



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Energía Renovable

Escalamiento de una celda de combustible microbiana
para la generación de electricidad y tratamiento de
agua residual doméstica en una casa habitación.

Tesis que presenta

IBQ. Orlando García Rodríguez

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán
Enero, 2011

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó, para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades, Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C. o cualquier otra institución, y que dicha información le pertenece en términos de la Ley de la Propiedad Industrial, por lo que no me reservo ningún derecho sobre ello.

Mérida, Yucatán a 30 de enero de 2011

IBQ. Orlando García Rodríguez

EL PRESENTE TRABAJO FUE REALIZADO EN LA UNIDAD DE ENERGÍA RENOVABLE DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN A.C., BAJO LA DIRECCIÓN DE LA DRA. LILIANA M. ALZATE GAVIRIA.

Dr. Oscar A. Moreno Valenzuela
Director Académico
Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Liliana Alzate Gaviria por su tiempo y conocimientos aportados en el desarrollo de este trabajo de investigación.

A mi amigo el M.C. Jorge A. Domínguez Maldonado por todos los consejos, conocimiento y apoyo técnico proporcionado durante toda la maestría.

A mi comité tutorial el Dr. Alberto Álvarez Gallegos, Dr. Javier Mijangos Cortés y Dr. Gerko Oskam por sus observaciones y sugerencias.

A mi revisora interna la Dra. Daniela E. Pacheco Catalán por su tiempo, paciencia y sobre todo por el aporte de conocimientos en electroquímica

A mi revisor externo el Dr. Carlos Reyes Sosa por su buena disposición y tiempo.

Al Dr. Manuel Flota por lo el apoyo técnico en la parte electrónica del trabajo.

Al Ing. Joel Palma por su ayuda en la construcción y arranque del dispositivo.

Al Ing. César Ortiz Clavel e Ing. Leonardo Gus Peltinovich del departamento de instrumentación por el préstamo de herramientas y ayuda en la construcción del dispositivo.

A mis amigos por todo su apoyo incondicional.

Por último pero no menos importantes a toda mi familia por siempre creer en mí.

Índice

Introducción y objetivos	1
Capítulo 1. Antecedentes	5
1.1 Celdas de combustible microbianas	7
1.2. Partes de la celda de combustible microbiana (ánodo-membrana-cátodo)	11
1.3. Biología y bioquímica de las CCM	15
1.4. Química de las CCM	25
1.5. Electroquímica de las CCM	28
1.6. Escalamiento	44
1.7. Hipótesis	47
Capítulo 2. Materiales y métodos	49
2.1 Estrategia experimental	51
2.2 Diseño del Prototipo	52
2.3. Construcción de la Fosa Séptica	52
2.4. Construcción del Sedimentador de Alta Tasa	56
2.5. Construcción del stack de celdas de combustible microbianas.	58
2.6. Pruebas de estanqueidad y ensamblado del stack de CCM	63
2.7. Inoculación y fuente de carbón durante el arranque del stack de CCM	65
2.8. Almacenamiento de energía	66

2.9. Parámetros electroquímicos.....	67
2.10 Parámetros eléctricos.....	68
2.11 Parámetros fisicoquímicos.....	68
Capítulo 3. Resultados y discusiones.....	71
3.1 Fase 1: Arranque de las CCM.....	73
3.2 Fase 2: Evaluación del desempeño de las CCM tipo PEM.....	74
3.2.1 Parámetro eléctricos.....	74
3.2.2 Parámetros electroquímicos.....	82
3.2.3 Parámetros fisicoquímicos.....	103
Conclusiones.....	117
Perspectivas.....	121
Bibliografía.....	125

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Tratamiento de aguas residuales con CCM.....	9
Tabla 1.2. CCM sin catalizador en el cátodo	12
Tabla 1.3. Comparación de tratamientos de aguas residuales convencionales	45
Tabla 1.4. Principales limitaciones en una CCM y sus posibles soluciones	47
Tabla 2.1. Composición del Agua Residual Sintética	66
Tabla 2.2. Composición del Agua Gris Sintética	66
Tabla 3.1. Configuraciones para las pruebas de EIE	85
Tabla 3.2. Significados del EFC según valor de α	90
Tabla 3.3. Datos obtenidos a partir de la simulación del circuito equivalente	95
Tabla 3.4. Comparación de la resistencia interna de diferentes CCM	103
Tabla 3.5. Temperatura en el stack de CCM.	104
Tabla 3.6. Concentración de AGVs.....	106
Tabla 3.7. Remoción de DQO.....	109
Tabla 3.8. Medición de DQO y DBO en afluente y efluente de las CCM	111
Tabla 3.9. Comparación de remoción de DQO en CCM para diferentes tipos de sustrato y configuraciones.	111
Tabla 3.10. Límite máximo permisible de DBO_5	112

Índice de Figuras

Figura 1.1. Funcionamiento de celda de combustible microbiana.....	8
Figura 1.2. Gráfico de la eficiencia energética como función de la eficiencia colúmbica y la eficiencia del voltaje.....	10
Figura 1.3. Materiales para el ánodo. A) papel carbón; B) Cepillo de carbón; C) Carbón granular	14
Figura 1.4. Rutas de oxidación para sustancias orgánicas comunes en el metabolismo respiratorio	16
Figura 1.5. Esquema de la cadena de transporte de electrones	18
Figura 1.6. Rutas de degradación de biomoléculas en el ánodo en una CCM.....	21
Figura 1.7. Formas de transferencia directa de electrones. (A) Transferencia por contacto directo de la membrana en el electrodo. (B) Transferencia por medio de nanotubo	22
Figura 1.8. Nanotubos de <i>Synechocystis</i> sp. y <i>P. thermopropionicum</i>	23
Figura 1.9. Transferencia de electrones por mediadores endógenos	24
Figura 1.10. Curva de polarización y sus diferentes regiones. A = pérdidas por activación, B = pérdidas óhmicas, C = pérdidas por transferencia de masa, D = pérdidas por corrientes internas	33
Figura 1.11. Curvas de poder con alta (B) y baja resistencia óhmica (A)	35
Figura 1.12. Curvas de polarización del ánodo y cátodo	37
Figura 1.13. Gráfico de impedancia para un sistema electroquímico	40
Figura 1.14. a) Espectro de impedancia donde predomina la transferencia de carga. B) Espectro de impedancia donde predomina la transferencia de masa (difusión)	41

Figura 1.15. Gráfico de Tafel para una reacción de electrodo, en el cual la densidad de corriente de intercambio y la pendiente de Tafel pueden ser determinadas.....	42
Figura 2.1. Estrategia experimental diseñada para la realización del presente estudio	51
Figura 2.2. Fosa séptica convencional (conocida como “Tipo Infonavit”) donde se adaptaron los dispositivos. A) Vista longitudinal. B) Vista superior de la cámara de la CCM	52
Figura 2.3. Medidas de la Fosa Séptica convencional.....	53
Figura 2.4. Vista frontal y superior de la fosa séptica convencional	53
Figura 2.5. Láminas de policarbonato de la fosa séptica convencional	54
Figura 2.6. Láminas de policarbonato instaladas en la fosa séptica convencional.....	55
Figura 2.7. Láminas de fosa séptica convencional pintadas	55
Figura 2.8. Placas soporte del SAT instaladas en la fosa séptica convencional	56
Figura 2.9. SAT instalado en la fosa séptica.....	57
Figura 2.10. Diferentes vistas así como medidas del SAT	57
Figura 2.11. Diferentes Vistas así como medidas de la CCM	58
Figura 2.12. Diferentes vistas y medidas de los distintos componentes de la CCM.....	59
Figura 2.13. A) cámara catódica y cámara anódica. B) ensamble de la CCM.	60
Figura 2.14. Aplicación de sellador a la cámara de las CCM.	60
Figura 2.15. Cámaras anódicas instaladas en la fosa séptica convencional.....	61

Figura 2.16. Soporte donde se ensambló la membrana Nafion® 117.	62
Figura 2.17. Electrodo hecho de malla de acero inoxidable que contiene carbón granular.	63
Figura 2.18. Llenado de la fosa séptica modificada para pruebas de estanqueidad.	64
Figura 2.19. Fosa Séptica Convencional con stack de CCM y SAT	65
Figura 2.20. Conexión de supercapacitores con stack de CCM.	67
Figura 3.1. Voltaje a circuito abierto durante el arranque de las CCM operadas dentro de la Fosa Séptica modificada	74
Figura 3.2. Voltaje a circuito abierto con alimentación de sustrato a 200 ppm.	75
Figura 3.3. Voltaje a circuito abierto con alimentación de sustrato a 500 ppm.	76
Figura 3.4. Voltaje a circuito abierto con alimentación de sustrato a 1000 ppm.	76
Figura 3.5. Suma total del voltaje de los supercapacitores conectados en serie con sustrato de 200 ppm	79
Figura 3.6. Suma total del voltaje de los supercapacitores conectados en serie con sustrato de 500 ppm	79
Figura 3.7. Suma total del voltaje de los supercapacitores conectados en serie con sustrato de 1000 ppm	80
Figura 3.8. Curva de carga de un capacitor con una Celda de Combustible Microbiana	81
Figura 3.9. Dispositivos encendidos por medio de los supercapacitores, A) abanico de computadora, B) Lámpara LED de 8 W, C) caja musical y 6 LED	82
Figura 3.10. Curvas de polarización y densidad de potencia correspondientes a una alimentación de sustrato de 200 ppm.	83

Figura 3.11. Curvas de polarización y densidad de potencia correspondientes a una alimentación de sustrato de 500 ppm.	83
Figura 3.12. Curvas de polarización y densidad de potencia correspondientes a una alimentación de sustrato de 1000 ppm.	84
Figura 3.13. Diagrama de Nyquist de ánodo de titanio cubierto con platino utilizando distintas resistencias.....	86
Figura 3.14. Diagramas de Nyquist para ánodos de CCM alimentada con sustrato de concentraciones de (A) 500, (B) 1000 y (C) 2000 ppm, utilizando un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.....	88
Figura 3.15. Circuito equivalente utilizado para EIE.....	89
Figura 3.16. Repetición de diagrama de Nyquist para las tres CCM con sustrato de concentración 2000 ppm. Intervalo de Frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.....	91
Figura 3.17. Diagrama de Nyquist: día 1, día 5 y 3 semanas después de la inoculación	91
Figura 3.18. Diagrama de Nyquist para ánodo de CCM blanco. Intervalo de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz	92
Figura 3.19. Diagrama de Nyquist para cátodos. Intervalo de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz	93
Figura 3.20. Diagrama de Nyquist para blanco de cátodo. Intervalo de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz	94
Figura 3.21. Gráfico de Bode, Log Z contra Log f para 3 ánodos con concentración de sustrato de (A) 500 ppm, (B)1000 ppm, (C) 2000 ppm y (D) 3 cátodos	98
Figura 3.22. Gráfico de Bode, Ángulo de fase contra Log f para 3 ánodos con concentración de sustrato de (A) 500 ppm, (B) 1000 ppm, (C) 2000 ppm y (D) 3 cátodos	101

Figura 3.23. Generación de corriente con temperaturas de 35 y 45 °C	105
Figura 3.24. Tiempos de residencia en un cromatograma de AGVs	106
Figura 3.25. pH promedio en SAT, afluente del ánodo (AF. ÁNODO), efluente del ánodo (EF. ÁNODO) y en cada una de las CCM del stack para 200 ppm	113
Figura 3.26. pH promedio en SAT, afluente del ánodo (AF. ÁNODO), efluente del ánodo (EF. ÁNODO) y en cada una de las CCM del stack para 500 ppm	113
Figura 3.27. pH promedio en SAT, afluente del ánodo (AF. ÁNODO), efluente del ánodo (EF. ÁNODO) y en cada una de las CCM del stack para 1000 ppm.....	114

RESUMEN

En Mérida diversos obstáculos técnicos no permiten la instalación de alcantarillado, por lo que el subsuelo recibe directamente escurrimientos de aguas superficiales. La única fuente de agua potable es el acuífero cárstico bajo la ciudad, el cual es muy vulnerable a la contaminación, debido a esto, es necesario buscar alternativas que permitan el manejo integral de las aguas residuales y evitar que se siga contaminando el agua potable. Una solución a este problema planteado podría ser la tecnología de Celdas de Combustible Microbianas. Estos dispositivos convierten la energía química a energía eléctrica mediante bacterias y al mismo tiempo son eficientes en el tratamiento de aguas residuales. Las celdas de combustible microbianas consisten de dos electrodos: ánodo y cátodo, y en algunas ocasiones también incluyen una membrana. Las bacterias oxidan la materia orgánica liberando electrones al ánodo y protones en el agua, los electrones fluyen a través de un circuito externo hacia el cátodo, mientras los protones lo hacen a través del electrolito, una vez en el cátodo reaccionan protones, electrones y oxígeno para formar agua. El presente trabajo consiste en un dispositivo adaptado a una fosa séptica convencional que incluye 15 celdas de combustible microbianas las cuales generan continuamente electricidad y son eficientes en el tratamiento de agua residual doméstica. Las celdas de combustible microbianas fueron evaluadas a través de parámetros fisicoquímicos (ácidos grasos volátiles, pH, demanda química de oxígeno y temperatura), parámetros electroquímicos (curvas de polarización e impedancia) y parámetros eléctricos (voltaje y corriente) mientras se administraban diferentes concentraciones de sustrato correspondientes a las concentraciones típicas que tiene un agua residual doméstica (200 ppm, 500 ppm y 1000 ppm). Este sistema probó que es eficiente en la remoción de carga orgánica (superior al 80%). Se obtuvieron voltajes entre los 0.5 y 0.7 volts por celda de combustible microbiana con densidades de potencia entre los 79.30 y 152.70 mW/m³. La energía producida fue almacenada en supercapacitores los cuales generaron un voltaje superior a 8.2 volts al ser conectados en serie.

ABSTRACT

Mérida city has several technical obstacles which don't allow the construction of a sewerage system, so the ground directly receives surface runoff water. The only source of drinking water is the karst aquifer beneath the city, which is very vulnerable to contamination so it is necessary to look for alternatives that allow integrated management of wastewater and prevent further pollution of the tap water. One solution to this problem might be Microbial Fuel Cells technology. These devices convert chemical energy to electrical energy using bacterias at the same time they are efficient in the treatment of wastewater. Microbial fuel cells consist of two electrodes: anode and cathode, and sometimes also include a membrane. The bacteria oxidize the organic matter releasing electrons to the anode and protons to the water, the electrons flow through an external circuit to the cathode, while protons through the electrolyte, once in the cathode protons, electrons and oxygen react to form water. This experiment consists of a device fitted to a conventional septic tank and includes 15 microbial fuel cells that continuously generate electricity and are efficient in treating domestic wastewater. Microbial fuel cells were evaluated through physiochemical parameters (volatile fatty acids, pH, chemical oxygen demand and temperature), electrochemical parameters (polarization curves and impedance) and electrical parameters (voltage and current) while managed different substrate concentrations corresponding to the typical concentrations of a domestic wastewater (200 ppm, 500 ppm and 1000 ppm). This system proved that it is efficient in the removal organic load above to 80%. Voltages between 0.5 and 0.7 volts with power densities between 79.30 and 152.70 mW/m³ per microbial fuel cell were obtained. The produced energy was stored at supercapacitors which generated more than 8.2 volts when connected in serie.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Introducción

El agua es uno de los elementos básicos para que pueda existir la vida, ya que gracias a ella es posible que se realicen todos los procesos biológicos. No se puede llevar a cabo ninguna actividad humana sin prescindir de esta. Durante mucho tiempo el agua fue considerada como un recurso inagotable y no fue administrado con cuidado, sin embargo, en la actualidad comienza a ser un bien escaso en zonas donde no lo era, aunado a una grave problemática en lo referente a su contaminación. En México sólo es tratado el 38% de las aguas residuales, sin embargo, este porcentaje es menor del 10% en el estado de Yucatán [1].

Mérida, Yucatán, México fisiográficamente es una planicie de roca caliza muy dura carente de suelo formando llanuras rocosas sin accidentes topográficos por lo que la base de sustento es completamente horizontal, no tiene zonas elevadas y carece de corrientes superficiales de agua, su hidrología es subterránea y se encuentra en una matriz calcárea por lo que el flujo del agua tiene lugar principalmente en los poros, fracturas y cavidades de disolución, con poca profundidad al nivel freático (7-8 m). Estas características y diversos obstáculos que al final se traducen en económicos no permiten la instalación de alcantarillado, existen cavidades y conductos en las rocas calcáreas variando desde poros y fracturas, hasta grandes cavernas por lo que el subsuelo recibe directamente los escurrimientos superficiales. En cuanto a las aguas residuales generadas en los hogares yucatecos, estas son dispuestas en fosas sépticas las cuales son clasificadas en ingeniería de aguas como un pretratamiento que remueve un máximo de 25% de materia orgánica contenida en el agua residual, y que finalmente van al acuífero cárstico, que es la única fuente de agua, siendo vulnerable a la contaminación [2], debido a esto es necesario buscar una alternativa que permita el manejo integral de las aguas residuales y evitar que se siga contaminando el agua subterránea .

Al problema anterior se le suma otro más: la contaminación atmosférica, la cual se debe principalmente a la quema de combustibles fósiles, recursos limitados pero importantes para el desarrollo humano; además, el estado de Yucatán contribuye a las emisiones de metano debido a la existencia de las fosas sépticas que se encuentran en condiciones ambientales de altas temperaturas (30°C) y humedad relativa superior al 70% [3], teniendo como consecuencias la generación de gases de efecto

invernadero tales como bióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, y el metano los cuales contribuyen al calentamiento global.

Es por ello, que una solución a estos dos problemas planteados podría ser la tecnología de Celdas de Combustible Microbianas (CCM), dispositivos que convierten la energía química a energía eléctrica mediante bacterias exoelectrógenas y al mismo tiempo son eficientes en el tratamiento de las aguas residuales [4].

Objetivos

General

Realizar el tratamiento de las aguas residuales y generar al mismo tiempo energía eléctrica en una casa habitación a través de 15 celdas de combustible microbianas instaladas en una fosa séptica modificada.

Específicos

- Diseñar e instalar un dispositivo en una Fosa Séptica modificada para aguas residuales de una casa habitación.
- Evaluar el desempeño de la CCM tipo PEM operadas con distintas concentraciones de sustratos.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES E HIPÓTESIS

1. Antecedentes

Las celdas de combustible fueron descubiertas en 1839 por William Robert Grove, durante los estudios sobre la electrólisis del agua. Él afirmaba que era posible invertir el proceso, haciendo reaccionar el hidrógeno con el oxígeno para generar energía [5].

El término “celda de combustible” fue introducido en 1889 por Ludwing Mond y Charles Langer, quienes fueron los primeros en construirla, utilizando aire y gas de carbón industrial. Sin embargo, no fue hasta finales de los años cincuenta que la NASA demostró la primera aplicación exitosa en sus misiones espaciales Géminis y Apollo, utilizando una Celda de Combustible Alcalina proporcionaron agua potable y electricidad a la tripulación astronauta. [6].

En 1999 se demostró que las bacterias podían ser utilizadas en una celda de biocombustible como un método para la determinación de la concentración de lactato en el agua [7] y, la generación de electricidad sostenida por el almidón presente en las aguas residuales industriales [8].

En 2004, se demostró que las aguas residuales domésticas podían ser tratadas generando simultáneamente electricidad [9]. Convirtiéndose en una opción de investigación para varios grupos alrededor del mundo.

1.1 Celdas de Combustible Microbianas

El principio básico para la obtención de energía en todos los seres vivos a partir de un sustrato, puede ser dividido en dos pasos, reacciones de oxidación y de reducción. Cuando un ser vivo se alimenta, el sustrato sigue una ruta metabólica donde se hidrolizan las moléculas complejas a simples (oxidación), generando de éste modo los electrones, que a través de la cadena respiratoria producen energía; los electrones son liberados y de esta forma reducen el oxígeno y se forma agua. Este principio es utilizado en las CCM para generar electricidad, manteniendo a las bacterias en ausencia de oxígeno de tal forma que el ánodo sea un aceptor final de los electrones liberados en el metabolismo de las bacterias.

Las CCM consisten de dos electrodos: ánodo y cátodo, y en algunas ocasiones también incluyen una membrana (CCM tipo PEM). Las bacterias oxidan la materia orgánica liberando electrones al ánodo y protones en el agua, los electrones fluyen a través de un circuito externo hacia el cátodo, mientras los protones lo hacen a través del electrolito, una vez en el cátodo reaccionan protones, electrones y oxígeno para formar agua. (Figura 1.1.) [4]

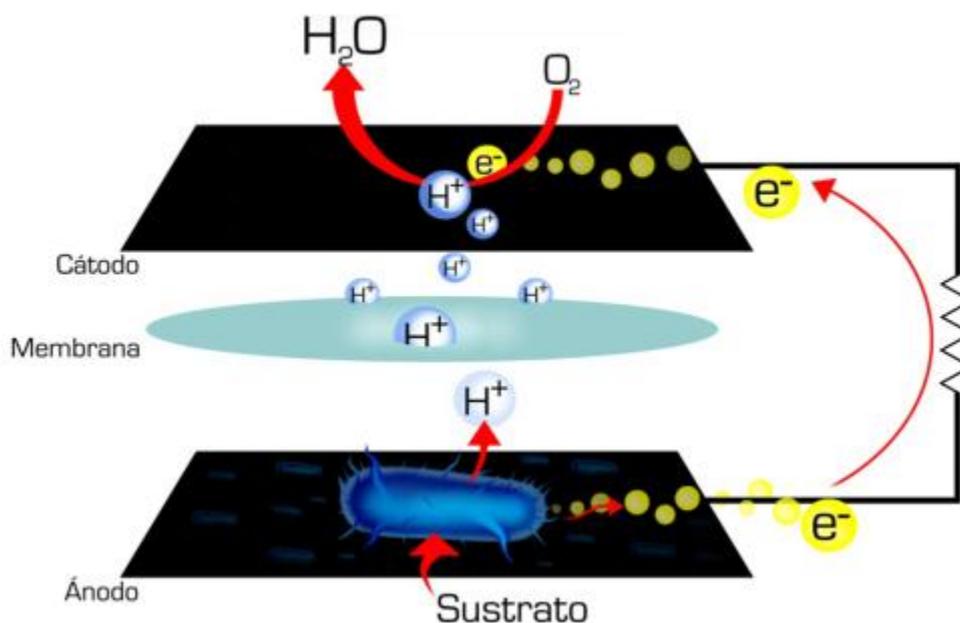


Figura 1.1. Funcionamiento de celda de combustible microbiana.

Cuando se utiliza ácido acético como sustrato se obtiene la siguiente reacción de oxidación: $\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$ [10]. Mientras que en el cátodo el O₂ es el oxidante típico: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ [11].

CCM en el tratamiento de aguas residuales domésticas

El reemplazo de bioreactores que consumen electricidad para tratamiento de aguas residuales por sistemas de CCM que produzcan electricidad muestra un futuro prometedor, debido al alto costo operacional de los sistemas actuales. La infraestructura total necesaria para la generación de poder en una CCM no tiene gastos en electricidad, solo el costo del reemplazo del reactor existente [9].

Tabla 1.1. Tratamiento de aguas residuales con CCM.

Sustrato (Agua residual)	Remoción de DQO (%)	Densidad de poder (W/m³)	Referencia
Doméstica	89	1.2	[12]
Doméstica	88	10.2	[13]
Cervecería	87	5.1	[14]
Empacadora de carne	87	2	[15]

En la Tabla 1.1., se muestra la remoción de la demanda química de oxígeno (DQO) y la generación de poder durante el tratamiento de distintos tipos de aguas residuales, obteniéndose remociones de carga orgánica superiores al 85%.

Las CCM empiezan a ser competir con procesos establecidos, en particular lodos activados y digestión anaerobia. Cuando un digester anaerobio se combina con un motor de combustión de gas, este puede producir electricidad con una eficiencia del 30-35% [16]. Mientras el rendimiento energético de la CCM, depende de su eficiencia coulombica (fracción de electrones provenientes de la materia orgánica que terminan en el circuito eléctrico) [17].

Los valores de eficiencia coulombica reportados en la literatura varían según el diseño del reactor, materiales empleados, tipo de agua residual, temperatura, etc. pero se encuentran en un intervalo de 5% a 38% [18, 19]. Sin embargo, para aguas residuales sintéticas se han reportado eficiencias mucho más altas, hasta el 95% [20].

Es muy importante obtener altas eficiencias coulombicas y de voltaje para que las CCM puedan competir con los sistemas anaerobios. La eficiencia en el voltaje describe que tanto de la energía química contenida en la materia orgánica es convertida a energía eléctrica. Por ejemplo, una CCM operada con acetato puede teóricamente generar 1.1 V, sin embargo, si genera sólo 0.55 V significa que opera

con una eficiencia de voltaje del 50%. La Figura 1.2. muestra la eficiencia energética (cuadros blancos) en función de la eficiencia coulombica (EC) y de la eficiencia del voltaje, las bandas grises es el área en que debería operar la CCM según la eficiencia energética deseada [17].

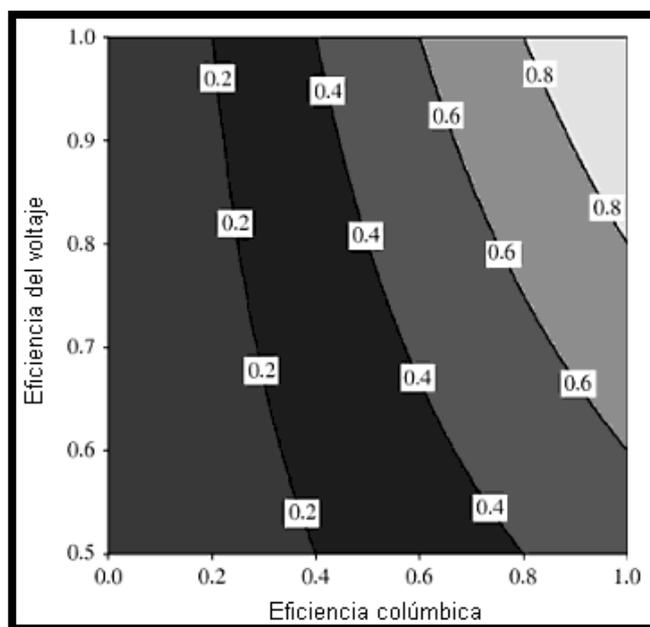


Figura 1.2. Gráfico de la eficiencia energética como función de la eficiencia coulombica y la eficiencia del voltaje. CCM con eficiencias energéticas mayores a 0.4 empiezan a ser competitivas con digestores anaerobios [17].

En la actualidad se considera que las CCM aún tienen altos costos de instalación, sin embargo, se han utilizado materiales que han aminorado en gran medida su precio, por ejemplo electrodos a base de carbón, el cual a pesar de ser comúnmente utilizado, su resistencia es alta y es necesario el uso de colectores de corriente como el acero inoxidable. Se ha estimado que el costo del colector de corriente podría representar hasta más del 40% del costo total de una CCM a gran escala. [21]

Numerosas ventajas hacen de las CCM una alternativa atractiva para la generación de energía a partir de aguas residuales incluyendo mejor calidad en el efluente, para tratar afluentes diluidos, sin requerir calentamiento, ni tratamiento y manipulación de gases, un sólo paso para la conversión de energía química a electricidad, la ausencia de aireación, hasta un 90% menos en generación de lodos [22], esto se debe a que la bacteria obtiene mucho menos energía al no usar oxígeno como aceptor final, lo que

deriva en menos producción de biomasa [10]. La ausencia de necesidad de aireación es la contribución más significativa en la disminución de consumo de energía para tratamiento de aguas residuales, debido a que en procesos aeróbicos esta puede alcanzar desde el 30 hasta 50% de la electricidad usada. Además la reducción de sólidos es otro importante ahorro ya que su manejo es alrededor del 20 y 50% de los costos de operación en tratamientos de aguas residuales[14].

Configuración de la CCM

Diferentes configuraciones de CCM han sido diseñadas tanto para modo batch como para operación continua, estas incluyen: una cámara, dos cámaras, tubular de flujo ascendente, etc. [23, 24]. Muchos tipos de separadores han sido utilizados estos incluyen: membranas de intercambio catiónico o aniónico, membranas bipolares, filtros nanoporosos, etc.[25]. Una gran variedad de combinaciones sustrato-bacterias han sido estudiadas y nuevos tipos siguen siendo descubiertos [26].

1.2. Partes de la celda de combustible microbiana

Cátodo

Son muy importantes las propiedades físicas como químicas del cátodo, ya que ahí se lleva a cabo la reducción, los electrones, oxígeno y protones, forman agua por medio de una reacción trifase. Los materiales usados en el cátodo son los mismos del ánodo (carbón principalmente), la diferencia es que usualmente se utiliza un catalizador (por ejemplo platino para la reducción del oxígeno. [27]). Sin embargo, se ha demostrado que el catalizador se puede reemplazar aumentando el área superficial del electrodo. Este principio se basa en la ecuación de Tafel para el cátodo (ec.1.1.).

$$\ln \left(\frac{i}{i_0} \right) = \frac{\beta F \eta_{\text{cátodo}}}{RT} \quad (\text{ec.1.1.})$$

Donde i es la densidad de corriente, i_0 es la densidad corriente de intercambio, β es el factor de simetría, el cual determina la dependencia de la energía de activación y el potencial del electrodo, y es afectado por el material, superficie y forma del electrodo, F es la constante de Faraday, $\eta_{\text{cátodo}}$ es el sobrepotencial del cátodo. R la constante de los gases y T la temperatura en kelvin. En esta ecuación se observa que el

sobrepotencial es directamente proporcional a la densidad de corriente, cuando se utiliza un catalizador aumenta la densidad de corriente de intercambio, por lo que disminuye la densidad de corriente y al mismo tiempo el sobrepotencial, propiciando que se lleve a cabo la reacción de reducción en el cátodo. Sin embargo, se puede conseguir el mismo efecto aumentando la superficie del electrodo, ya que disminuye la densidad de corriente reduciendo el sobrepotencial [27].

Distintos autores han comprobado que es posible la generación de poder sin utilizar catalizadores en el cátodo (Tabla 1.2.), obteniendo mayores densidades de poder cuando se utiliza grafito granular.

Tabla 1.2. CCM sin catalizador en el cátodo.

Sustrato	Ánodo	Cátodo	Densidad de poder (W/m³)	Referencia
Glucosa	Filtro de carbón	Filtro de carbón	0.7	[28]
Acético	Grafito granular	Grafito granular	11	[27]
Acético	Papel carbón	Papel carbón	0.08	[29]

Existen dos tipos de cátodos utilizados principalmente, los acuosos y los aireados pasivamente. En los cátodos acuosos el electrodo se encuentra sumergido totalmente en la solución, por lo que el oxígeno tiene que ser suministrado externamente para que pueda ocurrir la reducción, mientras que en los aireados pasivamente, se expone un lado del electrodo al ambiente para que esté en contacto directo con aire del cual adquiere el oxígeno [25].

Membrana

En una celda de combustible de hidrógeno la membrana es un componente esencial ya que separa los dos gases (H₂ y O₂) y provee un método para conducir los protones entre los dos gases, sin embargo, en una CCM el medio líquido es el que conduce los protones por lo que la membrana no siempre es un componente imprescindible.

Cuando se coloca una membrana, se desea separar el cátodo del ánodo. La facilidad con que se transfieren los protones del ánodo al cátodo es la propiedad más importante de la membrana razón por la cual son llamadas “membranas de intercambio protónico” (PEM, por sus siglas en inglés). La conducción de H^+ en la mayoría de las PEM está directamente relacionada con su hidratación debido al mecanismo de transporte asistido por agua [6, 30]. Sin embargo, esto a su vez es una limitante ya que no se pueden operar a temperaturas mayores de $100^{\circ}C$ puesto que el contenido de agua en la membrana a altas temperaturas es bajo. Una membrana muy utilizada es el Nafion[®]117, esta normalmente toma 22 moléculas agua por cada grupo sulfónico lo que implica una buena hidratación de la membrana [5]. Las membranas utilizadas en las celdas de combustible tipo PEM tienen que cumplir con las siguientes características [26]:

- Capacidad de intercambio iónico elevada, esta propiedad se mide valorando los protones intercambiados por otros cationes, por ejemplo el ión sodio en la siguiente reacción: $R-SO_3H + Na^+ \rightarrow R-SO_3Na + H^+$
- Alta conductividad protónica, una de las principales propiedades ya que de esto depende que se acumulen o no protones en el ánodo y haya variación en el pH.
- Generalmente, las membranas de intercambio protónico se utilizan en entornos químicamente hostiles lo que requiere que estén constituidas por materiales de elevada estabilidad química, térmica y gran resistencia mecánica.
- Baja permeabilidad al combustible.

Las que generalmente se utilizan son membranas intercambiadoras de cationes [31, 32], aniones [33, 34], bipolares [35, 36] y de ultrafiltración [37, 38, 26].

Ánodo

La actividad microbiana en el compartimento del ánodo de una CCM es esencial para liberar electrones de varios compuestos orgánicos, con el objetivo de sustentar la generación de electricidad. Los exoelectrógenos (microorganismos generadores de

electricidad) que habitan en el ánodo utilizan el electrodo como aceptor final de electrones, para poder realizar su ciclo metabólico [20]. En las CCM el donador de electrones es típicamente un sustrato orgánico (por ej. glucosa), sin embargo, también sustratos inorgánicos como sulfuros han sido descritos, donde organismos tales como *Paracoccus denitrificans* y *P. pantotrophus* pueden utilizar al ánodo como aceptor final de electrones [38,39].

Para un buen funcionamiento de la CCM el ánodo debe tener las siguientes características [40]:

- Permita el flujo de sustrato a través del electrodo facilitando la alimentación de las bacterias.
- No corrosivos.
- Alta porosidad.
- Superficie conductiva.
- De bajo precio.
- Capacidad para uso a gran escala.

El material de uso común es el carbón, disponible en distintas formas ya sea tela, papel, cepillos y gránulos (Figura 1.3.). Los cepillos y gránulos de carbón son los que tienen mayor área superficial, por lo que son usados con mayor frecuencia.

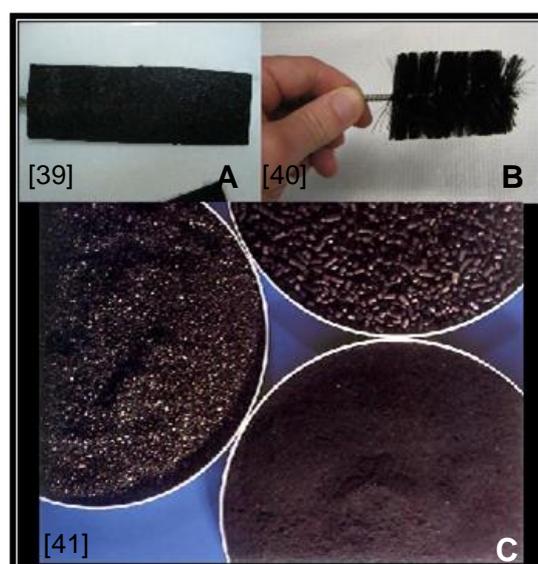


Figura 1.3. Materiales para el ánodo. A) Papel carbón; B) Cepillo de carbón; C) Carbón Granular.

Las comunidades microbianas exoelectrógenas que habitan el ánodo llevan a cabo la oxidación (ya sea por medio de la respiración y/o fermentación) de las sustancias orgánicas a dióxido de carbono (CO₂), con la sucesiva transferencia de electrones al ánodo [26]. Si se toma la glucosa como muestra de un compuesto orgánico donador de electrones, la reacción es: $C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 6 CO_2 + 24H^+ + 24e^-$

El intervalo de sustratos (desde compuestos de alto peso molecular como proteínas hasta compuestos de bajo peso molecular como el acetato) que se pueden oxidar es extremadamente amplio así como la diversidad de los microorganismos que son capaces de llevarla a cabo [44]

El metabolismo de las bacterias es generalmente el paso limitante en la velocidad de generación de corriente; ésta no puede ser generada en el electrodo más rápido de lo que las bacterias oxidan el sustrato y transfieren los electrones al ánodo [45]

1.3. Biología y bioquímica de las CCM

Respiración celular

La oxidación anódica es una forma de respiración, donde el aceptor de electrones final es un electrodo insoluble. Los productos netos de la respiración son H₂O, CO₂ y ATP (Adenosín trifosfato, nucleótido utilizado para la obtención de energía celular) la oxidación anódica se lleva a cabo mediante el ciclo de Krebs y la cadena de transferencia de electrones en la membrana. Acetato, ácido láctico y etanol pueden entrar al ciclo de Krebs a través de piruvato o acetil-CoA (Figura 1.4.), así numerosas especies de bacterias exoelectrógenas pueden ser capaces de tomarlos y utilizarlos directamente como donadores de electrones. Por el contrario, carbohidratos tales como la glucosa requieren un proceso enzimático más complejo llamado glucólisis [26].

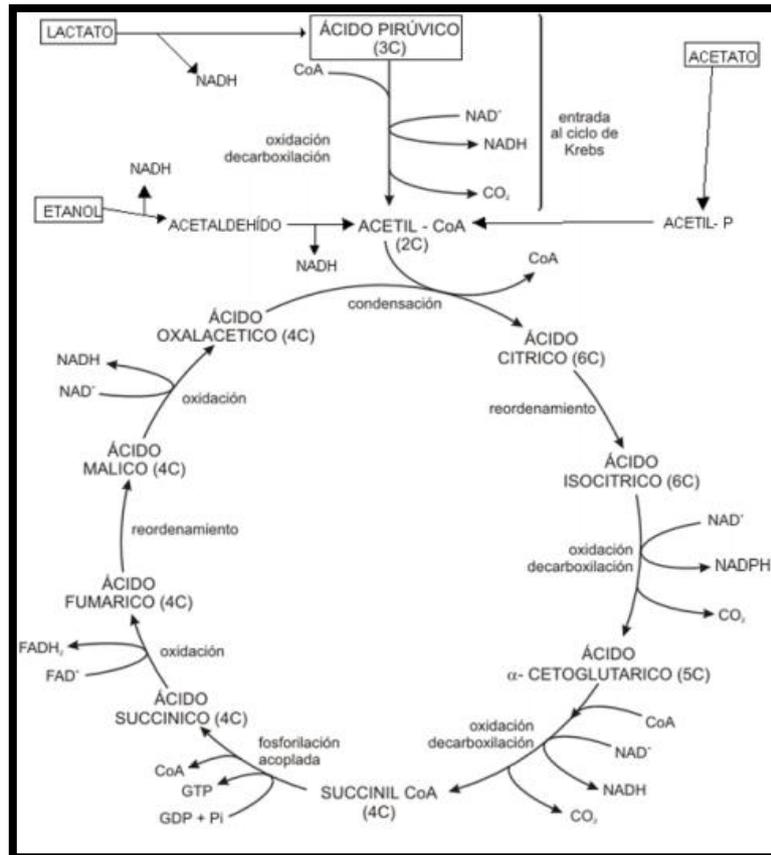


Figura 1.4. Rutas de oxidación para sustancias orgánicas comunes en el metabolismo respiratorio. Acetil-CoA es la puerta para el ciclo de Krebs, el cual es responsable de la generación de 2NADH (nicotinamida adenina dinucleótido). 1NADPH (nicotinamida adenina dinucleótido fosfato) y 1 FADH₂ (flavín adenín dinucleótido). La glucosa requiere 10 pasos enzimáticos para llegar a acetil-CoA (glucólisis), mientras el lactato, acetato y etanol cada uno requieren 2 pasos [17].

La fosforilación oxidativa es la culminación del metabolismo productor de energía. Todos los pasos oxidativos en la degradación de glúcidos, grasas y aminoácidos convergen en esta etapa de la respiración celular, la cual empieza con la entrada de electrones en la cadena respiratoria provenientes de la acción de deshidrogenasas que captan electrones de vías catabólicas y los canalizan hacia aceptores universales de electrones: nucleótidos de nicotinamida (NAD⁺ o NADP⁺) o nucleótidos de flavina (FAD). La cadena respiratoria (Figura 1.5.) consta de una serie de transportadores de electrones que actúan secuencialmente, la mayoría de los cuales son proteínas con grupos prostéticos capaces de aceptar y donar uno o dos electrones. Además del NAD y las flavoproteínas, hay otros tres tipos de moléculas transportadoras de electrones

que funcionan en la cadena respiratoria: una menaquinona y dos tipos diferentes de proteínas con hierro (citocromos y proteínas ferro-sulfuradas).

En la reacción global catalizada por la cadena respiratoria se transportan electrones desde el NADH, el succinato u otro donador electrónico a través de las flavoproteínas, menaquinona, proteínas ferro-sulfuradas y citocromos hasta el O_2 (en caso de que sea respiración aeróbica). Los transportadores de electrones de la cadena respiratoria están organizados en complejos supramoleculares incrustados en membranas, existen cuatro, siendo cada uno de ellos capaces de catalizar la transferencia de electrones a la menaquinona a partir de dos donadores electrónicos diferentes: NADH (complejo I) y succinato (Complejo II). El complejo III transporta electrones desde la menaquinona reducida al citocromo C y el complejo IV completa la secuencia transfiriendo electrones desde el citocromo C al aceptor final de electrones (O_2 , mediador redox o ánodo). Por cada par de electrones que pasan por la cadena de transferencia de electrones, cuatro protones son liberados por el complejo I, cuatro por el complejo III y dos por el complejo IV, esto ocasiona un gradiente protónico el cual impulsa la síntesis de ATP a partir de ADP (adenosín difosfato) y P_i (fosfato). [46].

Mientras más alto sea esta diferencia de potencial entre el donador (sustrato) y aceptor de electrones mayor será el flujo de protones y por lo tanto mayor la cantidad de ATP que puede ser generado. El último paso en la transferencia de electrones hacia el ánodo puede llevarse a cabo directamente via citocromos, pilis conductivos o por medio de mediadores redox solubles [40]

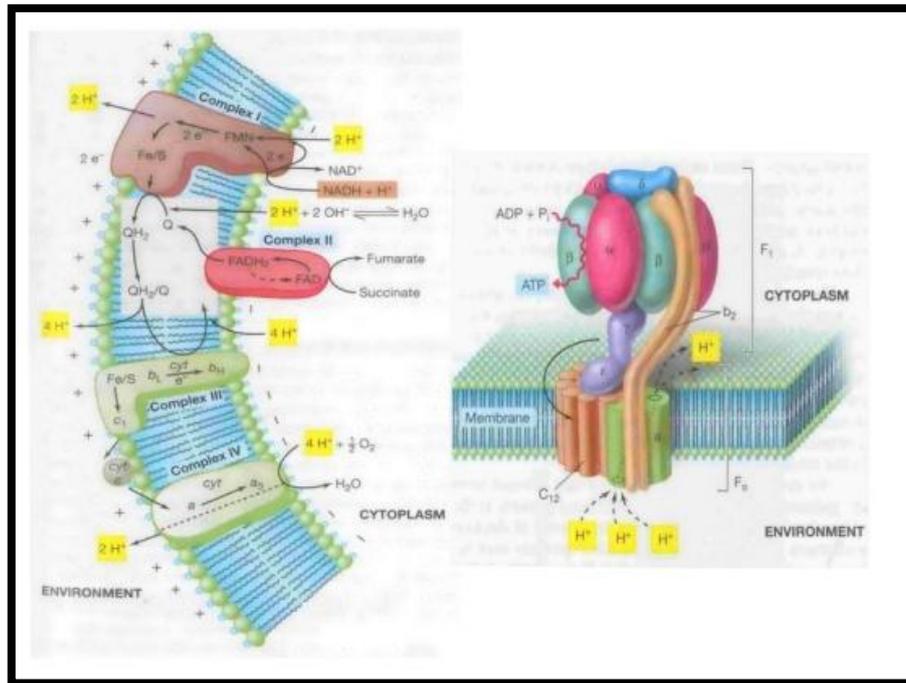


Figura 1.5. Esquema de la cadena de transporte de electrones [47].

Fermentación

En muchos ambientes, la disponibilidad de un aceptor de electrones es escasa, lo que limita a los microorganismos para usar la ruta respiratoria. La fermentación es el proceso metabólico de regeneración de ATP en el cual los productos de la degradación o sustratos orgánicos son utilizados como donadores y aceptores de electrones [48]. La ventaja de esta ruta metabólica es que los organismos son capaces de crecer en numerosos ambientes, los cuales, no son soportados por microorganismos que solo usan la ruta respiratoria ya que estos ambientes carecen de oxígeno. Las bacterias fermentativas producen subproductos tales como ácidos grasos volátiles que son sustrato para los respiradores anodófilos y contribuyen a la actividad electroquímica en el biopelícula [17]. Sin embargo, la fermentación es mucho menos eficiente energéticamente si la comparamos con la respiración, ya que se forman de 1 a 4 moles de ATP utilizando glucosa mientras que en la respiración se forman de 26 a 38 moles de ATP durante la degradación aeróbica [47].

La mayoría de las CCM utilizan cultivos bacterianos mixtos, usualmente obtenidos de aguas residuales, lodos activados, lixiviados, etc. Las bacterias se encuentran ya sea en forma dispersa en el anolito y/o en forma de biopelículas microbianas [49].

Los análisis de comunidades en biopelículas de CCM muestran que no existe un único microorganismo que se desarrolle en el ánodo. Esto es probablemente porque varios tipos de bacterias son capaces de producir electricidad, los cuales varían según las condiciones de operación, arquitectura en el sistema, donadores y aceptores de electrones. Además, una parte de la comunidad puede ser sostenida por metabolismo alternativo como fermentación, metanogénesis y usando aceptores terminales de electrones que no conllevan a la generación de electricidad, teniendo como resultado una baja eficiencia coulombica [12].

A pesar de que la innovación en las CCM se encuentra en la respiración anódica hecha por los exoelectrógenos, otros procesos metabólicos, tales como la hidrólisis y la fermentación, juegan papeles significativos. La fermentación es un proceso importante en las CCM, pues utilizan sustratos orgánicos complejos, que las bacterias fermentativas pueden hidrolizarlos y fermentarlos a ácidos orgánicos simples (por ej. propionato, butirato y acetato) y/o alcoholes los cuales pueden ser utilizados por exoelectrógenos, en el caso del etanol existen 2 rutas posibles durante su degradación, en la primera, el etanol es degradado por los exoelectrógenos y los electrones son transferidos al electrodo. Y la segunda donde el etanol es fermentado a acetato e H_2 por las bacterias fermentadoras para luego ser consumido por la comunidad exoelectrógena, que por lo general tienen problemas para degradar el H_2 siendo probable que los metanógenos lo consuman produciendo metano[50].

Ren y colaboradores [51] demostraron que la cooperación entre bacterias exoelectrógenas y fermentativas permite transferir electrones desde la celulosa al ánodo, mientras que un cultivo puro de *Geobacter sulfurreducens*, exoelectrógeno muy conocido, fue incapaz de hidrolizar la celulosa y realizar la respiración anódica. Sin embargo, en presencia de *Clostridia cellulolyticum*, se hidrolizó y fermentó la celulosa a acetato, etanol e hidrógeno, *G. sulfurreducens* utilizó estos subproductos para la respiración anódica y generó electricidad. La simbiosis de ambas bacterias hizo posible la degradación de la celulosa hasta en un 64%.

Como se menciona anteriormente, la hidrólisis y la fermentación pueden ocurrir en el mismo reactor, creando una mezcla de bacterias fermentativas y exoelectrógenas en la biopelícula de la superficie del ánodo. Alternativamente, la hidrólisis y fermentación

pueden ser separadas en reactores independientes, utilizando el efluente como sustrato para la CCM [51].

Por otro lado Rabaey y colaboradores [17] muestran varios tipos de biomoléculas del ánodo de una CCM y las posibles rutas de degradación, conocida como digestión anaerobia la cual consta de 4 pasos: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis (Figura 1.6).

El primer paso de la digestión anaerobia consiste en la hidrólisis de biomoléculas tales como polisacáridos, proteínas y lípidos. En este proceso las partículas poliméricas son degradadas por la acción de exo-enzimas para producir moléculas más pequeñas que puedan atravesar la membrana celular. Durante la hidrólisis, las proteínas son degradadas a aminoácidos, los polisacáridos a azúcares simples y los lípidos a ácidos grasos [43].

Durante la acidogénesis, los productos de la hidrólisis, se difunden al interior de la célula, donde son fermentados u oxidados anaeróbicamente hasta obtener una variedad de pequeños compuestos orgánicos, en su mayoría ácidos grasos volátiles, por ejemplo, acetato, propionato y butirato, así como H_2 y CO_2 .

En el proceso de acetogénesis, los ácidos grasos de cadena corta (excepto el acetato), producidos durante la acidogénesis son convertidos a acetato, H_2 y CO_2 por las bacterias acetogénicas. Los sustratos más importantes en esta etapa son el propionato y el butirato, sin embargo, otros compuestos encontrados en menor proporción tales como lactato, etanol, metanol, H_2 y CO_2 pueden ser convertidos a acetato.

El último paso de la digestión anaerobia es la metanogénesis, en la cual el acetato o el H_2 y CO_2 , son convertidos a metano [52]. Sin embargo, el objetivo en una CCM es sustituir la metanogénesis por la respiración oxidativa anódica de los productos de la fermentación, esta es llevada a cabo por bacterias exoelectrógenas, los productos de esta oxidación son CO_2 y electrones.

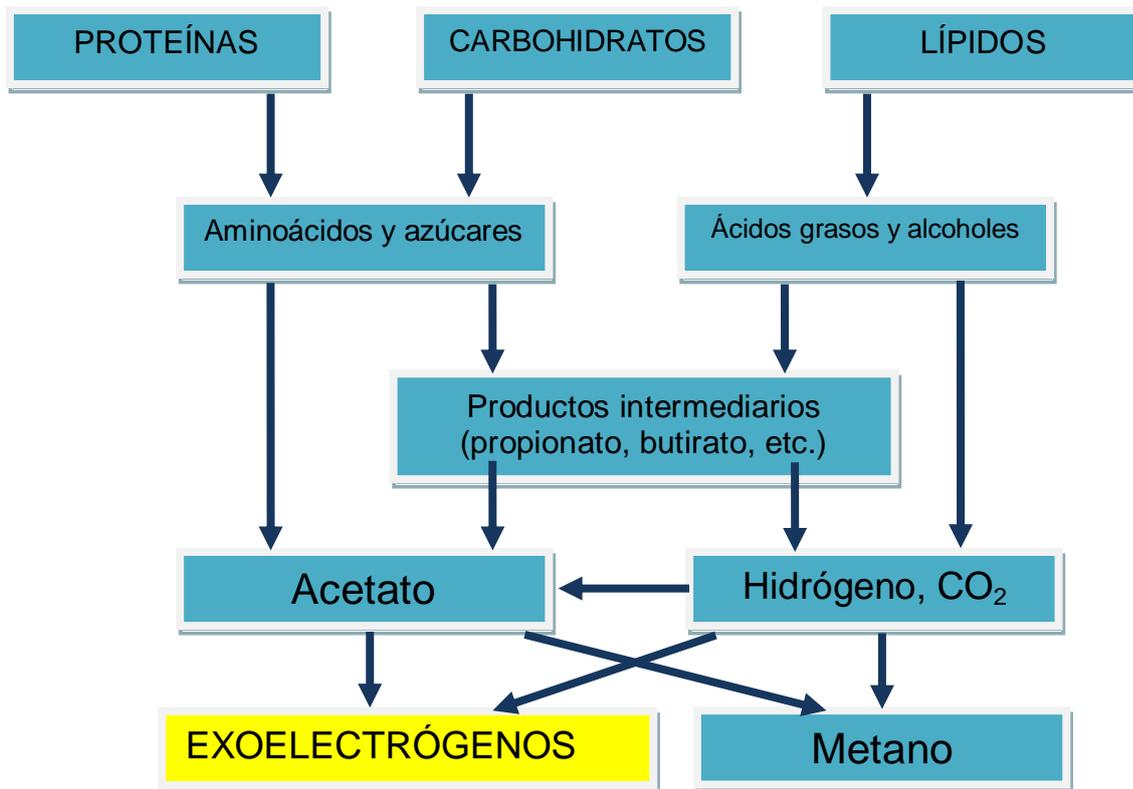


Figura 1.6. Rutas de degradación de biomoléculas en el ánodo en una CCM [53].

Como se muestra en la figura 1.6., la metanogénesis es la única verdadera pérdida coulombica en el ánodo. El control en la producción de gas metano mejoraría el desempeño de la CCM significativamente [53]. Freguia y colaboradores [54] proponen como solución que la exposición del ánodo al aire suprime exitosamente a los metanógenos, pero sólo cuando esto es llevado a cabo en biopelículas recientemente formadas. En una biopelícula bien establecida la aireación podría inhibir la generación de metano sólo por un par de horas.

Mecanismos de transferencia de electrones hacia el ánodo

El desempeño de una CCM depende de un complejo sistema de parámetros como se mencionó anteriormente. Aparte de las variables técnicas como el diseño de la celda, materiales, etc. las rutas y mecanismos para la conversión bioelectroquímica de la energía son los que determinan el poder y energía de salida en este tipo de dispositivos. La generación de electricidad en una CCM se basa en la capacidad de la bacteria exoelectrógena para adquirir el máximo de energía por medio de su

metabolismo. Uno de los objetivos en la CCM es que el principal aceptor de electrones, que permita que las bacterias usen procesos respiratorios, sea un electrodo conductor sólido. La mayor cantidad de energía metabólica liberada por la transferencia de electrones al electrodo en comparación con el uso de otros aceptores de electrones, depende de la biopelícula y del desarrollo de estrategias para ceder los electrones. A continuación se describen los principales mecanismos por los que se transfieren los electrones de la célula hacia el ánodo.

Transferencia directa de electrones (TDE)

La TDE se lleva a cabo mediante el contacto físico de la membrana de la célula o un organelo de la membrana con el ánodo de la celda de combustible (Figura 1.7A). Este tipo de mecanismo requiere que el microorganismo posea una membrana con proteínas transportadoras de electrones inscrustadas que transfieran los electrones desde el interior de la célula hacia el exterior, y posteriormente a un aceptor de electrones por ejemplo el ánodo de la CCM. Recientemente se ha demostrado que algunas bacterias pueden desarrollar pilis (nanocables) moleculares (Figura 1.7B) que conducen electrones los cuales permiten a los microorganismos alcanzar y utilizar aceptores de electrones sólidos que se encuentran mas distantes [56].

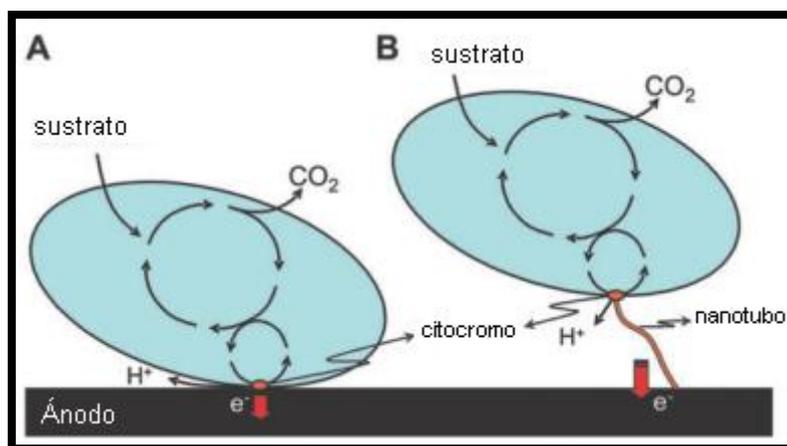


Figura 1.7. Formas de transferencia directa de electrones (A) Transferencia por contacto directo de la membrana en el electrodo. (B) Transferencia por medio de nanocable [56].

Gorby y colaboradores [57] demostraron que *Shewanella oneidensis* produce pilis conductores de electrones en respuesta a la limitación de oxígeno, los cuales facilitan

la transferencia de electrones desde la bacteria hacia el ánodo. Estos pilis (Figura 1.8.) también permiten a los microorganismos utilizar un electrodo que no está en contacto directo con la célula. Los pilis están conectados a los citocromos que a su vez están incrustados en la membrana, vía por la cual se lleva a cabo la transferencia de electrones hacia el exterior de la célula. La formación de dichos nanocables permite el incremento de la superficie electroactiva y por lo tanto un mejor desempeño en la CCM.

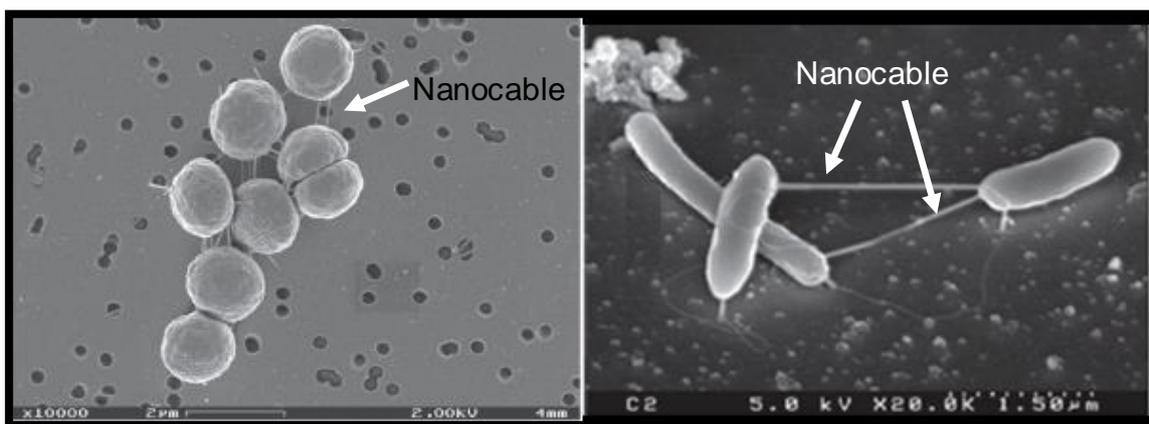


Figura1. 8.Nanocables de *Synechocystis* sp y *P. thermopropionicum* [57].

En la realidad, solo unos cuantos organismos son capaces de realizar la transferencia directa de electrones a partir de sustratos complejos como la glucosa, por ejemplo *Rhodospirillum rubrum*, sin embargo, otros microorganismos especialmente *Geobacter* y *Shewanella* no pueden usar sustratos complejos sino ácidos orgánicos y alcoholes de bajo peso molecular, provistos por bacterias fermentativas. Esto, por supuesto disminuye sustancialmente la eficiencia de conversión energética del sustrato a electricidad [56].

Transferencia mediada de electrones (TME)

Representa una forma para conectar el metabolismo microbiano al ánodo de una celda de combustible [58]. A continuación se mencionan los principales mecanismos de transferencia de electrones con base a la naturaleza de la especie redox mediadora.

Mediadores exógenos

La mayoría de los microorganismos son electroquímicamente inactivos porque las proteínas asociadas al transporte de electrones están contenidas solamente dentro de la membrana. Sin embargo, casi cualquier bacteria puede ser utilizada para generar corriente en una CCM con mediadores exógenos, un amplio intervalo de mediadores son conocidos, por ejemplo la tionina, viológenos, azul de metileno, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, ferricianuro de potasio, benzoquinona, etc. [59]. Los mediadores son reducidos durante la oxidación metabólica del sustrato, posteriormente se vuelven a oxidar en el ánodo. En general, estos mediadores son tóxicos a los microorganismos en las altas concentraciones (en el rango de mM, generalmente sólo llegan a μM o ηM) requeridas para una buena generación de corriente, además es necesario una adición regular de estos compuestos, que son costosos, haciéndolas tecnológicamente no viable y ambientalmente cuestionable [55].

Mediadores endógenos

Los microorganismos crecen bajo condiciones en las cuales no hay disponibilidad de aceptores de electrones solubles ni sólidos al alcance directo. Un ejemplo de estas condiciones son las que existen dentro de biopelículas gruesas, donde la difusión del oxígeno o cualquier otro aceptor de electrones en la profundidad del biopelícula es limitada y la célula no está en contacto directo con un aceptor de electrones sólido. En estas condiciones los microorganismos pueden por si mismos producir compuestos que sirvan para la transferencia de electrones [56] (Figura 1.9).

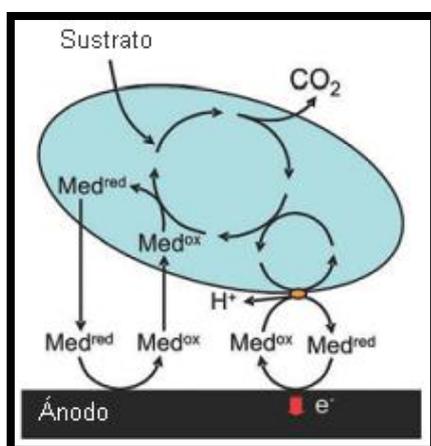


Figura 1.9. Transferencia de electrones por mediadores endógenos [57].

Diferentes estudios [60,61] han sugerido la autoproducción de mediadores redox como una estrategia que los microorganismos utilizan para realizar la respiración extracelular con aceptores de electrones insolubles (por ej. el ánodo).

Kim y colaboradores [7] fueron los primeros en demostrar por medio de pruebas electroquímicas que *Shewanella putrefaciens* libera mediadores redox cuando se encuentra en condiciones anaeróbicas. Su experimento mostró como una CCM puede consumir los electrones generados desde el metabolismo bacteriano, disminuyendo la reproducción de las bacterias. Por lo que si se utiliza agua residual como sustrato, las cantidades de lodos y producción de metano serán grandemente reducidas y la eficiencia del catabolismo de la materia orgánica será incrementado.

1.4. Química de las CCM

Demanda Química de Oxígeno

La concentración de materia orgánica en el agua residual es usualmente evaluada en relación a la cantidad de oxígeno utilizada para oxidar la materia orgánica. La Demanda Química de Oxígeno (DQO) es definida como la cantidad de un oxidante específico que reacciona con la muestra bajo condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumido es expresada en términos de su oxígeno equivalente. Debido a sus propiedades químicas únicas, el ión dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) es el oxidante más utilizado, este es reducido al ion crómico (Cr^{3+}). Tanto los componentes orgánicos como inorgánicos de la muestra son oxidados, pero en la mayoría de los casos los componentes orgánicos predominan [62].

En los casos donde el tratamiento de aguas residuales o bioremediación forman parte de los objetivos, la eficiencia de remoción general de materia orgánica e inorgánica es un parámetro clave. Este definirá las concentraciones de los efluentes del sistema, las cuales indican el nivel de tratamiento del agua. La relación entre la eficiencia de remoción y la eficiencia Coulómbica nos indica como los electrones son transferidos entre los electrodos hacia un aceptor o desde un donador de electrones [17].

Mientras más alta es la eficiencia de remoción deseada, la velocidad de remoción disminuirá debido a la cinética lenta a bajas concentraciones de sustrato [17].

Ácidos Grasos Volátiles

La digestión anaerobia microbiana se lleva a cabo en distintas etapas, cada una de estas es realizada por microorganismos específicos obteniéndose diferentes subproductos como son los ácidos grasos volátiles (AGV). Los carbohidratos tales como almidón o celulosa son descompuestos lentamente a glucosa u oligómeros y posteriormente convertidos en varios ácidos grasos volátiles tales como ácido acético, propiónico, butírico, etc. los cuales posteriormente son degradados por bacterias exoelectrógenas para obtener electrones y transferirlos al ánodo [63].

La alcalinidad y los ácidos grasos volátiles representan una medida de la estabilidad del proceso de digestión anaerobia. La acumulación de AGV en el sistema, es un síntoma inequívoco de desestabilización causada por un desacople en las cinéticas de las reacciones de producción y eliminación de AGV [64]

La acumulación de altas concentraciones de ácidos grasos volátiles en una CCM disminuye la generación de voltaje, mientras con bajas concentraciones de AGV se observan mayores diferencias de potencial. Los AGV y el pH son expresiones integrales de las condiciones ácido-base del proceso anaeróbico, así como índices intrínsecos del balance entre los grupos microbianos del sistema anaeróbico [61].

pH

La acidez o alcalinidad de una sustancia se determina por las concentraciones relativas de iones hidrógeno (H^+) e hidróxido (OH^-) que contienen. La acidez se expresa en una escala logarítmica llamada escala de pH. El agua pura, que tiene concentraciones iguales de iones H^+ y OH^- , tiene un pH 7.0 y se dice que es neutra. Una sustancia con una concentración de iones hidrógeno superior a la de iones hidróxido es ácida y tiene un valor menor a 7.0 en la escala de pH; por el contrario, cuando tiene mayor cantidad de iones hidróxido es alcalina, o básica, y tiene un pH mayor a 7.0 [65].

Los ánodos de las CCM normalmente deben operar cerca de un pH neutro ya que es el ideal para el desarrollo de la mayoría de las bacterias, además de la presencia de varias especies iónicas requeridas para la función de la catálisis biológica (ej. sustrato, nutrientes y buffers). Un transporte lento de H^+ y OH^- equivalentes entre los compartimentos del ánodo y cátodo pueden llevar a un gradiente de pH que puede inhibir la función de los componentes biológicos y decrecer la eficiencia de la CCM [66]. Esto se debe a que las bacterias responden a cambios en el pH ajustando su actividad, dependiendo del organismo y de las condiciones de su crecimiento, por ej. el pH interno, concentración de iones, potencial de la membrana y fuerza motriz de los protones [67].

Las bacterias que crecen en el ánodo realizan la oxidación del sustrato, cuando se utiliza acetato nueve protones son liberados por cada molécula oxidada. Para cerrar el balance de cargas, los protones deben migrar al cátodo. Este proceso es limitado por la difusión debido a que generalmente existen bajas concentraciones de protones por lo que cationes como Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} típicamente migran a través de la membrana para transferir cargas positivas [68]. Esto causa un incremento en la concentración de protones en el ánodo y un descenso en el cátodo, esto puede llegar a ser sorprendente ya que la membrana utilizada generalmente es considerada altamente selectiva a la conducción de protones. Sin embargo, en un típico sistema microbiano bioelectroquímico la concentración de protones es aproximadamente 10^{-7} mol/L, mientras que la de iones alcali (Na^+ y K^+) es aproximadamente de $10^{-2} - 10^{-3}$ mol/L, y la relativa (preferencia) conductividad del Nafion[®] 117 para la transferencia de H^+ en vez de Na^+ y K^+ es de 3.4 y 6.2 respectivamente, debido a esto la cantidad de protones es insuficiente para una transferencia selectiva y es por ello que gran cantidad de los otros iones atraviesan la membrana [69].

Una de las soluciones que se ha propuesto para evitar diferencias de pH entre ánodo y cátodo es utilizar una CCM con diseño de recirculación, el efluente del ánodo es convertido en el afluente del cátodo, los protones producidos en el ánodo son transferidos al cátodo, amortiguando el pH del sistema evitando que haya gradientes, lo que ocasiona que disminuya la alcalinidad del cátodo [70].

Incrementando la acidez del catolito se mejora la eficiencia de las reacciones de reducción en el cátodo, sin embargo, si la acidez es demasiado alta, esto podría

disminuir: la actividad de la bacteria en el ánodo y la resistencia de la PEM. Se ha demostrado que incrementando la acidez de la CCM se incrementa la reducción del oxígeno en 59mV/unidad de pH, mientras en el ánodo una acidez de pH 5 en un cultivo de *Shewanella oneidensis* incrementa la producción de corriente [60], otro estudio [67] demostró que cuando se opera el ánodo a pH 5 se observan mayores densidades de poder en comparación con condiciones de pH 7 y pH 8, aunque la degradación del sustrato fue mayor bajo condiciones de pH neutro.

Venkata y colaboradores [61] mantuvieron el pH del anolito en condiciones acidófilicas (5.5) para mantener el crecimiento de bacterias acetogénicas y suprimir la actividad de las metanogénicas, esto facilitó la producción de H₂ a través de la fermentación anaerobia, el cual es un intermediario para la generación de electricidad durante la operación de la CCM, esto contribuyó a la generación de electricidad con una remoción de sustrato del 62.5%.

1.5. Electroquímica de las CCM

Generación máxima de voltaje

Las celdas de combustible microbianas experimentalmente alcanzan un voltaje máximo de trabajo entre 0.3 y 0.7 V; Sin embargo, este voltaje puede ser incrementado conectándolas en serie. El voltaje es una función de la resistencia externa (R_{ext}) y de la corriente, I . Esta relación es bien conocida como la ley de Ohm [26].

$$E = I R_{ext} \quad (\text{Ec.1.2.})$$

Donde E es el potencial de la celda (voltaje). Por lo que midiendo el voltaje de la CCM y conociendo su resistencia puede ser calculada la corriente generada.

La fuerza máxima electromotriz (E_{emf}) que puede ser desarrollada en cualquier tipo de batería o combustible es dada por la Ecuación de Nernst:

$$E_{emf} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln(I) \quad (\text{Ec.1.3.})$$

Donde E° es el estándar de la fuerza electromotriz (equivalente al potencial), $R = 8.31447 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta (K), n es el número de electrones transferido, $F = 96.485 \text{ C/mol}$ la constante de Faraday y π es el cociente de los productos y los reactantes elevados a sus respectivos coeficientes estequiométricos [71]

$$\Pi = \frac{[\text{productos}]^p}{[\text{reactantes}]^r} \quad (\text{Ec.1.4.})$$

En sistemas biológicos, los potenciales reportados son usualmente preajustados a pH neutro, porque el citoplasma de la mayoría de las células es 7. Si utilizamos como sustrato ácido acético la reacción que se lleva a cabo en el ánodo es: $2\text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$, basándonos en esta ecuación, suponiendo que el ácido acético se encuentra en una concentración de 5mM y utilizando la ecuación de Nernst encontramos el potencial del ánodo:

$$E^{o'} = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{H_2}{[\text{H}^+]^2} = 0 - \frac{(8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298.15 \text{ K})}{(8)(9.65 \times 10^4 / \text{mol})} \ln \frac{[0.0169]}{[0.005]^2 [10^{-7} \text{ M}]^9} = -0.300 \text{ V} \quad (\text{Ec.1.5.})$$

Donde la ' en la E es utilizada para denotar el pH ajustado "estándar" condición comúnmente usada por microbiólogos. Estos potenciales necesitan ser ajustados, para otras temperaturas, presiones o pH diferentes a 7 [26].

El potencial total de la celda que puede ser producido por cualquier celda de combustible es la diferencia entre el potencial del ánodo y el potencial del cátodo, para condiciones estándar de pH = 7, [72] esto es:

$$E'_{\text{emf}} = E'_{\text{Cat}} - E'_{\text{An}} \quad (\text{Ec.1.6.})$$

Debido a que el afluente de la CCM se espera que contenga ácido acético esta fuente de carbono en el ánodo tiene un potencial estándar de -0.300 V y el oxígeno en el cátodo tiene un potencial estándar es 0.805 V , el potencial total de la celda es aproximadamente $E'_{\text{emf}} = 1.105 \text{ V}$ esto quiere decir que es el voltaje máximo que puede llegar a alcanzar la CCM.

Sobrepotencial

Es la medida de irreversibilidad del proceso, se obtiene mediante la diferencia entre el potencial en equilibrio (reversible) de un electrodo con cero corriente neta y su potencial operacional con flujo de corriente, representa la energía extra necesitada para forzar a que las reacciones del electrodo procedan a la velocidad requerida [73].

El potencial de una CCM puede ser expresado en términos de sobrepotenciales asociados con diferentes fenómenos fundamentales como se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$E_{\text{celda}} = E_c - \eta_{\text{act},c} - \eta_{\text{conc},c} - E_a - \eta_{\text{act},a} - \eta_{\text{conc},a} - \eta_{\text{ohm}} \quad (\text{Ec. 1.7.})$$

$$E_{\text{celda}} = E_c - IR_{\text{act},c} - IR_{\text{conc},c} - E_a - IR_{\text{act},a} - IR_{\text{conc},a} - IR_{\text{ohm}} \quad (\text{Ec. 1.8.})$$

Donde a = ánodo, c = cátodo, E_c y E_a son los potenciales a circuito abierto para las reacciones catódicas y anódicas respectivamente; η_{act} es el sobrepotencial debido a transferencia de carga del ánodo o cátodo; η_{conc} es el sobrepotencial de concentración también llamado pérdidas por transporte de masa; η_{ohm} son los sobrepotenciales óhmicos de la CCM. Cada sobrepotencial puede ser representado con una resistencia asociada: R_{act} , R_{conc} y R_{ohm} (Ec. 1.8) ; R_{act} y R_{conc} no son realmente elementos eléctricos y son mejor descritos como impedancias, pero ellos pueden ser útiles para la caracterización de la CCM y las reacciones del electrodo que la constituyen [72].

Potencial del ánodo y crecimiento microbiano

El potencial del ánodo es un factor importante para la bacteria, ya que determina la ruta metabólica usada y además la energía teórica ganada por esta, por lo que varios investigadores han utilizado un potencial constante aplicado al ánodo a través de un potenciostato para crecer comunidades exoelectrógenas [75, 76, 77].

La energía ganada por la bacteria puede ser calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -nF(E^{\circ}_{\text{donador}} - E^{\circ}_{\text{aceptor}}) \quad (\text{Ec.1.9.})$$

Donde ΔG° es el cambio en la energía libre de Gibbs estándar, n es el número de electrones involucrados, F la constante de Faraday y E° representa los potenciales estándar biológicos del donador y aceptor de electrones. En las CCM el donador es el sustrato y el aceptor el ánodo [19].

Torres y colaboradores [78] utilizaron 4 potenciales para el ánodo (de -0.15 V, -0.09 V, +0.02 V, +0.37 V), en donde obtuvieron mayores densidades de corriente y de una forma más rápida con los potenciales bajos que con los altos. Mediante un análisis de los microorganismos que crecieron en los ánodos a los diferentes potenciales encontraron que a altos potenciales se favorece la diversidad microbiana, mientras que a bajos potenciales existe una fuerte selección de bacterias exoelectrógenas, debido a esto es que obtuvieron mayores densidades de corriente.

Las CCM producen bajas densidades de potencia (menores a los 6 W/m²) debido a diversos factores relacionados con sus componentes: ánodo, cátodo, electrolito, configuración, etc. Por lo que un mejor conocimiento de estos es necesario para identificar las deficiencias en las CCM y mejorar su desempeño; realizar una selección y evaluación de las técnicas electroquímicas más apropiadas para el diagnóstico de las CCM es vital para alcanzar este objetivo [79].

Parámetros eléctricos

Voltaje y corriente

La importancia de las CCM es que generan la energía eléctrica de forma directa, la cual puede ser medida a través del voltaje y la corriente. La corriente describe la cantidad de carga (o electrones) que pasa a través de un circuito por unidad de tiempo. El voltaje describe la cantidad de energía que es acarreada por unidad de carga que pasa a través del circuito. La multiplicación de ambos define la densidad de potencia (Watts) la cual corresponde a la velocidad a la que es generada la energía. El voltaje a circuito abierto (VCA) es el voltaje bajo condiciones en las que no se genera corriente (resistencia infinita). La corriente también está relacionada con el tratamiento

de aguas residuales en una CCM ya que a través de ella se puede determinar la velocidad y cantidad de materia orgánica que es removida [11].

La utilización del sustrato está dividida en sustrato oxidado para la generación de energía respiración y sustrato usado por la bacteria para síntesis celular. Como parte de la biomasa muere, parte de esta biomasa es oxidada en respiración endógena. Por lo tanto, la corriente generada por las bacterias exoelectrógenas es la suma de las velocidades de respiración asociadas con la utilización del sustrato y el decaimiento de la biomasa [50].

Algunas veces es omitido que el material del electrodo y sustancias en el electrolito no son electroquímicamente inertes y pueden por sí mismas generar corrientes en la CCM. Por ejemplo: 1) electrodos metálicos generarán corrientes debido a su corrosión o pasivación química o microbiana; 2) materiales de carbón generalmente tendrán pocas superficies con 100% carbón, en vez de esto tienen superficies heterogéneas con grupos como quinonas, aminas, ácidos carboxílicos, etc. que pueden ser electroquímicamente activos; 3) algunas veces se añaden aglutinantes electroactivos en la manufactura del electrodo; 4) especies electroactivas no deseadas contaminantes son fácilmente absorbidas en la superficie de los electrodos antes del experimento pudiendo generar corrientes; 5) electrodos de platino pueden causar corrientes de fondo por la oxidación electroquímica de sustratos presentes en la CCM por ej. Sacarosa o acetato; 7) químicos electroactivos existen de forma natural en varios tipos de aguas residuales. Las corrientes de fondo de los materiales de electrodo y químicos electroactivos presentes en las CCM se deben evaluar en la ausencia de las especies bacterianas si se quieren coleccionar resultados significantes [79].

Parámetros electroquímicos

Curvas de polarización

El desempeño de las celdas de combustible es usualmente caracterizado por las curvas de polarización, en las cuales el potencial de la celda (e incluso también el potencial de cada electrodo) es graficado como función de la densidad de corriente [72]. La figura 1.10. muestra una típica curva de polarización en la que se muestran las

regiones que representan las pérdidas en el desempeño causadas por limitaciones de naturaleza electroquímica muy diferente; la región A representa pérdidas causadas por la activación del ánodo y del cátodo, la región B está regida por las resistencias óhmicas, la región C representa las limitaciones en la transferencia de masa y la región D es el decremento del potencial de la celda a circuito abierto causado por flujos internos [80].

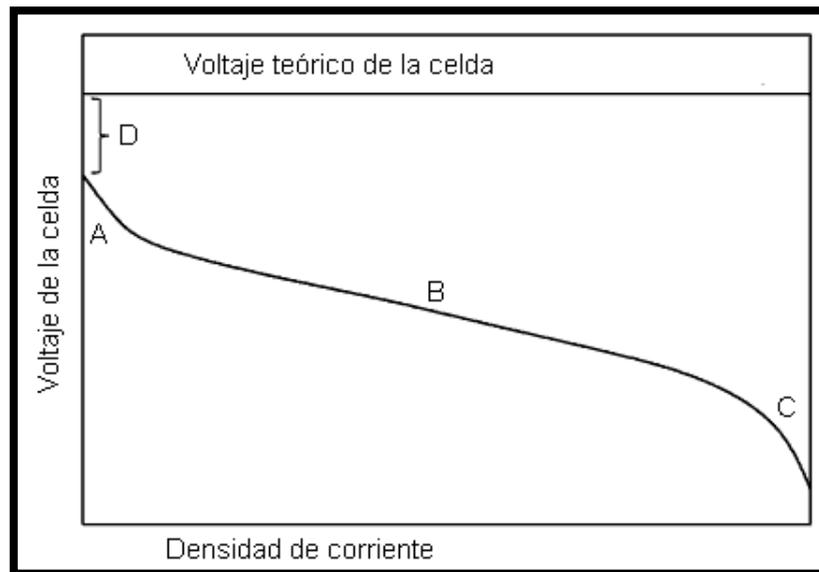


Figura 1.10. Curva de polarización y sus diferentes regiones. A = pérdidas por activación, B = pérdidas óhmicas, C = pérdidas por transferencia de masa, D = pérdidas por flujos internos [81].

Existen cuatro opciones para medir la curva de polarización de una CCM [80]:

- 1) Medición del desempeño a resistencia constante, se realiza conectando diferentes resistencias a la CCM midiendo las corrientes y voltajes resultantes.
- 2) Polarización potenciodinámica, por ejemplo una voltamperometría de barrido lineal, donde la corriente es medida aplicando un voltaje con un velocidad de barrido lento (1 mV/s).
- 3) Desempeño galvanostático, donde la corriente es controlada y el voltaje resultante es medido.

- 4) Desempeño potencioestático, donde el voltaje es controlado y las corrientes resultantes son medidas.

Pérdidas de Activación

Son una medida, de la lentitud de una reacción electroquímica. Las reacciones bioelectroquímicas son generalmente muy diferentes de las convencionales electrocatálisis heterogéneas en electrodos de metal. En el caso de las celdas de combustible de hidrógeno, la oxidación o reducción catalítica y la transferencia del electrón al electrodo se llevan a cabo en un mismo lugar: la superficie de una partícula de platino. Sin embargo, la situación es muy diferente en bioelectrocatalisis, aquí la oxidación del sustrato procede de diferentes enzimas redox que transfieren el electrón al ánodo de la CCM. Ambas reacciones tienen diferentes velocidades, pero lo importante aquí es notar que la pérdida por activación verá solamente el paso final de la transferencia de electrones [17]. Por ejemplo la energía perdida por la transferencia de un electrón desde el citocromo en la superficie de la célula hasta a la superficie del ánodo [26]. Estas pérdidas son especialmente aparentes a bajas densidades de corriente (región A, figura 1.10.).

Pérdidas Óhmicas

Son debidas a la resistencia eléctrica de los electrodos y a la resistencia al flujo de los iones en el electrolito. El tamaño en la caída del voltaje es proporcional a la corriente, $V = IR$ [72]. Las pérdidas óhmicas (R_{Ω}) pueden ser reducidas disminuyendo el espacio entre los electrodos, escogiendo membranas o electrodos con bajas resistencias, asegurando el buen contacto entre el circuito y los electrodos, e incrementando la conductividad de la solución y su capacidad buffer [26]

El efecto de una resistencia óhmica se muestra en la figura 1.11., una curva de potencia es derivada de una curva de polarización multiplicando el voltaje de la celda por sus respectivos valores de densidad de corriente. La forma deseable para una curva de potencia es presentada como la curva A, tiene una forma asimétrica, con una larga y linear cuesta arriba y un repentino descenso en la densidad de potencia después del punto de poder máximo [80]. Idealmente, es decir, a cero resistencias internas óhmicas la densidad de potencia se incrementa con el incremento en la

densidad de corriente hasta que limitaciones en la transferencia de masa llevan hacia un fuerte descenso del potencial en la celda y así de la potencia resultante. Mientras más alta sea la resistencia interna óhmica, más disminuye la máxima densidad de potencia y el punto de potencia máxima se mueve hacia bajas densidades de corriente. La curva de potencia se vuelve simétrica, con forma de campana. Las celdas de combustible que poseen tales características en desempeño del poder son altamente ineficientes. El punto de potencia máxima es alcanzado mucho antes que se consuma la mayor parte del sustrato, por lo tanto, la eficiencia en el uso del sustrato es baja [17].

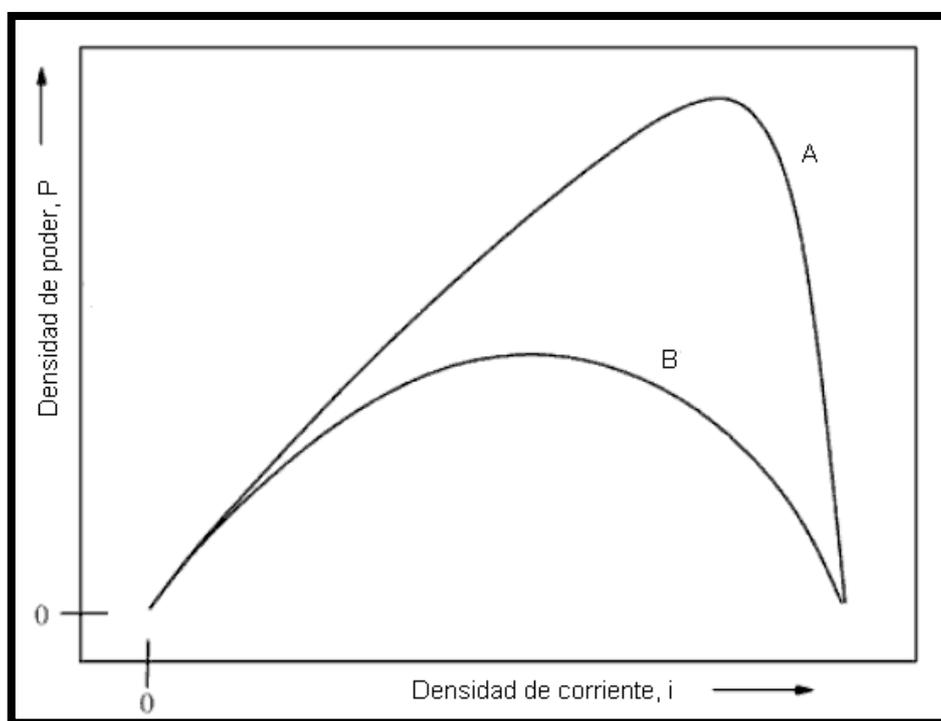


Figura 1.11. Curvas de potencia con alta (B) y baja resistencia óhmica (A).

Pérdidas por concentración o transferencia de masa

Resultan del cambio en la concentración de los reactantes en la superficie del electrodo mientras el donador de electrones es oxidado. Debido a que la disminución en la concentración es el resultado de un transporte ineficiente del reactante a la superficie del electrodo, este tipo de limitación también es llamado pérdida por transferencia de masa [72].

Estas ocurren principalmente en altas densidades de corriente debido a la limitada transferencia de masa de las especies por difusión a la superficie del electrodo [71].

Pérdidas por flujos internos

En la mayoría de los dispositivos bioelectroquímicos, una membrana de intercambio protónico es usada para prevenir la mezcla del anolito y catolito, mientras que permiten un balance por transferencia de cargas entre el ánodo y cátodo. A pesar de ser diseñadas para el paso selectivo de iones, cualquier membrana posee una cierta permeabilidad al sustrato y oxígeno. Esta permeabilidad producida conduce a procesos llamados flujos internos, los cuales resultan en un considerable descenso de por lo menos 0.2 V en el desempeño de la celda de combustible [72].

En el caso de las CCM sin membrana, se incrementa el cruce de sustrato y oxígeno, los flujos internos son mucho más pronunciados que en los sistemas que contienen membrana. Sin embargo, se disminuyen considerablemente las resistencias internas óhmicas y ayudan a evitar los gradientes de pH [17].

Curvas de polarización para electrodos

En una curva de polarización se puede analizar el desempeño general de una CCM bajo condiciones específicas de operación. Para el análisis individual del ánodo y/o cátodo se introduce un electrodo de referencia en una o más cámaras de la CCM haciendo posible registrar sus potenciales, permitiendo la obtención de curvas de polarización de los electrodos individualmente [45] (Figura 1.12.).

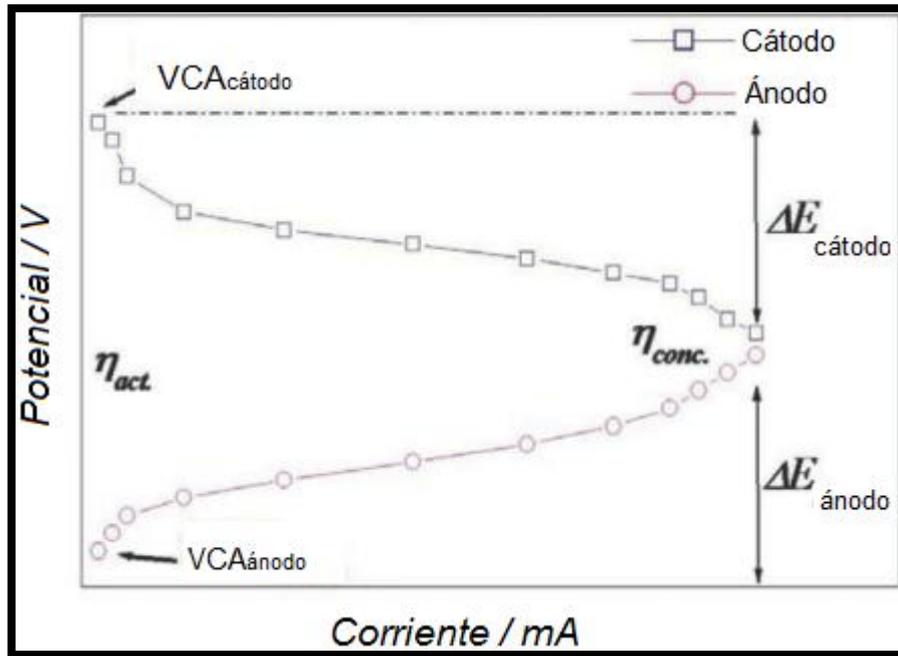


Figura 1.12. Curvas de polarización del ánodo y cátodo [45].

Eficiencia Coulómbica

También llamada eficiencia de transferencia de carga. Para un ánodo, este valor representa la relación de la cantidad de electrones recuperados desde un donador de electrones y la corriente generada. Para el cátodo, es la cantidad de electrones que terminan en productos de reducción en relación con la cantidad de electrones suministrados por el ánodo [82].

Las EC se incrementan con la densidad de potencia, ya que existe menos tiempo para que el sustrato se pierda a través de la competencia física o procesos biológicos. En CCM usando ferrocianuro y cultivos mixtos se obtuvieron eficiencias coulómbicas del 75 al 80% cuando se utilizó acetato, pero decrecieron a 49-65% cuando se utilizó glucosa, sustrato fermentable. Para aguas residuales, las cuales contienen sustratos fermentables y aceptores de electrones alternativos, las eficiencias coulómbicas variaron entre 0.7 y 8.1 % con ferricianuro y de 12-28% con oxígeno [12].

En un caso ideal de una biopelícula pura de bacterias exoelectrógenas, la eficiencia coulómbica obtenida, asumiendo el consumo completo del sustrato, es igual al cociente de la corriente generada y la velocidad total de utilización del sustrato. Sin

embargo, la presencia de electrones que terminan en otros compuestos diferentes al ánodo por ej. metano, hidrógeno, productos de fermentación sin oxidar y biomasa no-exoelectrónica, causará que esta eficiencia coulombica disminuya de su valor teórico [50].

La cantidad de poder eléctrico que puede ser generado usando aguas residuales como sustrato, depende del número de electrones recolectados durante la oxidación de sustratos orgánicos en el agua residual. Este número de electrones es directamente proporcional a la DQO removida y es expresado como EC. Las eficiencias coulombicas para el tratamiento de aguas residuales reales ya sea domésticas o industriales generalmente es bajo (5-22%). Los relativamente altos niveles de EC (hasta 100%) para CCM han sido alcanzados con agua residual sintética que contiene sustratos con ácido carboxílicos, tales como acetato, el cual es degradado por las bacterias mediante el ciclo de krebs [17].

Resistencia interna

La densidad de potencia producida por las CCM se encuentra limitada, principalmente por altas resistencias internas [12].

Dentro de la curva de polarización existe una relación lineal entre el voltaje producido y la densidad de corriente (región B, figura 1.10.), la cual puede ser expresada como: $E_{emf} = VAC - IR_{int}$ (Ec.6), donde IR_{int} indica la suma de todas las pérdidas por resistencias internas en la CCM.

A menudo la resistencia óhmica e interna son usados indistintamente, sin embargo, es importante tener en cuenta que son diferentes [26]. El término resistencia interna es considerado por la comunidad de celdas de combustible químicas como la resistencia óhmica, sin embargo, muchos estudios de CCM utilizan este término para referirse a la suma de todas las resistencias de activación, óhmicas y de concentración presentes en el sistema [45].

Espectroscopía de impedancia electroquímica

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), es un método que se basa en el uso de una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo y se determina la respuesta correspondiente.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica, utilizado en circuitos de corriente alterna. En un circuito de corriente directa la relación entre la corriente y el potencial está dada por la ley de ohm (Ec.1.1.).

Cuando se trata de una señal alterna se utiliza la siguiente expresión:

$$E = IZ \quad (\text{Ec.1.10.})$$

Donde Z representa la impedancia del circuito, con las mismas unidades de la resistencia (ohm). La diferencia que existe entre una resistencia y la impedancia se debe a que la última depende de la frecuencia de la señal que es aplicada. La frecuencia de un sistema de corriente alterna se expresa en hertz (Hz) o en número de ciclos por segundo [83].

La EIS involucra la aplicación de un pequeño voltaje o corriente sinusoidal en torno a un valor de estado estacionario para medir la corriente o voltaje resultante junto con el ángulo fase. Usando estos datos las impedancias reales e imaginarias son calculadas y graficadas para cada diferente frecuencia, en lo que es llamado un espectro de impedancia "Nyquist" [84].

Un gráfico de la impedancia imaginaria (Z_{im}) contra la impedancia real (Z_{Re}) tendrá la forma de la figura 1.13. Aparecen tanto la región correspondiente a la transferencia de carga (semicírculo), como la región por difusión (lineal, de pendiente unitaria). Para encontrar la resistencia, se extrapolan los puntos experimentales del semicírculo, la primera y segunda intersección con el eje Z_{Re} corresponde a la resistencia óhmica y a la suma de la resistencia óhmica y transferencia de carga, respectivamente [85].

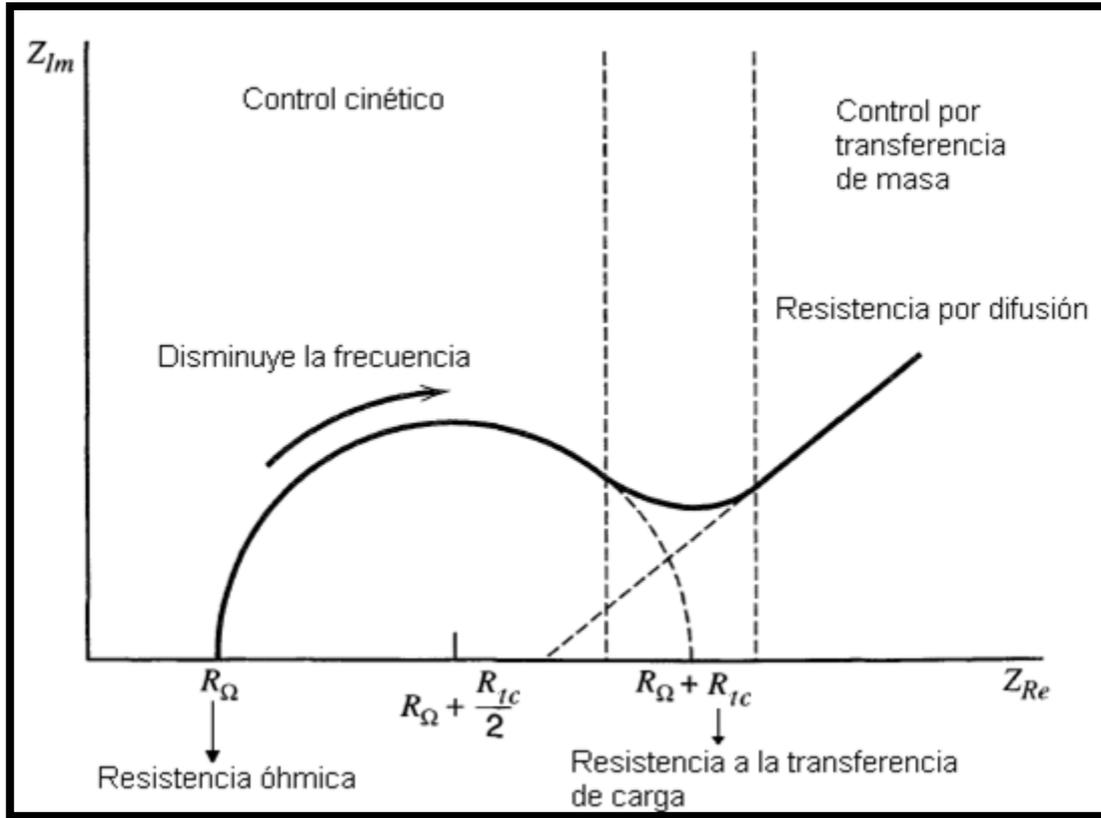


Figura 1.13. Gráfico de impedancia para un sistema electroquímico [74].

Un espectro de impedancia Nyquist combinará los casos de altas y bajas frecuencias, sin embargo ambas regiones no estarán bien definidas para cualquier sistema dado. Si la reacción química del sistema es cinéticamente lenta, mostrará una resistencia a la transferencia de carga grande y sólo mostrará una región muy limitada donde la región semicircular es la que mejor se aprecia (Figura 1.14.a). En el otro extremo (Figura 1.14.b) donde la R_{tc} es pequeña en comparación con la resistencia óhmica, la transferencia de masa (difusión) juega un rol importante y la región semicircular no está bien definida mostrando sólo la parte lineal correspondiente a la transferencia de masa [74].

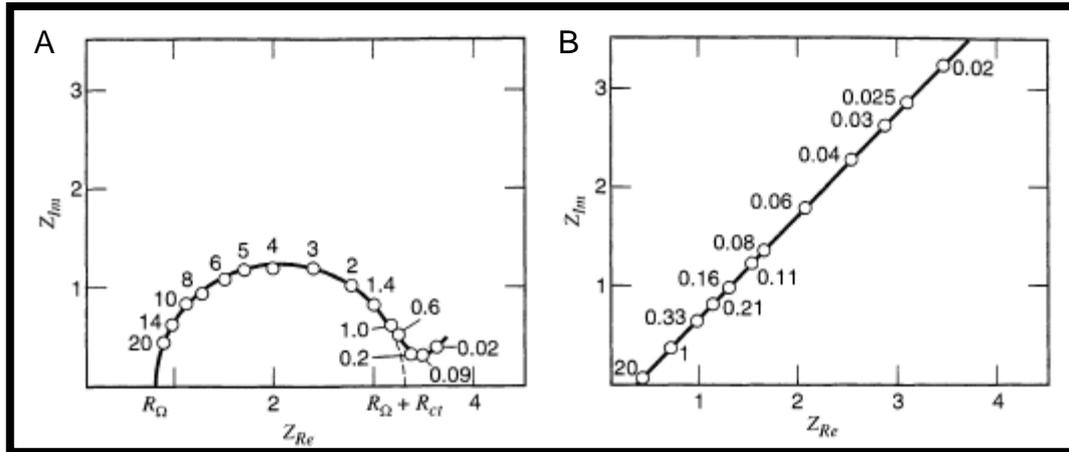


Figura 1.14. a) Espectro de impedancia donde predomina la transferencia de carga. b) Espectro de impedancia donde predomina la transferencia de masa (difusión). [74]

Esta técnica es una herramienta para la evaluación del desempeño en una celda de combustible, debido a que separa las respuestas de impedancia en varios procesos que ocurren simultáneamente en las CCM. Generalmente, la región de altas frecuencias mayores a 100 Hz) de un espectro de impedancia reflejan la transferencia de carga en la capa del catalizador, mientras que la región de baja frecuencia menores a 0.01 Hz representa la transferencia de masa en los electrodos, el catalizador y la membrana. La importancia de los procesos de transferencia depende del valor en estado estacionario del sobrepotencial al cual es llevado el experimento de EIS [84].

Ecuación de Butler-Volmer y curvas de Tafel

Los sobrepotenciales debidos a la transferencia de carga son controlados por la velocidad de la transferencia heterogénea de electrones y la cinética de este proceso es descrita por la ecuación de Butler-Volmer (ec. 1.11) cuando los reactantes son abundantes y la corriente es pequeña, los sobrepotenciales óhmicos y de concentración son despreciables [74].

$$I = A i_0 \left\{ e^{\left(\frac{-\alpha n F \eta_{c,c}}{RT} \right)} - e^{\left(\frac{(1-\alpha) n F \eta_{act,a}}{RT} \right)} \right\} \quad (\text{ec. 1.11.})$$

Donde I es la corriente, A es la superficie activa del electrodo, i_0 es la densidad de corriente de intercambio, α es la barrera a la transferencia de carga (coeficiente de

simetría), n es el número de electrones involucrados en la reacción del electrodo, y η_{ic} es el sobrepotencial de transferencia de carga y η_{act} es el sobrepotencial por activación. Las reacciones de electrodo típicas ocurren en más de un paso elemental, y hay sobrepotenciales asociados con cada paso. La corriente de intercambio (i_0) es un parámetro fundamental en la velocidad de la electrooxidación o electroreducción de las especies químicas en el electrodo durante el equilibrio.

La ecuación de Butler-Volmer puede ser simplificada la ecuación 1.12., obteniendo la ecuación de Tafel:

$$\eta_{act} = b \log_{10} \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (\text{ec. 1.12.})$$

Donde i es la densidad de corriente y b es la pendiente de Tafel, la cual es un importante parámetro experimental comúnmente utilizado para probar el mecanismo de la reacción de electrodo. Gráficos del sobrepotencial contra $\log_{10} i$ son conocidos como gráficos de Tafel; i_0 y b son obtenidos por la extrapolación de la región lineal de la curva a $\eta_{act} = 0$ [87] (Figura 1.15.).

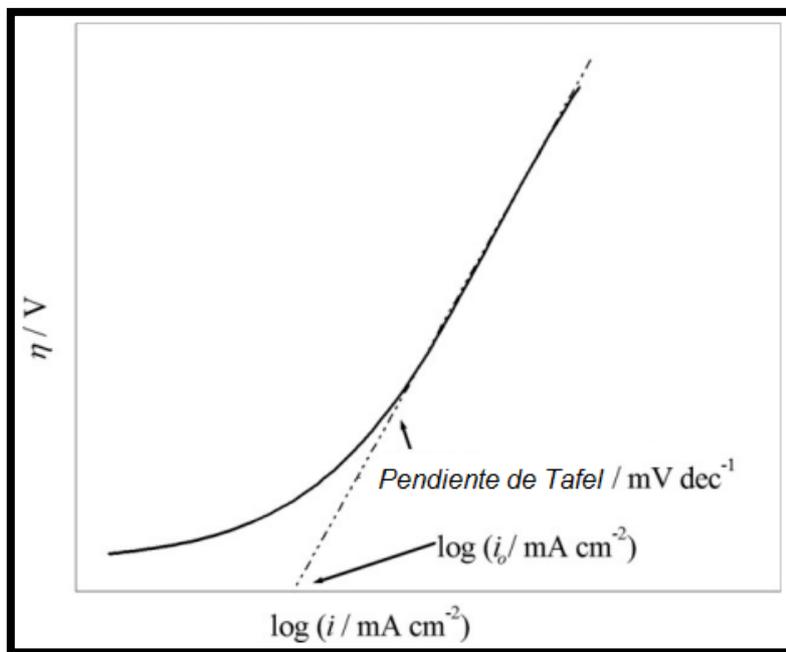


Figura 1.15. Gráfico de Tafel para una reacción de electrodo, en el cual la densidad de corriente de intercambio y la pendiente de Tafel pueden ser determinadas [86].

Las densidades de corriente de intercambio en CCM se pueden calcular a partir de curvas de Tafel [87]. Muchos métodos se han propuesto con el objetivo de reducir los sobrepotenciales de transferencia de carga y por lo tanto incrementar i_0 :

1. Catalizadores o biocatalizadores mejorados, pueden disminuir las barreras de activación considerablemente, siendo utilizados para mejorar el desempeño del electrodo [88].
2. La modificación de los electrodos pueden alterar significativamente la composición de la biopelícula, lo cual puede facilitar distintos procesos como la transferencia directa de electrones entre una proteína y el electrodo o producir selectividad hacia un proceso en particular [89].
3. La utilización de materiales para electrodo con altas superficies específicas (por ej. estructuras con alta porosidad) tienen el potencial de proveer mas sitios disponibles de reacción para las reacciones del electrodo e incrementar la densidad de corriente geométrica [79].
4. El empleo de mejores condiciones operacionales, por ejemplo, elevar la temperatura a niveles óptimos para el metabolismo bacteriano y/o incrementando las concentraciones de los reactantes, puede ser efectivo [90].
5. La evolución de las especies bacterianas puede ser adaptada para permitir un funcionamiento mejor del electrodo; análisis en la expresión del gen y la identificación de mutaciones benéficas mediante ingeniería genética y la caracterización de más especies electroactivas y estructuras de biopelículas más efectivas podrían mejorar el desempeño de la CCM [90].

Configuración de electrodos

Cuando se utiliza una configuración de dos electrodos ánodo-cátodo, se representa el desempeño general de la CCM, el cual rara vez es completamente reproducible debido a cambios en el crecimiento, evolución y metabolismo del consorcio microbiano presente. Para evitar perturbaciones no deseadas en el sistema y simplificar el estudio, un electrodo de referencia y un contraelectrodo pueden ser introducidos en la

CCM para analizar el comportamiento individual ya sea el ánodo o el cátodo, esto es llamado configuración de tres electrodos, utilizando esta configuración el potencial de la corriente generada en el electrodo de trabajo puede ser controlada [74].

El tipo de electrodo de referencia utilizado debe ser reportado como la diferencia de potencial entre este y el electrodo estándar de hidrógeno. El hecho de que los electrodos de plata/cloruro de plata y de calomel son baratos, prácticos, fácilmente preparados y además de que se pueden restaurar después de un largo período de operación, los hace los más comúnmente utilizados [26].

Materiales eléctricamente conductivos y con grandes áreas de superficie tales como platino o grafito, son comúnmente utilizados como contraelectrodos. El requerimiento del contraelectrodo es que no produzca subproductos o contaminación que causa interferencia al ánodo o cátodo (la más pequeña traza de Pt en el electrodo de trabajo pueden incrementar su actividad hacia una variedad de especies) se puede, si es necesario, separarlo de la cámara utilizando vidrio sinterizado para minimizar la contaminación que se pudiera derivar del contraelectrodo [45].

1.6. Escalamiento

A partir de 2004 año en que se demostró que las CCM podían ser utilizadas para tratar aguas residuales [9], su desempeño ha mejorado casi exponencialmente. De hecho, las densidades de corriente alcanzadas a escala laboratorio ya son tales que pueden tener aplicación práctica [91]. Existen CCM que han llegado a alcanzar densidades de potencia de 627 W/m^3 cuando son operadas en modo batch y 1010 W/m^3 con flujo continuo [92]. Por lo que, en una CCM a gran escala se esperan densidades volumétricas de corrientes del orden de 1000 A/m^3 , esto representa un tratamiento de aguas residuales con capacidad aproximada de $7.1 \text{ kg DQO/m}^3\text{día}$, lo cual se encuentra en el mismo intervalo de tratamientos convencionales de aguas residuales como sistemas de lodos activados ($0.5\text{-}2 \text{ kg DQO/m}^3\text{día}$) y sistemas anaeróbicos de alta tasa ($8\text{-}20 \text{ kg DQO/m}^3\text{día}$) [71]. El porcentaje de remoción de DQO comparado con los sistemas convencionales (Tabla 1.3.) se encuentra entre los más altos pudiendo ser mayor al 85%, además los costos de operación de una CCM, son inferiores lo cual les da una gran ventaja, frente al tratamiento de aguas residuales más utilizado en México, como son los lodos activados, dicho tratamiento requiere una

cantidad de energía muy grande debido a la aireación, mientras que las CCM son sistemas anaerobios en el ánodo y pueden utilizar aireación pasiva en el cátodo [26].

Tabla 1.3. Comparación de tratamientos de aguas residuales convencionales [93].

Proceso	Oxigenación	Volumen del reactor (m³)	TRH (h)	Eficiencia de remoción (%)
Lodos activados	Aire bombeado	10	4-6	90-95
Discos rotatorios biológicos	Aire	1	1-3	90-95
Flujo Ascendente	Anaerobio	2	24	50-60
Filtración Anaeróbica	Anaerobio	2	36	40-50
Fosa Séptica	Anaerobio	2	36	25
Lagunas Anaerobias	Anaerobio	150	24	60

Sin embargo, los experimentos con CCM sólo han sido desarrollados a pequeña escala, variando de unos cuantos mililitros a litros, únicamente se ha desarrollado una CCM a escala piloto en Australia [9]. Para alcanzar una implementación práctica, las CCM necesitan ser escaladas varios órdenes de magnitud, escala laboratorio (10^{-6} a 10^{-3} m³) hasta una escala adecuada para el tratamiento de aguas residuales (1 a 10^3 m³). Varios investigadores han desarrollado diseños utilizando electrodos y materiales baratos con el propósito de construirlos a gran escala [94, 21, 32, 33], pero ninguno de estos han operado por encima de unos cuantos litros, esto se debe a que el escalamiento para implementaciones prácticas del tratamiento electroquímico de aguas residuales es complicado [91].

Ringisen y colaboradores [95] utilizaron una CCM con área de 2 cm² obteniendo una densidad de poder de 2000 mW/m², sin embargo Liu [9] cuya CCM tenía una

superficie anódica de 232 cm^2 generó 26 mW/m^2 , aunque esto se debe a que el diseño, materiales y metodología utilizados en cada reactor fueron diferentes.

Los potenciales de la celda y corrientes generadas por una CCM son notoriamente bajas, por lo que los enfoques para escalar estos dispositivos es similar al utilizado en un stack de baterías, ya sea conectando múltiples CCM en serie para incrementar el potencial general o en paralelo para generar mayor corriente, o aumentando el área de superficie de los electrodos. Cuando se conectan varias celdas en serie operando en sistemas abiertos, por ejemplo, lagos, ríos, mares, etc. actúan como dispositivos sin membrana y conectarlos en serie no incrementa el potencial general, esto se debe a que todos los electrodos están inmersos en el mismo electrolito y es imposible generar una “cascada” de electrones requerida para sumar el potencial eléctrico. El incremento del potencial solo funciona con CCM tipo PEM y cuando los dispositivos se encuentran físicamente separados uno del otro [96].

En la Tabla 1.4 se mencionan varias limitaciones que deben ser resueltas para convertir a las CCM en dispositivos exitosos para el tratamiento de aguas residuales. Es importante que se prueben estas tecnologías a gran escala, ya que es la única forma que nos permite ganar experiencia en su ingeniería, lo cual es necesario para continuar el mejoramiento de estos sistemas y poder asegurar su éxito en el mercado.

Tabla 1.4. Principales limitaciones en una CCM y sus posibles soluciones [17].

Limitación	Solución
Suficiente conductividad	Usar un ensamble de electrodo-membrana. Utilizar aguas residuales con alta conductividad.
Suficiente capacidad buffer	Utilizar efluente del ánodo como influente del cátodo y viceversa.
Costos	Uso de materiales baratos como carbón activado granular.
Membrana	Membranas más selectivas Diseños sin membrana
Cátodo	Catalizadores baratos Biocátodos Grandes áreas de superficie.
Altas corrientes	Grandes áreas de superficie Colector de corriente Diseño de placas bipolares

1.7. Hipótesis

La modificación de una fosa séptica por medio de la adición de una CCM y un Sedimentador de Alta Tasa (SAT), removerá mayores porcentajes de DQO que una fosa séptica convencional y generará adicionalmente energía eléctrica.

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Estrategia experimental

Este estudio estuvo dividido en dos fases (Figura 2.1), la primera para su instrumentación, diseño del prototipo de la CCM y adaptaciones a una fosa séptica que se emplea en la actualidad en la construcción de casas habitación (conocida como “Tipo Infonavit”) en la ciudad de Mérida, Yucatán; y una segunda fase que consistió en la operación y evaluación de la CCM bajo diferentes condiciones que permitieran determinar su eficiencia y factibilidad para su uso en el futuro.

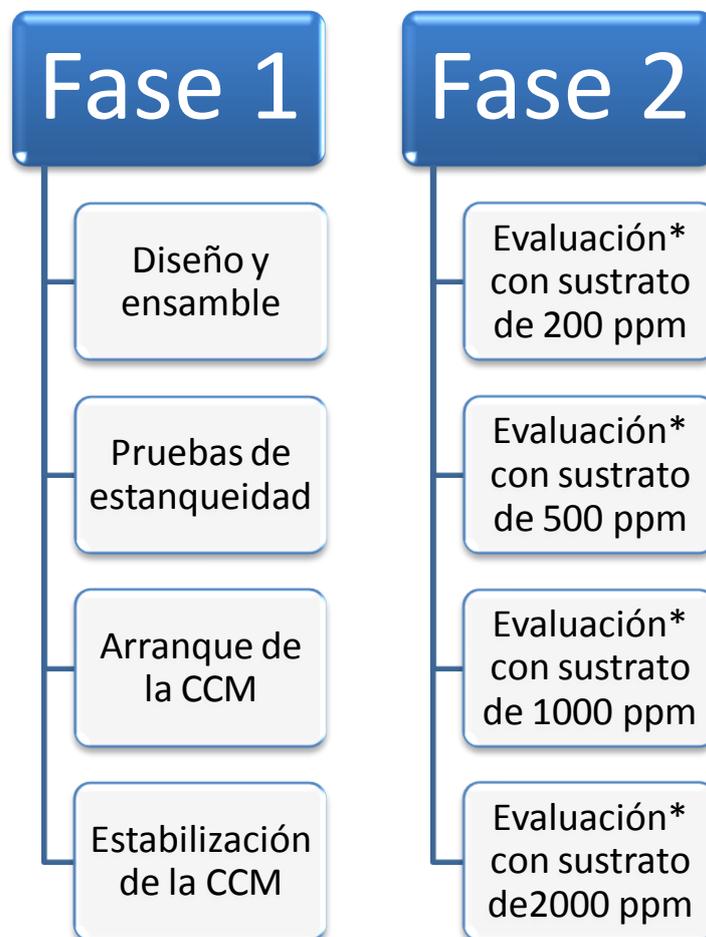


Figura 2.1. Estrategia experimental diseñada para la realización del presente estudio.

*Evaluación se refiere a la medición del voltaje, curvas de impedancia y polarización, pH, ácidos grasos volátiles, DQO, temperatura.
*ppm (partes por millón)

Configuración, condiciones experimentales y parámetros de control de la CCM.

2.2. Diseño del Prototipo

El prototipo de la fosa séptica convencional modificada consta de tres partes: sedimentador de alta tasa (SAT), seguido de un stack de 15 CCM y un filtro percolador. Los resultados del estudio solamente comprenden al SAT y la CCM (Figura 2.2).



Figura 2.2. Fosa séptica convencional (conocida como “Tipo Infonavit”) donde se adaptaron los dispositivos. A) Vista longitudinal. B) Vista superior de la cámara de la CCM.

2.3. Construcción de la Fosa Séptica

El material empleado para la obra civil es de construcción convencional: cemento, arena, grava, con acabado liso en las paredes. El volumen total de la fosa séptica convencional es de 2.925 m^3 con un volumen útil de 2.448 m^3 . En la Figura 2.3 se detallan las medidas de la fosa séptica convencional y en la Figura 2.4 la vista frontal y superior.

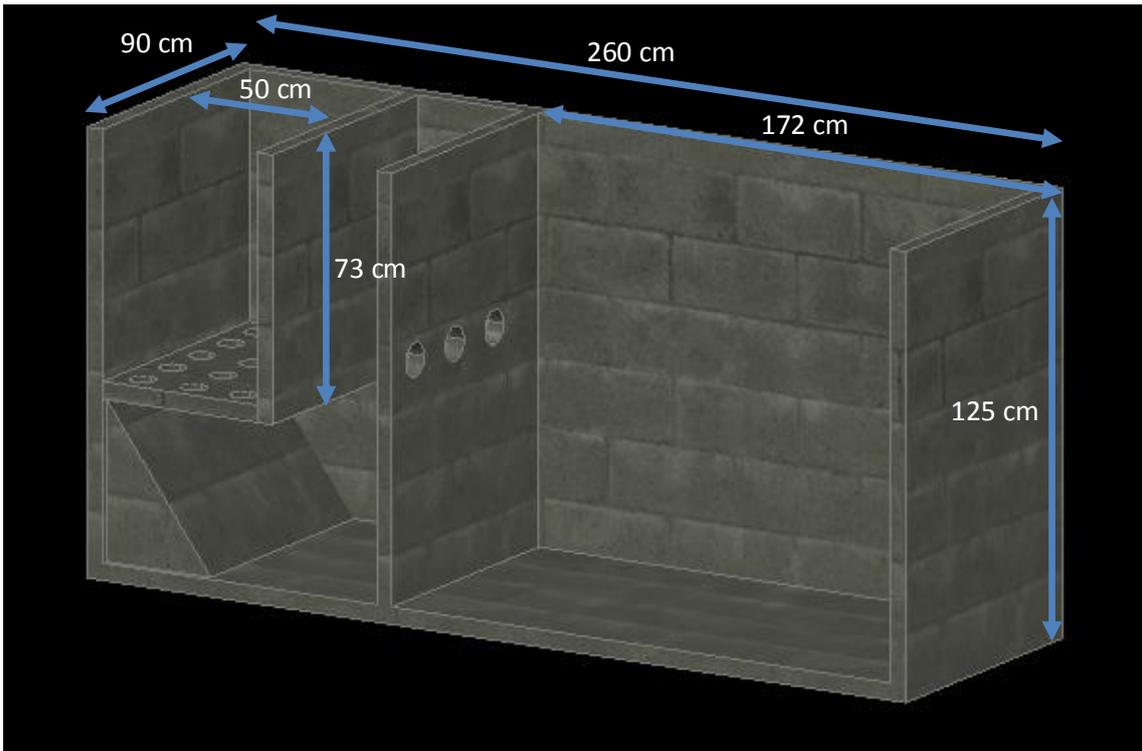


Figura 2.3. Medidas de la Fosa Séptica convencional.



Figura 2.4. Vista frontal y superior de la fosa séptica convencional.

Cobertura de la Fosa Séptica

Para evitar la contaminación de la fosa séptica convencional con agua de lluvia, insectos, basura y permitir una anaerobiosis parcial se utilizaron 2 láminas de policarbonato, empleadas como tapas. Con dimensiones de 69 x 90 cm y de 190 x 90 cm (Figura 2.5).



Figura 2.5. Láminas de policarbonato de la fosa séptica convencional.

Los bordes del policarbonato se sellaron con silicón y se instalaron bisagras adheridas al concreto de la fosa séptica convencional para su apertura durante la fase de operación para su evaluación (Figura 2.6).



Figura 2.6. Láminas de policarbonato instaladas en la fosa séptica convencional.

Las láminas fueron pintadas con color plateado para no permitir el paso de luz al interior de la fosa séptica convencional y evitar la proliferación de algas (Figura 2.7).



Figura 2.7. Láminas de fosa séptica convencional pintadas.

2.4. Construcción del Sedimentador de Alta Tasa

Se construyó un Sedimentador de Alta Tasa (SAT) compuesto de 8 placas de acrílico, dos de las cuales tuvieron la función de soporte.

Las placas de soporte fueron de acrílico de 15 mm de espesor, tuvieron medidas de 105 x 30 cm. Cada placa de soporte, fue elaborada con router contador de control numérico y tuvo 6 canales de 5 mm de profundidad, dos canales de 16 mm de ancho y los 4 canales centrales de 13 mm de ancho, cada canal con una inclinación de 45° respecto al piso, separación de 10 cm entre ellos y 5 cm sobre la base de la placa. Estas placas se instalaron de forma paralela con tornillos de acero inoxidable en la pared más larga de la cámara más grande (sedimentador) de la fosa séptica convencional a 20 cm sobre el nivel del suelo y a 20 cm de la pared donde entra el afluente (Figura 2.8).



Figura 2.8. Placas soporte del SAT instaladas en la fosa séptica convencional.

El resto de las placas se cortaron con medidas de 78 x 63 cm, la primera y la última placa tuvieron un grosor de 15 mm y las 4 placas centrales de 12 mm. Para el ensamble final del SAT se introdujeron todas las placas anteriormente especificadas en las ranuras de las dos placas de soporte (Figura 2.9)



Figura 2.9. SAT instalado en la fosa séptica convencional.

A continuación se muestra una imagen con las distintas vistas y medidas del SAT (Figura 2.10).

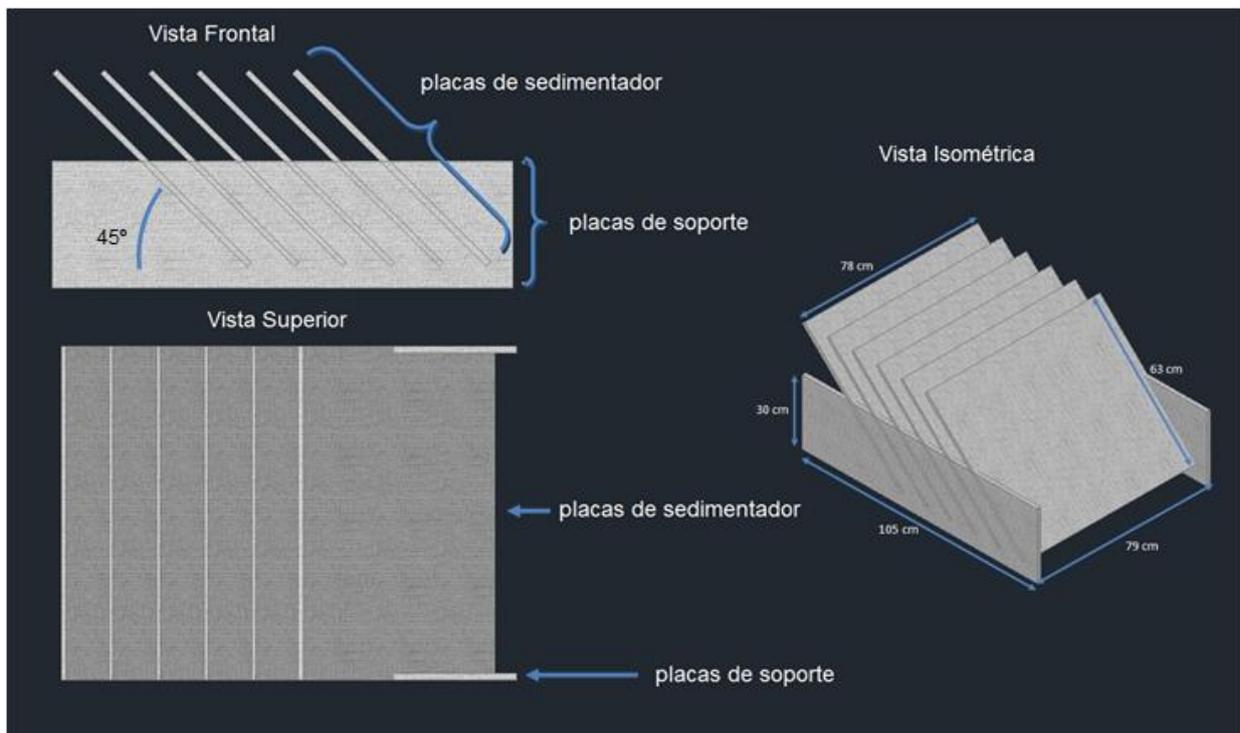


Figura 2.10. Diferentes vistas así como medidas del SAT.

2.5. Construcción del stack de celdas de combustible microbianas.

El desarrollo de reactores anaerobios de flujo ascendente de manto de lodos (UASB, por sus siglas en inglés) en los años 1970, permitió altas retenciones de biomasa mejorando la degradación de la materia orgánica. Estas condiciones hicieron posible que fueran financieramente competitivos debido a su buena eficiencia y un volumen relativamente pequeño [82]. Por ello las CCM que se desarrollaron en este proyecto tuvieron una configuración similar a un UASB.

La fosa séptica convencional tuvo un stack de 15 CCM, cada una con un volumen útil de 2 L en el ánodo y 0.5 L en el cátodo (Figura 2.11). Cada CCM estuvo compuesta por dos cámaras cilíndricas, la cámara anódica tuvo un diámetro de 10.16 cm por 40 cm de altura y cuyo afluente fue el agua residual sintética, mientras que en la catódica el diámetro fue de 7.62 cm por 20 cm de altura con afluente de agua gris sintética. La membrana ensamblada entre las cámaras fue Nafion[®] 117, su fijación se realizó en un soporte de membrana con 36 orificios de 0.8 cm de diámetro que permitió fijar y evitar la deformación de la misma debido a su hidratación. El ánodo tiene en su parte inferior un reductor de tamaño de diámetro de 10 cm a 7.5 cm a fin de poder adaptarlo a los orificios de última cámara de la fosa séptica convencional.

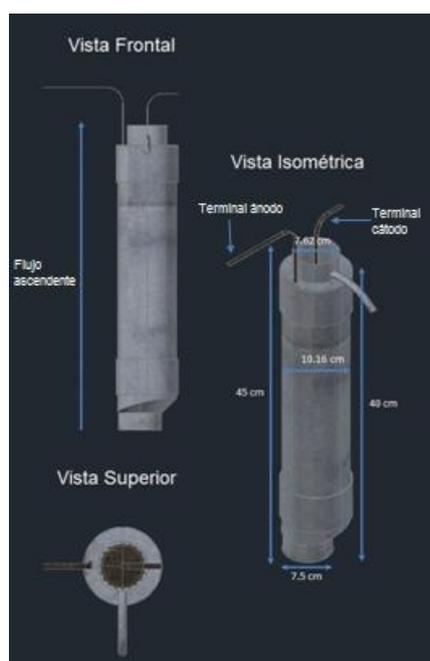


Figura 2.11. Diferentes Vistas así como medidas de la CCM.

El afluente del ánodo fue por la parte inferior y su efluente por la parte superior. El cátodo tuvo una configuración de modo batch en el cual se reemplazaba el agua gris sintética utilizada por nueva 3 veces por semana.

En la Figura 2.12 se muestran las distintas partes de la CCM así como sus respectivas medidas.

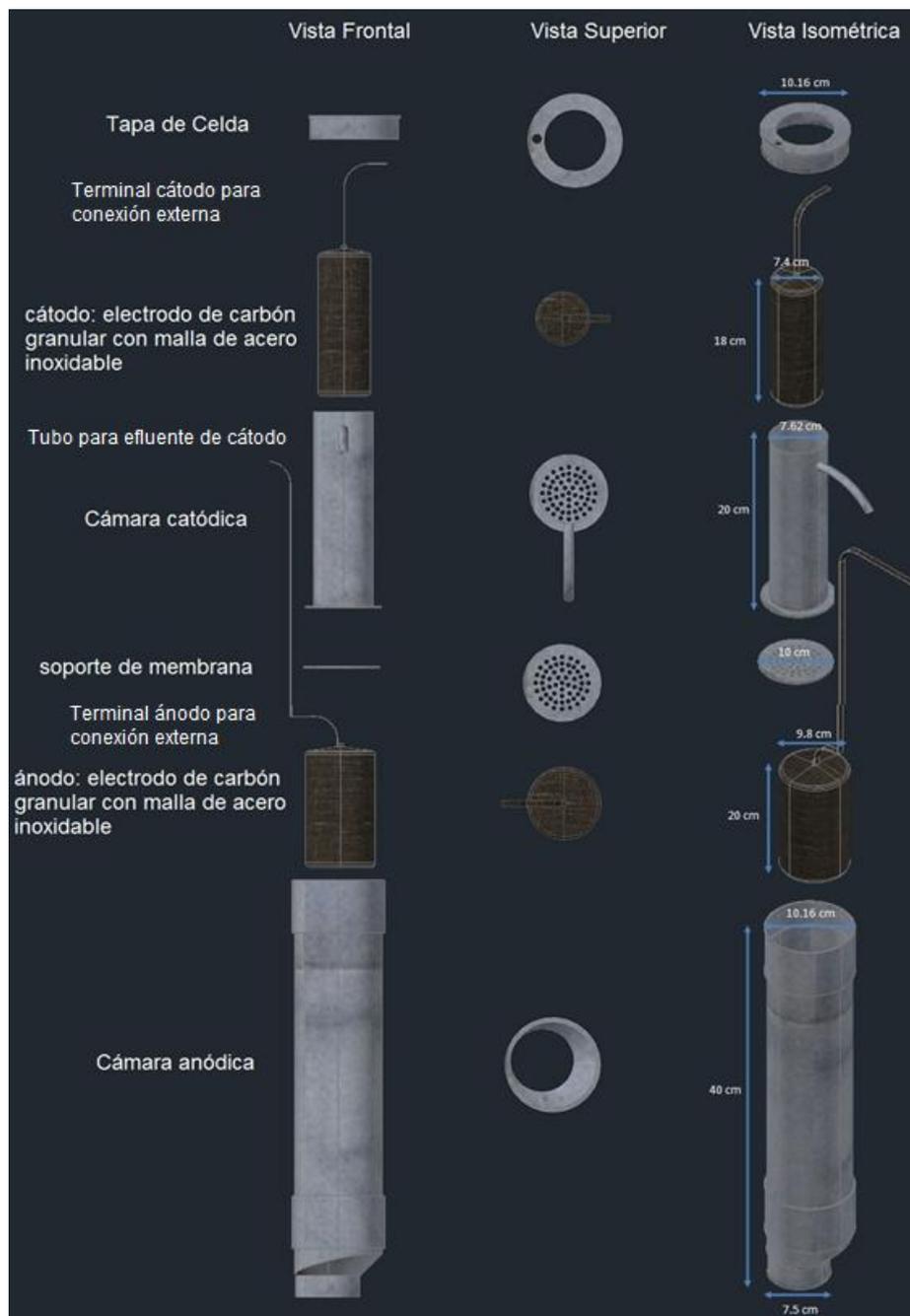


Figura 2.12. Diferentes vistas y medidas de los distintos componentes de la CCM.

En la Figura 2.13 A se muestran las cámaras catódica y anódica, mientras en la 2.13 B la CCM ya ensamblada.

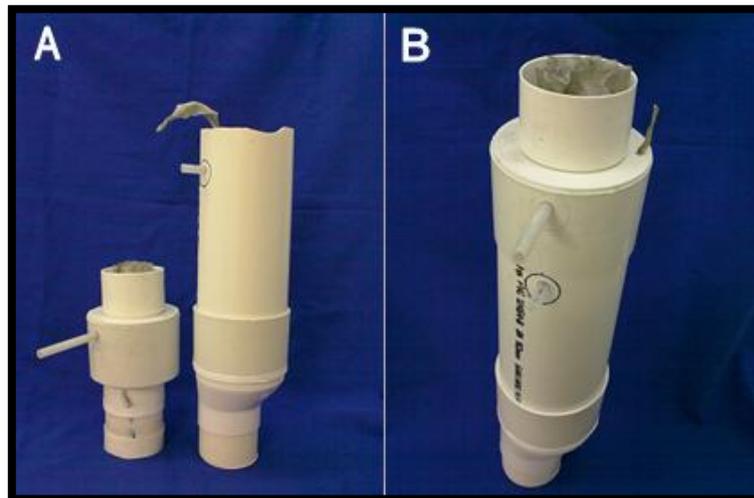


Figura 2.13. A) cámara catódica y cámara anódica. B) Ensamble de la CCM.

Para instalar las CCM se barrenaron los orificios ya existentes en la última cámara de la fosa séptica convencional, con el fin de unificar diámetros e introducir la parte inferior de cada una de las CCM. Posteriormente para evitar fugas y garantizar la estanqueidad del sistema se aplicó sellador (FT flextec 101[®]) en la parte inferior de cada una de las cámaras anódicas (Figura 2.14).



Figura 2.14. Aplicación de sellador a la cámara de las CCM

La identificación de cada CCM en el stack, se realizó mediante la siguiente nomenclatura: de 1 a 5 correspondió a las filas y las letras A, B y C según la columna (Figura 2.15).

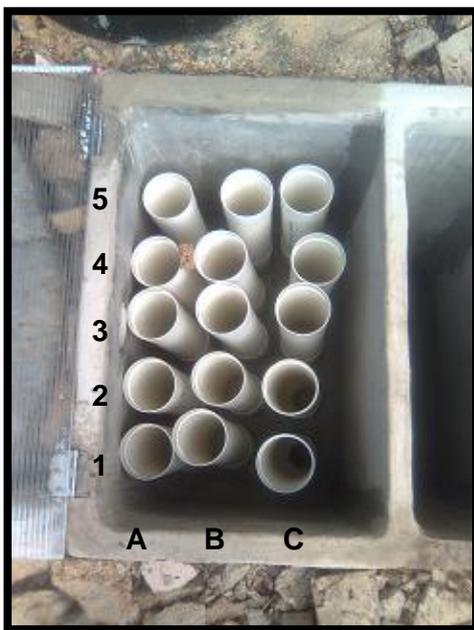


Figura 2.15. Cámaras anódicas instaladas en la fosa séptica convencional.

Ensamble y activación de la Membrana

Las cámaras de la celda estuvieron separadas por una membrana de intercambio protónico (PEM) Nafion[®] 117. Se cortaron 15 círculos de membrana con diámetro de 7.7 cm las cuales fueron activadas mediante el procedimiento descrito a continuación [98].

1. Se llevó la membrana a baño ultrasónico en acetona durante 30 minutos.
2. Posteriormente se enjuagó con agua desionizada, y después se colocó en una solución de peróxido de hidrógeno al 3% y se calentó a 100 °C durante 30 minutos.
3. Se enjuagó la membrana con agua desionizada, y se colocó nuevamente en agua desionizada a 100 °C durante media hora, esto se realizó dos veces (cambiando el agua desionizada para la segunda ebullición).

4. A continuación la membrana se colocó en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a concentración de 1M y se llevó a calentamiento a 80 °C. Dejando en la solución una hora.
5. Pasado el tiempo anterior, se dejó la membrana en esa misma solución durante 24 horas, por último se enjuagó y se colocó en agua desionizada.

Una vez activada la membrana fue colocada entre dos placas de PVC con orificios de 0.8 cm de diámetro y un empaque circular de hule para proporcionarle soporte y asegurar la estanqueidad en el sistema (Figura 2.16). La parte inferior del cátodo corresponde al lugar donde se colocó la membrana.

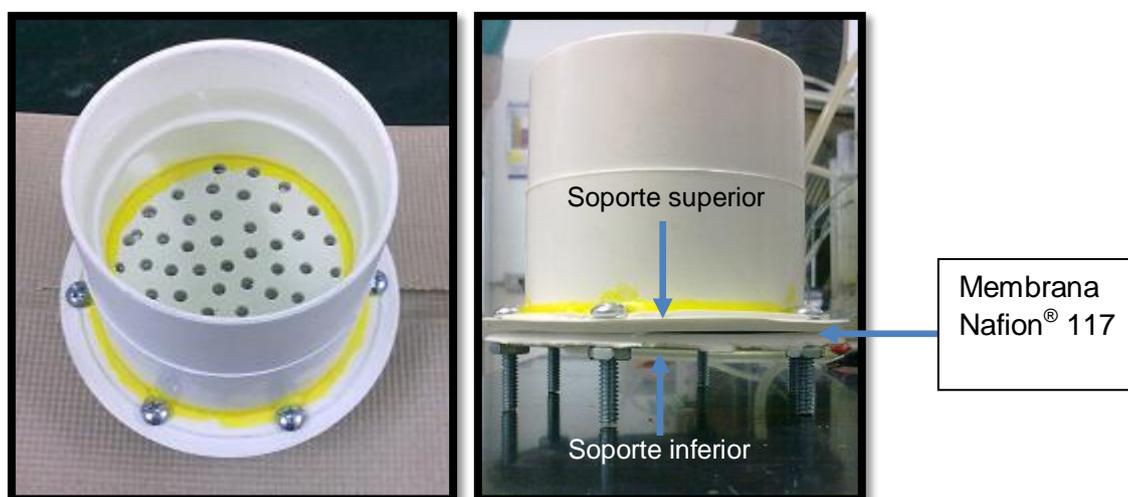


Figura 2.16. Soporte donde se ensambló la membrana Nafion[®] 117.

Electrodos

Los electrodos se construyeron de carbón granular por su facilidad de suministro y costo, el ánodo contuvo 500 g mientras que el cátodo 400 g. Estuvieron contenidos dentro de una bolsa de malla de acero inoxidable (400 x 400 in) la cual funcionó como colector de electrones (Figura 2.17). La salida al circuito externo fue a través de la misma malla de acero, esta parte fue cubierta con termofit para evitar falsos contactos entre las terminales de las CCM.



Figura 2.17. Electrodo hecho de malla de acero inoxidable que contiene carbón granular.

2.6. Pruebas de estanqueidad y ensamblado del stack de CCM

La estanqueidad de la fosa séptica convencional es necesaria para la protección tanto del medio ambiente como de las instalaciones de tratamiento o vertido. Las pruebas de estanqueidad se realizaron llenando la fosa séptica convencional con agua antes y después de la instalación de las CCM y SAT.

De acuerdo con lo establecido en la especificación 6.7 de la NOM-006-CNA-1997, que se refiere a la estanqueidad: la fosa séptica convencional no debe presentar fugas después haber sido llenada a su máxima capacidad. Las manchas de humedad en las paredes de las fosas sépticas fabricadas de concreto o fibro-cemento no se consideran fugas.

El procedimiento que establece la NOM-006-CNA-1997 para verificar lo anterior, consiste en adicionar agua al interior de la fosa séptica hasta alcanzar un nivel de 0,05 m por encima de la parte superior de la junta del elemento de entrada. Después de haber transcurrido cuatro horas, es necesario inspeccionar visualmente el cuerpo de la fosa séptica y sus conexiones con la finalidad de detectar fugas de agua. Se considera que la fosa séptica convencional cumple con los requisitos de estanqueidad si en sus paredes o juntas no presenta fugas o escurrimientos de agua que se aprecien a simple vista.

En este estudio las pruebas de estanqueidad consistieron en llenar la fosa séptica convencional con agua, dejarla durante 4 horas y observar si había disminuido el nivel del agua (Figura 2.18)



Figura 2.18. Llenado de la fosa séptica modificada para pruebas de estanqueidad.

Debido a que se presentaron fugas muy probablemente a causa de la instalación del SAT, pues se perforaron las paredes para la instalación de las placas de soporte, se vació la fosa séptica convencional y se sellaron los orificios realizados durante la instalación del SAT utilizando espuma de poliuretano y sellador (FT flextec 101[®]), en cuanto a las fugas en la cámara del stack de igual forma se realizaron retoques con el mismo sellador, después de 24 h se volvió a realizar la prueba de estanqueidad, este procedimiento se realizó dos veces más para garantizar que no hubiera fugas.

Una vez terminadas las pruebas de estanqueidad, se procedió a terminar de ensamblar las CCM (Figura 2.19) introduciendo el resto de los componentes a la cámara anódica, se le proporcionó agua al dispositivo para comprobar que hidráulicamente presentara un desempeño de flujo por gravedad desde su afluente hasta su efluente.

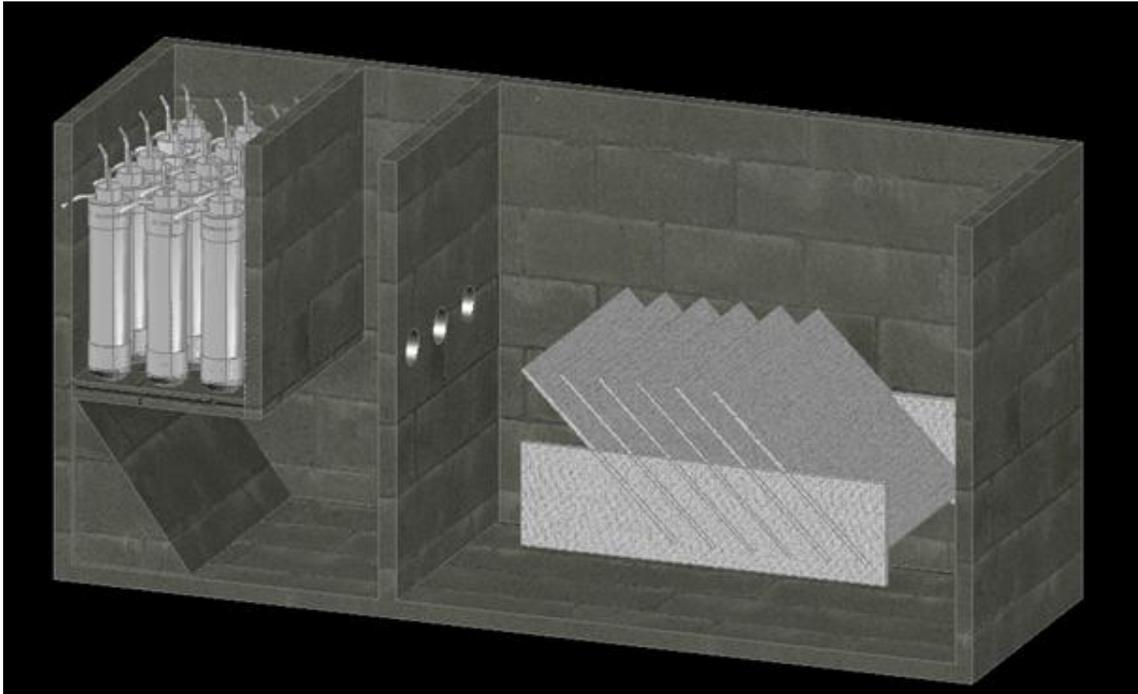


Figura 2.19. Fosa Séptica Convencional con stack de CCM y SAT.

2.7. Inoculación y fuente de carbón durante el arranque del stack de las CCM.

Las celdas de combustible microbianas utilizan a las bacterias como biocatalizadores para oxidar la materia orgánica y generar corriente [40], en el stack de CCM se utilizó un total de 20L de cultivo mixto, el cual se añadió a los ánodos. Esto con el fin de propiciar la formación de una biopelícula de bacterias en el ánodo.

Los reactores se operaron en modo batch durante tres días agregando inóculo mixto con ARS cada 24 horas, posteriormente se alimentaron durante 20 días con ARS con una concentración de 4000 ppm añadiendo recirculación de una hora diaria utilizando una bomba periférica de 0.5 HP marca Múnich modelo QB60 que permitió a las bacterias tener mayor tiempo de contacto con el sustrato para formar la biopelícula [75].

Este proyecto empleó agua residual sintética (Tabla 2.2. y 2.3.), de características similares en carga orgánica a un agua residual doméstica típica de un casa habitación de Mérida. Las concentraciones del agua residual sintética propuestas para este estudio se basan en datos de la literatura [97].

Tabla 2.1. Composición del Agua Residual Sintética [99].

Concentración de ARS (ppm)	Compuesto (g/L de agua)				
	Azúcar	NaHCO ₃	NH ₄ Cl	K ₂ HPO ₄	CH ₃ COOH (ml/L de agua)
200	0.2	0.05	0.05	0.01	0.005
500	0.5	0.125	0.125	0.025	0.0125
1000	1	0.25	0.25	0.05	0.025
2000	2	0.5	0.5	0.1	0.05
4000	4	1	1	0.2	0.1

Tabla 2.2. Composición del Agua Gris Sintética [100].

Compuesto	Cantidad
Jabón de Lavandería marca Foca	11.421 g/L
Shampoo marca Caprice	249 ml/L
Aceite de cocina de soya	1 ml/L

El Tiempo de Retención Hidráulica (TRH) en base al volumen del dispositivo (1.6 m³) y al caudal generado en una casa (400 L/día) fue de 3 días.

2.8. Almacenamiento de energía

Debido a que el stack de las CCMs comparten el mismo anolito no fue posible sumar los voltajes de las 15 CCMs [98], por lo cual, se decidió que la energía de cada una de las CCM del stack fuera almacenada en supercapacitores de 100 F y 2.7 V. Los supercapacitores estuvieron conectados en serie para sumar los voltajes, se diseñó una tarjeta de circuito impreso con supercapacitores que permitió el almacenamiento de energía y la elevación del voltaje (Figura 2.20)



Figura 2.20. Conexión de supercapacitores con stack de CCM.

2.9. Parámetros electroquímicos.

Las técnicas usadas en este estudio son las mismas que se utilizan en los sistemas electroquímicos tradicionales (celdas de combustible químico y sistemas electrocatalíticos). Los procesos biológicos son más complejos cuando se comparan con los sistemas electroquímicos que son relativamente simples y limpios [17].

Impedancia y curvas de polarización.

Para realizar las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica se utilizó un potenciostato marca Biologic modelo VSP. El intervalo de frecuencia que se utilizó fue de 5 Hz a 2.5 mHz con una amplitud de señal de corriente alterna de 10 mV y 15 puntos por década de acuerdo a la literatura [101, 102, 23]. El espectro de impedancia del ánodo se llevó a cabo usando el ánodo como electrodo de trabajo y alambre de platino como contra electrodo, para el cátodo se utilizó el cátodo como electrodo de trabajo y alambre de platino como contra electrodo [89, 103] así como un electrodo de referencia de calomel con ambas configuraciones [86].

Los resultados de la impedancia se ajustaron a un circuito equivalente, el cual consiste en elementos eléctricos, como resistencias, capacitores e inductores que simulan las resistencias de la CCM. En este estudio se utilizó un circuito preestablecido en el software EC-Lab® V10.2.

Las curvas de polarización se obtuvieron utilizando un multímetro. Se midió el voltaje a través de 17 resistencias las cuales se encontraron en un intervalo entre 21000 y 64 Ω , posteriormente se obtuvo la corriente y densidad de poder, con lo cual se realizaron las gráficas [103].

De las curvas de polarización se pueden calcular las resistencias internas de las CCM, así como las curvas de potencia multiplicando la corriente por el voltaje dividido entre el volumen del ánodo, obteniendo la densidad de poderencia por unidad de volumen (W/m^3) estas últimas fueron utilizadas para determinar el voltaje de la celda a la cual se obtuvo la mayor densidad de potencia.

2.10. Parámetros eléctricos.

Voltaje.

Se realizó la medición diaria de voltaje a circuito abierto de cada CCM del stack utilizando un multímetro marca Fluke modelo 289. Asimismo, se midió semanalmente el voltaje almacenado en los supercapacitores conectados en serie.

2.11 Parámetros fisicoquímicos.

Demanda química de oxígeno

La medición se realizó mediante el método dicromato de potasio para DQO de alto rango (20 a 1500 ppm) empleando un digestor DRB 200 marca Hach. La medición de DQO se hizo tanto al afluente como al efluente de la CCM empleando un colorímetro marca Hach modelo DR/890. El procedimiento se menciona a continuación:

- 1.- Se tomaron 2 ml de muestra y se colocaron en un vial con dicromato de potasio para DQO de alto rango y se agitaron 30 s para homogenizar.
- 2.- Se colocó el vial en el digestor DRB 200 marca Hach para DQO de alto rango a 150 °C durante 2 horas.
- 3.- Posteriormente se esperó a que el vial se enfriara hasta la temperatura ambiente y se tomó la lectura de DQO utilizando un blanco previamente preparado en el cual se

pusieron 2 ml de agua destilada en sustitución de la muestra y se siguió el mismo procedimiento antes descrito [63].

Determinación del potencial de hidrógeno (pH).

Para obtener el valor de pH se utilizó un multiparámetros Hach modelo HQ40d el cual se calibra utilizando dos soluciones de pH de cuatro y siete.

Se introduce el electrodo en la CCM cuidando que quede completamente cubierta la parte inferior del mismo y se espera a que se estabilice la lectura.

Ácidos Grasos Volátiles.

Los ácidos grasos volátiles, fueron analizados usando un equipo para cromatografía de gases marca Perkin Elmer modelo Clarus 500, equipado con un detector de flama de ionización (FID) y una columna ECTM – 1000 de 30 m de longitud y 0.32 mm de diámetro. Las muestras fueron filtradas a través de papel filtro Whatman No. 41 antes del análisis. Las temperaturas de la columna en la cromatografía de gases empiezan en 150 °C y se incrementan a una velocidad de 2 °C/min hasta los 180 °C, de ahí en adelante la velocidad se incrementa a 10 °C/min hasta la temperatura final de 230 °C manteniéndose otros 10 minutos. Las temperaturas del inyector y del detector fueron 240 °C y 250 °C respectivamente.

Temperatura

Se realizó un control de la temperatura en el stack de las CCM, utilizando un multiparámetros Hach modelo HQ40d. Se introduce el electrodo en la CCM cuidando que quede completamente cubierta la parte inferior del mismo y se espera a que se estabilice la lectura.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se muestran las discusiones y resultados y discusiones obtenidas a partir de las pruebas electroquímicas, eléctricas y fisicoquímicas realizadas al dispositivo adaptado a la fosa séptica convencional.

3.1 Fase 1: Arranque de las CCM

Para este experimento se consideró terminado el arranque de las CCM cuando su VAC permaneció constante entre 0.5 y 0.7 V este valor se encuentra en el intervalo de voltajes esperados en una CCM en la literatura [71,104, 105]. A diferencia de las CCM operadas con inóculos puros, las que utilizan inóculos mixtos generalmente necesitan mayor tiempo para obtener una generación de potencia estable [75]. Estudios previos han mostrado que el arranque de las CCM varía en un amplio intervalo que va desde horas hasta meses, por ejemplo, Qian y colaboradores [106] utilizaron un cultivo puro de *S. oneidensis* en una CCM que tenía un volumen de 1.5 μ L obteniendo un voltaje a circuito abierto de 0.6 V después de 12 horas posteriores a la inoculación. Este rápido arranque de la CCM es parecido a otros experimentos donde se han utilizado configuraciones con volúmenes muy pequeños [107], se cree que es debido a que la corta distancia de difusión permite que el electrodo responda mejor al cambio electroquímico en la microcámara [106].

Sin embargo, en dispositivos de mayor volumen, es necesario un período mayor para el arranque de la CCM, You y colaboradores [102], utilizaron una CCM con un volumen total de 95 ml obteniendo un voltaje estable de 0.4 V, asumieron que después de 20 días, las bacterias colonizaron el electrodo y fueron capaces de catalizar la oxidación de la glucosa y producir corriente de manera continua. Conforme se incrementa el volumen, el tiempo de arranque es más lento. Cusick y colaboradores [108] durante la investigación de una Celda de Electrólisis Microbiana a escala piloto (1000 L) encontraron que la colonización del ánodo con una biopelícula de bacterias exoelectrógenas requirió alrededor de 60 días para que el voltaje fuera constante. En el presente estudio el arranque de las CCM tomó alrededor de 30 días, después de los cuales se mantuvieron constantes una semana (Figura 3.1).

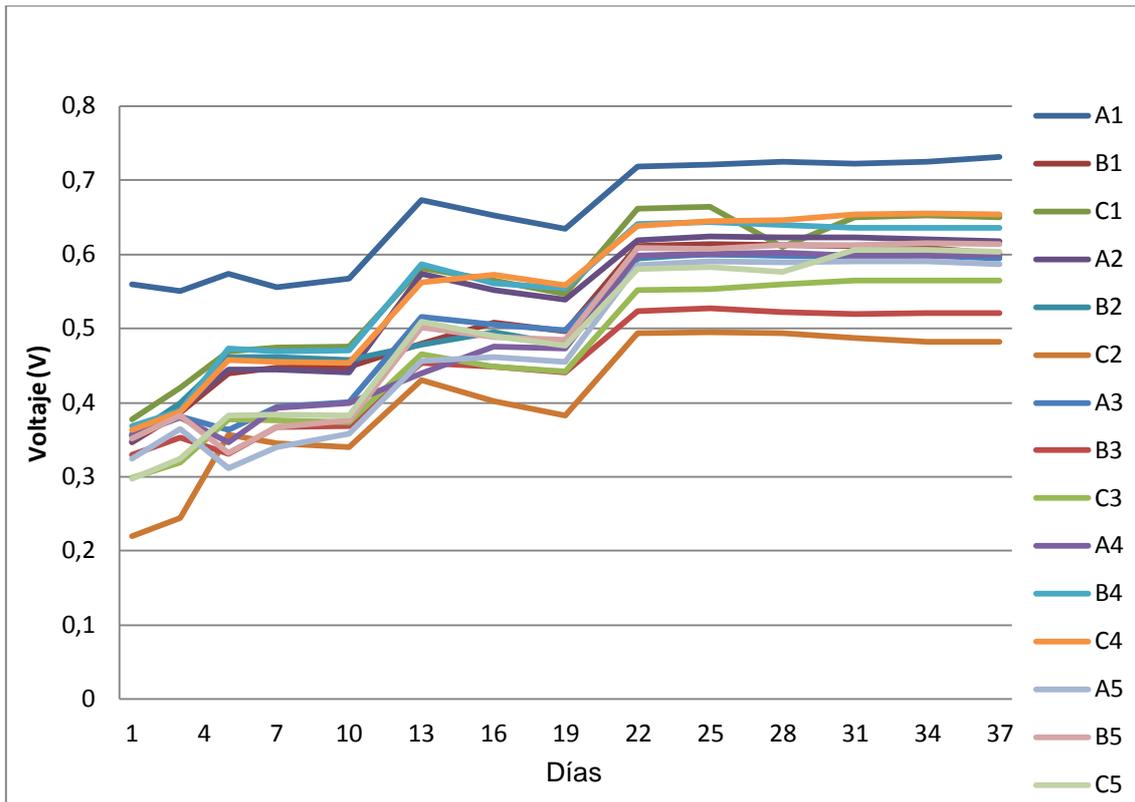


Figura 3.1. Voltaje a circuito abierto durante el arranque de las CCM operadas dentro de la Fosa Séptica modificada.

Como se mostró en el apartado de metodología, la nomenclatura utilizada para nombrar las CCM es del 1 al 5 para las filas y A, B y C para las tres columnas donde se colocó todo el stack de CCM.

3.2 Fase 2: Evaluación del desempeño de las CCM tipo PEM

Una vez que se logró el arranque de las CCM se inició la Fase 2, durante la cual se utilizaron varias concentraciones de sustrato típicas de una casa habitación [97]. A continuación se presentan los resultados y discusiones correspondientes a las distintas concentraciones.

3.2.1 Parámetros Eléctricos

Voltaje a Circuito Abierto.

Durante la alimentación con el sustrato de 200 ppm el voltaje a circuito abierto se mantuvo estable entre 0.4 y 0.7 V (Figura 3.2), sin embargo, hubo un decremento en

los potenciales de 0.06 ± 0.03 V al final de la experimentación con esta concentración de sustrato, el cual se atribuye a la disminución de la concentración del mismo. El mayor voltaje se obtuvo con la CCM-A1 0.67 V y el menor voltaje fue la CCM-C2 con 0.42 V. Se aumentó la concentración en el día 70 a 500 ppm durante este tiempo los voltajes de todas las CCM tuvieron un incremento de 0.05 ± 0.03 V durante los últimos 10 días de operación con este sustrato, nuevamente la CCM-A1 fue la que mostró el mayor voltaje con 0.70 V y la CCM-C2 el menor con 0.50 V (Figura 3.3). Posteriormente a partir del día 114 se utilizó una concentración de sustrato de 1000 ppm con la cual hubo una ligera disminución en los voltajes de las CCM de 0.01 ± 0.02 V al finalizar la experimentación con esta concentración. La CCM-A1 tuvo el mayor voltaje con 0.67 y la CCM-C2 el menor con un voltaje de 0.48 V (Figura 3.4)

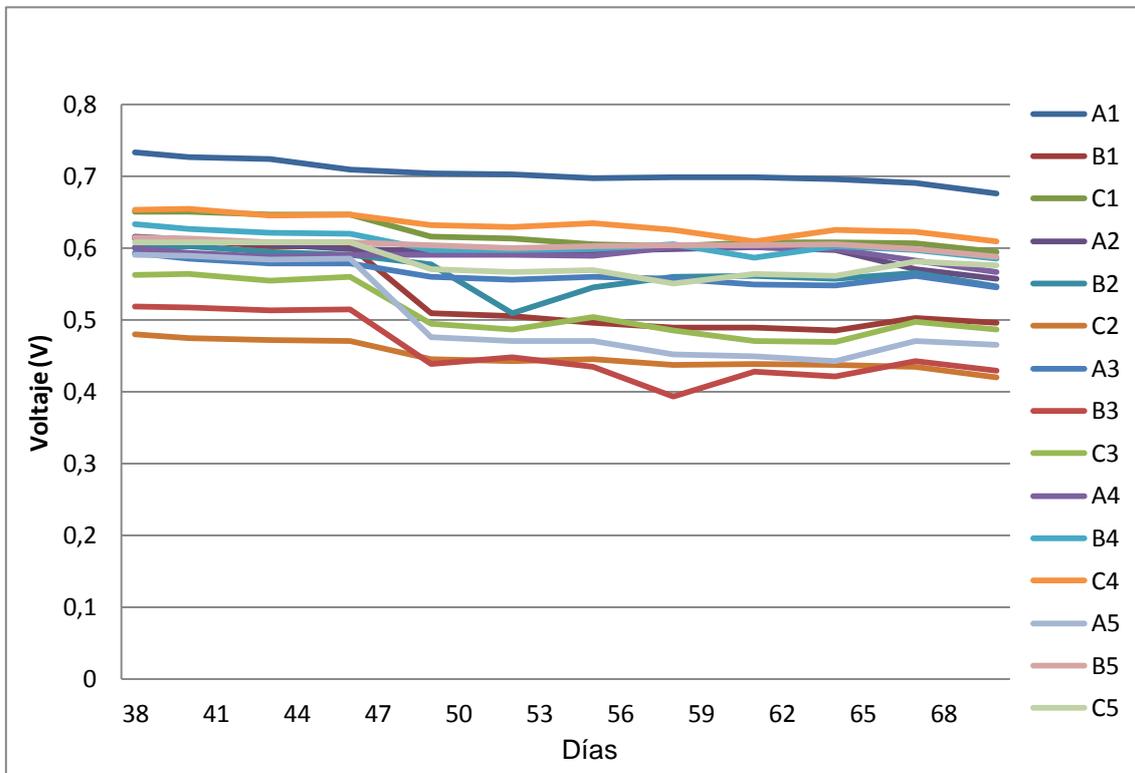


Figura 3.2. Voltaje a circuito abierto con alimentación de sustrato a 200 ppm.

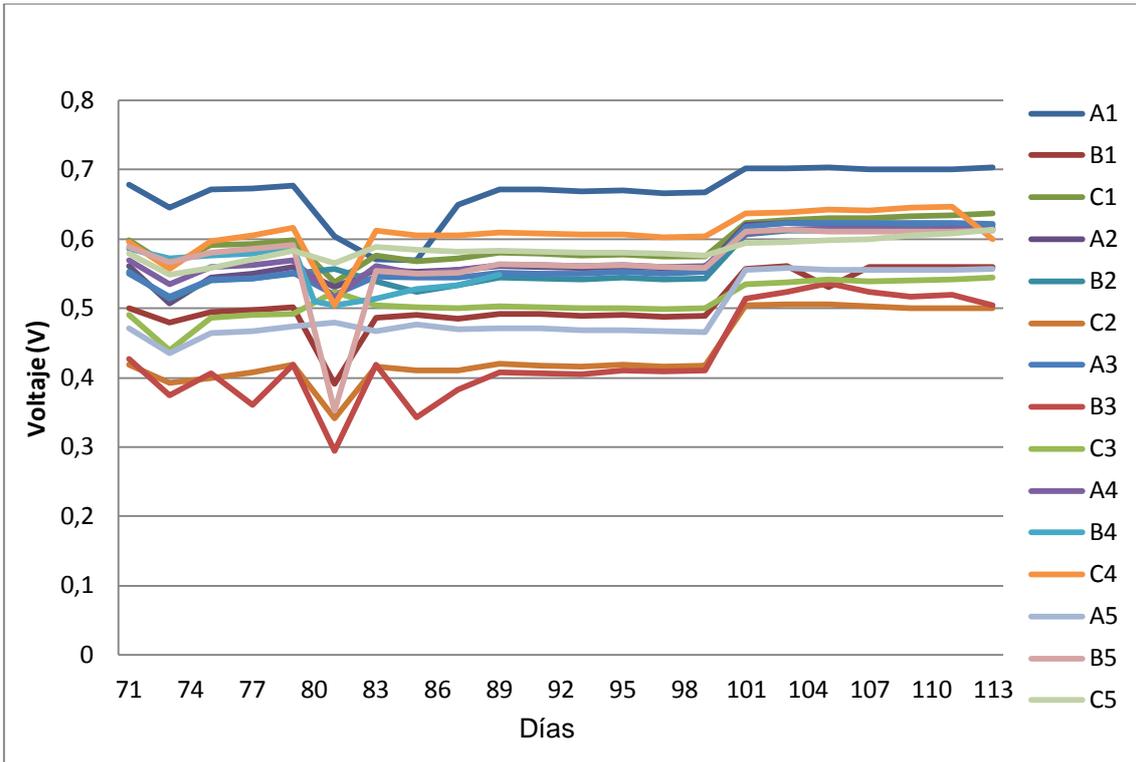


Figura 3.3. Voltaje a circuito abierto con alimentación de sustrato a 500 ppm.

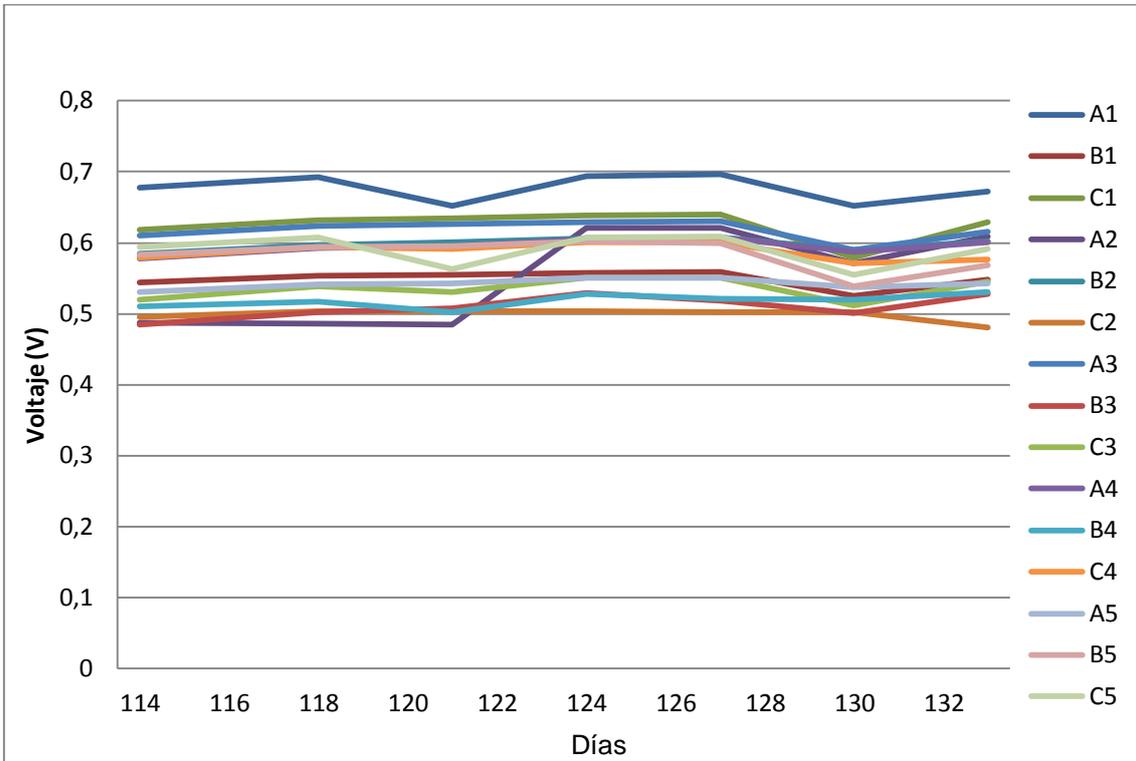


Figura 3.4. Voltaje a circuito abierto con alimentación de sustrato a 1000 ppm.

A partir de diversos trabajos se ha demostrado que las CCM tienden a incrementar su voltaje al aumentar la concentración de sustrato; sin embargo, a altas concentraciones

las cuales varían según la configuración de cada CCM, el voltaje se ve afectado y empieza a disminuir [109]. En el estudio de Jana y colaboradores [110] la generación de electricidad se incrementó con el aumento en la carga orgánica, utilizando 0.600, 0.705 y 0.923 kgDQO/m³día obtuvieron densidades de potencia de 4.81, 5.04 y 6.02 mW respectivamente, sin embargo, cuando utilizaron 2 kgDQO/m³día la densidad de potencia disminuyó a 5.85 mW, por lo que los autores concluyen que el descenso en la densidad de potencia se debe a que la carga orgánica fue superior a las capacidades de oxidación de las bacterias exoelectrógenas. Kim y colaboradores [111] operaron una CCM tubular con cargas orgánicas de 0.04, 0.08, 0.16 0.21 y 0.41 kgDQO/m³día reportando 0.04, 0.12, 0.66, 1.00 y 1.35 mW respectivamente, este aumento en la generación de potencia lo atribuyeron al incremento en la carga orgánica, y no hubo disminución en su densidad de potencia lo que significó que las bacterias exoelectrógenas son capaces de oxidar mayores concentraciones de sustrato, los autores consideran que esto se debió a que las cargas orgánicas utilizadas fueron bajas. Mohan y colaboradores [61] también documentaron una marcada influencia en la densidad de potencia utilizando diferentes concentraciones de sustrato, cuando la CCM operó con cargas orgánicas de 0.517 y 0.574 kgDQO/m³día presentando un aumento en la generación de potencia de 0.504 a 0.702 mW, sin embargo, al operar con 0.646 y 1.033 kgDQO/m³día generaron 0.477 y 0.458 mW respectivamente, esta disminución en la generación de potencia la atribuyen a la acumulación de ácidos grasos volátiles (AGV), lo cual disminuyó el voltaje y por lo tanto la energía generada en la CCM.

Para poder hacer una comparación entre los estudios mencionados anteriormente, y el estudio que se realizó en este trabajo de investigación, se calcularon las cargas orgánicas de las CCM tomando en cuenta la DQO removida en el SAT y dividiendo la carga orgánica resultante entre 15 para obtener un aproximado de cada CCM. Al utilizar las concentraciones de 200, 500 y 1000 ppm se obtuvo que la carga orgánica fue de 0.133, 0.166 y 0.200 KgDQO/m³día respectivamente, y para cada una de éstas la generación de potencia fue de 0.366, 0.378 y 0.381 mW, por lo que las cargas orgánicas que recibieron las CCM fueron bajas debido a la alta remoción de DQO que realizó el SAT, sin embargo, se pudo observar que a mayores cargas orgánicas mayor es la generación de potencia, la pequeña diferencia entre los valores de carga orgánica explica que también sea pequeña la diferencia en la generación de potencia. Los valores obtenidos por los autores anteriormente mencionados, se encuentran en el mismo orden de magnitud de este estudio. Otra posible razón por la cual el incremento en la generación de potencia fue muy pequeño, pudo deberse a que las bacterias que

realizan la hidrólisis son el factor limitante, ya que se ha demostrado que sus constantes de velocidad ($\sim 24 \text{ d}^{-1}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$) son las menores en el proceso de digestión anaerobia [112, 113], por lo cual existe un límite en la concentración de sustrato dependiendo de cada CCM, que si es sobrepasado la degradación no se lleva a cabo con suficiente rapidez, ocasionando que las bacterias fermentativas y en consecuencia las exoelectrógenas se limiten a la cantidad de sustrato que degradan las bacterias hidrolíticas, por lo que el voltaje ya no puede seguir incrementándose, esto probablemente también ocasiona el aumento de uniformidad en los voltajes ya que la degradación de sustrato empieza a depender de las bacterias hidrolíticas las cuales se encuentran principalmente en el SAT y no de las fermentativas y/o exoelectrógenas que se encuentran en las CCM.

Voltaje de Supercapacitores

En sistemas donde la cantidad de energía generada es variable debido a diversos factores, el uso de un stack de baterías puede compensar cualquier demanda de potencia máxima que un determinado dispositivo requiera [114]. Se puede pensar de igual forma en una celda de combustible microbiana, ya que no puede sostener la continua operación de dispositivos electrónicos debido a las variaciones que tiene en la generación de energía por diversas causas, tales como sustrato, temperatura, pH, etc. Almacenar la energía eléctrica puede ser llevado a cabo de distintas maneras, lo más común es por medio de baterías o capacitores [115].

Se ha demostrado que las baterías pueden proveer adecuados niveles de energía para varias aplicaciones; sin embargo, problemas tales como la vida útil y su bajo número de ciclos de carga-descarga, poca sustentabilidad, etc. han causado que los investigadores busquen otras alternativas [116] por ejemplo, los capacitores de alta densidad conocidos como supercapacitores, estos trabajan con muy buena eficiencia entre el 85 y 95%. En ciertas aplicaciones y tienen varias ventajas sobre el uso de baterías recargables, tales como una vida de ciclos de carga-descarga mayores a los de las baterías [117]. Además, las baterías requieren el uso de un circuito de control de carga-descarga haciendo el sistema más complicado. El supercapacitor tiene una vida de 10 años e incluso pueden llegar hasta los 30 años, con muy poca pérdida de corriente, operan a temperaturas desde $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $85 \text{ }^\circ\text{C}$, además de no necesitar mantenimiento [118]. Debido a que presentan estas ventajas sobre las baterías es que se utilizaron para almacenar la energía en este trabajo.

Uno de los principales inconvenientes que se tuvo con el stack de CCM fue que las celdas no se pudieron conectar en serie como en una batería para incrementar la potencia general, debido al hecho de que los electrodos están en la mismo electrolito por lo que no funcionan como 15 baterías individuales sino como una sola con varios electrodos. Con el propósito de poder sumar los voltajes generados en el stack de CCM y para darles una aplicación práctica, se realizó la conexión en serie de los 15 supercapacitores conectados individualmente a las CCM con el fin de almacenar la energía de cada una, obteniéndose los siguientes resultados (Figuras 3.5, 3.6 y 3.7):

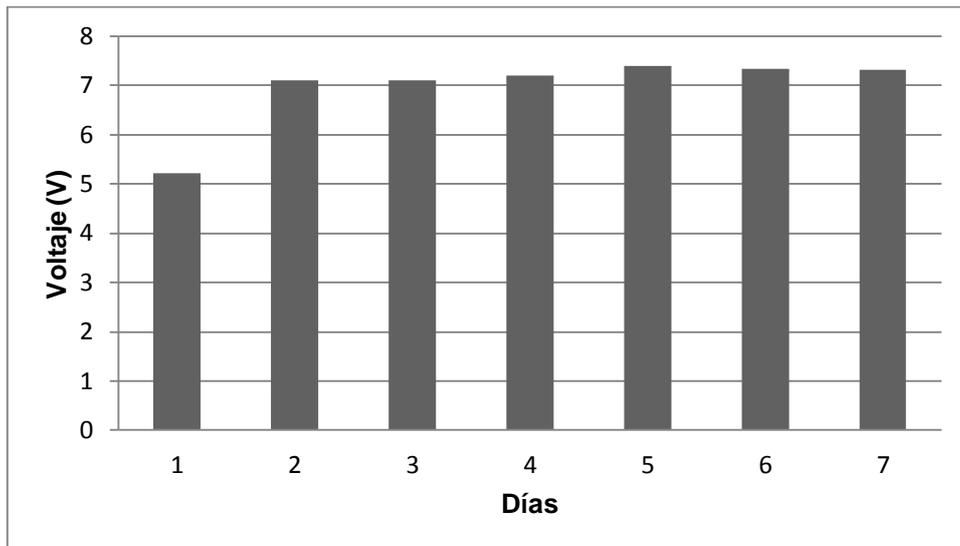


Figura 3.5. Suma total del voltaje de los supercapacitores conectados en serie con sustrato de 200 ppm.

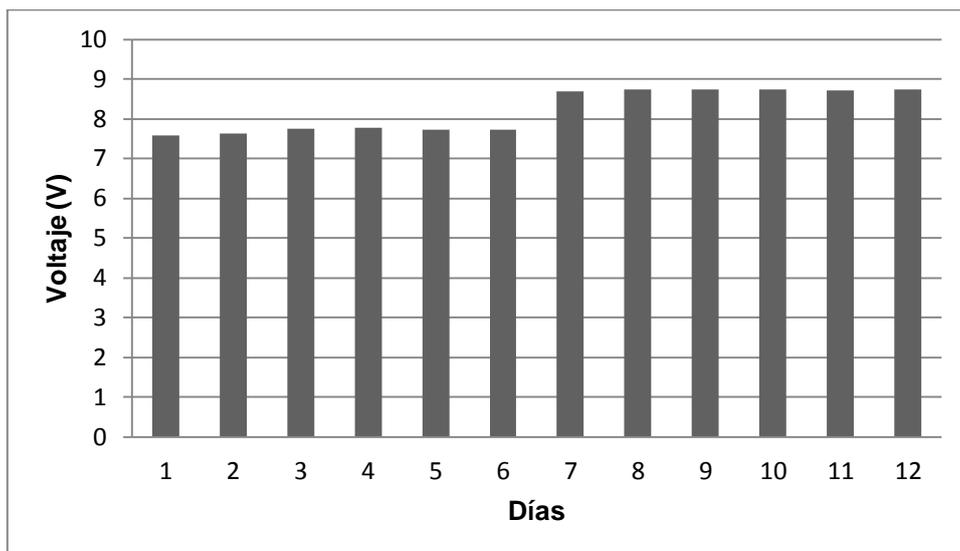


Figura 3.6. Suma total del voltaje de los supercapacitores conectados en serie con sustrato de 500 ppm

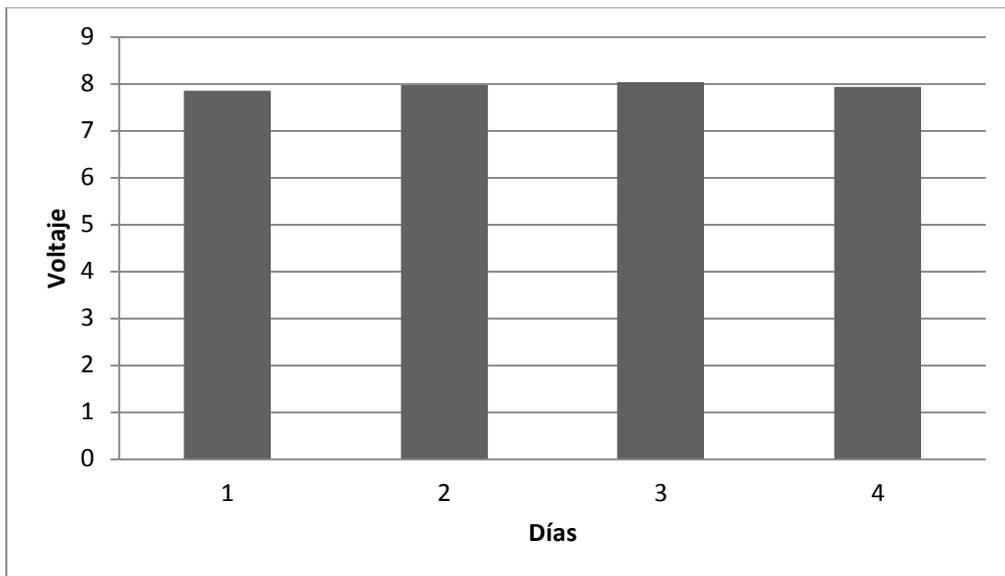


Figura 3.7. Suma total del voltaje de los supercapacitores conectados en serie con sustrato de 1000 ppm

Utilizando la concentración de sustrato de 200 ppm se obtuvieron voltajes alrededor de los 7 V, al cambiar la alimentación por una concentración de 500 ppm los voltajes fueron superiores a 8 V, operando bajo un sustrato con concentración de 1000 ppm el voltaje se mantuvo en 8 V. Se observó que al incrementar la concentración de sustrato de 200 a 500 ppm hubo un aumento en el voltaje de los capacitores de ~ 1 V, mientras que con el cambio en concentración de 500 a 1000 ppm ya no hubo ningún aumento sino más bien se mantuvo constante el voltaje, estos resultados son similares a los VCA con las distintas concentraciones, debido a que el capacitor se carga hasta obtener el voltaje a circuito abierto de la CCM, la suma de voltajes en los supercapacitores va a depender del VCA de cada CCM.

Inmediatamente después de conectar los capacitores descargados a las CCM, el voltaje de las celdas caía hasta cero, debido a que un capacitor descargado actúa como un corto circuito en el sistema. Sin embargo, a través del tiempo, el voltaje del sistema se iba incrementando poco a poco, mostrando la capacidad de las CCM para cargar los capacitores. Esto también fue demostrado por Shantaram y colaboradores [119], obtuvieron una curva de carga de un supercapacitor utilizando una CCM (Figura 3.8), empleando esta energía pusieron en funcionamiento distintos tipos de sensores.

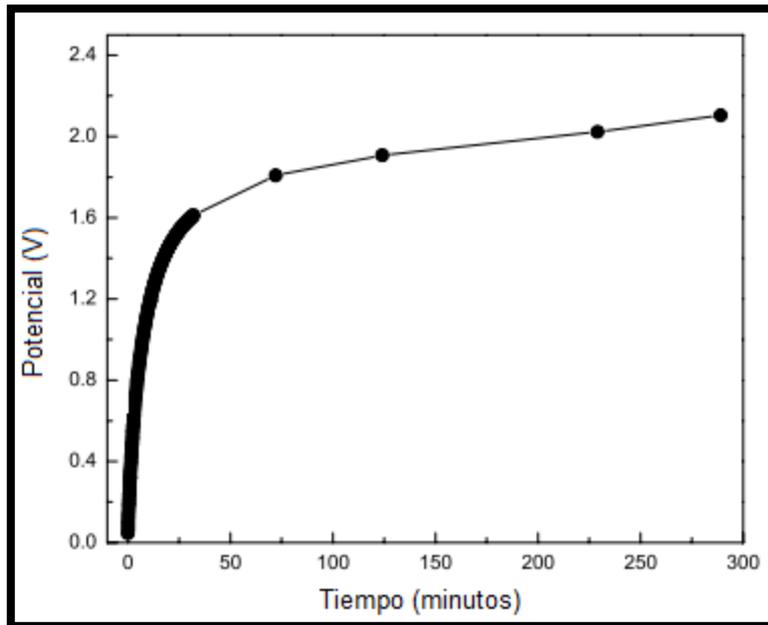


Figura 3.8. Curva de carga de un supercapacitor con una Celda de Combustible Microbiana [119].

La Figura 3.8 del estudio de Shantaram y colaboradores corresponde al tiempo de carga de un supercapacitor, muestra que la mayor parte del voltaje acumulado se lleva a cabo en los primeros minutos; sin embargo, el tiempo de carga se vuelve mucho más lento a partir de 1.6 V. Este comportamiento fue similar en los 15 capacitores del presente estudio los cuales alcanzaban 7 V en 24 horas, después de las cuales el incremento se daba de forma más lenta, pudiendo llegar a 7.5 u 8 V en 48 hrs, dependiendo de la concentración de sustrato que se utilizó. Esto también depende del comportamiento del supercapacitor. En principio presenta alta potencia específica y menor energía específica, por lo que el tiempo de carga/descarga es de segundos.

Dewan y colaboradores [120], impulsaron un sensor inalámbrico que requería una potencia de 11 mW usando una celda de sedimentos microbiana que producía entre 1 y 4 mW en invierno y verano, respectivamente. La potencia requerida por el sensor era mayor que la producida por la CCM, sin embargo, almacenando la energía en un capacitor fueron capaces de prender el sensor cada vez que el capacitor alcanzaba un potencial de 320 mV, el “potencial de carga”. Este lo mantenía en funcionamiento hasta que el potencial caía a 52 mV, el “potencial de descarga”. El sensor se apagaba hasta que el capacitor volvía a alcanzar nuevamente un potencial de 320 mV.

Al igual que en el estudio mencionado anteriormente en el presente estudio se utilizaron los supercapacitores para demostrar que la energía obtenida de las CCM

podía tener un uso práctico. Utilizando la energía almacenada durante un día de carga, se pudo encender una lámpara LED de 8 W durante media hora, además de otros pequeños dispositivos como abanicos y cajas musicales (Figura 3.9).

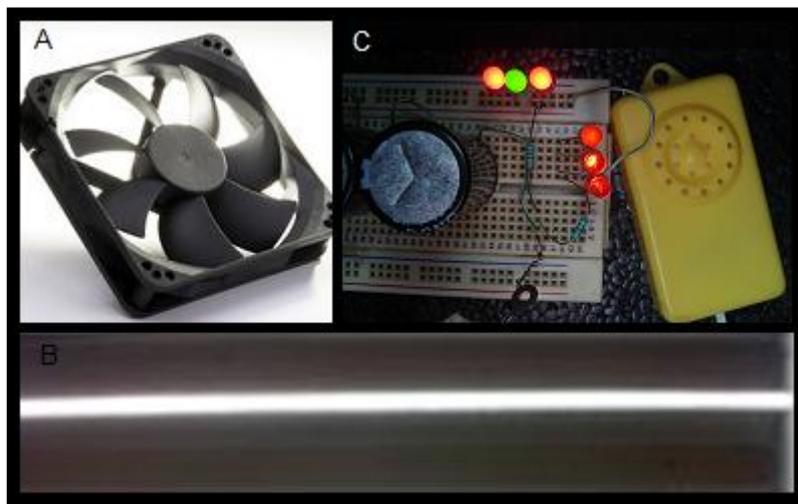


Figura 3.9. Dispositivos encendidos por medio de los supercapacitores, A) abanico de computadora, B) Lámpara LED de 8 W, C) caja musical y 6 LED.

Es necesario continuar desarrollando la investigación de este dispositivo en lo referente a los patrones de carga y descarga de los supercapacitores para poder estimar el desempeño de las CCM en cuanto a aplicaciones prácticas y optimizarlo [120].

3.2.2. Parámetros Electroquímicos

Curvas de Polarización y Densidad de Potencia

Se obtuvieron curvas de polarización y densidad de potencia con las tres concentraciones de sustrato, de la CCM-A1 con mayor y CCM-C2 de menor potencial a circuito abierto, así como de la CCM-B5 de potencial intermedio. La resistencia interna se obtuvo a partir de la pendiente de la curva de polarización.

La Figura 3.10 corresponde a las curvas de polarización así como a la densidad de potencia obtenida a partir de la concentración de sustrato de 200 ppm. La CCM-A1 tuvo la máxima densidad de potencia la cual fue de 146.67 mW/m^3 y la menor resistencia interna, $333.97 \text{ } \Omega$; la CCM-B5 tuvo una densidad de potencia intermedia con 102.24 mW/m^3 y una resistencia interna de $368.18 \text{ } \Omega$ y la densidad de potencia

más baja correspondió a la CCM-C2 con 79.30 mW/m^3 con una resistencia interna de 387.75Ω .

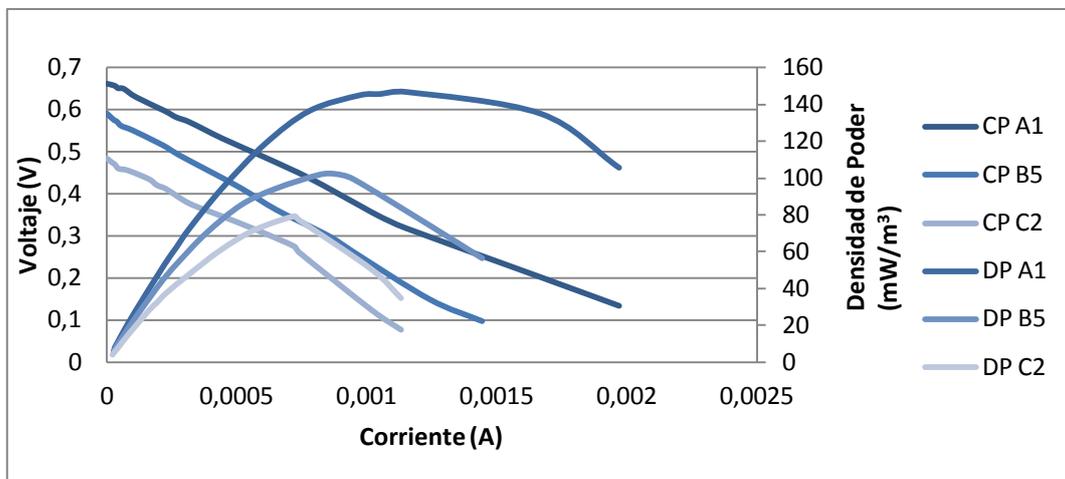


Figura 3.10. Curvas de polarización y densidad de potencia correspondientes a una alimentación de sustrato de 200 ppm.

Utilizando una concentración de sustrato de 500 ppm se obtuvo la Figura 3.11. La CCM-A1 nuevamente tuvo la máxima densidad de potencia la cual fue de 151.20 mW/m^3 y la menor resistencia interna, 345.40Ω ; la CCM-B5 tuvo una densidad de potencia intermedia con 111.96 mW/m^3 y una resistencia interna de 346.5Ω y la densidad de potencia más baja correspondió a la CCM-C2 con 91.12 mW/m^3 con una resistencia interna de 351.37Ω .

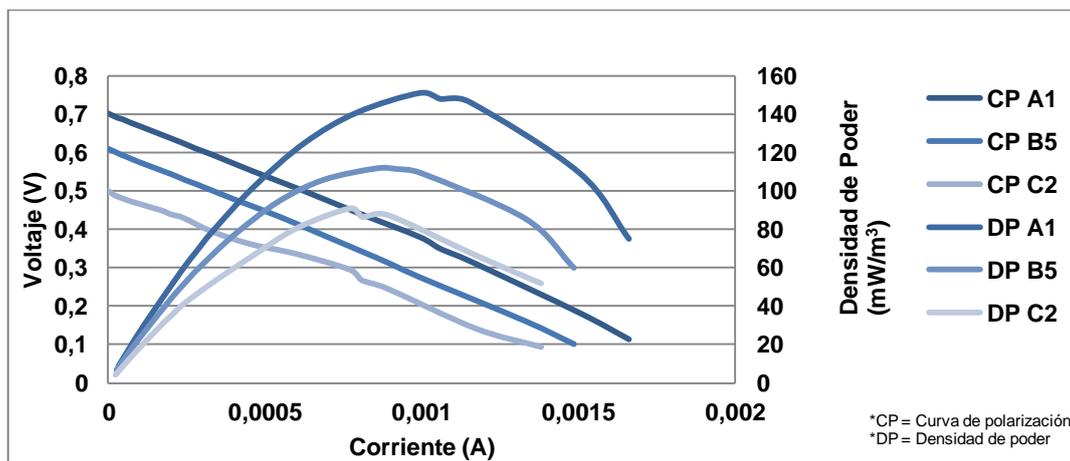


Figura 3.11. Curvas de polarización y densidad de potencia correspondientes a una alimentación de sustrato de 500 ppm.

Las curvas obtenidas para una concentración de 1000 ppm se muestran en la Figura 3.12. La CCM-A1 nuevamente tuvo la máxima densidad de potencia la cual fue de

152.70 mW/m³ con una resistencia interna de 281.9 Ω; la CCM-B5 tuvo una densidad de potencia intermedia con 121.63 mW/m³ y una resistencia interna de 293.83 Ω y la densidad de potencia más baja correspondió a la CCM-C2 con 97.71 mW/m³ con una resistencia interna de 271.28 Ω.

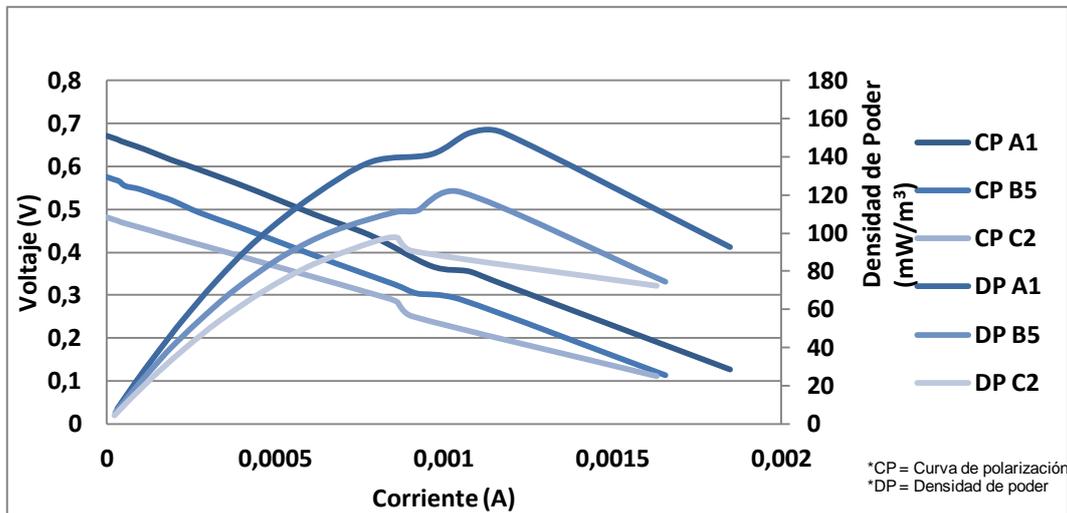


Figura 3.12. Curvas de polarización y densidad de potencia correspondientes a una alimentación de sustrato de 1000 ppm.

Se observó que la resistencia interna decreció conforme se aumentó la concentración del sustrato, esto probablemente se debió a que la cantidad de iones se incrementó con la concentración del ARS, lo que propició que la conductividad del anolito sea mayor resultando en una reducción de la resistencia interna, Zhen y colaboradores [121], encontraron que la resistencia interna de su CCM decrecía de 5.44 a 2.41 Ω conforme incrementaban la concentración de sustrato de 0.57 a 3.40 KgDQO/m³día, sin embargo, cuando utilizaron una carga orgánica de 4.29 KgDQO/m³día su resistencia aumentó a 2.89 Ω esto debido a que la concentración de sustrato fue superior a la capacidad de la CCM para la conversión a electricidad lo que ocasionó una menor densidad de potencia y la producción de metano.

En este sistema se incrementó la densidad de potencia conforme aumentó la concentración de sustrato de 200 ppm a 500 ppm, sin embargo, en la concentración de 1000 ppm no se observó una diferencia en las densidades de potencia, más adelante en los datos obtenidos de DQO, se demuestra que se remueve la misma cantidad sustrato a partir de la concentración de 500 ppm en la CCM, esto explica el porqué la densidad de potencia no se incrementa de forma significativa al aumentar la

concentración del sustrato, ya que los electrones obtenidos a partir de la degradación del sustrato son los mismos.

Aunque los voltajes a circuito abierto con la concentración de 1000 ppm tuvieron un ligero decremento en comparación con los voltajes correspondientes a la concentración de 500 ppm, las densidades de potencia fueron mayores con la concentración de 1000 ppm, esto probablemente se debe a la menor resistencia interna que se presentó en esta concentración [122,123].

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)

Debido a que se utilizaron curvas de polarización para obtener la resistencia interna de la CCM completa. Se utilizó la EIE para medir la impedancia de cada electrodo de las CCM según la Tabla 3.1. Los ánodos medidos en el stack fueron de las CCM con valores mayor, intermedio y menor potencial a circuito abierto, para concentraciones de sustrato de 500, 1000 y 2000 ppm así como para los cátodos de las respectivas celdas. No se realizaron las medidas a las CCM con la concentración de 200 ppm debido a que no se contaba con el potencióstato en ese momento del experimento.

Tabla 3.1. Configuraciones para las pruebas de EIE.

Configuración	Electrodo de trabajo	Electrodo de referencia	Contraelectrodo	Componentes resistivos
Ánodo	Ánodo	Calomel	Platino	Ánodo, anolito.
Cátodo	Cátodo	Calomel	Platino	Cátodo, catolito.

Un diagrama de Nyquist para una celda de combustible generalmente consiste de un semicírculo y una porción lineal, que representa la resistencia del electrolito, transferencia de carga y la resistencia de difusión, respectivamente.

Uno de los comportamientos más simples de un espectro de impedancia en una celda contiene un solo arco en el diagrama de Nyquist. Este semicírculo, regularmente llamado “loop cinético”, ocurre cuando el proceso en el electrodo está dominado por la cinética interfacial o sea la velocidad de transferencia de electrones entre el electrodo y las especies en la solución [124]. Un modelo Randles es suficiente para simular este comportamiento [125].

Un proceso lento de transferencia de electrones, el cual se podría anticipar en las CCM, hace que resulte un diagrama de Nyquist con un semicírculo relativamente grande a altas frecuencias mayores a 100 Hz y una porción lineal muy pequeña o no existente a bajas frecuencias; por lo general menores a 1 Hz, esta porción lineal llamada impedancia de Warburg corresponde a la resistencia por difusión [126]. Heijne [127] obtuvo impedancias de ánodos en una CCM utilizando distintos materiales, (grafito plano, grafito rugoso, titanio y titanio cubierto de platino), la inexistencia de la impedancia de Warburg en sus diagramas de Nyquist es un indicador de la ausencia de resistencia por transferencia de masa del sustrato (Figura 3.13).

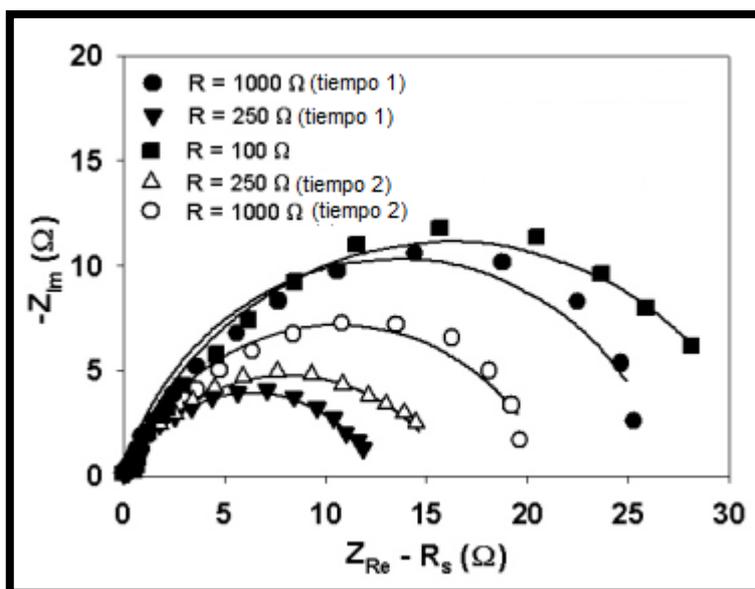


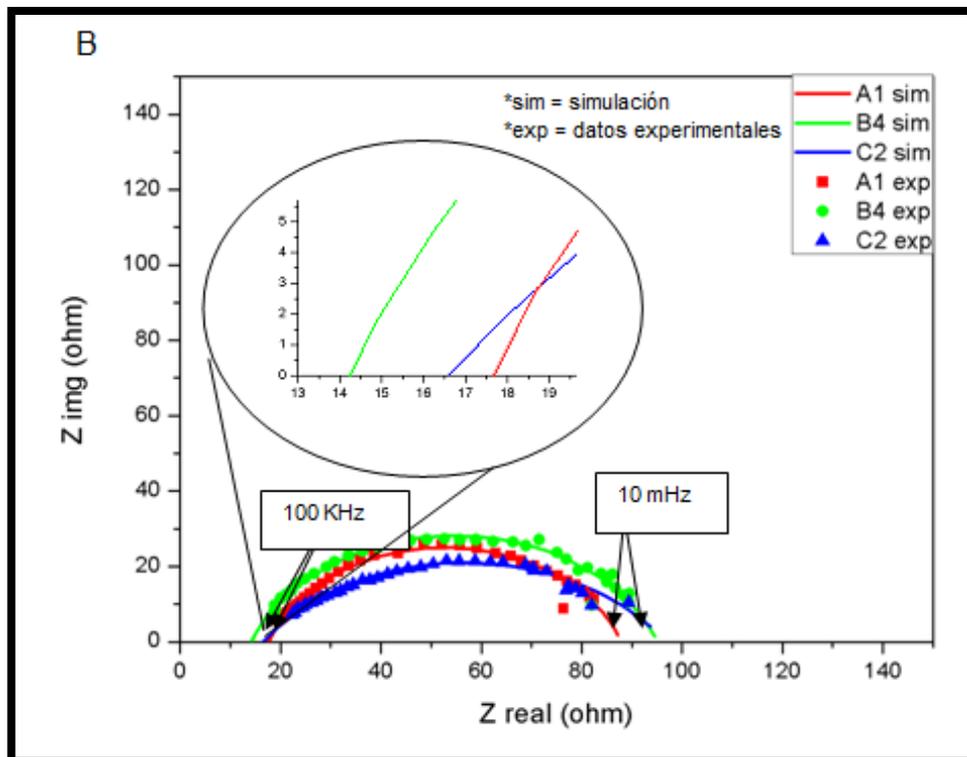
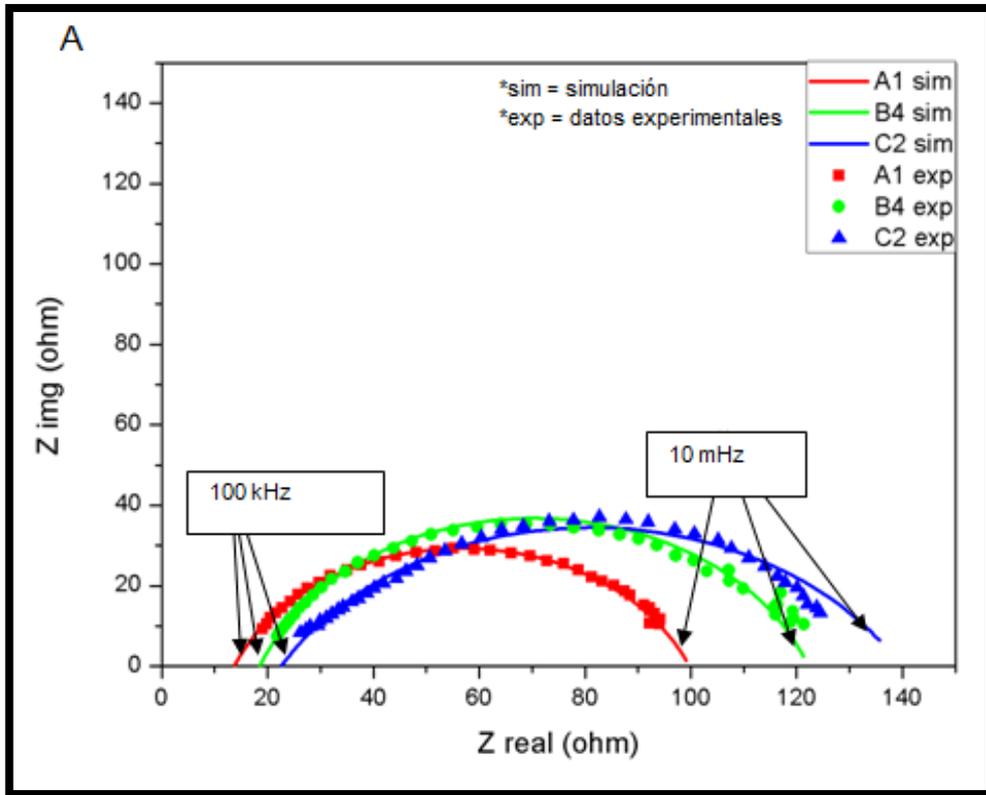
Figura 3.13. Diagrama de Nyquist para ánodo de titanio cubierto con platino utilizando distintas resistencias [127].

Los símbolos representan los datos experimentales mientras las líneas los datos ajustados al circuito equivalente, el diagrama de Nyquist fue ajustado a cero en la resistencia óhmica para poder hacer la comparación de la resistencia a la transferencia de carga [127].

Diagramas de Nyquist para ánodos.

En la Figura 3.14 se muestran los diagramas de Nyquist correspondientes a las tres concentraciones de sustrato utilizadas en el ánodo, estas mediciones fueron realizadas al final de cada fase, de modo que las 3 CCM medidas estuvieron adaptadas a la concentración de sustrato utilizada. La CCM-A1 corresponde a la que

tuvo mayor potencial a circuito abierto, la CCM-B4 de potencial intermedio y la CCM-C2 la que generó menor potencial.



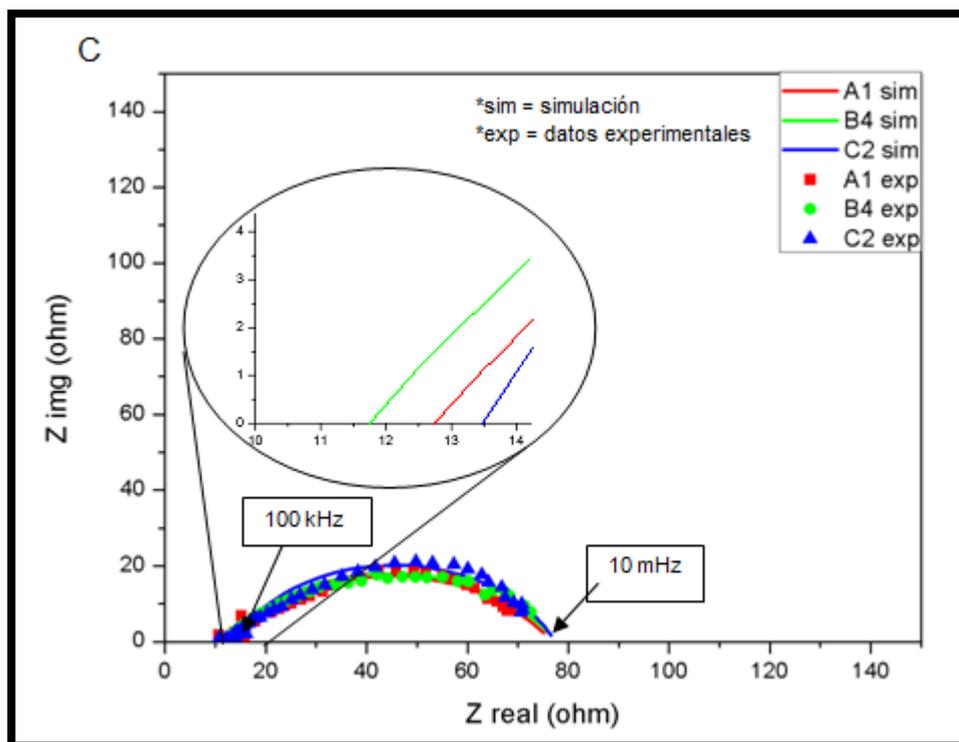


Figura 3.14. Diagramas de Nyquist para ánodos de CCM alimentada con sustrato de concentraciones de (A) 500, (B) 1000 y (C) 2000 ppm, utilizando un intervalo de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

Se puede observar que los diagramas de Nyquist muestran un semicírculo con una depresión, este comportamiento no se ha podido explicar totalmente, sin embargo, suele estar asociado a fenómenos tales como rugosidad y porosidad superficial, es por esto que a fin de ajustar los espectros de EIE con depresión a un circuito eléctrico equivalente se utilizó el EFC, el cual es una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos [136].

Para evaluar los datos de impedancia de este estudio, los componentes que reaccionan en cada CCM fueron ajustados a un circuito equivalente (Figura 3.15), debido a que las 3 CCM a las que se les midió la impedancia (mayor, intermedio y menor potencial) presentaron diagramas de impedancia similares, en los cuales solamente se observó un semicírculo, se utilizó el mismo circuito equivalente tanto en ánodos como en cátodos [128], el circuito equivalente que más se ajustó fue el siguiente:

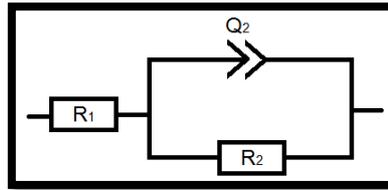


Figura 3.15. Circuito equivalente utilizado para EIE.

Los símbolos " R_1 " y " Q_2 " representan una resistencia y un elemento de fase constante (EFC), respectivamente. El EFC se encuentra en la interfase entre el electrodo y el electrolito que lo rodea (doble capa) cuando las cargas en el electrodo son separadas de aquellas en el electrolito [129]. El símbolo R_2 es la resistencia a la transferencia de carga, relacionadas a la energía de activación ya sea del ánodo o del cátodo; R_1 representa la resistencia del electrolito, anolito o catolito [130]. Debido a que el electrodo es poroso la capacitancia causada por la doble capa está distribuida a lo largo de los poros en el electrodo, es por esto que en el circuito equivalente se utilizó un elemento de fase constante en vez de un capacitor. Un capacitor representa una superficie muy lisa, mientras que un EFC sugiere un electrodo con superficie rugosa y es usado para simular el comportamiento no ideal de una capacitancia distribuida, típica de electrodos porosos [126, 131, 132, 133, 134, 135].

La impedancia del EFC está dada por $EFC = \frac{1}{T(j\omega)^\alpha}$ donde T es un factor de proporcionalidad con valores numéricos y α es el exponente del EFC y está relacionado con el ángulo de rotación de una línea puramente capacitiva en un gráfico de Nyquist [131]. Según el valor de α el EFC puede ser considerado como un capacitor, un inductor, una resistencia o un elemento Warbug en la Tabla 3.2. Se presentan los valores y significados de α . En la Tabla 3.3 se presentan los valores de α los cuales se encuentran entre 0.61 y 0.78 indicando pseudocapacitancias.

Para $\alpha = 1 - \varepsilon$, donde $0 < \varepsilon < 0.2$, el EFC corresponde a un capacitor debido a la rugosidad de la superficie del electrodo o a la distribución-acumulación de las cargas. Para $\alpha = 0.5 \pm \varepsilon$, donde $0 < \varepsilon < 0.1$ el EFC está relacionado a la difusión. Para $\alpha = 0 \pm \varepsilon$, donde $0 < \varepsilon < 0.2$, el EFC representa una resistencia. Para $\alpha < 0$, el EFC describe un inductor [137].

Tabla 3.2. Significados del EFC según valor de α [137].

α	Designación para el EFC	Significado de T	Unidades
1	Capacitor	C	$F = \Omega^{-1} s$
0	Resistor	R^{-1}	Ω^{-1}
-1	Inductor	L^{-1}	$H^{-1} = \Omega^{-1} s^{-1}$
0.5	Elemento Warbug	σ^{-1}	$\Omega s^{-1/2}$

La corriente alterna tiene como ventaja ser una función del tiempo y de la frecuencia, así que al aplicar frecuencias del orden de kHz, la onda de tipo sinusoidal es tan rápida que circula a través del capacitor (o EFC) como si estuviera en corto circuito, es decir, libremente, obteniéndose la resistencia óhmica o sea del electrolito, la cual corresponde a la primera intersección con el eje de la impedancia real. A bajas frecuencias el capacitor (o EFC) actúa como si estuviera abierto y se obtiene la resistencia a la transferencia de carga correspondiente a la segunda intersección con el eje x, la cual indica la contribución de los microorganismos a la disminución de la resistencia, debido a que son los que realizan la transferencia de electrones al electrodo por lo que se espera una mayor resistencia en una celda donde no hay bacterias que realicen esta función [138].

En este estudio se observó que la tendencia de la resistencia óhmica es disminuir conforme aumenta la concentración del sustrato, esto probablemente se debe a que la cantidad de iones se incrementa con la concentración del ARS, lo que propicia que la conductividad del anolito sea mayor resultando en una reducción de la resistencia óhmica [121] este mismo comportamiento se observó en la resistencia interna obtenida a partir de las curvas de polarización.

Durante esta investigación, la resistencia a la transferencia de carga de las 3 CCM disminuyó a través del tiempo lo cual puede atribuirse al crecimiento de la biopelícula conforme transcurría el tiempo, aunque al principio había diferencias considerables entre las resistencias a la transferencia de carga de las CCM, al hacer las mediciones con la última concentración de sustrato, estas tenían prácticamente la misma resistencia, lo cual es una clara evidencia de una biopelícula más uniforme. Un mes posterior a la EIE con concentración de sustrato de 2000 ppm se volvió a realizar otra EIE con la misma concentración, encontrando que en esta medición las tres CCM presentaron resistencia a la transferencia de carga muy similares (Tabla 3.3.), las resistencias óhmicas con respecto a la EIE anterior se mantuvieron iguales; sin

embargo, la resistencia a la transferencia de carga siguió disminuyendo, lo que indicó el crecimiento de la biopelícula en el transcurso del tiempo (Figura 3.16).

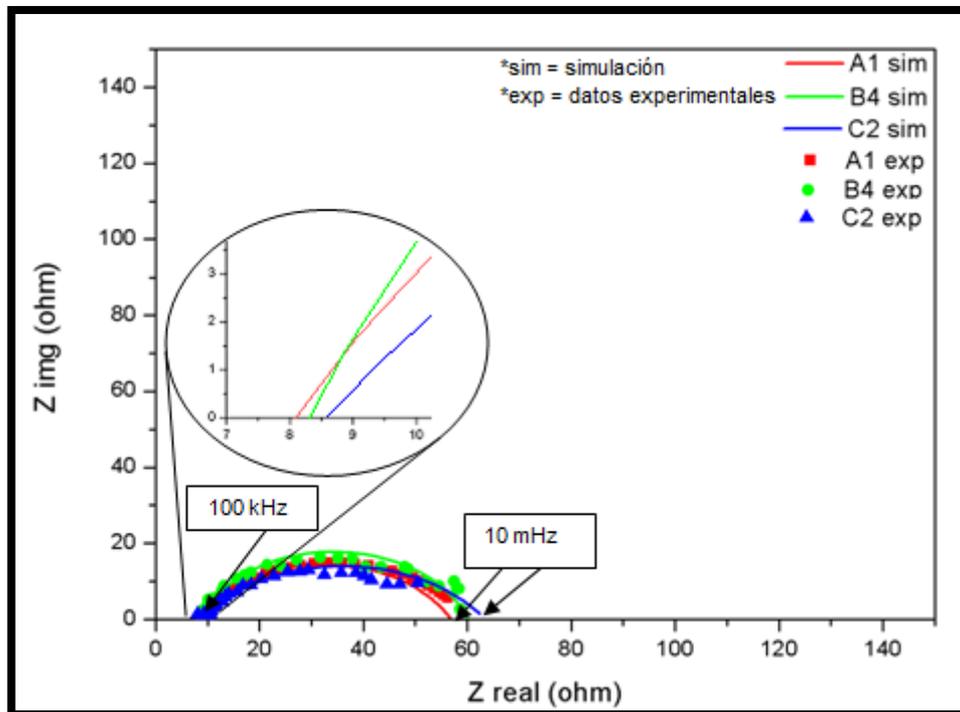


Figura 3.16 Repetición de diagrama de Nyquist para las tres CCM con sustrato de concentración 2000 ppm. Intervalo de Frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

Ramasamy y colaboradores [139] hicieron mediciones de impedancia a través del tiempo y al igual que en este estudio encontraron que la impedancia fue disminuyendo en la celda, esto lo atribuyeron al crecimiento de la biopelícula (Figura 3.17)

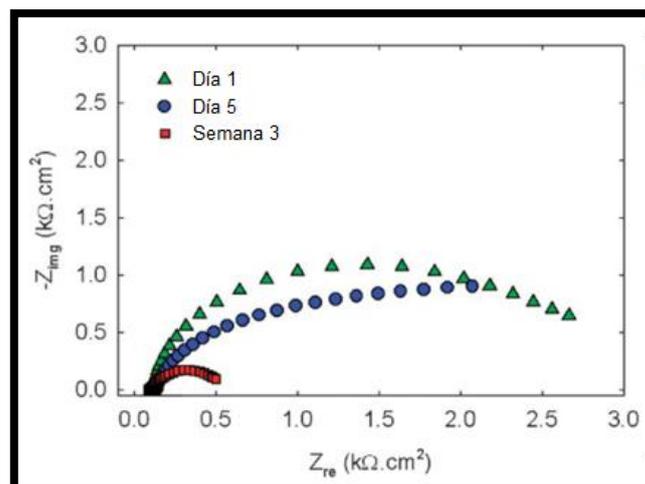


Figura 3.17. Diagrama de Nyquist: día 1, día 5 y 3 semanas después de la inoculación [139].

Su sistema mostró la menor resistencia a la transferencia de carga hasta después de 3 semanas, sugiriendo que la biopelícula llegó a su máximo crecimiento después de ese tiempo. El arranque del sistema como se mencionó anteriormente está muy relacionada con el tamaño de la celda, así como con su configuración, materiales, inóculo, etc.

Para poder hacer una comparación en este estudio del sistema en funcionamiento y uno sin bacterias ni sustrato, se realizó una EIE en el ánodo de una CCM blanco utilizando únicamente agua potable (Figura 3.18).

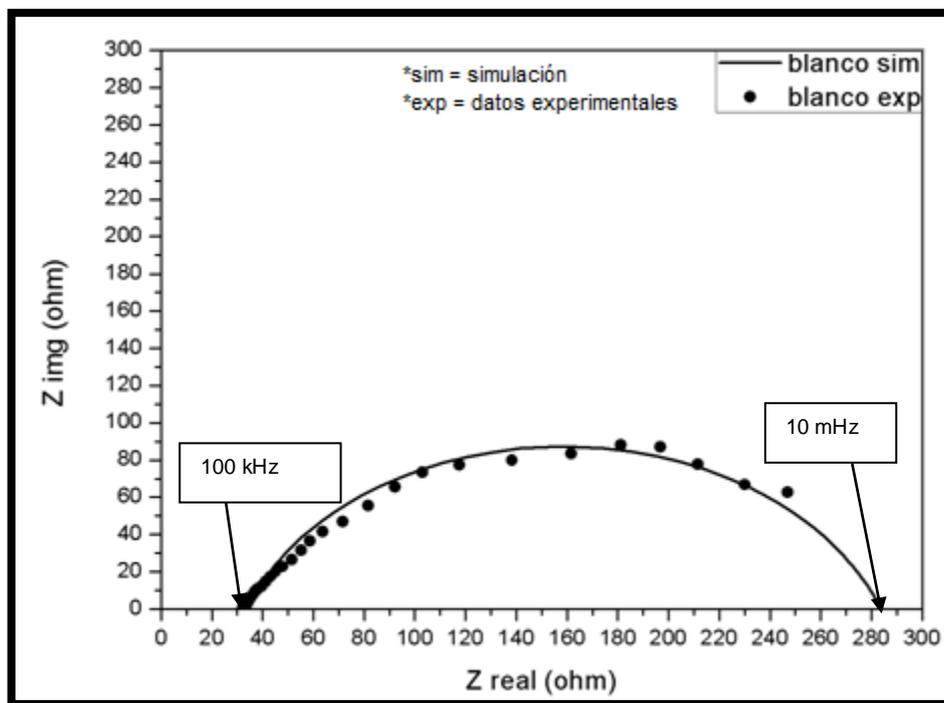


Figura 3.18. Diagrama de Nyquist para ánodo de CCM blanco. Intervalo de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

Se observó que este blanco tuvo la mayor resistencia óhmica y transferencia de carga, lo cual se explica porque no cuenta con los iones del sustrato que disminuyen la resistencia óhmica, ni con los microorganismos para realizar la transferencia de electrones al electrodo (Figura 3.18). Manohar y colaboradores [140] hicieron pruebas de EIE con dos diferentes configuraciones la primera sin bacterias y la segunda con bacterias, en la primera solamente utilizaron buffer y sustrato, obtuvieron una resistencia a la transferencia de carga de $7.79 \times 10^6 \Omega$ y una resistencia óhmica de 1.5Ω , cuando además le agregaron el inóculo, la resistencia a la transferencia de

carga disminuyó hasta $1.02 \times 10^4 \Omega$, la resistencia óhmica se mantuvo casi igual con un valor de 1.1Ω , esto indica que la adición de bacterias contribuyó a la disminución de la resistencia a la transferencia de carga y también al aumento de la densidad de potencia ya que sin inóculo obtuvieron 0.30 nW/cm^2 ($V= 160 \text{ mV}$, $I= 0.17 \mu\text{A}$) mientras que con inóculo se incrementó hasta $1 \mu\text{W/cm}^2$ ($V= 844 \text{ mV}$, $I= 105 \mu\text{A}$).

Diagramas de Nyquist para cátodos.

En la Figura 3.19 se muestran los diagramas de Nyquist correspondientes a los cátodos de la CCM-A1 la cual tuvo mayor potencial a circuito abierto, la CCM-B4 de potencial intermedio y la CCM-C2 que generó menor potencial, no hubo variación en la composición del agua gris de los cátodos durante todo el experimento.

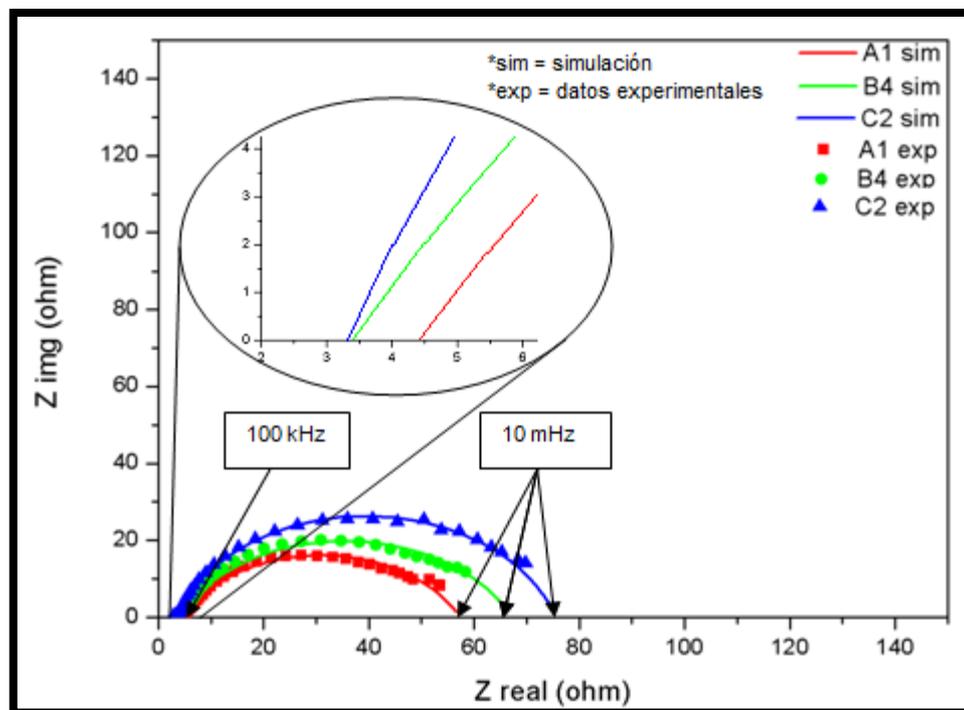


Figura 3.19. Diagrama de Nyquist para cátodos. Intervalo de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

La resistencia óhmica es muy similar entre todos los cátodos (Figura 3.19), este resultado es de esperarse debido a que todos tienen el mismo electrolito, sin embargo, existen variaciones en la resistencia a la transferencia de carga, las cuales pueden atribuirse a pequeñas diferencias en el volumen del electrodo así como la heterogeneidad del material [121].

Para poder hacer una comparación en este estudio del sistema en funcionamiento y uno sin agua gris sintética, se realizó una EIE del cátodo de una CCM blanco utilizando únicamente agua potable (Figura 3.20).

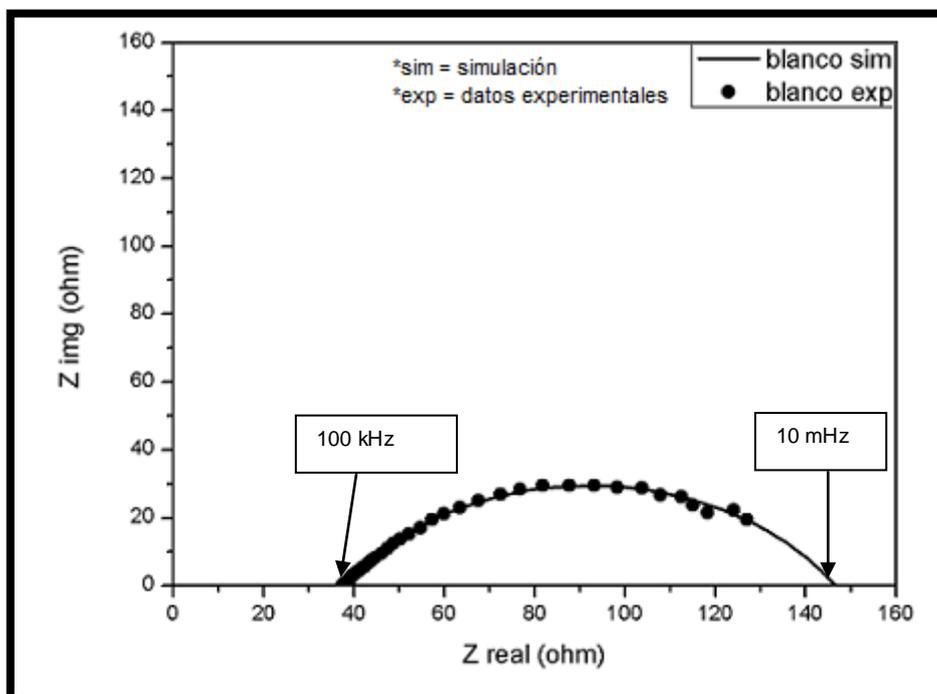


Figura 3.20. Diagrama de Nyquist para blanco de cátodo. Intervalo de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz.

Se obtuvo una mayor resistencia óhmica, debido a que no cuenta con los iones que tiene el agua residual gris y que ayudan a mejorar la conductividad del electrolito [121], también presentó una mayor resistencia a la transferencia de carga, probablemente a que no hubo bacterias en el ánodo que estuvieran generando protones con los cuales se pudiera llevar a cabo la reacción de reducción en el cátodo [17] (Figura 3.20).

A continuación se muestran los datos obtenidos de todas las EIE a partir de las simulaciones con el circuito equivalente (Tabla 3.3.), los cuales corresponden a la resistencia óhmica (R_{ohm}), elemento de fase constante (EFC), resistencia a la transferencia de carga (R_{TC}) y al exponente del elemento de fase constante α , a pesar de que el ajuste para α no fue muy bueno, fue el mejor ajuste que brindó el software ECLab para este sistema.

Tabla 3.3. Datos obtenidos a partir de la simulación del circuito equivalente.

Parámetro	500ppm			1000 ppm			2000 ppm		
	A1	B4	C2	A1	B4	C2	A1	B4	C2
$R_{\text{ohm}} (\Omega)$	13.71 ±0.64	18.54±0.30	22.56±0.70	17.64±0.52	14.21±0.24	16.57±1.44	12.72±0.93	11.72±0.59	13.46±0.67
EFC	0.010	0.013	0.017	0.022	0.012	0.019	0.017	0.015	0.018
$(F \cdot s^{\alpha-1})$	±0.57e-3	±0.19e-3	±0.38e-3	±0.69e-3	±0.86e-3	±1.53e-3	±0.97e-3	±0.35e-3	±0.69e-3
$R_{TC}(\Omega)$	85.97±1.76	103.7±1.27	117.1±1.68	70.29±1.26	80.88±1.98	80.21±3.21	63.96±2.39	66.02±1.26	64.02±1.52
α	0.76 ±0.55	0.78±0.53	0.67±0.52	0.78±0.56	0.77±0.56	0.61±0.56	0.63±0.55	0.63±0.53	0.71±0.53

Parámetro	2000 ppm repetición			Cátodo			Blancos	
	A1	B4	C2	A1	B4	C2	ánodo	cátodo
$R_{\text{ohm}} (\Omega)$	8.09 ±0.00	8.29±0.54	8.57±0.33	4.42±0.17	3.401±0.17	3.32±0.34	33.45±0.40	37.79±0.22
EFC	0.007	0.009	0.013	0.020	0.024	0.022	0.015	0.016
$(F \cdot s^{\alpha-1})$	±0.41e-3	±0.36e-3	±0.57e-3	±0.36e-3	±0.21e-3	±0.31e-3	±0.20e-3	±0.11e-3
$R_{TC}(\Omega)$	48.84±0.20	52±1.34	54.95±0.51	53±0.80	63.94±1.14	72.26±0.94	250.3±4.19	108.7±1.71
α	0.68±0.52	0.76±0.56	0.60±0.00	0.69±0.52	0.70±0.52	0.78±0.53	0.77±0.51	0.63±0.51

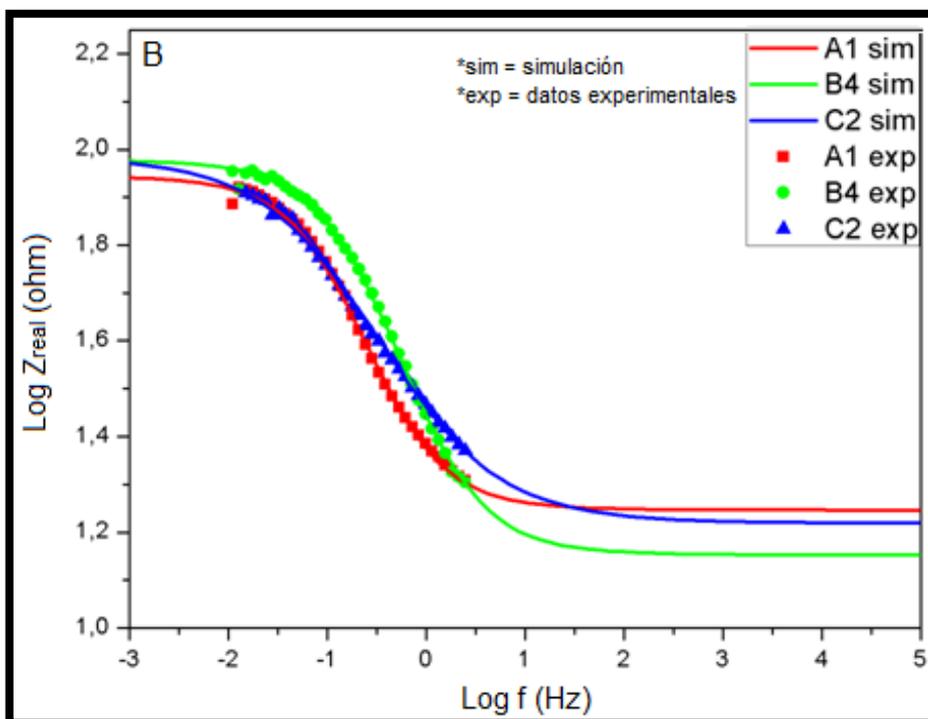
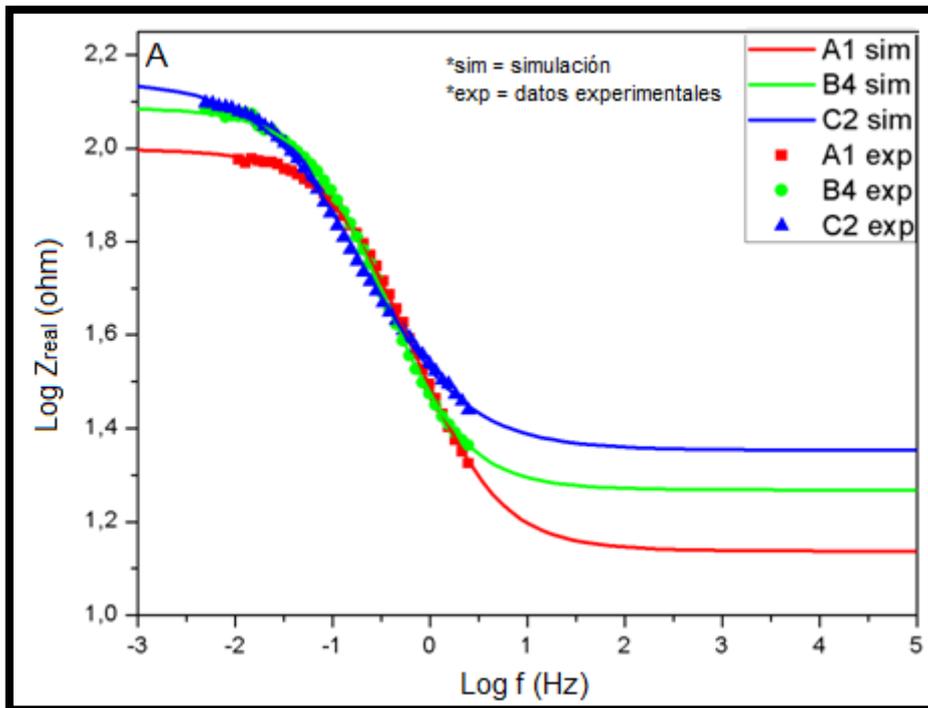
Cuando la concentración en la superficie del electrodo es igual a la del resto del electrolito, la impedancia por transferencia de masa puede ser descartada [131]. En este estudio los diagramas de Nyquist solamente mostraron impedancia por transferencia de carga la cual se encuentra en la región de bajas frecuencias, por lo que se puede suponer que el proceso de transferencia de carga que se encuentra en la zona de bajas frecuencias fue el dominante en el dispositivo [124].

Estos resultados tienen la misma tendencia que los resultados encontrados al obtener la resistencia interna total a partir de las curvas de polarización la cual es mayor debido a que se trata de la CCM completa (entre 271-387 Ω), lo que sugiere que aunque la EIE es un método con mayor precisión y más rápido, también es posible obtener una idea de la resistencia interna a partir de las curvas de polarización. En las curvas de polarización se puede llegar a apreciar la zona de activación, la resistencia óhmica y la transferencia de masa, pero cuando se obtiene la resistencia sólo se toma en cuenta la parte lineal que corresponde a la óhmica, muchos autores lo manejan como la resistencia interna total de la CCM [27, 141, 82], sin embargo, no se puede conocer la contribución de cada elemento como el cátodo, ánodo, membrana, etc. De ahí la importancia de la medición por medio de un potencióstato.

Del análisis también se obtuvo que la resistencia óhmica haya sido muy similar en las 3 CCM medidas, esto debido a que reciben el mismo afluente, por lo tanto la diferencia en el desempeño residió en la capacidad de los microorganismos para realizar la transferencia de carga.

A continuación se muestran los resultados de la EIE también analizados mediante gráficos de Bode (Figura 3.21 y 3.22), donde el logaritmo de la impedancia Z y el ángulo de fase son graficados contra el logaritmo de la frecuencia “ f ” de la señal de corriente alterna aplicada.

El espectro de impedancia tanto del cátodo como del ánodo sigue un modelo de una constante en el tiempo, en el cual la resistencia de la solución está en serie con la combinación en paralelo de la capacitancia del electrodo y su resistencia a la transferencia de carga.



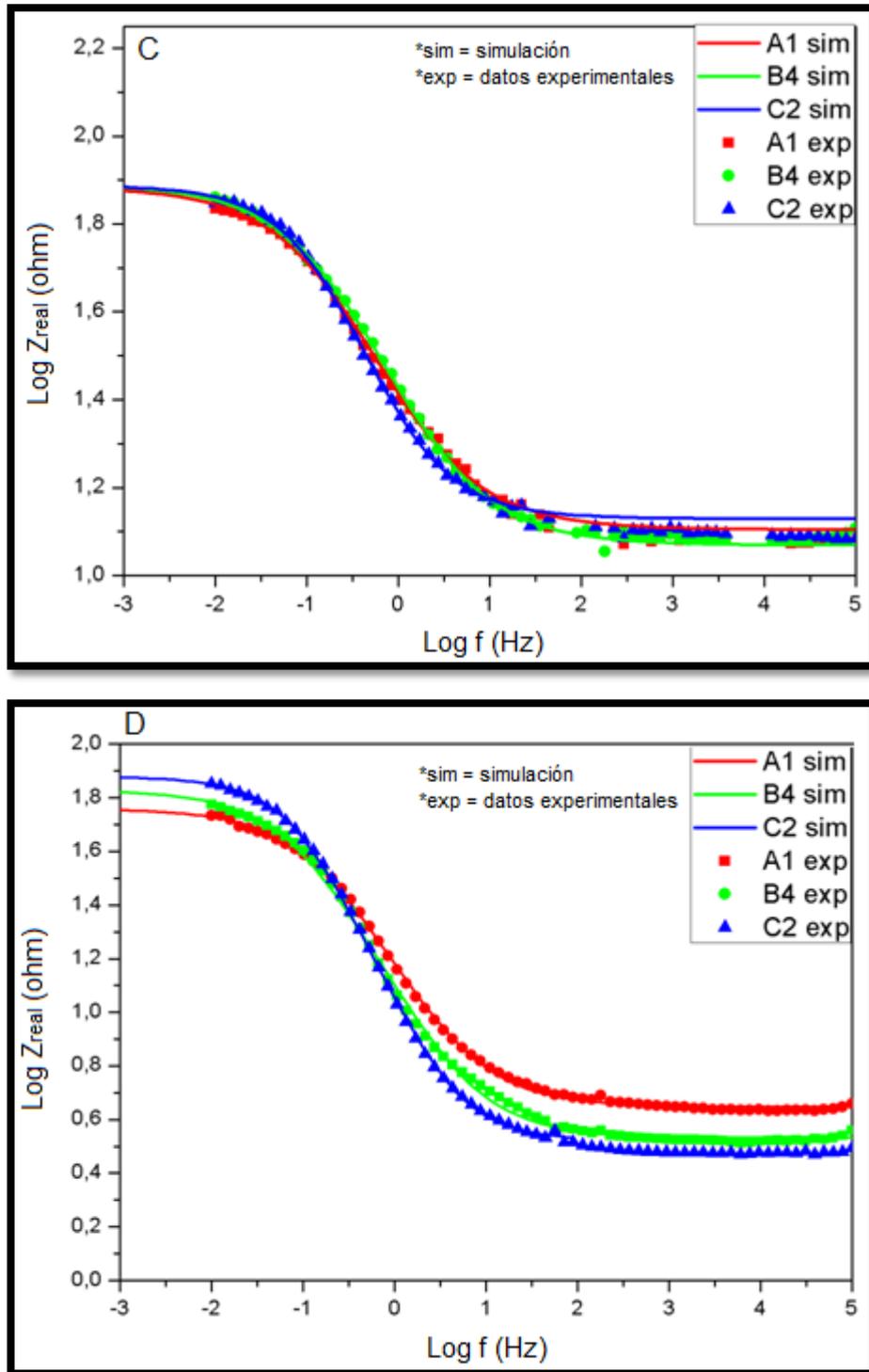
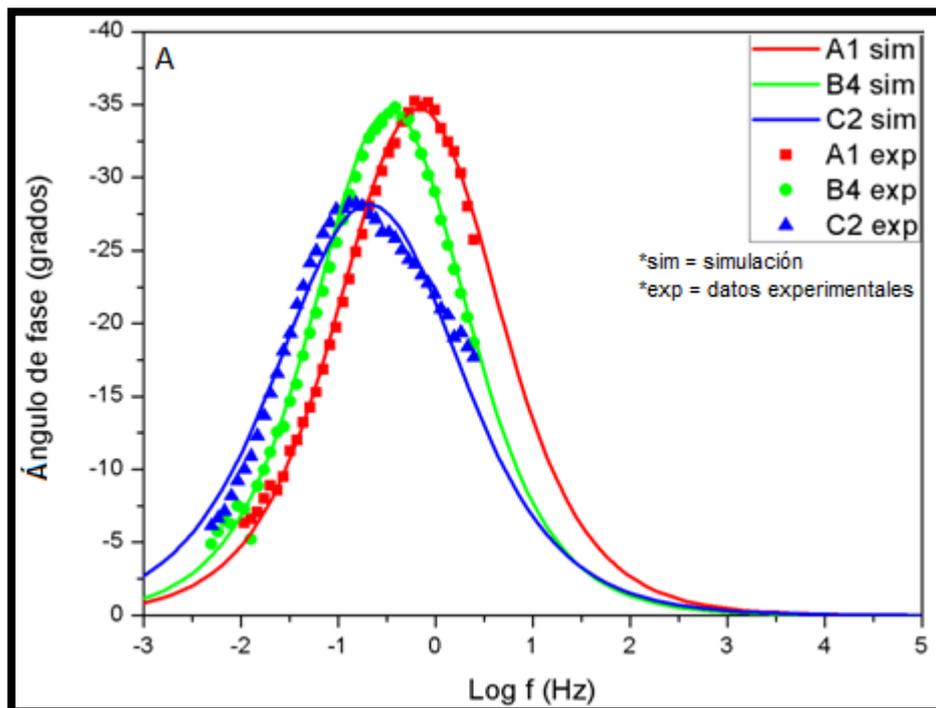


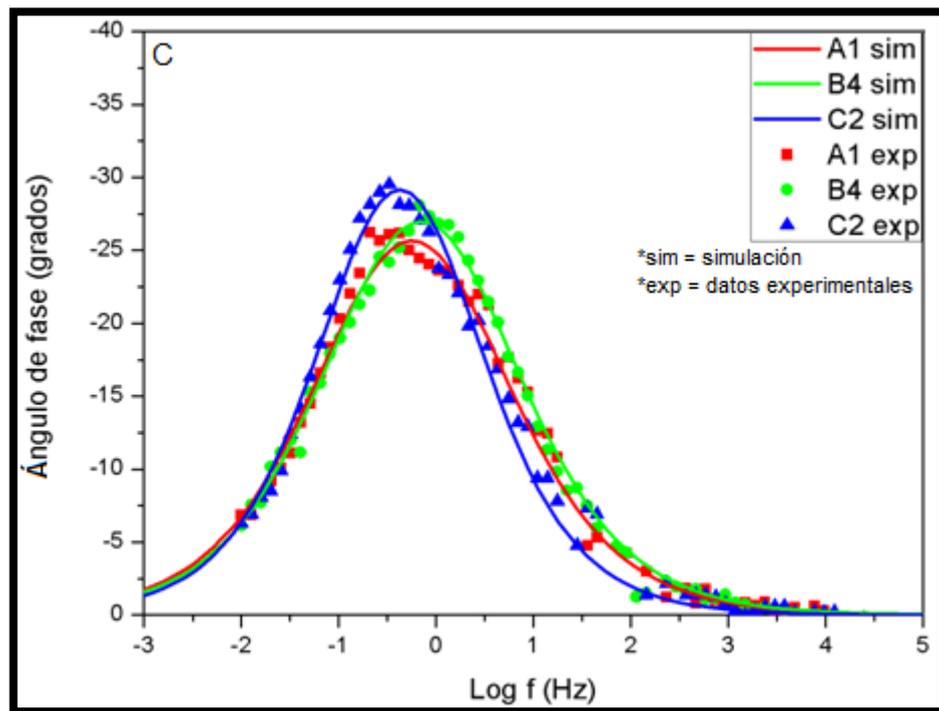
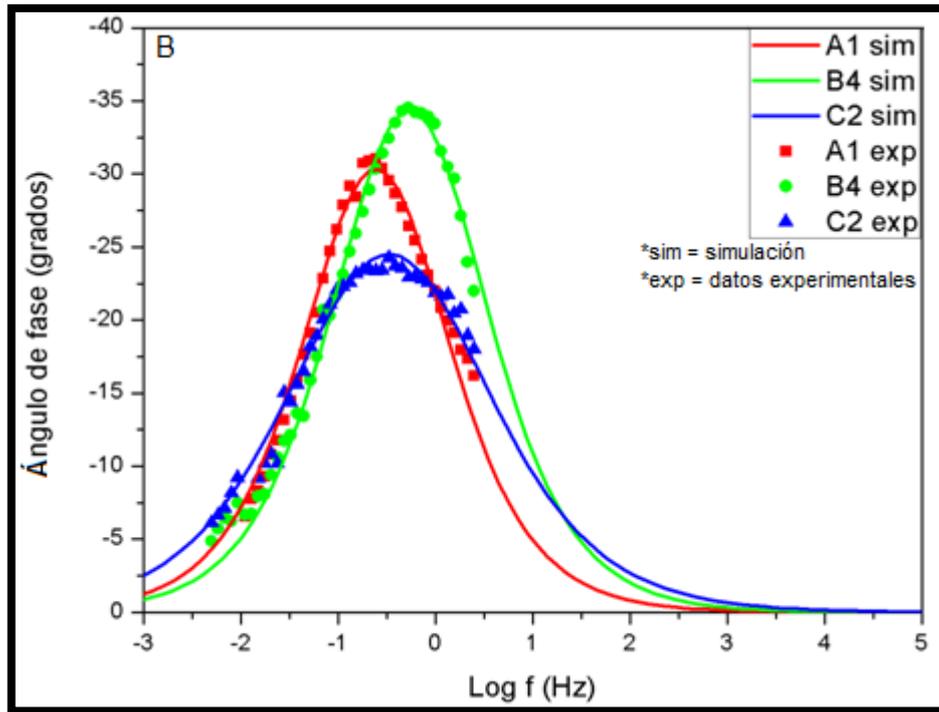
Figura 3.21. Gráfico de Bode, Log Z contra Log f para 3 ánodos con concentración de sustrato de (A) 500 ppm, (B) 1000 ppm, (C) 2000 ppm y (D) 3 cátodos

En la Figura 3.21 se pueden apreciar con ayuda de la simulación, regiones horizontales que corresponden a la resistencia óhmica en la región de altas frecuencias y resistencia a la transferencia de carga en la región de bajas frecuencias.

La recta de pendiente negativa que se observa corresponde a los intervalos de frecuencia en los que predomina la reactancia capacitiva [132]. Todos los espectros de impedancia fueron capacitivos entre las frecuencias de 10 a 0.1 Hz.

El ángulo de fase, es el ángulo entre las direcciones de las componentes real e imaginaria de la impedancia a una frecuencia dada. Para un capacitor puro, el ángulo de fase es -90° mientras que para una resistencia es cero. Para un circuito con capacitores y resistencias se esperan valores entre 0 y -90° dependiendo de la frecuencia. En nuestros diagramas el ángulo de fase máximo estuvo entre los -25 y -52° , un comportamiento capacitivo puro, como se mencionó anteriormente, se suele identificar por un ángulo de fase de -90° en la región de bajas frecuencias, desviaciones de este comportamiento indican que la respuesta no es puramente capacitiva esta fue otra razón por la que el comportamiento tuvo que ser modelado en términos de un elemento de fase constante la cual se encuentra en el intervalo entre 0 y -90° [142].





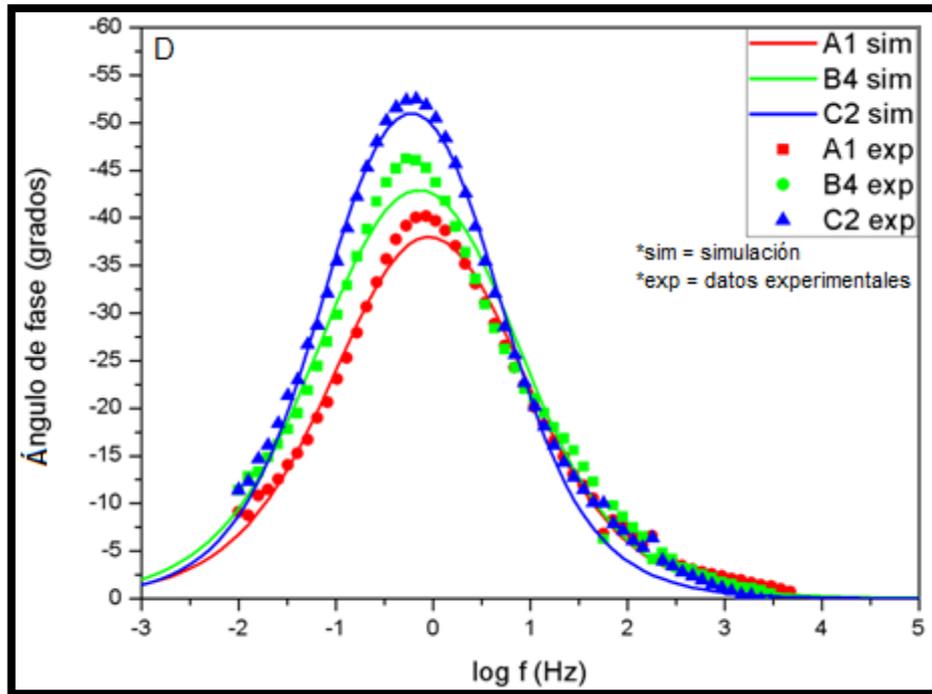


Figura 3.22. Gráfico de Bode, Ángulo de fase contra Log f para 3 ánodos con concentración de sustrato de (A) 500 ppm, (B) 1000 ppm, (C) 2000 ppm y (D) 3 cátodos.

La frecuencia a la cual el ángulo de fase alcanza su máximo está determinado por la resistencia a la transferencia de carga, altas resistencias a la transferencia de carga disminuirán la frecuencia a la que se da el máximo ángulo de fase, como se mencionó anteriormente las CCM presentan altas resistencias a la transferencia de carga [121] y esto se puede comprobar con los diagramas de ángulo de fase, donde todos los máximos se encuentran en la región de bajas frecuencias menores a 1Hz. Tanto los ánodos como los cátodos exhiben sólo una constante de tiempo representada por la forma de campana en los gráficos de ángulo de fase esta constante de tiempo se encuentra en la región de bajas frecuencias y corresponde a un proceso farádico.

El proceso anódico en las bajas frecuencias menores a 1Hz es atribuido a la impedancia de transferencia de carga por ejemplo cuando se lleva a cabo la oxidación de sustrato. Las reacciones en las regiones de alta frecuencia mayores a 100Hz describen procesos electroquímicos rápidos tales como la oxidación de iones metálicos solubles en el medio. La respuesta entre las frecuencias de 1 a 100 Hz es atribuida a la transferencia de carga entre mediadores endógenos y el electrodo. En el cátodo, la respuesta electroquímica en las regiones de baja frecuencia es atribuida a la

reducción del oxígeno [143], en los gráficos de Bode de este estudio el ángulo de fase alcanza un máximo: entre -27 y -35 grados para la concentración de 500 ppm, entre -22 y -35 grados para la concentración de 1000 ppm, entre -25 y -32 grados para la concentración de 2000 ppm y entre -37 y -52 grados para los cátodos, todos dentro de la zona de bajas frecuencias entre 0 y 0.1 Hz, por lo tanto en base a Ramasamy y colaboradores [143] la impedancia es debido a la oxidación de sustrato en los ánodos, así como la impedancia por reducción del oxígeno en los cátodos.

En la Tabla 3.4. Se presenta una comparación de distintos estudios con esta investigación. Se puede observar que las CCM de las distintas investigaciones presentadas en la Tabla, son dispositivos altamente resistivos, en donde diversos factores, como cátodo, ánodo, volumen, etc. son los que determinan la resistencia interna del sistema. La resistencia de las tres CCM medidas en este estudio se encontraron dentro del promedio de resistencias en las CCM, sin embargo, es muy difícil hacer una comparación directa ya que la resistencia interna depende en gran medida del material utilizado, catalizadores como platino, sustrato, configuración del reactor, separación entre electrodos, etc. Por ejemplo, CCM de una sola cámara presentan menor resistencia óhmica debido a la ausencia de membrana, pero esto mismo hace que tengan una menor eficiencia coulombica ya que el sustrato puede ser oxidado por medio de oxígeno que se difunde desde el cátodo [27] es por esto que para poder hacer una comparación en cuanto eficiencia utilizando la impedancia es necesario que la configuración de la CCM sea idéntica. También cabe aclarar que entre una técnica y otra existen diferencias, por lo que solamente podemos considerar ciertos comportamientos o tendencias entre si, a menos que se conozca el error implícito en las mediciones por cada una de las técnicas.

Tabla 3.4. Comparación de la resistencia interna de diferentes CCM.

Ánodo	Cátodo	Volumen útil	Resistencia Interna total (Ω)	Referencia
Malla de acero inoxidable	Plato de grafito	600 mL	96	[110]
Barras de grafito con carbón granular	Tela de carbón	20 L	225	[144]
Tela de carbon	Filtro de carbon	75 mL	95	[145]
Filtro de carbon	Filtro de carbón granular	430 mL	116	[29]
Filtro de grafito	Filtro de grafito	750 mL	18.43	[146]
Polvo de llanta	Tela de carbon	140 mL	574	[147]
Tela de carbón	Papel Carbón	200 mL	244	[148]
Carbón granular con malla de acero inoxidable	Carbón granular con malla de acero inoxidable	2.5 L	271	Este estudio

3.2.3 Parámetros Físicoquímicos

Temperatura

Aunque la temperatura generalmente no es un factor limitante para el funcionamiento de las CCM [149] si puede afectar su rendimiento. A temperaturas mesofílicas de 20-35 °C), se favorece la cinética de todos los procesos que se llevan a cabo dentro del reactor, desde la degradación de moléculas complejas a ácidos grasos volátiles (AGVs), así como el consumo de estos últimos. Larrosa-Guerrero y colaboradores [150], utilizaron dos intervalos de temperaturas, observaron que a temperaturas entre los 4 y 15 °C disminuye la remoción de DQO hasta 58% mientras en temperaturas de 20 a 35 °C la remoción de DQO es mayor al 91%, además, a bajas temperaturas (4 y

15 °C) existe una mayor acumulación de AGVs mientras a altas temperaturas los AGVs son consumidos casi en su totalidad, la mayor acumulación de AGV en su experimento fue a una temperatura de 8 °C con 235.53 mg/L mientras que la más baja fue de 28.66 a una temperatura de 35 °C, de la misma forma la densidad de potencia fue mayor con CCM operadas a altas temperaturas, donde obtuvieron 190 mW/m³ a 35 °C en comparación con 15 mW/m³ obtenidos a 4 °C.

Una ventaja en la operación del stack de CCM de este estudio fue la temperatura ambiente de la ciudad de Mérida, durante el experimento la temperatura estuvo entre los 27 y 31 °C esto fue benéfico ya que el intervalo de temperaturas mesofílicas mejora la remoción de materia orgánica, así como su densidad de potencia. Las temperaturas correspondientes a las distintas concentraciones de sustrato se presentan en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Temperatura en el stack de CCM.

Concentración de sustrato (ppm)	Temperatura promedio (°C)	Fecha
200	27	febrero - abril
500	30	abril - mayo
1000	31	mayo - junio

Mathuriya y Sharma [151] experimentaron con dos temperaturas (35 y 45 °C) en 5 tipos de aguas residuales [agua residual de cervecería (ARC), industria del azúcar (ARA), lácteos (ARL), municipal (ARM) y de industria del papel (ARP)] y observaron el efecto en la producción de corriente (Figura 3.23), el ARA fue la que mostró mejores resultados en ambas temperaturas, alcanzando un valor de 11.39 mA después de 5 días de operación, sin embargo, al incrementar la temperatura a 45 °C este valor descendió hasta 9 mA, los otros cuatro tipos de aguas residuales tuvieron un comportamiento similar, al alcanzar un máximo en la generación de corriente (ARC=10.92 mA, ARM=9.01 mA, ARL=8.39 mA y ARP=7.82 mA) a 35 °C y una menor generación de corriente (ARC=8.2 mA, ARM=8.1 mA, ARL=7.2 mA y ARP=6.5 mA) tras aumentar la temperatura a 45 °C. Estos resultados eran los esperados ya que la mayoría de los microorganismos proliferan más rápidamente entre los 30 y 35 °C, temperaturas más altas pueden resultar en menos multiplicación celular y menor crecimiento (debido a que las proteínas de las bacterias comienzan a desnaturalizarse

y se rompe la pared celular), por lo tanto, menos disponibilidad de bacterias que puedan oxidar la materia orgánica y liberar electrones para la generación de corriente.

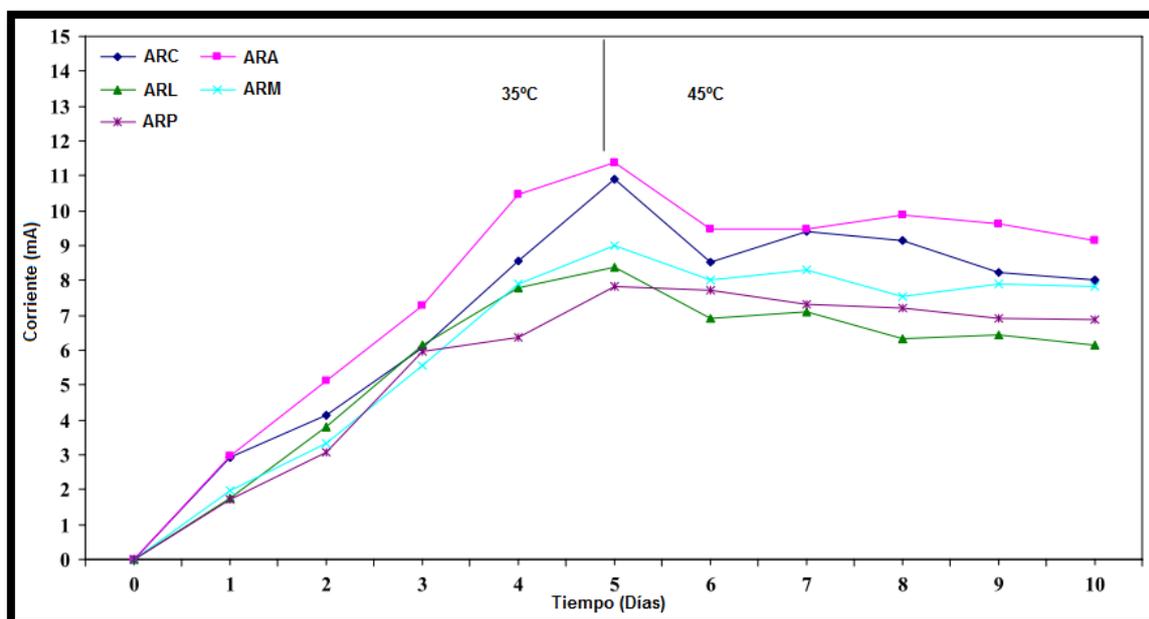


Figura 3.23. Generación de corriente con temperaturas de 35 y 45 °C [151].

Ácidos Grasos Volátiles

Los principales productos solubles finales de la digestión anaerobia son el ácido acético, propiónico y butírico [152]. En este experimento se diseñó el dispositivo de tal forma que en el SAT de la fosa séptica modificada se llevó a cabo la hidrólisis de compuestos complejos (sacarosa) y la fermentación de compuestos más simples a ácidos grasos volátiles que son parte del afluente de las CCM. En la Figura 3.24 se muestra un cromatograma con los tiempos de residencia de los AGVs que se cuantificaron.

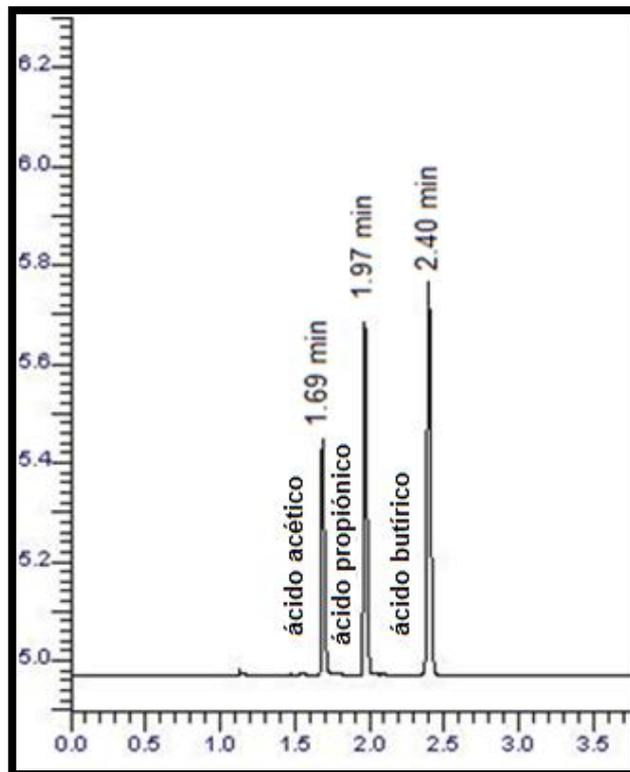


Figura 3.24. Tiempos de residencia en un cromatograma de AGVs.

En la Tabla 3.6 se muestra la concentración de AGVs en distintas partes del dispositivo durante la alimentación con distintas concentraciones de sustrato.

Tabla 3.6. Concentración de AGVs

Parte del dispositivo	Concentración de ARS (ppm)	Ac. Acético (ppm)	Ac. Propiónico (ppm)	Ac. Butírico (ppm)
SAT	200	ND	ND	ND
Afluente stack CCM		ND	ND	ND
Efluente stack CCM		ND	ND	ND
SAT	500	0.035	0.018	0.006
Afluente stack CCM		0.050	0.019	0.025
Efluente stack CCM		0.023	0.006	0.031

SAT		0.065	0.028	0.0001
Afluente stack CCM	1000	0.066	0.037	0.00006
Efluente stack CCM		0.009	0.003	ND

*ND = No Detectable

Se puede observar en la tabla anterior que las concentraciones de AGVs son muy pequeñas esto probablemente debido a la facilidad con que son degradados los AGVs. Velasquez Orta y colaboradores [154] en su investigación utilizaron distintos sustratos desde compuestos simples como acetato y glucosa hasta más complejos como el almidón y observaron que cuando son sustratos simples llega a haber acumulación de AGVs, sin embargo, con el almidón no hay acumulación, ellos asumen que las comunidades bacterianas en las CCM consumen los AGVs a una velocidad mayor de lo que se producen. Probablemente esta sea la razón por la que las cantidades de AGVs obtenidas en la fosa séptica modificada son muy pequeñas, ya que la fuente de carbono es sacarosa, la cual requiere de hidrolizarse en glucosa y fructosa antes de poder llevarse a cabo la fermentación para producir AGVs los cuales se degradan más rápidamente de lo que se generan, ya que las constantes de velocidad ($\sim 24 \text{ d}^{-1}$ a $40 \text{ }^\circ\text{C}$) de la hidrólisis son las menores en el proceso de digestión anaerobia [112, 113] de ahí la baja acumulación de AGV.

A pesar de las pequeñas cantidades obtenidas de AGVs se pudo realizar el siguiente análisis. Utilizando una concentración de 200 ppm la cantidad de AGVs fueron tan pequeñas que no pudieron ser detectadas por cromatografía de gases. En las concentraciones de 500 y 1000 ppm siguieron siendo pequeñas pero detectables. Se observó que la cantidad de ácido acético en el afluente del stack de las CCM fue mayor que la cantidad que hubo en el SAT lo que indicó que la materia orgánica fue degradada a través del dispositivo, el efluente del stack de CCM tuvo las menores cantidades de ácido acético, lo cual era de esperarse ya que es el sustrato más fácilmente degradado por las CCM [153]. El ácido propiónico tuvo un comportamiento similar al del acético degradándose casi en su totalidad al final del dispositivo. Con respecto al ácido butírico hubo resultados diferentes en la carga de 500 y de 1000 ppm, en la primera carga la producción de ácido butírico aumentó a través del dispositivo obteniéndose la mayor cantidad en el efluente de la CCM, mientras tanto

en la carga de 1000 ppm sucedió lo contrario la cantidad fue disminuyendo. Esto probablemente se debió a que en la carga de 1000 ppm el consumo de ácido acético y propiónico fue más rápido por lo que hubo una menor acumulación de estos AGVs lo que propició que la velocidad de degradación del ácido butírico se incrementara, de forma similar Choi y colaboradores [153] demostraron que ácidos de cadena más larga como el butírico se degradan de forma más fácil en ausencia de AGVs de cadena corta como el acético.

Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La DQO y DBO (demanda biológica de oxígeno) son parámetros comúnmente utilizados para medir la contaminación de aguas residuales. La DBO es definida como la cantidad de oxígeno requerida por los microorganismos para biodegradar la materia orgánica bajo condiciones aerobias a 20 °C. La DQO es la cantidad de oxígeno que se requiere para oxidar la materia tanto biodegradable como no biodegradable presente en el agua residual, ambas se expresan en ppm [155].

La DBO a pesar de ser uno de los parámetros utilizado en las normas oficiales mexicanas (NOM-001-ecol-1996) [156] para la disposición de aguas residuales, requiere largos períodos de incubación y tiene baja reproducibilidad, por lo que es muy difícil realizarlo frecuentemente, sin embargo, la DQO tiene un procedimiento muy simple, confiable y que se puede llevar a cabo en pocas horas, debido a esto, la medición de la DQO fue el parámetro principal utilizado para evaluar la contaminación del agua, con las distintas concentraciones de sustrato utilizadas en este experimento. La DQO indicó la eficiencia del dispositivo para remover la materia orgánica del agua residual.

En la Tabla 3.7 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de DQO utilizando las distintas concentraciones, las remociones obtenidas en el SAT, el stack de las CCM y finalmente en todo el dispositivo.

Tabla 3.7. Remoción de DQO

Concentración de sustrato (ppm)	Remoción de DQO en SAT (%)	Remoción de DQO en el stack de las CCM (%)	Remoción de DQO en el stack de las CCM (ppm)	Remoción de DQO total (%)
200	--	--	--	>95
500 (medición 1)	45	48.7	134	71.8
500 (medición 2)	46	61.1	165	79
500 (medición 3)	47	63	167	80.4
500 (medición 4)	55.4	68.1	152	85.8
1000	69.4	43.5	168	78.2
2000	84.8	53.7	163	93

La medición de DQO fue realizada tanto en el SAT como en el stack de CCM esto con el fin de conocer la contribución de cada dispositivo al tratamiento del agua residual. Se puede observar en la Tabla 3.7 que la remoción de DQO en el SAT fue incrementándose en el tiempo y conforme se aumentó la concentración de sustrato, hasta llegar a un porcentaje de remoción del 85%, lo cual fue equivalente a 1697 ppm removidas cuando se utilizó la concentración de 2000 ppm, esto indica que las bacterias acumuladas en el SAT se fueron haciendo más eficientes en la degradación del sustrato con el paso del tiempo.

La remoción de sustrato en el stack de la CCM también fue incrementándose en el tiempo hasta estabilizarse en aproximadamente 163 ppm removidas. En la Tabla 3.7 se observa como con la concentración de sustrato de 500 ppm el porcentaje de remoción se fue incrementando desde 48.7% hasta un 68%, el cual fue equivalente a 152 ppm removidas, sin embargo, el porcentaje de remoción disminuyó a 43.5 y 53.7 con las concentraciones de sustrato de 1000 y 2000 ppm, respectivamente, haciendo un análisis del equivalente en ppm removidas, se observó que este fue constante, por lo que, el stack de CCM tuvo un límite de remoción de 168 ppm, esto está muy relacionado con el voltaje y densidades de potencia presentados en los resultados anteriores, los ligeros decrementos en el VCA e incrementos en la densidad de

potencia fueron debido a la disminución de las resistencias óhmicas y de transferencia de carga en el tiempo y no al incremento en la concentración de sustrato.

Otro de los parámetros medidos por Mathuriya y Sharma [151] fue la DQO de las cinco aguas residuales (ver en discusión de resultados de temperatura), al igual que en la fosa séptica modificada en este trabajo la remoción de DQO en su experimento fue incrementándose en el tiempo hasta llegar a valores entre el 70 y 80%, lo cual sugiere que el consorcio bacteriano fue mejor tras el paso del tiempo hasta obtener las remociones mencionadas. También se observa que todos los tipos de aguas residuales del experimento de Mathuriya y Sharma, pudieron ser utilizados como fuentes de carbón por las bacterias, indicando que una amplia gama de sustratos pueden ser usados en las CCM.

Otro estudio en el cual también se muestra el incremento de remoción de DQO a través del tiempo fue el de Ghangrekar y Shinde [157], trataron un agua residual sintética con sacarosa como fuente de carbón.

La remoción de la DQO fue aumentando en el tiempo de 50% en los primeros días hasta el 90% en el día 78, llegaron a la conclusión que el tiempo es fundamental en la adaptación de las bacterias para la degradación de sustrato y la consecuente generación de electricidad.

La comparación de DBO y DQO nos indica si el compuesto es fácilmente biodegradable o no, un cociente de DQO:DBO mayor a 100 nos indica que el compuesto no es biodegradable; mientras que, un cociente menor a 10 significa que el compuesto es fácilmente biodegradable, un valor entre 100 y 10 indica dificultad en el proceso de biodegradación [158]. Para hacer una comparación entre DQO y DBO en este estudio, se midieron ambos parámetros con una concentración inicial de DQO 2500 ppm suministrada al SAT y se tomaron las muestras antes y después del stack de CCM (Tabla 3.8).

Tabla 3.8. Medición de DQO y DBO en afluente y efluente de las CCM

Parámetro	Inicial	Final	Remoción (%)
DQO (ppm)	990	474	52
DBO (ppm)	697	230	67
DQO/DBO	1.42	2.06	

Los cocientes de DQO:DBO inicial y final indicaron que el sustrato es fácilmente biodegradable. También es importante observar que la degradación de materia no biodegradable fue de sólo 5% mientras que el 95% de la remoción de DQO correspondió a materia biodegradable.

En el experimento de Ghangrekar y Shinde 2007 [157] alimentaron una CCM utilizando un agua residual sintética con la siguiente composición: Sacarosa (300-450 ppm), NaHCO₃ (480ppm), NH₄Cl (95.5ppm), K₂HPO₄(10.5 ppm), KH₂PO₄(5.25 ppm) y MgSO₄7H₂O (19.2 ppm). Esta agua residual de composición similar a la utilizada en la fosa séptica modificada, tuvo un cociente inicial DQO:DBO de 1.4 y un cociente final de 1.6, esto indicó que la mayoría del sustrato utilizado fue biodegradable.

Levfevre y colaboradores [159], realizaron una revisión de diversos estudios sobre el tratamiento de aguas residuales domésticas con CCM y propusieron que una remoción de DQO del 80% es óptimo en CCM. En la Tabla 3.9 se presenta una comparación de las remociones de DQO de varios experimentos y de este estudio.

Tabla 3.9. Comparación de remoción de DQO en CCM para diferentes tipos de sustrato y configuraciones.

Sustrato	VCA (V)	DQO inicial (ppm)	Remoción DQO (%)	Referencia
Acetato	0.6	1000	80	[160]
AR papel	0.5	600	80	[148]
Acetato	0.72	1250	85	[147]
Glucosa	0.56	250	83.7	[146]
Acetato	0.65	200	80	[159]
Sacarosa	0.54	500	86	Este estudio

*AR = Agua Residual

La remoción de DQO depende de muchos factores, como el tiempo de retención hidráulica, geometría y materiales del reactor, sustrato, etc. [17]. En este estudio se observaron remociones de materia orgánica superiores al 80% con todas las concentraciones de sustrato utilizadas.

La norma oficial mexicana Nom-001-ecol-1996 [156], establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales en aguas y bienes nacionales. El valor máximo de DBO₅ permisible se menciona en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Límite máximo permisible de DBO₅ [156]

	Aguas						Humedales Naturales	
	Explotación pesquera, navegación y otros usos		Recreación		Estuarios		P.M.	P.D.
	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.	P.M.	P.D.		
DBO ₅ (ppm)	150	200	75	150	75	150	75	150

P.M. = Promedio Mensual; P.D.= Promedio Diario

La relación DQO:DBO es de 1.7 ± 3 . Se obtuvieron porcentajes de remoción superiores al 80%, el efluente del sustrato con concentración inicial de 1000 ppm fue 218 ppm, por lo tanto, se encuentra por encima de los límites permisibles para descarga en los cuerpos receptores, lo que hace necesario el uso de un tercer implemento que termine de reducir la materia orgánica del agua residual, los efluentes de los sustratos con concentraciones de 200 y 500 ppm sí se encuentran dentro de los límites máximos permisibles que marca la Nom-001-ecol-1996 con 10 y 71 ppm respectivamente. El sustrato con concentración de 2000 ppm a pesar de tener un alto porcentaje de remoción se encuentra fuera de los límites permisibles, sin embargo, esta concentración solamente fue utilizada con el fin de experimentar en el sistema con una carga dos veces mayor a la máxima, ya que la DQO de las aguas residuales domésticas se encuentra en el intervalo de 200 a 1000 ppm.

pH

El pH es un indicador de equilibrio en las reacciones durante la digestión anaerobia. Las bacterias generalmente requieren un pH cercano al neutro (entre 6.5 y 8) para su

crecimiento óptimo [121, 68, 161]. Yuan y colaboradores [145] utilizaron distintos pH en su investigación y determinaron que usar un pH ácido de 5 puede afectar de forma negativa a la CCM aumentando resistencia a la transferencia de carga y disminuyendo la generación de corriente, mientras que con un pH de 9 pudieron observar por medio de microscopía electrónica de barrido que esta condición beneficiaba la formación de la biopelícula en la CCM mejorando su desempeño. Para detectar cualquier anomalía en los procesos de digestión anaerobia en la fosa séptica modificada u oxidación de sustrato en el stack de CCM se dio seguimiento al pH en todo el dispositivo, en las Figuras 3.25, 3.26 y 3.27 se muestran los pH obtenidos durante las distintas concentraciones de sustrato.

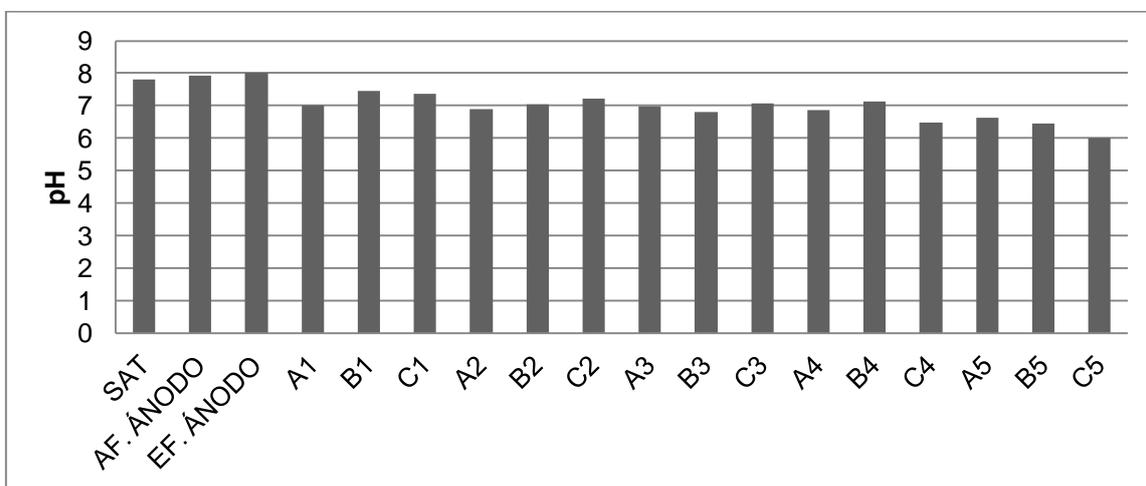


Figura 3.25. pH promedio en SAT. Afluente del ánodo (AF. ÁNODO), efluente del ánodo (EF. ÁNODO) y en cada una de las CCM del stack para 200 ppm.

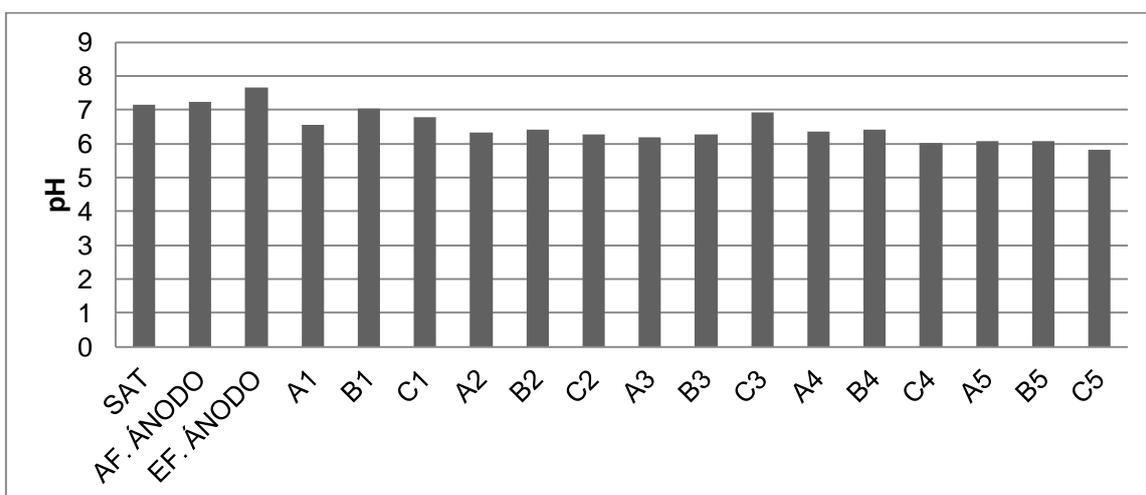


Figura 3.26. pH promedio en SAT. Afluente del ánodo (AF. ÁNODO), efluente del ánodo (EF. ÁNODO) y en cada una de las CCM del stack para 500 ppm.

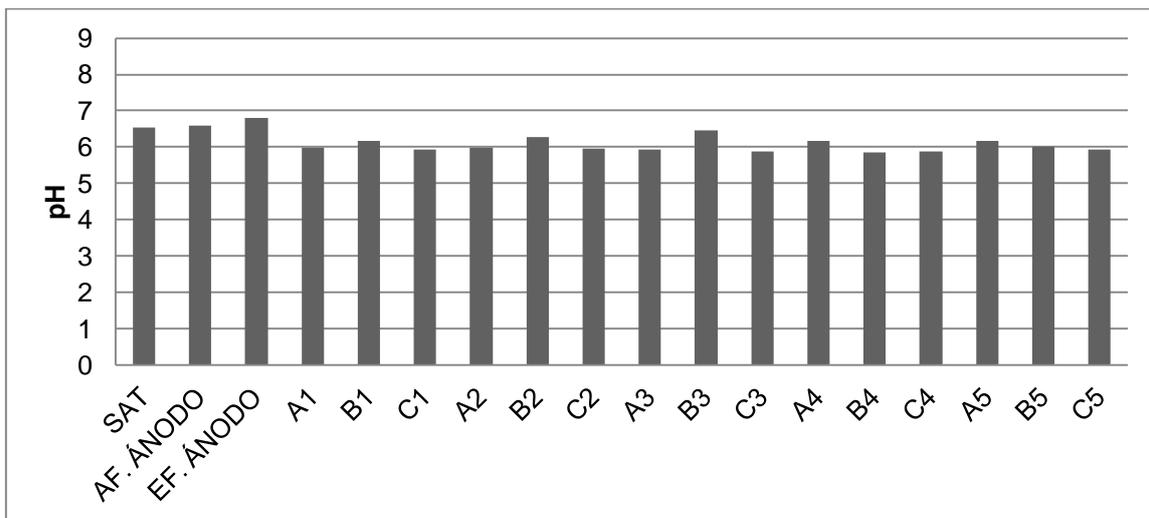


Figura 3.27. pH promedio en SAT. Afluente del ánodo (AF. ÁNODO), efluente del ánodo (EF. ÁNODO) y en cada una de las CCM del stack para 1000 ppm.

El pH del stack de las CCM se mantuvo estable sin la necesidad de adicionar buffers, sólo con ligeras variaciones que no afectaron el desempeño del dispositivo, la parte anódica tuvo un pH entre 6.5 y 7.9 en tanto que el pH de los catolitos osciló entre seis y siete.

Ren y colaboradores [51] encontraron que en una CCM de dos cámaras, la densidad de potencia disminuyó de 143 mW/m^2 a casi cero cuando el pH descendió de 7 a 5.2 debido a los productos ácidos de la fermentación; sin embargo, la densidad de potencia se restableció al volver a establecer el pH 7.

Puig y colaboradores [161] mostraron la influencia del pH del ánodo en la densidad de potencia de su CCM, ésta se incrementó un 80% de 0.36 W/m^3 (a un pH de 6) a 0.66 W/m^3 (a un pH de 9.5). Sin embargo, a un pH de 10, la densidad de potencia descendió a 0.5 W/m^3 .

Rozendal y Colaboradores [68] mostraron que en el cátodo un incremento en el pH estuvo asociado a un descenso en la generación de potencia de su CCM.

El pH del electrolito es crucial en la generación de potencia en las CCM. Generalmente las bacterias requieren un pH cercano al neutro para su crecimiento debido a que el citoplasma de la mayoría de las bacterias se encuentra a pH 7; mientras que la

reducción del oxígeno en el cátodo se ve beneficiada en pH menores a siete [68]. En el stack de CCM se pudieron mantener dos condiciones de pH diferentes debido al uso de la PEM Nafion® 117, lo cual resultó benéfico ya que como se mencionó anteriormente tanto el ánodo como el cátodo se desempeñan mejor a diferentes valores.

CONCLUSIONES

A partir de los datos experimentales obtenidos en esta investigación se concluye lo siguiente:

La fosa séptica modificada con el SAT y el stack de CCM pudo dar tratamiento exitoso a aguas residuales sintéticas con concentraciones similares a un agua residual doméstica real e incluso mayores, utilizando concentraciones de 200, 500, 1000 y 2000 ppm se obtuvieron remociones del 95, 86, 78, 93 %, respectivamente.

El stack de CCM generó electricidad bajo todas las concentraciones de sustrato utilizadas (200-2000 ppm), sin embargo, cuando es utilizada una concentración de 1000 ppm se alcanzó la mayor densidad de corriente con las tres CCM a las que se les realizó la curva de polarización CCM-A1, CCM-B5 y CCM-C2 alcanzando densidades de potencia de 152, 121 y 97 mW/m³, respectivamente.

A través del uso de supercapacitores se pudo almacenar la energía generada por el stack de las CCM y por medio de la conexión en serie de estos, se generó un voltaje de hasta 8 V al que se le dio una aplicación práctica como la iluminación de una lámpara LED.

La resistencia interna de las tres CCM estuvo relacionada con la concentración de sustrato, donde a menor concentración de 500 ppm se generó la mayor resistencia óhmica: 13.7, 18.5 y 22.5 Ω y de transferencia de carga: 85.9, 103.7 y 117.1 Ω para CCM-A1, CCM-B4 y CCM-C2, respectivamente, y se obtuvo la menor resistencia con la concentración más alta de sustrato de 2000 ppm obteniendo una resistencia óhmica de: 8.0, 8.2 y 8.5 Ω y de transferencia de carga: 48.8, 52.0 y 54.9 Ω para CCM-A1, CCM-B4 y CCM-C2, respectivamente. La resistencia a la transferencia de carga estuvo relacionada con el crecimiento de la biopelícula a través del tiempo.

Debido a que el sustrato en la fosa séptica modificada fluye por gravedad, no es necesario el uso de bombas, por lo que el consumo energético de operación es nulo.

El pH en el ánodo tuvo valores entre 6.5 y 7.9, mientras que en el cátodo entre seis y siete sin la necesidad de agregar buffers, estos pH son benéficos para el desarrollo de bacterias exoelectrógenas para la generación de corriente así como para la degradación de sustrato, lo cual resulta muy benéfico para el costo del sistema.

La temperatura medida dentro de la fosa séptica modificada (27-31 °C) fue benéfica para el proceso de degradación del sustrato.

El material utilizado en la fabricación del stack de CCM fue de bajo costo a excepción de la membrana, la cual puede ser sustituida por cualquier membrana con características similares para disminuir el costo del stack de CCM.

PERSPECTIVAS

Se propone:

Mejorar la parte hidráulica del cátodo, para que la alimentación se lleve a cabo de forma continua al mismo tiempo en los 15 cátodos sin la necesidad de estarlo haciendo individualmente.

Utilizar otra membrana más económica en la CCM, por ejemplo, alguna desarrollada en CICY, o de otra marca como Ultrex CMI-7000[®], Fumasep-FAD, Fumasep-FBM, etc.

Operar el stack de CCM sin membrana, y evaluar su efecto en las resistencias óhmicas y generación de electricidad, ya que también podría haber pérdidas debido a la oxidación de sustrato de forma aerobia.

Evaluar la fosa séptica modificada con aguas residuales domésticas reales estimar la eficiencia del SAT en la retención y degradación de sólidos.

Recolectar, medir y analizar la composición del gas metano generado en el SAT, de forma que se pueda hacer un balance de masa que indique el porcentaje de reducción en los gases de efecto invernadero respecto a las fosas sépticas convencionales de la ciudad.

Seguir desarrollando el estudio en los procesos bioquímicos que suceden dentro de las CCM, identificación y cuantificación del consorcio microbiano presente tanto en el SAT como en el stack de CCM.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Comisión Nacional del Agua, Análisis de alternativas para el uso sustentable del agua en el mediano y largo plazos, 2010.
- [2] J. Alcocer; A. Lugo; M. Sánchez; E. Escobar, Contaminación del agua subterránea en la península de Yucatán, *Imagen Veterinaria*, 1, 1: 41-50,1999.
- [3] INAFED, Enciclopedia de los Municipios y Delegaciones de México, <http://www.inafed.gob.mx/work/templates/enciclo/yucatan/municipios/31050a.htm>, 2010.
- [4] H. Liu, y B.E. Logan, Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane; *Environmental Science & Technology*, 38, 14: 4040-4046, 2004.
- [5] R.A. Bullen; T.C. Arnot,; J.B. Lakeman,; F.C. Walsh, Biofuel cells and their development, *Biosensors & Bioelectronics*, 21 11: 2015-2045, 2006.
- [6] X. Zhang, Preparation y characterization of proton exchange membranes for direct methanol fuel cells, PhD Thesis, Universitat Rovira I Virgili, Department of Chemical Engineering, España, 2005.
- [7] B. H. Kim; D. H Park; P. K. Shin; I. S. Chang; H.J. Kim, Mediator-Less Biofuel Cell. U.S. Patent 5976719, 1999.
- [8] H. Liu; R. Ramnarayanan; B.E. Logan, Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell, *Env. Sci. Technol.* 38: 2281-2285, 2004.
- [9] B. E. Logan, Energy sustainability of the water infrastructure using microbial fuel cell technologies, 2009.
- [10] V. Shah, Emerging Environmental Technologies. Springer, Netherlands, 2008, 174 p.

- [11] B. E. Logan y J. M. Regan, Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells, *Trends in Microbiology*, 14, 12: 512-518, 2006.
- [12] D. Jiang y B. Li, Granular activated carbon single-chamber microbial fuel cells GAC-SCMFCs: a design suitable for large-scale wastewater treatment processes. *Biochemical Engineering Journal*. 471-3:31-37, 2009.
- [13] Y. Ahn y B.E. Logan, Domestic wastewater treatment using microbial fuel cells and electrical energy production, *Bioresource Technology*, 101, 2: 469-475, 2009.
- [14] Y. Feng; X. Wang; B.E. Logan; H. Lee, Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 78, 5: 873-880, 2008.
- [15] J. Heilmann y B.E. Logan, Production of electricity from proteins using a single chamber microbial fuel cell, *Water Environment Research*, 78, 5: 531-537, 2006.
- [16] T. Takaishi; A. Numata; R. Nakano; K. Sakaguchi, Approach to High Efficiency Diesel and Gas Engines. Mitsubishi Heavy Industries Technical Review, 2008.
- [17] K. Rabaey; L. Angenent; U. Schröder; J. Keller, Bioelectrochemical Systems: from extracellular electron transfer to biotechnological application, IWA Publishing, London, UK, 2010, 467 pp.
- [18] X. Wang; Y.J. Feng; H. Lee, Electricity production from beer brewery wastewater using single chamber microbial fuel cell, *Water Science and Technology*, 57, 7: 1117-1121, 2008.
- [19] P. Aelterman; S. Freguia; J. Keller; W. Verstraete; K. Rabaey, The anode potential regulates bacterial activity in microbial fuel cells, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 78: 409-418, 2008.
- [20] T. Heijne; H.V.M. Hamelers; V. De Wilde; R.A. Rozendal; C.J.N. Buisman, A bipolar membrane combined with ferric iron reduction as an efficient cathode

system in microbial fuel cells, *Environmental Science and Technology*, 40, 17: 5200-5205, 2006.

- [21] O. Lefebvre; A. Uzabiaga; I.S. Chang; B.H. Kim; H. Yong, Microbial fuel cells for energy self-sufficient domestic wastewater treatment a review and discussion from energetic consideration, *Appl Microbiol Biotechnol.* 89: 259-270, 2011.
- [22] J.B. Van Lier, High-rate anaerobic wastewater treatment: diversifying from end-of-the-pipe treatment to resource oriented conversion techniques, *Wat. Sci. Technol.* 578, 1137-1148, 2008.
- [23] S. J. You; Q.L. Zhao; J. Zhang; H. Liu; J.Q. Jiang; S.Q. Zhao, Increased sustainable electricity generation in up-flow air-cathode microbial fuel cells, *Biosensors & Bioelectronics*, 23, 7: 1157-1160, 2008.
- [24] Y. Zuo; S. Cheng; D. Call; B. E. Logan, Tubular membrane cathodes for scalable power generation in microbial fuel cells, *Environmental Science & Technology*, 41, 9: 3347-3353, 2007.
- [25] W. Li; G. Sheng; X. Liu; H. Yu, Recent advances in the separators for microbial fuel cells, *Bioresource Technology*, 102: 244-252, 2011.
- [26] B.E. Logan, *Microbial fuel cells*, John Wiley & Sons, New York, 2008, 200 p.
- [27] S. Freguia; K. Rabaey; Z. Yuan; J. Keller, Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cells, *Electrochimica Acta*, 53, 2: 598-603, 2007.
- [28] Q. Deng; X. Li; J.E. Zuo; B.E. Logan; A. Ling, Power generation using an activated carbon fiber felt ACFF cathode in an upflow microbial fuel cell, *Journal of Power Sources*, 195: 1130 – 1135, 2010.
- [29] S.E. Oh; B. Min; B.E. Logan, Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells, *Environmental Science & Technology*, 38, 18: 4900-4904, 2004.

- [30] S. Litster; C.R. Buie; T. Fabian; J.K. Eaton; J.G. Santiago, Active Water Management for PEM Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 154,10: B1049-B1058, 2007.
- [31] J. Greenman; A. Gálvez; L. Giusti; I. Ieropoulos, Electricity from landfill leachate using microbial fuel cells comparison with a biological aerated filter, *Enzyme and Microbial Technology*, 44: 112-119, 2009.
- [32] A. Gálvez; J. Greenman; I. Ieropoulos, Landfill leachate treatment with microbial fuel cells scale-up through plurality, *Bioresource technology*. 100: 5085-5091, 2009.
- [33] Y. Zuo; S. Cheng; B.E. Logan, Ion exchange membrane cathodes for scalable microbial fuel cells, *Environmental Science & Technology*, 42: 6967-6972, 2008.
- [34] T. Sleutels; H. Hamelers; R.A. Rozendal; C.J.N. Buisman, Ion transport resistance in Microbial Electrolysis Cells with anion and cation exchange membranes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 9: 3612-3620, 2009.
- [35] T.A. Heijne; H.V.M. Hamelers; V.D. Wilde; R.A. Rozendal; C.J.N. Buisman, A bipolar membrane combined with ferric iron reduction as an efficient cathode system in microbial fuel cells, *Environ. Sci. Technol.* 40, 5200–5205, 2006.
- [36] F. Harnisch; U. Schröder; F. Scholz, The Suitability of Monopolar and Bipolar Ion Exchange Membranes as Separators for Biological Fuel Cells, *Environmental Science & Technology*, 42: 1740-1746, 2008.
- [37] J. Kim; S. Oh; S. Cheng; B.E. Logan, Power generation using different cation, anion, and ultrafiltration membranes in microbial fuel cells, *Environ. Sci. Technol.* 41, 3: 1004–1009, 2007.
- [38] P.K. Dutta; K. Rabaey; Z. Yuan; J.R. Keller, Spontaneous electrochemical removal of aqueous sulfide, *Water Research*, 42, 20: 4965-4975, 2008.

- [39] K. Rabaey; K. Van de Sompel; L. Maignien; N. Boon; P. Aelterman; P. Clauwaert; L. De Schampelaire; H.T. Pham; J. Vermeulen; M. Verhaege; P. Lens; W. Verstraete, Microbial fuel cells for sulfide removal, *Environmental Science & Technology*, 40, 17: 5218-5224, 2006.
- [40] K. Rabaey; G. Lissens; W. Verstraete, Microbial fuel cells: performances and perspectives, *Biofuels for fuel cells: biomass fermentation towards usage in fuel cells*, 2005.
- [41] O. García-Rodríguez, Evaluación de la capacidad de intercambio catiónico del nafion® 117 y su relación con la densidad de poder en una celda de combustible microbiana, Tesis Licenciatura, Instituto Tecnológico de Mérida, México, 2009.
- [42] B.E. Logan; S. Cheng; V. Watson; G. Estadt, Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells, *Environmental Science & Technology*, 41, 9: 3341-3346, 2007.
- [43] Grupo Almont, <http://www.grupoalmont.com.mx/index>, 2004.
- [44] P. Deepak; V.B. Gilbert; L. Diels; K. Vanbroekhoven, A review of the substrates used in microbial fuel cells MFCs for sustainable energy production , *Bioresource Technology* , 101,6: 1533-1543, 2009.
- [45] F. Zhao; C.T. Robert; J. Varcoe, Techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective, *Chem. Soc. Rev.* 38, 7: 1926-1939, 2009.
- [46] M. Cox; D. Nelson, Lehninger: Principios de Bioquímica, Cuarta edición, Omega, 2005, 1152 pp.
- [47] Microbialfuelcell, The energy metabolism of microorganisms, <http://www.microbialfuelcell.org/www/index.php/Microbiology/3-The-energy-metabolism-of-microorganisms.html>, 2009.

- [48] D.R. Lovley, Bug juice: harvesting electricity with microorganisms, *N. at Rev. Microbiol.* 4, 7:497-508, 2006.
- [49] Y. Liu; F. Harnisch; K. Fricke; R. Sietmann; U. Schröder, Improvement of the anodic bioelectrocatalytic activity of mixed culture biofilms by a simple consecutive electrochemical selection procedure, *Biosensors & Bioelectronics*, 24: 1006-1011, 2008.
- [50] C. I. Torresl; A. Kato Marcus; B.E. Rittmann, Kinetics of consumption of fermentation products by anode-respiring bacteria, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 77, 3: 689-697, 2007.
- [51] Z.Y. Ren; T.E. Ward; J.M. Regan, Electricity production from cellulose in a microbial fuel cell using a defined binary culture. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4781–4786, 2007.
- [52] H. Mogens; C. M. van Loosdrecht, Biological wastewater treatment: principles, modelling and design, IWA Publishing, Ingleterra, 2008, 518 pp.
- [53] H. S. Lee; P. Parameswaran; A. Kato-Marcus; C.I. Torres; B.E. Rittmann, Evaluation of energy-conversion efficiencies in microbial fuel cells MFCs utilizing fermentable and non-fermentable substrates, *Water Research*, 42, 6-7: 1501-1510, 2008.
- [54] S. Freguia; K. Rabaey; Z.G. Yuan; J. Keller, Syntrophic Processes Drive the Conversion of Glucose in Microbial Fuel Cell Anodes, *Environmental Science & Technology*, 42, 21: 7937-7943, 2008.
- [55] C.I. Torres; A.K. Marcus; H.S. Lee; R. Krajmalnik-Brown; B.E. Rittmann, A kinetic perspective on extracellular electron transfer by anode-respiring bacteria, *FEMS Microbiology Reviews*, 34, 1 : 3-17, 2010.
- [56] U. Schröder, Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency, *PCCP*, 9: 619–2629, 2007.

- [57] Y.A. Gorby; S. Yanina; J.S. McLean; K.M. Rosso; D. Moyles; A. Dohnalkova; T.J. Beveridge; I.S. Chang; B.H. Kim; K.S. Kim; D.E. Culley; S.B. Reed; M. Romine; D.A. Saffarini; E.A. Hill; L. Shi; D.A. Elias; D.W. Kennedy; G. Pinchuk; K. Watanabe; S. Ishii; B.E. Logan; K.H. Nealson; J.K. Fredrickson, Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103, 30: 11358-11363, 2006.
- [58] D.R. Lovley, Extracellular electron transfer: wires, capacitors, iron lungs, and more, *Geobiology*, 6: 225-231, 2008.
- [59] I.S. Chang; H. Moon; O. Bretschger; J.K. Jang; H.I. Park; K.H. Nealson; B.H. Kim, Electrochemically active bacteria EAB and mediator-less microbial fuel cells, *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 16, 2: 163-177, 2006.
- [60] J.C. Biffinger; J. Pietron; O. Bretschger; L.J. Nadeau; G.R. Johnson; C. Williams; K.H. Nealson; B.R. Ringeisen, The influence of acidity on microbial fuel cells containing *Shewanella oneidensis*, *Biosensors & Bioelectronics*, 24, 4: 906-911, 2008.
- [61] M. Venkata; S. Veer Raghavulu; S. Srikanth; P.N. Sarma, Bioelectricity production by mediatorless microbial fuel cell MFC under acidophilic condition using wastewater as substrate: influence of substrate loading rate, *Current Science*. 92: 1720-1726, 2007.
- [62] APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association, Washington, DC, 1998.
- [63] C. Moon Jeong; J.D. Rae Choi; Y. Ahn; H. Nam Chang, Removal of volatile fatty acids VFA by microbial fuel cell with aluminum electrode and microbial community identification with 16S rRNA sequence, *Korean J. Chem. Eng.* 25,3: 535-541, 2008.

- [64] P. Varó, Contribución al estudio sobre el comportamiento ambiental y degradación de jabones, PhD Thesis, Universidad de Alicante, Departamento de Ingeniería Química, España, 1996.
- [65] K. Whitten; R. Davis; L. Peck, Química General, Quinta ed. Mc Graw Hill, México, 2002, Pp 1121.
- [66] C.I. Torres; H.S. Lee; B.E. Rittmann, Carbonate Species as OH⁻ Carriers for Decreasing the pH Gradient between Cathode and Anode in Biological Fuel Cells, *Environmental Science & Technology*, 42, 23: 8773-8777, 2008.
- [67] S. Veer Raghavulu; S. Venkata Mohan; R. Kannaiyah Goud; P.N. Sarma, Effect of anodic pH microenvironment on microbial fuel cell MFC performance in concurrence with aerated and ferricyanide catholytes, *Electrochemistry Communications*, 11, 2: 371-375, 2009.
- [68] R.A. Rozendal; H.V.M. Hamelers; C.J.N. Buisman, Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance, *Environ. Sci. Technol.* 40, 17: 5206–5211, 2006.
- [69] F. Harnisch; U. Schröder, Selectivity versus Mobility: Separation of Anode and Cathode in Microbial Bioelectrochemical Systems. *Chem. Sus. Chem.* 2, 10: 921-926, 2009.
- [70] B. Viridis; K. Rabaey; Z. Yuan; J. Keller, Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal, *Water Research*, 42, 12: 3013-3024, 2008.
- [71] B.E. Logan; B. Hamelers; R. Rozendal; U. Schroder; J. Keller; S. Freguia; P. Aelterman; W. Verstraete; K. Rabaey, Microbial fuel cells: Methodology and technology, *Environmental Science & Technology*, 40, 17: 5181-5192, 2006.
- [72] J. Larminie; A. Dicks, Fuel cell systems a explained, John Wiley & Sons;, Chichester, Inglaterra, 2003, 418 p.

- [73] H. Lou; Y. Huang, Encyclopedia of Chemical Processing. Ed. S. Lee, Taylor & Francis, vol. 2, 2005.
- [74] A.J. Bard y L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons. New York, 2001, 833 pp.
- [75] X. Wang; Y. Feng; H. Ren; H. Wang; H. Lee; N. Li; Q. Zhao, Accelerated start-up of two-chambered microbial fuel cells: Effect of anodic positive poised potential, *Electrochimica acta*, 54: 1109-1114, 2009.
- [76] D.R. Bond y D.R. Lovley, Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes, *Applied and Environmental Microbiology*, 69: 1548-1555, 2003.
- [77] S.K. Chaudhuri. y D.R. Lovley, Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells, *Nature Biotechnology*, 21: 1229-1232, 2003.
- [78] C.I. Torres; R. Krajmalnik-Brown; P. Parameswaran; A.K. Marcus; G. Wanger; Y.A. Gorby; B.E. Rittmann, Selecting Anode-Respiring Bacteria Based on Anode Potential: Phylogenetic, Electrochemical, and Microscopic Characterization, *Environmental Science & Technology*, 43, 24: 9519-9524, 2009.
- [79] F. Zhao; N. Rahunen; J.R. Varcoe; R. Roberts; C. Avignone-Rossa; A.E. Thumser; R.C.T. Slade, Factors affecting the performance of microbial fuel cells for sulfur pollutants removal, *Biosens. Bioelectron.* 24: 1931–1936, 2009.
- [80] EG&G Services, Fuel Cell Handbook. Parsons Inc. and Science Applications International Corporation. U.S. Department of Energy, 2004.
- [81] Y. Fan; E. Sharbrough; H. Liu, Quantification of the Internal Resistance Distribution of Microbial Fuel Cells. *Environmental Science and Technology*. 42: 8101–8107, 2008.

- [82] Z. He; S.D. Minteer; L.T. Angenent, Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell, *Environ. Sci. Technol.* 39, 14: 5262-5267, 2005.
- [83] J. Mendoza-Flores; R. Durán-Romero; J. Genescá-LLongueras, Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión, UNAM, <http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>, 2002.
- [84] P.M. Gomadam y J.W. Weidner, Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Energy Res.* 29:1133–1151, 2005.
- [85] Z. He y F. Mansfeld, Exploring the use of electrochemical impedance spectroscopy in microbial fuel cell studies, *Energy & Environmental Science*, 2: 215-219, 2009.
- [86] D. Linden y T.B. Reddy, Handbook of batteries, McGraw-Hill, USA, 2002, 1454p.
- [87] F. Zhao; F. Harnisch; U. Schröder; F. Scholz; P. Bogdanoff; I. Herrmann, Challenges and Constraints of Using Oxygen Cathodes in Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology*, 40: 5191-5199, 2006
- [88] A.K. Manohar; O. Bretschger; K.H. Nealon; F. Mansfeld, The polarization behavior of the anode in a microbial fuel cell, *Electrochimica Acta*, 53, 9: 3508-3513, 2008.
- [89] J.L. Liu; D.A. Lowy; R.G. Baumann; L.M. Tender, Influence of anode pretreatment on its microbial colonization, *Appl. Microbiol.* 102: 177-183, 2007.
- [90] T. Chen; S.C. Barton; G. Binyamin; Z. Gao; Y. Zhang; H. Kim; A. Heller, A Miniature Biofuel Cell, *J. Am. Chem. Soc.* 123: 8630–8631, 2001.
- [91] R.A. Rozendal; H.V.M. Hamelers; K. Rabaey; J. Keller; C.J.N. Buisman, Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment, *Trends in Biotechnology*, 26, 8: 450-459, 2008.

- [92] Y. Fan; H. Hu; H. Liu, Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration, *Journal of Power Sources*, 171: 348-354, 2007.
- [93] United States Environmental Protection Agency, www.epa.gov.owm, 2004.
- [94] P. Clauwaert; S. Mulenga; P. Aelterman; W. Verstraete, Litre-scale microbial fuel cells operated in a complete loop, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 83: 241-247, 2009.
- [95] B.R. Ringeisen; R. Ray; B. Little, A miniature microbial fuel cell operating with an aerobic anode chamber, *Journal of Power Sources*, 165, 2: 591-597, 2007.
- [96] A. Dewan; H. Beyenal; Z. Lewandowski, Scaling up microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 42: 7643-7648, 2008.
- [97] Metcalf & Eddy, Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. McGraw-Hill, Madrid, 1995.
- [98] F. Aulenta; A. Canosa; P. Reale; S. Rossetti; S. Panero; M. Majone, Microbial reductive dechlorination of trichloroethene to ethene with electrodes serving as electron donors without the external addition of redox mediators, *Biotechnology and Bioengineering*, 1031: 85-91, 2009.
- [99] L. Alzate-Gaviria; P. Sebastian; A. Pérez-Hernández, 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, 2007.
- [100] A. Gross; D. Kaplan; K. Baker, Removal of chemical and microbiological contaminants from domestic greywater using a recycled vertical flow bioreactor RVFB. *Ecological Engineering*. 31: 107-114, 2007.

- [101] S. Srikanth; E. Marsili; M. Flickinger; D. Bond, Electrochemical Characterization of *Geobacter sulfurreducens* Cells Immobilized on Graphite Paper Electrodes, *Biotechnology and bioengineering*, 99, 5: 1065-1073, 2007.
- [102] S.J. You; Q.L. Zhao; J.N. Zhang; J.Q. Jiang; C.L. Wan; M.A. Du; S.Q. Zhao, A graphite-granule membrane-less tubular air-cathode microbial fuel cell for power generation under continuously operational conditions, *Journal of Power Sources*, 173, 1: 172-177, 2007.
- [103] A.K. Manohar; O. Bretschger; K.H. Neelson; F. Mansfeld, The use of electrochemical impedance spectroscopy EIS in the evaluation of the electrochemical properties of a microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry*, 72, 2: 149-154, 2008.
- [104] G. Liu; S. Cheng; D.F. Call; D. Sun; B.E. Logan, Examination of microbial fuel cell start-up times with domestic wastewater and additional amendments, *Bioresource Technology*, 105, 15: 7301-7306, 2011.
- [105] A.T. Heijne; F. Liu; L. Rijnsoever; M. Saakes; H. Hamelers, Performance of a scaled-up microbial fuel cell with iron reduction as the cathode reaction, *Journal of Power Sources*, 196, 18: 7572-7577, 2011.
- [106] F. Qian; Z. He; M.P. Thelen; Y. Li, A microfluidic microbial fuel cell fabricated by soft lithography, *Bioresource Technology*, 102: 5836-5840, 2011.
- [107] S.R. Crittenden; C.J. Sund; J.J. Sumner, Mediating electron transfer from bacteria to a gold electrode via a self-assembled monolayer, *Langmuir*, 22, 9473–9476, 2006.
- [108] R. Cusick; B. Bryan; D. Parker; M. Merrill; M. Mehanna; P. Kiely; G. Liu; B.E. Logan; Performance of a pilot-scale continuous flow microbial electrolysis cell fed winery waste water. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 89: 2053 -2063, 2011.
- [109] R. Venkateswer; S. Srikanth; M. Venkata; P.N. Sarma, Phosphatase and dehydrogenase activities in anodic chamber of single chamber microbial fuel cell

MFC at variable substrate loading conditions, *Bioelectrochemistry*, 77: 125-132, 2010.

- [110] P. Jana; M. Behera; M. Ghangrekar, Performance comparison of up-flow microbial fuel cells fabricated using proton Exchange membrane and earthen cylinder, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 5681 – 5686, 2010.
- [111] J. Kim; G. Premier; F. Hawkes; J. Rodríguez; R. Dinsdale; A. Guwy, Modular tubular microbial fuel cells for energy recovery during sucrose wastewater treatment at low organic loading rate, *Bioresour. Technol.* 101, 4: 1190 – 1198, 2010.
- [112] J. Mata-Alvarez; S. Macé; P. Lladrés, Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresour Technol.* 74, 1:3 – 16, 2000.
- [113] J.B. Van Lier; A. Tilche; B.K. Ahring; H. Macarie; R. Moletta; M. Dohanyos; L.W. Hulshoff-Pol; P. Lens; W. Verstraete, New perspectives in anaerobic digestion, *Water Sci. Technol.* 43:1–18, 2001.
- [114] H. Kawamoto y D. Kanama, Research and Development Trends of Solar Cell for Highly Efficiency. *Science and Technology Trends*, 28: 57-24, 2008.
- [115] C. Mantell, Batteries y Energy Systems, 2d ed; McGraw-Hill, New York, 1983.
- [116] M. Winter; Y R. Brodd, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104: 4245-4269, 2004.
- [117] A. Dewan; C. Donovan; D Heo; H. Beyenal, Evaluating the performance of microbial fuel cells powering electronic devices, *J. Power Sourc.* 195, 90–96, 2009.
- [118] K. Sahay y B. Dwivedi, Supercapacitors energy storage system for power quality improvement: An overview, *J. Elect. Syst.*
http://journal.esrgroups.org/jes/papers/5_4_8.pdf, 2009.

- [119] A. Shantaram; H. Beyenal; R. Raajan; A. Veluchamy; Z. Lewandowski, Wireless sensors powered by microbial fuel cells, *Environ. Sci. Technol.* 39, 13: 5037–5042, 2005.
- [120] A. Dewan; D. Heo; H. Beyenal, Evaluating the performance of microbial fuel cells powering electronic devices, *Journal of Power Sources*, 195: 90–96, 2010.
- [121] Z. He; Y Huang; A.K. Manohar; F. Mansfeld, Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell, *Bioelectrochemistry*, 74: 78-82, 2008.
- [122] G. Zhang; Q. Zhao; Y. Jiao; J. Zhang; J. Jiang; N. Ren; B. Kim, Improved performance of microbial fuel cell using combination biocathode of graphite fiber brush and graphite granules. *Journal of power sources*, 196, 15: 6036-6041, 2011.
- [123] G.C. Gil; I.S. Chang; B.H. Kim; M. Kim; J.K. Jang; H.S. Park; H.J. Kim, Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell, *Biosensors and Bioelectronics*, 18, 4: 327-334, 2003.
- [124] Electrode Kinetics, Department of Chemical Engineering and Biotechnology, University of Cambridge, <http://www.ceb.cam.ac.uk/pages/electrode-kinetics.html>, 2011.
- [125] X. Yuan; H. Wang; J. Colin Sun; J. Zhang, AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis a review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32: 4365-4380, 2007.
- [126] Z. He; N. Wagner; S.D. Minteer; L.T. Angenent, An Upflow Microbial Fuel Cell with an Interior Cathode: Assessment of the Internal Resistance by Impedance Spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, 5212-5217, 2006.

- [127] A. Heijne, Improving the cathode of a Microbial Fuel Cell for efficient electricity production Internal Resistance by Impedance Spectroscopy, PhD Thesis, Wageningen University, Holanda, 2010.
- [128] Z. Ren; R.P. Ramasamy; H. Yan; S.S. Cloud-Owen; M. Mench; J.M. Regan, Time-course correlation of biofilm properties and electrochemical performance in single chamber microbial fuel cells, *Bioresource Technology*, 102, 1: 416-421, 2011.
- [129] E. Barsoukov y R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Theory, experiment and applications. Wiley-Interscience John Wiley and Sons, New Jersey, 2005.
- [130] N. Wagner, Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy, *J. Appl. Electrochem.* 32, 859-863, 2002.
- [131] R. White; J. Bockris; B. Conway, Modern aspects of electrochemistry No. 33, Kluwer Academic Publishers, E.U.A. 2002.
- [132] U. Piratoba; A. Mariño; J. Olaya, Impedancia electroquímica interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes, *Dyna.* 77, 164: 69-75, 2010.
- [133] M. Ciureanu; S.D. Mikhailenko; S. Kaliaguine, PEM fuel cells as membrane reactors: kinetic analysis by impedance spectroscopy, *Catalysis Today*, 82,1-4: 195-206, 2003.
- [134] X. Yuan; H. Wang; J. Sun; J Zhang, AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis a review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 17: 4365-4380, 2007.
- [135] R. Macdonald, Impedance spectroscopy: Models, data fitting, and analysis, *Solid State Ionics*, 176: 1961-1969, 2005

- [136] J. Mendoza; R. Durán; J. Genescá, Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. UNAM, <http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>, 2007.
- [137] X. Yuan; C. Song; H. Wang; J. Zhang, Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells: Fundamentals and Applications. Springer. E.U.A. 2009, pp. 420.
- [138] T. Perez, Aplicación de la técnica espectroscopía de impedancia electroquímica en el estudio de la corrosión del acero de refuerzo embebido en concreto, UNAM, <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/concreto.PDF>, 2007.
- [139] R. Ramasamy; Z. Ren; M. Mench; J. Regan, Impact of initial biofilm growth on the anode impedance of microbial fuel cells, *Biotechnology and bioengineering*, 101: 1. 2008.
- [140] A. Manohar y F. Mansfeld, The internal resistance of a microbial fuel cell and its dependence on cell design and operating conditions, *Electrochimica Acta*, 54: 1664-1670, 2009.
- [141] K. Cheng, Bioelectrochemical Systems for Energy Recovery from Wastewater. PhD Thesis. Faculty of sustainability, Environmental and Life Sciences. Murdoch University. Australia, 2009.
- [142] E. Barsoukov y R. Macdonald, Impedance spectroscopy: Theory, experiment and applications, Second edition, John Wiley & Sons, E.U.A. 2005.
- [143] R. Ramasamy; V. Gadhamshetty; J. Nadeau; G. Johnson, Impedance spectroscopy as a tool for non-intrusive detection of extracellular mediators in microbial fuel cells, *Biotechnology and bioengineering*, 104: 5, 2009.
- [144] D. Jiang; M. Curtis; E. Troop; K. Scheible; J. McGrath; B. Hu; S. Suib; D. Raymond; B. Li, A pilot-scale study on utilizing multi-anode/cathode microbial fuel cells MAC MFCs to enhance the power production in wastewater treatment, *International journal of hydrogen energy*, 36:876-884, 2011.

- [145] Y. Yuan; B. Zhao; S. Zhou; S. Zhong; L. Zhuang, Electrocatalytic activity of anodic biofilm responses to pH changes in microbial fuel cells, *Bioresource Technology*, 102: 6887 – 6891, 2011
- [146] K. Yoo; Y.C. Song; S.K. Lee, Characteristics and Continuous Operation of Floating Air-cathode Microbial Fuel Cell FA-MFC for Wastewater Treatment and Electricity Generation, *Journal of Civil Engineering*, 15, 2: 245-249, 2011.
- [147] H. Wang; M. Davidson; Y. Zuo; R. Zhiyong, Recycled tire crumb rubber anodes for sustainable power production in microbial fuel cells, 2011.
- [148] S. Velasquez-Orta; I. Head; T.P. Curtis; K. Scott, Factors affecting current production in microbial fuel cells using different industrial wastewaters, *Bioresource Technology*, 102, 5105–5112, 2011.
- [149] B. Manaswini y M.M. Ghangrekar, Performance of microbial fuel cell in response to change in sludge loading rate at different anodic feed pH, *Bioresource Technology*, 100, 5114–5121, 2009.
- [150] A. Larrosa-Guerrero; K. Scott; I.M. Head; F. Mateo; A. Ginesta; C. Godinez, Effect of temperature on the performance of microbial fuel cells. *Fuel*. 89, 12: 3985-3994, 2010.
- [151] A. Mathuriya y V. Sharma, Bioelectricity production from various wastewaters through microbial fuel cell technology, *J. Biochem Tech.* 2, 1: 133-137, 2009.
- [152] S.X. Teng; Z.H. Tong; W.W. Li; S.G. Wang; G.P. Sheng; X.Y. Shi; X.W. Liu; H.Q. Yu, Electricity generation from mixed volatile fatty acids using microbial fuel cells, *Appl Microbiol Biotechnol.* 87, 6: 2365-2372, 2010.
- [153] J.D. Choi; H.N. Chang; J.I. Han, Performance of microbial fuel cell with volatile fatty acids from food wastes, *Biotechnol. Lett.* 33, 4: 705-714, 2011.

- [154] S. Velasquez-Orta; E. Yu; K. Katuri; I. Head; T.P. Curtis; K. Scott, Evaluation of hydrolysis and fermentation rates in microbial fuel cells, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 90: 789 – 798, 2011.
- [155] J. Bruijn, Treatment of sugar factory effluent in biological trickling filters, Proceedings of the South African sugar technologists' Association, 1975.
- [156] Norma Oficial Mexicana nom-001-ecol-1996.
- [157] M. Ghangrekar y V. Shinde, Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production, *Bioresource Technology*, 98, 15: 2879-2885, 2007.
- [158] M. Ghangrekar y V. Shinde, Microbial Fuel Cell: A New Approach of Wastewater Treatment with Power Generation. Proceeding of International Workshop on R&D Frontiers in Water and Wastewater Management 'Water 2006 – NEERI, Nagpur, India, Enero 20-21, 2006.
- [159] O. Lefebvre; A. Uzabiaga; I.S. Chang; B.H. Kim; H. Yong, Microbial fuel cells for energy self-sufficient domestic wastewater treatment — a review and discussion from energetic consideration, *Appl Microbiol Biotechnol.* 89: 259-270, 2011.
- [160] S. Freguia; K. Rabaey; Z.G. Yuan, J. Keller, Sequential anode-cathode configuration improves cathodic oxygen reduction and effluent quality of microbial fuel cells, *Water Res.* 426, 7: 1387 –1396, 2008.
- [161] S. Puig; M. Serra; M. Coma; M. Cabré; M.D. Balaguer; J. Colprim, Effect of pH on nutrient dynamics and electricity production using microbial fuel cells, *Bioresource Technology*, 101: 9594-9599, 2010.