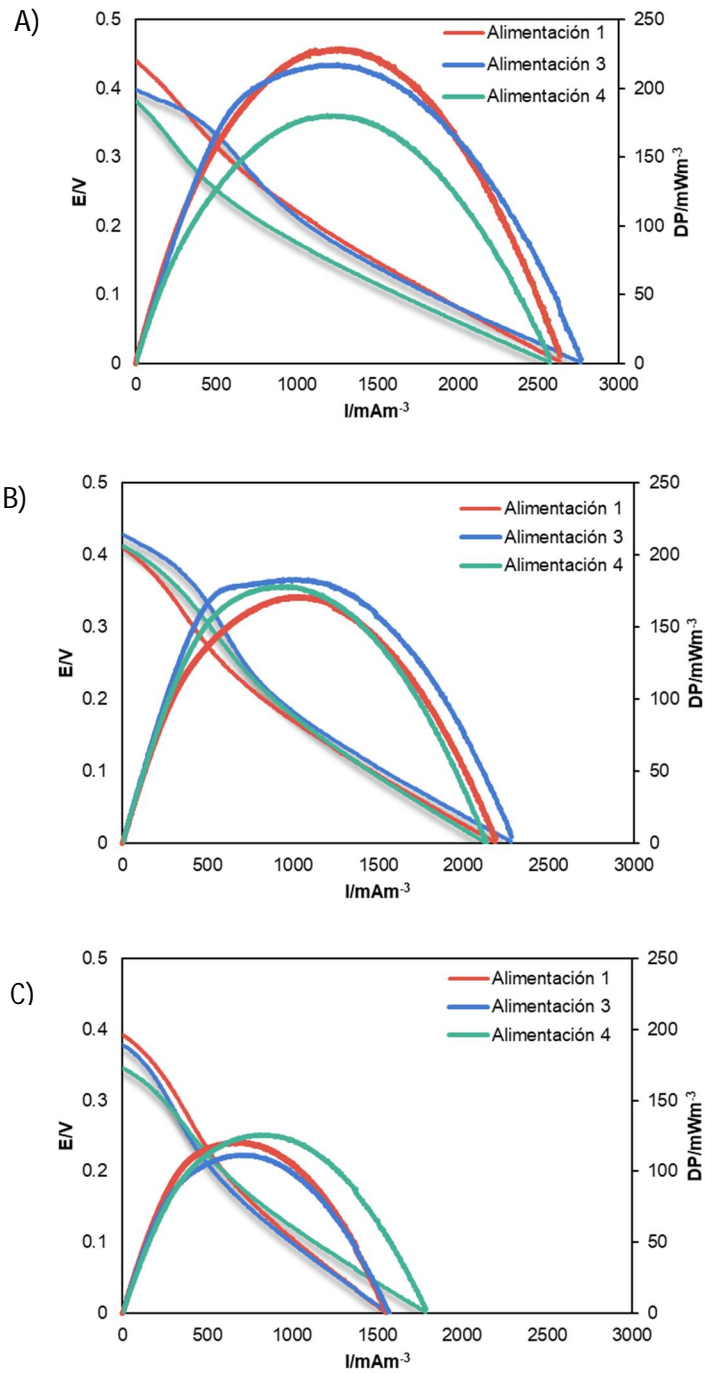


**Figura 3.13.** Curvas de polarización obtenidas después de la alimentación con ARSC en diferentes ciclos. A) Representa la potencia y corriente en la celda 3, B) representa potencia y corriente en la celda 5 y C) representa corriente y potencia en la celda 7.

En promedio, el tratamiento con ARSC genera una densidad de potencia de  $215.33 \pm 37.92$  mW/m<sup>3</sup> y con ARRC fue de  $161.60 \pm 40.00$  mW/m<sup>3</sup>. Estudios con volúmenes menores empleando una celda con cátodo aireado y Pt como catalizador en el cátodo (<0.5 L), han presentado densidades de potencia entre 2,944 – 9,520 mW/m<sup>3</sup> [12, 13, 15]. El valor obtenido en el presente estudio se asemeja más al estudio realizado por Moreno *et. al.*, [49] donde además de emplear la misma configuración de celdas (acetato como sustrato) obtuvo una densidad de potencia máxima de 230.26 mW/m<sup>3</sup>. Si consideramos que en el estudio de Moreno *et. al.*, [49] utilizó un volumen útil menor (13.5 L), el presente trabajo mostró una mejor respuesta de densidad de potencia.

Realizando la sumatoria de las densidades de potencia del *stack* el ARSC mostró un valor de 1938.02 mW/m<sup>3</sup>, mientras con el ARRC se alcanzó valores de 1454.37 mW/m<sup>3</sup>. Estos valores son 1.1 y 1.8 veces más chico que el reportado en el estudio de Zhuang *et. al.*, [14], donde obtuvieron una DP máxima de 4100 mW/m<sup>3</sup> empleando un *stack* con un volumen útil de 10 L para el tratamiento de aguas residuales de cervecería. Las principales diferencias que pudieron favorecer dicha respuesta es el pretratamiento (se utilizó una capa catalítica de Ni y MnO<sub>2</sub>), el uso de un menor volumen y la variación de las conexiones (serie y paralelo) durante la experimentación.

Por otro lado, en el estudio realizado por Lu *et. al.*, [2] se obtuvo una densidad de potencia de 440 mW/m<sup>3</sup> el cual es 3.4 y 2.3 veces menor al obtenido en este trabajo con ARSC y ARRC respectivamente. Cabe mencionar que en dicho estudio [2] se manejan dos celdas (volumen útil de 9.4 L cada una), de manera aislada (no en *stack*), su operación consiste en que el efluente de la celda 1 es influente de la celda 2.



**Figura 3.14.** Curvas de polarización obtenidas después de la alimentación con ARRC en diferentes ciclos. A) Representa la potencia y corriente en la celda 3, B) representa potencia y corriente en la celda 5 y C) representa corriente y potencia en la celda 7.



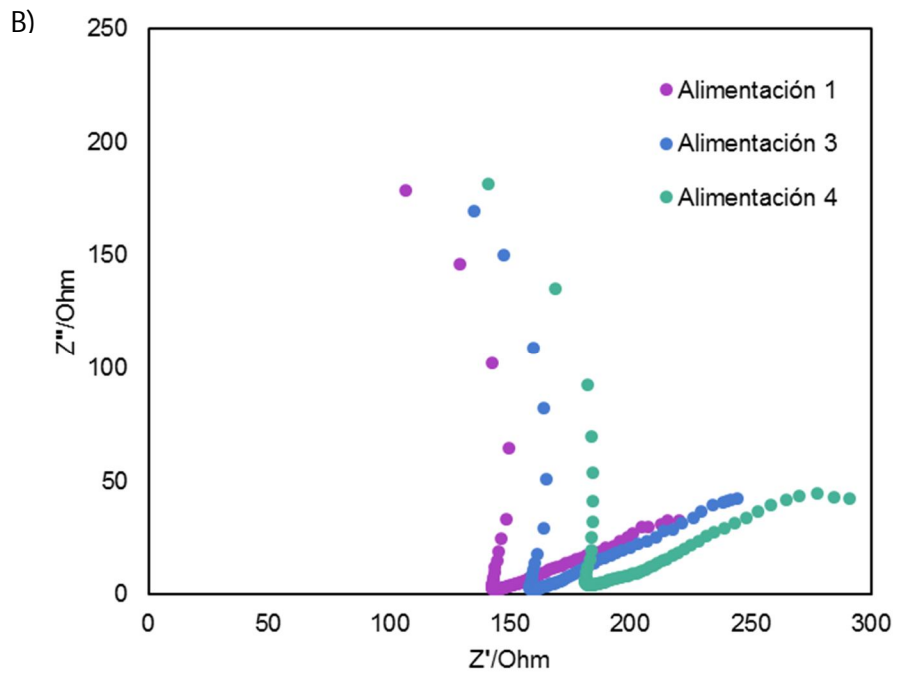
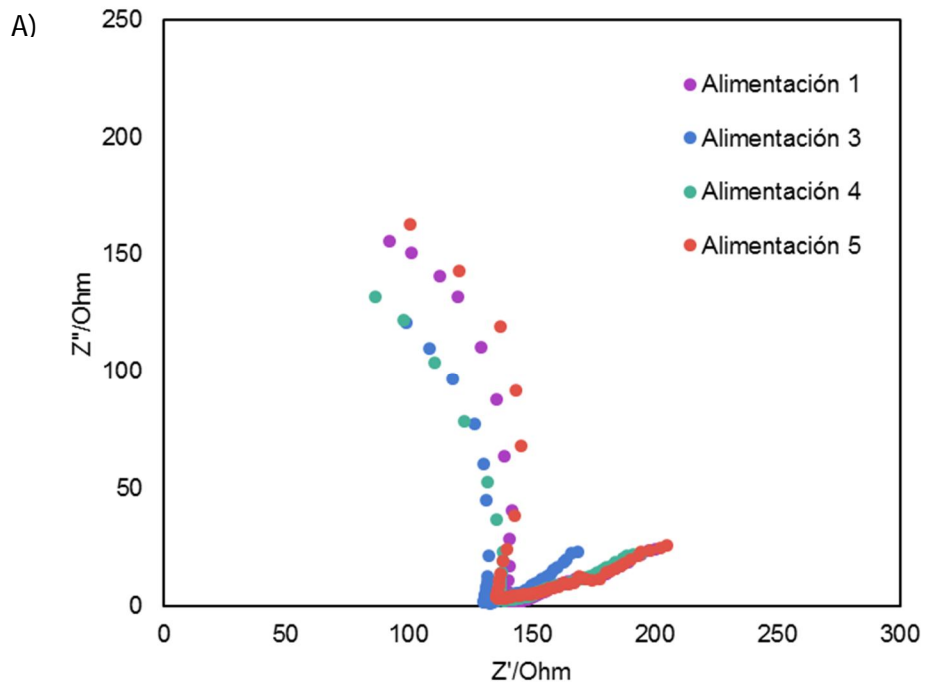
De manera general el tratamiento con ARSC muestra una mejor respuesta respecto a la densidad de potencia en relación con los tratamientos con ARRC y ARS. Sin embargo, la secuencia del tratamiento parece haber influido en dicha respuesta, donde la adaptación del sistema con ARSC favoreció tanto la estabilización como una mejor respuesta en la densidad de potencia durante el tratamiento con ARRC.

#### **3.4.6. Espectroscopía de impedancia electroquímica**

La Figura 3.15 A) y B) muestran el comportamiento de las resistencias obtenidas durante el tratamiento con ARSC Y ARRC respectivamente. Nuevamente se puede corroborar que son consistentes con los resultados de la curva de polarización. Esto debido a que presentan mayor estabilidad con relación al ARS (glucosa y acetato).

Por otro lado, el tratamiento con ARSC fue el que presentó una mayor densidad de corriente de acuerdo a las curvas de polarización. De tal manera que en función de las impedancias se obtuvo la menor resistencia con dicho tratamiento, seguido del tratamiento con ARRC y finalmente el de ARS. Este comportamiento puede estar relacionado con la actividad microbiana dentro del reactor tal como se discute en las secciones anteriores (Remoción de DQO y Eficiencia coulombica), donde se ve favorecida la generación de voltaje y corriente en el tratamiento con ARSC.

La resistencia interna total obtenida con el agua ARSC se encontró en un rango de 154.9 y 168.5  $\Omega$  y para el ARR es entre 193.9 y 208.9  $\Omega$ . Valores de resistencias más altas se han reportado para tratamientos con sustratos complejos como celulosa (315-351  $\Omega$  [65]). Aunque, es importante resaltar que estos valores se obtuvieron a través de la curva de polarización y no de un análisis de impedancia. De igual manera el estudio realizado por Feng *et. al.*, [12] utilizó las curvas de polarización para obtener la resistencia interna, reportando un rango entre 595 y 4340  $\Omega$  durante el tratamiento de agua residual de cervecería, lo cual es 3 veces mayor (utilizando la resistencia más baja) que en el presente estudio.



**Figura 3.15.** Diagrama de Nyquist para el tratamiento con A) Agua residual sintética de cervecería y B) Agua residual real de cervecería.

A diferencias de los estudios antes descritos, la resistencia interna reportada por Çetinkaya *et. al.*, [88] fue de 130 y 42.5  $\Omega$ , que se obtuvieron a través de un análisis de impedancia con un circuito similar el utilizado en el presente estudio y empleando agua residual de cervecería como sustrato. Cabe mencionar que, un factor que pudo mejorar el desempeño respecto a la resistencia fue el volumen (0.25 L), además de utilizar enriquecimiento con glucosa y solución buffer junto con el agua residual de cervecería.

En el estudio reportado por Wang *et. al.*, [89] se realizó un análisis de impedancia en el tratamiento de agua residual de cervecería pero no se reportan los datos de un circuito equivalente, sin embargo, el diagrama de Nyquist sugiere una baja resistencia en el eje real (entre 4 y 35  $\Omega$ ). No obstante, para obtener una correcta comparación es necesario obtener dichos valores.

**Tabla 3.4.** Valores de resistencias y elementos de fase constante obtenidos durante el ajuste en cada uno de los tratamientos.

Alimentación	$R_1 (\Omega)$	$Q_2$ (F.s <sup>(<math>\alpha-1</math>)</sup> )	$\alpha_2$	$R_2 (\Omega)$	$Q_3$ (F.s <sup>(<math>\alpha-1</math>)</sup> )	$\alpha_3$	$R_3 (\Omega)$	$X^2$	Resistencia total ( $\Omega$ )
<b>Agua residual sintética de cervecería</b>									
1	3.23±0.52	2.27±0.24	0.88±0.01	129.20±5.37	0.11±0.04	0.44±0.06	27.20±1.46	0.011	159.66
3	10.10±1.12	0.76±0.08	0.49±0.07	132.10±1.12	0.86±0.07	0.56±0.08	14.30±4.50	0.030	156.44
4	6.48±1.40	0.61±0.08	0.49±0.08	136.20±1.50	0.80±0.02	0.78±0.07	12.29±6.80	0.045	154.91
5	2.79±4.22	1.61±0.10	0.71±0.09	141.00±4.19	0.12±0.02	0.39±0.09	24.74±1.50	0.0075	168.54
<b>Agua residual real de cervecería</b>									
1	10.42±2.70	1.5±0.06	0.72±0.08	143.20±2.71	0.18±0.03	0.52±0.05	40.34±2.62	0.010	193.96
3	9.03±2.90	5.1±1.40	0.90±0.03	155.30±9.10	0.55±0.14	0.57±0.06	44.58±1.26	0.0081	208.91
4	2.46±4.49	6.32±0.34	0.91±0.01	181.60±4.47	1.38±1.07	0.54±0.06	22.71±4.28	0.0065	206.77

## CONCLUSIONES

La disminución de la materia orgánica en términos de DQO presentó mayor tasa de degradación (230 mgDQO/L\*d) en el ARS en comparación con el ARSC (115mgDQO/L\*d) y ARRC (92 mgDQO/L\*d). Los ciclos de degradación de DQO fueron de 2 ( $99.16 \pm 1.14\%$ ), 4 ( $97.9 \pm 1.8\%$ ) y 5 ( $98.8 \pm 1.9\%$ ) días para el ARS, ARSC y ARRC respectivamente.

El ácido acético fue el ácido graso volátil más abundante durante cada ciclo en los tres tratamientos (212 mg/L en ARS – día 1, 382.18 mg/L – día 2 y 214 mg/L – día 2), siendo el agua residual real la que presentó mayor diversidad de AGV's (propiónico - 68.06 mg/L y butírico - 43.06 mg/L en el día 2)

Entre los tres tratamientos (ARS, ARSC y ARRC) trabajados en ciclos, el que presentó la mayor eficiencia coulombica fue el ARSC ( $62.34 \pm 1.45 \%$ ), seguido del ARRC ( $56.5 \pm 0.71 \%$ ) y finalmente el ARS (mayor con  $50.33 \pm 1.53 \%$ ). Esto no fue lineal con la eficiencia de remoción del sustrato, lo que sugiere cambios en las poblaciones microbianas y una evolución de la biopelícula.

Durante la operación en ciclos de los tres tratamientos el voltaje presentó una disminución conforme disminuía la DQO, de tal manera que presentó una tendencia acorde con la remoción del agua residual. Los tratamientos con ARS y ARRC presentaron valores mínimos de 0.36 V y máximos de 0.40 V. A diferencia, el tratamiento con ARSC presentó valores más altos (máximo de 0.43 V y 0.39 V como mínimo).

En función de las curvas de polarización, la mejor respuesta en términos de densidad de potencia (sumatoria de las celdas) se presentó con el tratamiento de ARSC ( $1938.02 \text{ mW/m}^3$ ), seguida del ARRC ( $1454.37 \text{ mW/m}^3$ ) y finalmente el ARS ( $851.15 \text{ mW/m}^3$ ). Lo que sugiere una mejor recuperación de electrones (corriente) en el ARSC, ya que el voltaje permanece relativamente estable ( $\sim 0.40 \text{ V}$ ) en los tres tratamientos.

El análisis de impedancia sugiere, que el mayor aporte de resistencia está dado por la resistencia a la transferencia de carga (R2) en todos los tratamientos, además, la resistencia interna presenta una relación inversa a la densidad de potencia. El tratamiento con agua

residual sintética de cervecería presenta la menor resistencia (154.9  $\Omega$ ), seguido del agua residual real de cervecería (193.9  $\Omega$ ) y finalmente el agua residual sintética (317.5  $\Omega$ ).

El presente trabajo mostro que el uso de un sistema tipo *stack* de celdas de combustible microbianas funciona mejor como un proceso para eliminar materia orgánica residual de un proceso primario removiendo agua residual de cervecería, ya que la disminución de carga orgánica en el tratamiento con ARRC requirió 1.5 veces más tiempo que el ARS y solo se pudo tratar una agua residual con un máximo de DQO de 460 mgDQO/L (cuando la carga real del ARRC fue de 30,100 mgDQO/L).

## BIBLIOGRAFÍA

1. Revelo, D.M., Hurtado, N.H., Ruiz, J.O. (2013). Celdas de combustible microbianas (CCMs): Un reto para la remoción de materia orgánica y la generación de energía eléctrica. *Inf. Tecnol.* 24, 17–28.
2. Lu, M., Chen, S., Babanova, S., Phadke, S., Salvacion, M., Mirhosseini, A., Chan, S., Carpenter, K., Cortese, R., Bretschger, O. (2017). Long-term performance of a 20-L continuous flow microbial fuel cell for treatment of brewery wastewater. *J. Power Sources* 356, 274–287.
3. CONAGUA (2015) Num3ragua México, SEMARNAT, México.
4. De la Peña, M.E., Ducci, J., Zamora, V. (2013). Tratamiento de aguas residuales en México. *Nota Técnica #IDB-TN-521*, 42.
5. Hultberg, M., Bodin, H. (2017). Fungi-based treatment of brewery wastewater—biomass production and nutrient reduction. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 101, 4791–4798.
6. Pant, D., Van Bogaert, G., Diels, L., Vanbroekhoven, K. (2010). A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresour. Technol.* 101, 1533–1543. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.017>
7. Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2012). *la actividad de Elaboración de cerveza.* 1–20.
8. ACERMEX (2017) Estado de la industria de la cerveza artesanal. [https://acermex.org/wp-content/uploads/2018/09/industria\\_cerveza\\_artesanal\\_16-17.pdf](https://acermex.org/wp-content/uploads/2018/09/industria_cerveza_artesanal_16-17.pdf) Consultado: 15 de octubre de 2018.
9. Monroy, O., Famá, G., Meraz, M., Montoya, L., & Macarie, H. (2000). Anaerobic digestion for wastewater treatment in Mexico: state of the technology. *Water Res.* 34(6), 1803-1816. 34.
10. Alcántara-Hernández, R.J., Taş, N., Carlos-Pinedo, S., Durán-Moreno, A., Falcón, L.I. (2017). Microbial dynamics in anaerobic digestion reactors for treating organic urban residues during the start-up process. *Lett. Appl. Microbiol.* 64, 438–445.
11. Dong, Y., Qu, Y., He, W., Du, Y., Liu, J., Han, X., Feng, Y. (2015). A 90-liter stackable baffled microbial fuel cell for brewery wastewater treatment based on energy self-sufficient mode. *Bioresour. Technol.* 195, 66–72.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.06.026>

12. Feng, Y., Wang, X., Logan, B.E., Lee, H. (2008). Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 78, 873–880.
13. 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, 4171–4175. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.058>
14. Zhuang, L., Yuan, Y., Wang, Y., Zhou, S. (2012). Long-term evaluation of a 10-liter serpentine-type microbial fuel cell stack treating brewery wastewater. *Bioresour. Technol.* 123, 406–412. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.07.038>
15. Yu, J., Park, Y., Kim, B., Lee, T. (2015). Power densities and microbial communities of brewery wastewater-fed microbial fuel cells according to the initial substrates. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 38, 85–92.
16. Driessen, W., Vereijken, T. (2003). Recent developments in biological treatment of brewery effluent. En: *Proc. 9th Brewing Convention*, 2-7 Marzo. Livingstone, Zambia.
17. Santoro, C., Arbizzani, C., Erable, B., Ieropoulos, I. (2017). Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review. *J. Power Sources* 356, 225–244. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.109>
18. Das, S., Mangwani, N. (2010). Recent developments in microbial fuel cells: A review. *J. Sci. Ind. Res. (India)*. 69, 727–731.
19. Feng, Y., He, W., Liu, J., Wang, X., Qu, Y., Ren, N. (2014). A horizontal plug flow and stackable pilot microbial fuel cell for municipal wastewater treatment. *Bioresour. Technol.* 156, 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.104>
20. Wu, S., Li, H., Zhou, X., Liang, P., Zhang, X., Jiang, Y., Huang, X. (2016). A novel pilot-scale stacked microbial fuel cell for efficient electricity generation and wastewater treatment. *Water Res.* 98, 396–403. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.043>
21. Ge, Z., He, Z. (2016). Long-term performance of a 200 liter modularized microbial fuel cell system treating municipal wastewater: Treatment, energy, and cost. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2, 274–281. <https://doi.org/10.1039/C6EW00020G>
22. Alzate-Gaviria, L., García-Rodríguez, O., Flota-Bañuelos, M., Del Rio Jorge-Rivera, F., Cámara-Chalé, G., Domínguez-Maldonado, J. (2016). Stacked-MFC into a typical septic tank used in public housing. *Biofuels* 7, 79–86.
23. Poggi-Varaldo, H.M., Alzate-Gaviria, L.M., Pérez-Hernández, A., Nevarez-Morillón,



- V.G., Rinderknecht-Seijas, N. (2005). A side-by-side comparison of two systems of sequencing coupled reactors for anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste. *Waste Manag. Res.* 23, 270–280.
24. Alzate-Gaviria, L.M., Sebastian, P.J., Pérez-Hernández, A., Eapen, D. (2007). Comparison of two anaerobic systems for hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste and synthetic wastewater. *Int. J. Hydrogen Energy* 32, 3141–3146.
25. Tam, K., Yang, C.H., Matsumoto, M.R., Crowley, D.E., Sheppard, J.D. (2005). Comparison of PCR-DGGE and selective plating methods for monitoring the dynamics of a mixed culture population in synthetic brewery wastewater. *Biotechnol. Prog.* 21, 712–719.
26. Drapcho, C.M., Nhuan, N.P., Walker, T.H. (2008). *Biofuels Engineering Process Technology*, McGraw-Hill, EE.UU.
27. Tao, H.C., Lei, T., Shi, G., Sun, X.N., Wei, X.Y., Zhang, L.J., Wu, W.M. (2014). Removal of heavy metals from fly ash leachate using combined bioelectrochemical systems and electrolysis. *J. Hazard. Mater.* 264, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.057>
28. Li, Y., Wu, Y., Liu, B., Luan, H., Vadas, T., Guo, W., Ding, J., Li, B. (2015). Self-sustained reduction of multiple metals in a microbial fuel cell-microbial electrolysis cell hybrid system. *Bioresour. Technol.* 192, 238–246.
29. Pandey, P., Shinde, V.N., Deopurkar, R.L., Kale, S.P., Patil, S.A., Pant, D. (2016). Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. *Appl. Energy* 168, 706–723. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.056>
30. Babauta, J.T., Hsu, L., Atci, E., Kagan, J., Chadwick, B., Beyenal, H. (2014). Multiple cathodic reaction mechanisms in seawater cathodic biofilms Operating in sediment microbial fuel cells. *ChemSusChem* 7, 2898–2906.
31. Donovan, C., Dewan, A., Heo, D., Beyenal, H. (2008). Batteryless, wireless sensor powered by a sediment microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8591–8596.
32. Rahimnejad, M., Adhami, A., Darvari, S., Zirepour, A., Oh, S.E. (2015). Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: A review. *Alexandria Eng. J.* 54, 745–756. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.03.031>
33. Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S.,

- Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K. (2006). Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environ. Sci. Technol.* *40*, 5181–5192.
34. Janicek, A., Fan, Y., Liu, H. (2014). Design of microbial fuel cells for practical application: A review and analysis of scale-up studies. *Biofuels* *5*, 79–92.
  35. Yu, J., Seon, J., Park, Y., Cho, S., Lee, T. (2012). Electricity generation and microbial community in a submerged-exchangeable microbial fuel cell system for low-strength domestic wastewater treatment. *Bioresour. Technol.* *117*, 172–179. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.078>
  36. Hiegemann, H., Herzer, D., Nettmann, E., Lübken, M., Schulte, P., Schmelz, K.G., Gredigk-Hoffmann, S., Wichern, M. (2016). An integrated 45 L pilot microbial fuel cell system at a full-scale wastewater treatment plant. *Bioresour. Technol.* *218*, 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.052>
  37. Shi, J., Podola, B., Melkonian, M. (2007). Removal of nitrogen and phosphorus from wastewater using microalgae immobilized on twin layers: An experimental study. *J. Appl. Phycol.* *19*, 417–423.
  38. Metcalf & Eddy, Inc. (2002) *Wastewater engineering: Treatment and reuse*, McGraw-Hill, EE. UU.
  39. Madigan, M., Martinko, J., Parker, J. (2004) *Brock Biología de los Microorganismos*, Pearson Educación, España.
  40. FAO (2011). *Manual de biogás*. <http://www.fao.org/3/as400s/as400s.pdf> Consultado: 10 de noviembre de 2017.
  41. Deublein, D., Steinhauser, A. (2008). *Biogas from waste and renewable resources: An introduction*, John Wiley & Sons, New York.
  42. Guo, Z., Liu, W., Yang, C., Gao, L., Thangavel, S., Wang, L., He, Z., Cai, W., Wang, A. (2017). Computational and experimental analysis of organic degradation positively regulated by bioelectrochemistry in an anaerobic bioreactor system. *Water Res.* *125*, 170–179. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.039>
  43. Zhang, L., Zhu, X., Li, J., Liao, Q., Ye, D. (2011). Biofilm formation and electricity generation of a microbial fuel cell started up under different external resistances. *J. Power Sources* *196*, 6029–6035. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.013>
  44. Kim, K.Y., Chae, K.J., Choi, M.J., Ajayi, F.F., Jang, A., Kim, C.W., Kim, I.S. (2011). Enhanced Coulombic efficiency in glucose-fed microbial fuel cells by reducing metabolite electron losses using dual-anode electrodes. *Bioresour. Technol.* *102*,

4144–4149. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.036>

45. Freguia, S., Rabaey, K., Yuan, Z., Keller, J. (2007). Electron and carbon balances in microbial fuel cells reveal temporary bacterial storage behavior during electricity generation. *Environ. Sci. Technol.* *41*, 2915–2921.
46. Kraysberg, A., Ein-Eli, Y. (2014). Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells. *Energy and Fuels* *28*, 7303–7330.
47. Brown, T., Lemay, H., Bursten, B., Burdige J. (2004) *Química la ciencia central*, Pearson educación, México.
48. González, A. (2015) *Valorización energética y tratamiento de efluentes residuales mediante celdas de combustible microbiológicas*. Tesis de Doctorado, UCLM, España.
49. Moreno, R.C. (2017). *Evaluación de tres membranas y un cátodo aireado en cuatro stacks de celdas de combustible microbianas*. Tesis de Maestría, CICY, México.
50. Alonso-Vante, N. *et. al.* (2003). *Electroquímica y electrocatálisis*, e-libro.net, Buenos Aires.
51. Ramaswamy, R.P., Sekar, N., Ramasamy, R.P. (2013). Microbial & Biochemical Technology Electrochemical Impedance Spectroscopy for Microbial Fuel Cell Characterization. *J Microb. Biochem Technol J Microb Biochem Technol* *6*. <https://doi.org/10.4172/1948-5948.S6-004>
52. Kinumoto, T., Inaba, M., Nakayama, Y., Ogata, K., Umebayashi, R., Tasaka, A., Iriyama, Y., Abe, T., Ogumi, Z. (2006). Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide. *J. Power Sources* *158*, 1222–1228.
53. Sone, Y., Ekdunge, P., Simonsson, D. (1996). Proton conductivity of nafion 117 as measured by a four-electrode AC impedance method. *J. Electrochem. Soc.* *143*, 1254–1259.
54. Prakash, G.K.S., Viva, F.A., Bretschger, O., Yang, B., El-Naggar, M., Nealson, K. (2010). Inoculation procedures and characterization of membrane electrode assemblies for microbial fuel cells. *J. Power Sources* *195*, 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.081>
55. Nandy, A., Kumar, V., Mondal, S., Dutta, K., Salah, M., Kundu, P.P. (2015). Performance evaluation of microbial fuel cells: Effect of varying electrode configuration and presence of a membrane electrode assembly. *N. Biotechnol.* *32*, 272–281. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2014.11.003>

56. Atkinson, R.W., Hazard, M.W., Rodgers, J.A., Stroman, R.O., Gould, B.D. (2017). An open-cathode fuel cell for atmospheric flight. *J. Electrochem. Soc.* *164*, F46–F54.
57. Alzate-gaviria, L., González, K., Peraza, I., García, O., Domínguez-maldonado, J., Vázquez, J., Tzec-Simá, M., Canto-Canché, Blondy. (2010) Evaluacion del desempeño e identificación de exoelectrógenos en dos tipos de celdas de combustible microbianas con diferente configuración en el ánodo. *Interciencia* *35*, 19-25.
58. Alzate-Gaviria, L., Fuentes-Albarrán, C., Álvarez-Gallegos, A., Sebastian, P.J. (2008). Generación de electricidad a partir de una celda de combustible microbiana tipo PEM. *Interciencia* *33*, 503–509.
59. Cristiani, P., Carvalho, M.L., Guerrini, E., Daghighi, M., Santoro, C., Li, B. (2013). Cathodic and anodic biofilms in Single Chamber Microbial Fuel Cells. *Bioelectrochemistry* *92*, 6–13.
60. Gao, C., Liu, L., Yang, F. (2017). Development of a novel proton exchange membrane-free integrated MFC system with electric membrane bioreactor and air contact oxidation bed for efficient and energy-saving wastewater treatment. *Bioresour. Technol.* *238*, 472–483. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.04.086>
61. Lay, C.H., Kokko, M.E., Puhakka, J.A. (2015). Power generation in fed-batch and continuous up-flow microbial fuel cell from synthetic wastewater. *Energy* *91*, 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.029>
62. Yang, W., Li, J., Ye, D., Zhang, L., Zhu, X., Liao, Q. (2016). A hybrid microbial fuel cell stack based on single and double chamber microbial fuel cells for self-sustaining pH control. *J. Power Sources* *306*, 685–691. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.073>
63. Asensio, Y., Mansilla, E., Fernandez-Marchante, C.M., Lobato, J., Cañizares, P., Rodrigo, M.A. (2017). Towards the scale-up of bioelectrogenic technology: stacking microbial fuel cells to produce larger amounts of electricity. *J. Appl. Electrochem.* *47*, 1115–1125.
64. Lee, H.S., Parameswaran, P., Kato-Marcus, A., Torres, C.I., Rittmann, B.E. (2008). Evaluation of energy-conversion efficiencies in microbial fuel cells (MFCs) utilizing fermentable and non-fermentable substrates. *Water Res.* *42*, 1501–1510.
65. Rismani-Yazdi, H., Christy, A.D., Carver, S.M., Yu, Z., Dehority, B.A., Tuovinen, O.H. (2011). Effect of external resistance on bacterial diversity and metabolism in

- cellulose-fed microbial fuel cells. *Bioresour. Technol.* *102*, 278–283. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.012>
66. Rahimnejad, M., Ghoreyshi, A.A., Najafpour, G., Jafary, T. (2011). Power generation from organic substrate in batch and continuous flow microbial fuel cell operations. *Appl. Energy* *88*, 3999–4004. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.04.017>
  67. Borole, A.P., Reguera, G., Ringeisen, B., Wang, Z.W., Feng, Y., Kim, B.H. (2011). Electroactive biofilms: Current status and future research needs. *Energy Environ. Sci.* *4*, 4813–4834.
  68. Freguia, S., Teh, E.H., Boon, N., Leung, K.M., Keller, J., Rabaey, K. (2010). Microbial fuel cells operating on mixed fatty acids. *Bioresour. Technol.* *101*, 1233–1238.
  69. Venkata Mohan, S., Mohanakrishna, G., Srikanth, S., Sarma, P.N. (2008). Harnessing of bioelectricity in microbial fuel cell (MFC) employing aerated cathode through anaerobic treatment of chemical wastewater using selectively enriched hydrogen producing mixed consortia. *Fuel* *87*, 2667–2676.
  70. He, Z., Wagner, N., Minteer, S.D., Angenent, L.T. (2006). An upflow microbial fuel cell with an interior cathode: Assessment of the internal resistance by impedance spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* *40*, 5212–5217.
  71. Zhang, C., Liang, P., Jiang, Y., Huang, X. (2015). Enhanced power generation of microbial fuel cell using manganese dioxide-coated anode in flow-through mode. *J. Power Sources* *273*, 580–583. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.129>
  72. Sindhuja, M., Kumar, N.S., Sudha, V., Harinipriya, S. (2016). Equivalent circuit modeling of microbial fuel cells using impedance spectroscopy. *J. Energy Storage* *7*, 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.est.2016.06.005>
  73. Yuan, X. Z., Song, C., Wang, H., Zhang, J. (2009). *Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications*, Springer, London.
  74. He, Z., Mansfeld, F. (2009). Exploring the use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in microbial fuel cell studies. *Energy Environ. Sci.* *2*, 215–219.
  75. Yazdi, H., Alzate-Gaviria, L., Ren, Z.J. (2015). Pluggable microbial fuel cell stacks for septic wastewater treatment and electricity production. *Bioresour. Technol.* *180*, 258–263. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.12.100>
  76. Rubens, S, R. (2009). *Tratamiento de aguas residuales*, Reverté, España.
  77. Kocatürk-Schumacher, N.P., Madjarov, J., Viwatthanasittiphong, P., Kerzenmacher, S. (2018). Toward an energy efficient wastewater treatment: Combining a microbial

- fuel cell/electrolysis cell anode with an anaerobic membrane bioreactor. *Front. Energy Res.* **6**, 1–12.
78. Linstromberg , W. (1977). *Curso breve de química orgánica*, Reverté, España.
  79. González, M, M. (2015). *Bacterias reductoras de sulfato de sedimentos costeros como una alternativa para la generación de energía renovable*. Tesis de Maestría, CICY, México.
  80. Zhao, F., Rahunen, N., Varcoe, J.R., Roberts, A.J., Avignone-Rossa, C., Thumser, A.E., Slade, R.C.T. (2009). Factors affecting the performance of microbial fuel cells for sulfur pollutants removal. *Biosens. Bioelectron.* **24**, 1931–1936.
  81. Tender, L.M., Gray, S.A., Groveman, E., Lowy, D.A., Kauffman, P., Melhado, J., Tyce, R.C., Flynn, D., Petrecca, R., Dobarro, J. (2008). The first demonstration of a microbial fuel cell as a viable power supply: Powering a meteorological buoy. *J. Power Sources* **179**, 571–575.
  82. Zhao, F., Rahunen, N., Varcoe, J.R., Chandra, A., Avignone-Rossa, C., Thumser, A.E., Slade, R.C.T. (2008). Activated carbon cloth as anode for sulfate removal in a microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 4971–4976.
  83. Schröder, U., Harnisch, F., Angenent, L.T. (2015). Microbial electrochemistry and technology: Terminology and classification. *Energy Environ. Sci.* **8**, 513–519.
  84. Liang, F.Y., Deng, H., Zhao, F. (2013). Sulfur pollutants treatment using microbial fuel cells from perspectives of electrochemistry and microbiology. *Fenxi Huaxue/ Chinese J. Anal. Chem.* **41**, 1133–1139. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(13\)60669-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(13)60669-6)
  85. Neves, A., Roseiro, L, B., Eusébio ,A., Marques, L, P. (2019) *Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities III*. En: 5th Intenational Conference Wates, 4-6 Septiembre. Lisboa, Portugal.
  86. Simate, G.S., Cluett, J., Iyuke, S.E., Musapatika, E.T., Ndlovu, S., Walubita, L.F., Alvarez, A.E. (2011). The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art. *Desalination* **273**, 235–247. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.02.035>
  87. Sharma, Y., Li, B. (2010). The variation of power generation with organic substrates in single-chamber microbial fuel cells (SCMFCs). *Bioresour. Technol.* **101**, 1844–1850. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.040>
  88. Çetinkaya, A.Y., Köroğlu, E.O., Demir, N.M., Baysoy, D.Y., Özkaya, B., Çakmakçı, M. (2015). Electricity production by a microbial fuel cell fueled by brewery wastewater and the factors in its membrane deterioration. *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* **36**,

1068–1076. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60833-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60833-6)

89. Wang, H., Qu, Y., Li, D., Ambuchi, J.J., He, W., Zhou, X., Liu, J., Feng, Y. (2016). Cascade degradation of organic matters in brewery wastewater using a continuous stirred microbial electrochemical reactor and analysis of microbial communities. *Sci. Rep.* 6, 1–12.