



DISMINUCIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNICO EN UNA PILA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA Y SU RELACIÓN CON LA DENSIDAD DE POTENCIA

REDUCTION OF CATION EXCHANGE CAPACITY IN A MICROBIAL FUEL CELL AND ITS RELATION TO THE POWER DENSITY

J.A. Domínguez-Maldonado^{1*}, O. García-Rodríguez¹, M. Aguilar-Vega², M. Smit¹, L. Alzate-Gaviria¹

¹Centro de Investigación Científica de Yucatán. (CICY). Mérida, Yucatán. Calle 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200. México. Unidad de Energía Renovable.

²Centro de Investigación Científica de Yucatán. (CICY). Mérida, Yucatán. Calle 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, C.P. 97200. México. Unidad de Materiales Poliméricos.

Recibido 25 de Junio de 2013; Aceptado 20 de Noviembre de 2013

Resumen

Se realizó el diseño y construcción de una pila de combustible microbiana (PCM) tipo PEM (Proton Exchange Membrane), constituida por cuatro pares de cámaras con un volumen de 0.5 L cada una, separadas por una membrana de Nafion® 117. La celda fue monitoreada durante 122 días, utilizando agua residual sintética como fuente de carbono. La reducción de la capacidad de intercambio catiónico en la membrana, fue evaluada en dos fases: 1 y 2, la primera a los 43 días y la segunda a los 79 días. Los coeficientes de intercambio catiónico obtenidos en la fase 1 y fase 2 fueron 2.03×10^{-3} y 1.25×10^{-3} meq g⁻¹ polímero, respectivamente, lo que indica una disminución en las propiedades de intercambio catiónico de la membrana en el tiempo. Los valores máximos de la densidad de potencia obtenidos fueron 325 y 97 mWm⁻³, respectivamente. La reducción de la potencia obtenida en la fase 2, se atribuyó a la pérdida de capacidad de intercambio catiónico, debido a incrustaciones de hierro y a la capa de depósito orgánico presentes en la membrana.

Palabras clave: capacidad de intercambio catiónico, membrana intercambiadora de protones, bioincrustación, pila de combustible microbiana, densidad de potencia.

Abstract

A PEM type Microbial Fuel Cell was designed and constructed. This cell consisted of four pairs of chambers with a volume of 0.5 L each one of them, separated by a Nafion®117 membrane. The cell was monitored during 122 days, using synthetic wastewater as carbon source. The reduction of cation exchange capacity in the membrane was evaluated in two phases: 1 and 2, the first one at 43 days and the second one at 79 days. The cationic exchange coefficients obtained were 2.03×10^{-3} and 1.25×10^{-3} meq g⁻¹ polymer, for phase 1 and 2 respectively, indicating a decrease in the cation exchange properties in the membrane. The maximum obtained power densities were 325 and 97 mW.m⁻³, respectively. The reduction of power density at phase 2 was attributed to a decrease in the cation-exchange capacity by iron fouling and a formation of a biofouling layer in the membrane.

Keywords: cation exchange capacity, proton exchange membrane, biofouling, microbial fuel cell, power density.

1 Introducción

Durante muchos años los combustibles fósiles han sido la principal fuente de energía, sin embargo, estos recursos son limitados y su quema indiscriminada ha generado una cantidad importante de contaminantes; principalmente de dióxido de carbono, el cual

contribuye al calentamiento global.

Una opción para evitar estos problemas es el uso de energías renovables y la producción de energía a partir de biomasa residual presenta un doble beneficio para el ambiente.

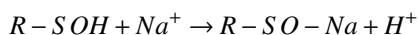
*Autor para la correspondencia. E-mail: Joe2@cicy.mx
Tel. (52) 999 9428330, Fax (52) 999 981 39 00

Un dispositivo que ha atraído la atención en los últimos 10 años son las Pilas de Combustible Microbianas (PCM), que surgieron como una nueva opción para la generación de energía a partir de biomasa residual (Liu y col., 2003; Rabey y Vestrate, 2005; He y col., 2005; Pham y col., 2006; Rittman, 2006). Las PCMs constituyen una alternativa viable para la conversión de energía química a energía eléctrica con alta eficiencia, de funcionamiento silencioso y operativas con diversos sustratos orgánicos (Rabey y Vestrate, 2005; Alzate y col., 2007). Estas celdas usan microorganismos que actúan como biotransformadores de la materia orgánica (Angenet y col., 2004; Liu y col., 2005; Rabaey y col., 2005a; Aelterman y col., 2006; Cheng y col., 2006; Logan y col., 2006;). Fueron Habermann y Pommer en 1991 quienes tuvieron la visión de emplearlas para el tratamiento de aguas residuales domésticas (Haberman y Pommer, 1991).

Durante el proceso de oxidación biocatalizada de sustrato orgánico en la PCM, se liberan electrones y protones. Los electrones generados durante la respiración celular, se conducen a un aceptor sólido (ánodo), y posteriormente cuando el circuito eléctrico se cierra los electrones fluyen al cátodo por un circuito externo, generando la corriente eléctrica. De esta manera, los protones son transportados al cátodo a través de la membrana intercambiadora de protones donde se combinan con el oxígeno y los electrones en el cátodo cerrando el circuito eléctrico, produciendo finalmente agua (Rabaey y col., 2005b).

Las PCMs utilizan membranas de polímeros, que se encuentran entre el ánodo y el cátodo las cuales tienen la capacidad de conducir protones del ánodo hacia el cátodo con la menor resistencia posible y separar físicamente el sustrato del oxidante que se encuentra entre el ánodo y el cátodo (Ter Heijne y col., 2006). Las membranas utilizadas en las celdas de combustible tienen que cumplir con las siguientes características: (Logan, 2008).

- a) Capacidad de intercambio de protones elevada. Esta propiedad se mide cuando las membranas son colocadas en soluciones catiónicas, por ejemplo cloruro de sodio, el ión sodio sustituye a los protones en la siguiente reacción: ($R =$ grupo alquilo)



Para determinar la concentración de protones intercambiados en la solución, se realizan titulaciones con NaOH.

- b) La alta conductividad protónica es una de las principales propiedades, ya que de esto depende que se acumulen o no los protones en el ánodo (Harnisch y Schröder, 2009) y por lo tanto se presente una variación en el pH.
- c) Estabilidad química, térmica y resistencia mecánica. Generalmente, las membranas de intercambio protónico se utilizan en entornos químicamente hostiles lo que requiere que estén constituidas por materiales estables en el medio.
- d) Además deben presentar baja permeabilidad al combustible empleado (Logan, 2008), para evitar reacciones secundarias en el cátodo.

Muy pocos materiales presentan todas estas características. El Nafion® es un copolímero de tetrafluoretileno sulfonado, con un esqueleto fluorocarbonado hidrofóbico, y grupos sulfónicos acoplados, desarrollado por Dupont, que cumple con estos criterios. (Larminie, 2003). La presencia de la carga negativa de estos grupos sulfónicos, le confiere un alto nivel de conductividad de protones (Chae y col., 2008). Aunque, existen en el mercado otras membranas de bajo costo como Ultrex, CM1-700 o membranas funcionales desarrolladas por Kyung y col., 2004; Ghangrekar y Shinde, 2007; Wen-Wei y col., 2011; empleadas en celdas de combustible, no cuentan con la misma vida útil y la selectividad del Nafion (Logan 2008).

La conductividad de protones del Nafion®, está directamente relacionada con el grado de hidratación debido al mecanismo de transporte asistido por agua (Zhang y col., 2005, Litster y col., 2007). Sin embargo, esto es una limitante ya que no puede rebasar temperaturas mayores a 100 °C, debido a que el contenido de agua en la membrana disminuye notablemente, limitando de esta manera el transporte de protones (Logan 2008).

Es importante resaltar que el empleo de la membrana de intercambio protónico puede omitirse, es por ello que varios trabajos de investigación proponen modificar el diseño de las celdas, usando una sola cámara, no obstante, se ha observado que presentan una menor densidad de corriente (Kyung y col., 2004; Ghangrekar y Shinde, 2007).

Uno de los problemas principales en las membranas de intercambio catiónico es la incrustación que es el bloqueo progresivo de la membrana debido a acumulamiento superficial de impurezas en la membrana debido principalmente a los depósitos de hierro que provienen de cierto tipo de aguas residuales,

que aumentan la resistencia óhmica del sistema (Logan, 2008). Por otra parte, existen evidencias de que al manejar aguas residuales en las PCMs las membranas pueden cubrirse de una película de materia orgánica (bioincrustación) disminuyendo la conductividad de ésta (Logan, 2008).

Otra situación a considerar es su baja selectividad a los iones de igual carga. Este inconveniente solo se ha podido solventar mediante la preparación de membranas que incluyen un agente que modifica las propiedades conductoras (Toshikatsu y col., 2002). En realidad existen pocos estudios sobre la bioincrustación y no toman en cuenta la limitación en la difusión de especies químicas y las consecuencias que tienen a largo plazo en los sistemas bioelectroquímicos.

En el trabajo estudia la pérdida de la capacidad de intercambio catiónico en una celda de combustible microbiana con cátodo acuoso, durante un período de 122 días dividido en dos fases la primera de 43 días y la segunda de 79 días, así como las curvas de polarización, densidad de poder e impedancia electroquímica para las dos fases.

2 Metodología

Se construyó un prototipo de acrílico con las siguientes dimensiones: 15 cm de altura, 26 cm de largo y 13 cm de ancho. El diseño de la celda fue de cuatro pares de cámaras cada una con un volumen de 0.5 L, los pares estuvieron unidos por una membrana intercambiadora de protones activada Nafion® 117 con un diámetro de 4.5 cm. (véase Fig. 1).

2.1 Ánodo

Los electrodos anódicos fueron contruidos con 100 g de carbón granular contenidos en bolsas de acero inoxidable como colectores de electrones con tamaño de malla de 400 x 400 hilos por pulgada, cerrados y conectados a un cable cubierto con tubo termo-contráctil (Thermofit) para la corrosión. Esta conexión permitió realizar las mediciones de voltaje y corriente del sistema, así como las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en ingles) y la curva de polarización. El ánodo se mantuvo en condiciones anaerobias durante el experimento lo cual se consiguió inicialmente burbujeando Nitrógeno de alta pureza por medio de una conexión de aguja a través de un septo en las cámaras anódicas totalmente selladas, posteriormente el inóculo mixto se transformó en una biopelícula selectiva de bacterias exoelectrógenas, después de tres transferencias secuenciales de inóculo mixto, equivalente a 120 horas, reemplazando el inóculo por agua residual sintética descrita en Poggi y col., 2005, hasta que se logró la generación de un voltaje estable (Aelterman y col., 2006; Alzate y col., 2008).

2.2 Cátodo

Los electrodos de las cámaras catódicas fueron hechos de tela de carbón de marca Electrochem Inc., con medidas de 4.7cm x 14 cm recubiertos con tinta de carbón y se utilizó un catalizador comercial de platino soportado sobre carbón ($0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, conteniendo 10% de platino como catalizador, marca Electrochem Inc).

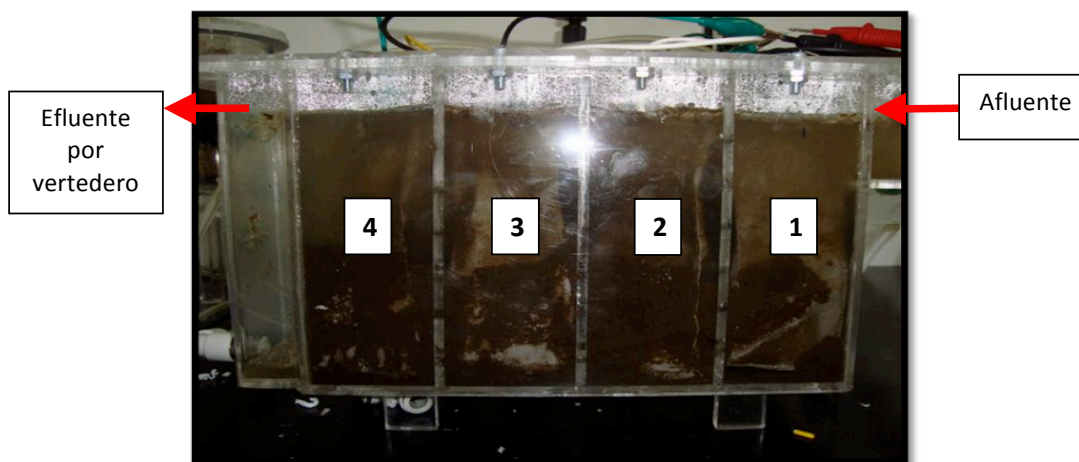


Fig. 1. Celda de combustible microbiana de 4 cámaras cuatro ánodos y cuatro cátodos.

Se depositó la tinta catalítica sobre el lado opuesto al ánodo (Liu y Logan, 2004). Lo anterior se hizo con un pincel plano de 0.5 cm de ancho y se corroboró la cantidad de tinta depositada correspondiente al área del electrodo mediante peso constante. Las cámaras catódicas fueron llenadas con 1.5 L de una solución 5 mM de sulfato de sodio y 500 ml de ácido sulfúrico 1 M. Se proporcionó aireación al cátodo mediante una bomba RESUM Air-pump AC-9602, con capacidad de 3.5 L min⁻¹, con el fin de que hubiese suficiente oxígeno para la reducción y completar el ciclo.

2.3 Inóculo y fuente de materia orgánica

Se utilizó en la PCM 1 L de inóculo mixto obtenido a partir de excretas vacunas, porcinas y suelo, el cual se añadió al ánodo junto con 0.9 L de agua destilada (Alzate y col., 2007). La celda fue alimentada con agua residual sintética (ARS) con 4 g L⁻¹ de glucosa como única fuente de carbono (Alzate y col., 2007).

2.4 Medición de pH

Las mediciones de pH se realizaron diariamente con un pH metro de la marca Termo-orión modelo 350 equipado con electrodo de cloruro de plata y sensor de temperatura. Los datos de pH no se muestran sin embargo, se hace mención que no se utilizó algún Buffer para mantener el pH estable del medio.

2.5 Medición del coeficiente de intercambio catiónico

La evaluación del Coeficiente de Intercambio Catiónico (CIC) de la membrana de Nafion® se realizó antes de ser ensamblada en la PCM. Para determinar el CIC, se colocó la membrana de Nafion® 117 en una solución 1 N de HCl durante 24 horas, y posteriormente en agua desionizada para eliminar el exceso de ácido. Subsecuentemente se reemplazó esta solución por otra de NaCl 2 Molar durante 48 horas (para sustituir los H⁺ por el Na⁺ dentro de la membrana). Posteriormente se tomaron 3 muestras de 25 ml de esta solución que estuvo en contacto con la membrana y se realizó una titulación potenciométrica, usando una solución de NaOH 0.01N. El coeficiente de intercambio catiónico tiene unidades de meq g⁻¹ peso seco de polímero, (Taeger y col., 2003). Se calculó con base en la Ec.(1).

$$CIC = \frac{[NaOH \text{ en } \frac{meq}{L}][mL \text{ gastados de NaOH}]}{(\text{peso seco de la membrana en gramos})} \quad (1)$$

Posteriormente, se monitoreó el desempeño de la membrana ensamblada en la celda, midiendo el voltaje y la intensidad de corriente de las cámaras configuradas en serie y en paralelo durante 43 días.

La segunda evaluación del CIC se hizo después de estos 43 días, para ello, se procedió a vaciar el contenido de la celda, retirando los electrodos. El exceso de material orgánico se retiró de la membrana de Nafion® con agua desionizada y el CIC fue evaluado siguiendo la misma metodología inicial.

Posteriormente, se volvió a ensamblar la PCM y se realizó el monitoreo de la densidad de corriente y voltaje, con el fin de obtener datos que permitieran observar la pérdida del desempeño de la membrana de Nafion® a los 79 días después.

2.6 Ácidos grasos volátiles

Se determinó la concentración de Ácidos Grasos Volátiles (AGV) según el APHA-Standard Methods 2005, para determinar la relación que existe entre la generación de electricidad y el metabolismo de las bacterias.

2.7 Pruebas electroquímicas

Las pruebas de monitoreo de voltaje se realizaron en las 4 cámaras colocando las PCMs en serie y en Paralelo, además se tomaron mediciones de las PCMs individualmente, con ayuda de un multímetro de marca Fluke 289 con función de monitoreo continuo de voltaje y corriente. Las curvas de polarización y de impedancia, fueron realizadas en un Potenciostato modelo Gill AC de la marca ACM. Se usó un electrodo de platino de la marca Alfa Aesar con una pureza de 99.997% y un electrodo de Referencia de plata-cloruro de plata saturado (Ag/AgCl sat) de la marca Cole-Palmer. Para las pruebas de impedancia electroquímica (potenciostáticas) se usó un intervalo de frecuencias de 1 Hz a 30000 Hz, con una amplitud de 100 mV.

3 Resultados y discusión

Los resultados del CIC se presentan en la tabla 1, se observa una disminución del 38.5% en la capacidad de intercambio catiónico después de la primera fase de 43 días.

La disminución de intercambio catiónico sucede por varias razones, una de ellas es la incrustación debido a la precipitación de hierro.

Tabla 1. Valores de Coeficiente de intercambio catiónico para la fase 1 y 2.

Fase	CIC (meq g ⁻¹ polímero)
1	$2.03 \times 10^{-3} \pm 2.0 \times 10^{-4}$
2	$1.25 \times 10^{-3} \pm 1.8 \times 10^{-4}$

La incrustación llega a tapar los canales sulfónicos de la membrana. Ter Heijne y colaboradores, disminuyeron éste problema usando una membrana bipolar, la cual mantuvo bajo el pH del católito, y a la vez disuelto el ion Fe⁺³ en el cátodo evitando su precipitación, mientras que otros autores mencionan que algunas veces la membrana puede presentar depósitos de color negro con olor a sulfuro después de un tiempo de uso, y que pueden tener un efecto negativo en el desempeño de la membrana (Logan y col., 2006; Ter Heijne y col., 2006) sin embargo, aunque existió precipitación de hierro estos depósitos de sulfuro no llegaron a presentarse en nuestra membrana. Por otra parte, la bioincrustación que se presenta en la membrana debido principalmente a la materia orgánica, sustancias poliméricas extra celulares y agregados microbianos que se encuentran adheridos en la superficie de la membrana causan efectos sobre el transporte de masa de una cámara a otra (Chae y col., 2008; Kyung y col., 2004; Choi y col. 2011). En la fig. 2, se observa la precipitación de hierro, y la materia orgánica adherida a la membrana como se ha mencionado anteriormente. Por ello, en recientes trabajos se concluyó que se deben desarrollar materiales con propiedades anti-incrustaciones (Wen-Wei y col., 2011).

Choi y colaboradores estudiaron los efectos de la bioincrustación sobre el transporte de iones a través de membranas catiónicas en celdas de combustible microbianas, ellos obtuvieron un incremento de 13.5% en el voltaje después de remover físicamente la bioincrustación en la membrana, sin embargo, concluyeron que tiene una influencia mínima en el desempeño de la celda (Choi y col., 2011), comparado con la afinidad de la membrana hacia cationes Na⁺ que pueden disminuir notablemente la eficiencia del transporte de ésta, cuando ocupan los canales sulfónicos como se ha mencionado en otros trabajos (Rozendal y col., 2006; Harnisch y col., 2008; Harnisch y Schröder, 2009).

Durante el experimento, la temperatura de trabajo fue mesofílica entre 30-35 °C. En la primera fase, se registraron valores de pH en el ánodo entre 6 y 6.5, mientras en el cátodo tendió a valores bajos de



Fig. 2. Incrustación y Bioincrustación de la membrana de Nafion® usada en la celda de combustibles después de 43 días.

3 a 5.0, siendo controlado por una disolución tampón de fosfatos. Sin embargo, en la segunda fase, el pH disminuyó en el ánodo hasta 5.5, y aumentó en el cátodo hasta 8, posiblemente relacionado con una deficiencia del transporte de protones a través de la membrana, lo cual ha sido reportado por otros autores (Ter Heijne y col., 2006; Rozendal y col., 2006; Harnisch y col., 2008; Harnisch y Schröder, 2009). Rozendal y col., 2006 indicaron, que una consecuencia de manejar agua residual, es que especies catiónicas como (Na⁺, K⁺ y NH₄⁺) pueden ocupar los canales sulfónicos, ya que presentan una concentración 10⁵ veces mayores que la concentración de protones, y el transporte de estas especies catiónicas trae consigo un aumento en el pH del cátodo (Taeger y col., 2003; Rozendal y col., 2008; Harnisch y col., 2008; Harnisch y Schröder, 2009).

La determinación de AGVs tuvo un valor de 218 ± 17mg L⁻¹ y de 245 ± 27 mg L⁻¹ durante la primera y segunda fases, respectivamente. Los AGVs aumentaron en un 13.5 % durante la Fase 2, con respecto a la primera, lo cual indica que el proceso de oxidación anaerobia se desestabilizó. La acumulación de AGV en el sistema, es un síntoma causado por un desacople en las cinéticas de las reacciones de producción y eliminación de AGV (Varó, 1996). Este fenómeno se da como consecuencia de la deficiencia del transporte de masa en la membrana, y por lo tanto produce una acumulación de protones y acidificación del medio en el ánodo en la segunda fase del experimento.

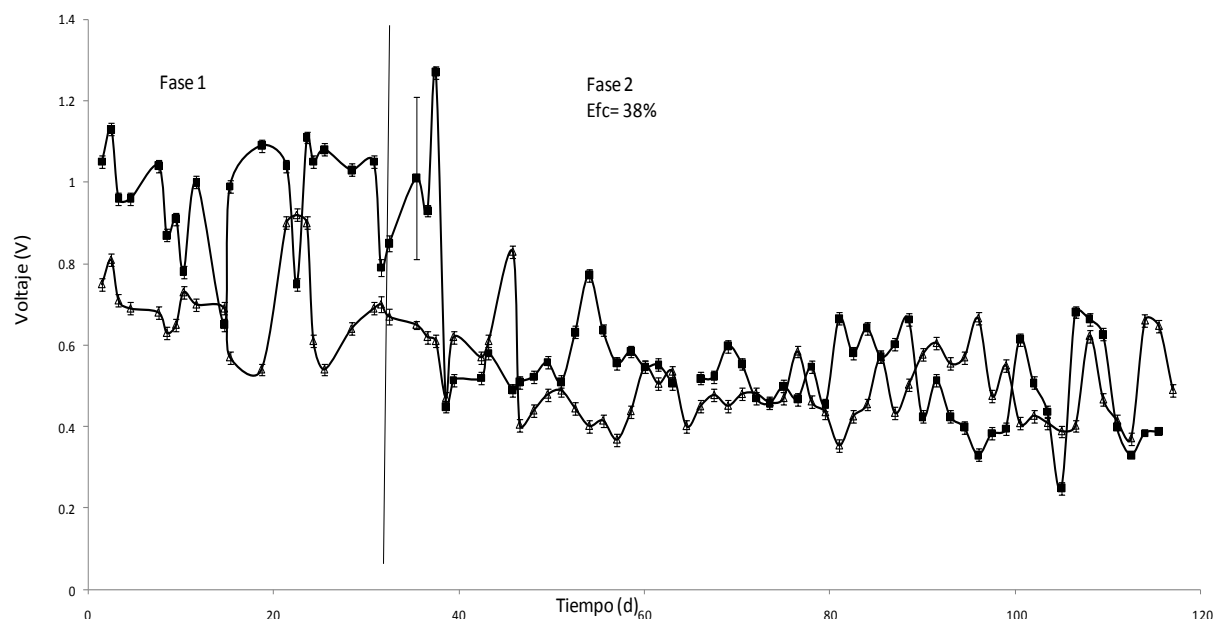


Fig. 3. Voltaje en serie y en paralelo de la fase 1 y 2 en la PCM. E_c = eficiencia coulombica.

3.1 Voltaje

Los voltajes de la primera y segunda fase se presentan en la fig. 3. Durante la primera fase, se alcanzó un voltaje máximo de 1.27 ± 0.021 V medido en serie de las cuatro cámaras a circuito abierto, mientras que en la fase 2 fue de 0.78 ± 0.012 V, el voltaje promedio fue 0.98 ± 0.015 V y 0.7 ± 0.01 V para la primera y segunda fase respectivamente. La celda de éste estudio, presentó un voltaje relativamente alto comparado con otros trabajos como el de Cheng y Logan, quienes reportaron un máximo de voltaje de 0.86 ± 0.012 volts para una celda con ánodos de tela de carbón tratados con amonio (Cheng y Logan, 2007). El voltaje superior que se reporta en nuestro trabajo se encuentra relacionado a la suma de los potenciales de las cuatro cámaras, sumándose como un stack, sin embargo, como se observa en la figura 3, los voltajes en serie no se sumaron totalmente de una cámara a otra, porque el aumento del voltaje no fue significativo, debido a que la celdas compartieron el mismo anolito, observándose un equilibrio de potencial. Éste fenómeno ha sido observado en otros trabajos donde existen evidencias de la conducción del sustrato (nutrientes) en las que se observa una disminución del voltaje de un stack de celdas de combustibles microbianas cuando éstas se conectan en serie y comparten el electrolito (Zhuang y Zhou, 2009). Éste resultado hizo que los voltajes totales

fueran similares en serie y en paralelo.

3.2 Corriente

Los datos de la intensidad de corriente se midieron durante 122 días, presentando un valor máximo en la primera fase de 35 ± 0.1 mA, mientras que en la segunda fase fue 30 ± 0.1 mA (datos no mostrados).

Las resistencias usadas para calcular la corriente fueron de 1 k Ω , es importante resaltar que usar resistencias externas de un valor pequeño puede desestabilizar la PCM cuando se está iniciando la formación del biofilm, una resistencia de 1 k Ω puede aumentar el voltaje sin embargo, se observará un decremento en la corriente y la potencia. Las mediciones con bajas resistencias externas causan un desacople en las reacciones de reducción del cátodo debido a que suceden más reacciones de reducción lo que se traduce en corrientes más altas, pero produce un agotamiento en el ánodo debido a estas bajas resistencias. Un comportamiento similar ya ha sido reportado anteriormente (Aelterman y col., 2008; Clauwaert y col., 2008; Katuri y Scott, 2010; Hong 2011; Rismani, 2011).

En la segunda fase, la baja intensidad de la corriente, puede ser atribuida a la disminución del CIC en la membrana, ésta fue más evidente, en las curvas de polarización que se presentan en las figuras

4 y 5 para la primera y segunda fase respectivamente. Al observar la gráfica 5 de la segunda fase, el comportamiento es lineal, ya que la transferencia de

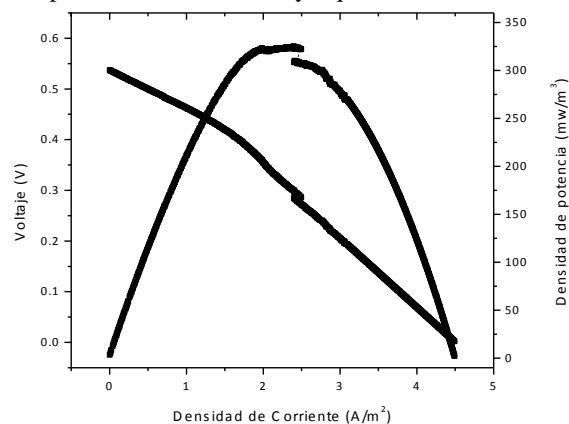


Fig. 4. Curva de polarización y densidad de potencia para la Fase 1 del Experimento.

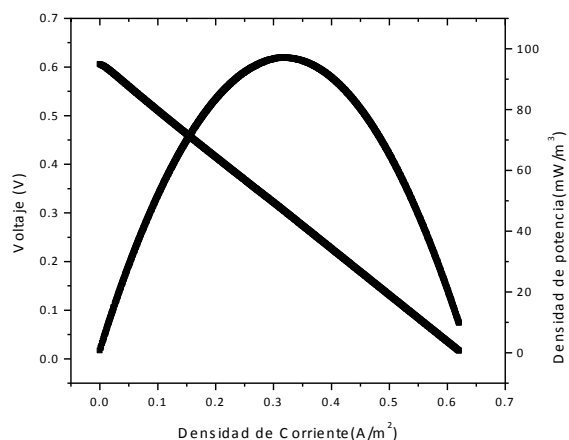


Fig. 5. Curva de polarización y densidad de potencia para las Fase 2 del Experimento.

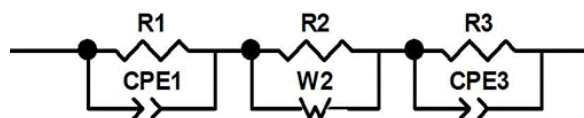


Fig. 6. Diagrama de circuito equivalente usado para simular la PCM.

masa fue menor para la primera, tal como se observa en la curva de polarización, otros autores que han usado la curva de polarización como herramienta para el análisis del desempeño de las PCMs mencionan que la disminución de transferencia de masa puede darse por altas concentraciones de los reactantes (Logan,

2008; Zhao y col., 2009).

Las densidades de potencia de la PCM se observan en las figuras 4 y 5, en ellas se muestran los valores máximos para ambas fases del experimento, 325 mW m^{-3} y 97 mW m^{-3} , respectivamente tomando en cuenta el volumen de la cámara anódica. Las diferencias para la primera y segunda etapa indican una deficiencia en la transferencia de protones debido a la presencia de la bioincrustación en la membrana. Los valores encontrados de densidad de potencia en éste estudio, son similares a los que han reportado otros autores con configuraciones similares, electrodo plano de tela de carbono para el cátodo y carbón granular en el ánodo. Oh y col., 2004; Cheng y col., 2006^a) alcanzaron una densidad de potencia de 312 mW m^{-3} y 369 mW m^{-3} , respectivamente para este tipo de sistemas.

Para validar la diferencia de resultados en la densidad de potencia se realizaron pruebas estadísticas. Debido a que los datos eran de naturaleza no paramétrica, se realizó el test estadístico de U-mann Whitney-Wilcoxon comparando los intervalos de las densidades de poder para ambas fases ($U=6745$ $z=26.63$, $p < 0.05$), demostrando que existen diferencias significativas en las densidades de poder para la primera y segunda fase del experimento.

3.3 Impedancia

Se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), para obtener los valores de la resistencia óhmica para las dos fases del experimento, ya que está documentado que ésta se encuentra relacionada a la resistencia de la membrana (Fan y col., 2008; Manohar y col., 2008).

En las figuras 8 y 9, se observa el diagrama de Nyquist. El primer espectro presenta un semicírculo que es característico de un proceso pseudocapacitivo estrechamente relacionado con el ánodo seguida de un proceso de difusión, posteriormente el otro semicírculo corresponde a un proceso pseudocapacitivo hacia el cátodo en la cual se observa los procesos de transferencia de masa. En la segunda fase el semicírculo indica que la celda está más influenciada por los procesos de polarización y difusión, presentando una transferencia de masa más lenta del ánodo hacia el cátodo, donde la difusión cambia como consecuencia de la pérdida de eficiencia de la membrana (Choi y col., 2011). Con esta prueba se demuestra que el transporte de protones se vio afectado por la disminución de la CIC en la segunda fase, ya que está documentado que el transporte de

masa se encuentra estrechamente relacionado con la resistencia interna del sistema y a su vez con la del electrolito (Taeger y col., 2003; Choi y col., 2011).

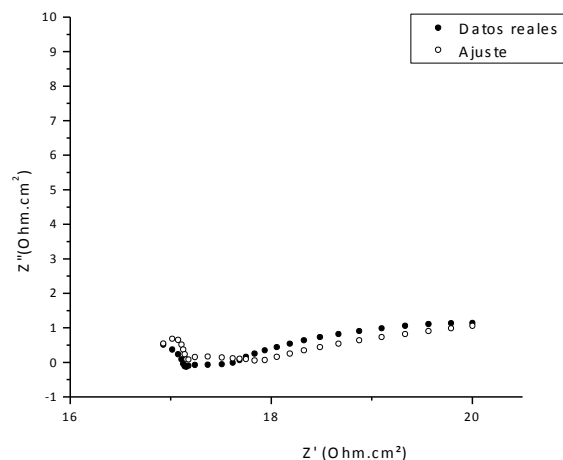


Fig. 7. Espectro de impedancia para la primera fase del experimento.

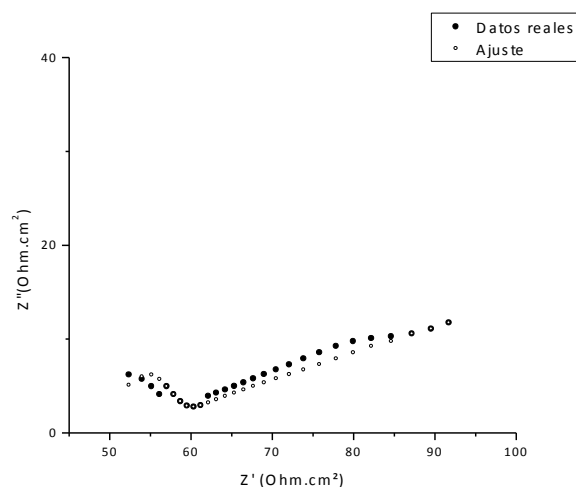


Fig. 8. Espectro de impedancia para la Segunda fase del experimento.

Por otra parte también pueden existir cationes y nutrientes minerales que provienen de los buffers y soluciones de crecimiento bacteriano (Choi y col., 2011), que causan incremento en la resistencia en la membrana de intercambio catiónico y por tanto en la PCM.

3.4 Circuito equivalente

Para evaluar los datos del espectro de impedancia, y los componentes que tienen un efecto en la PCM fueron representados en un circuito equivalente en el

programa EC-lab 10.02 y se realizó el diagrama del circuito en Z view 2.

Tabla 2. Valores para tomados en la modelación del circuito equivalente para las dos fases del experimento

Fase 1	Fase 2
CPE1 = 0.1008 e -3 FS ^{a-1}	CPE= 1.84e-3 FS ^{a-1}
R1 = 15,82 Ω	R1 = 48 Ω
R2=2.707 Ω	R2=21.92 Ω
CPE3=0.0124	CPE3=1.901 e-3
Alfa=0.8703	Alfa=0.98
R3 = 17.13 Ω	R3 = 58 Ω
W2 = 84751 ohms ^{-1/2}	W2 = 210788 ohms ^{-1/2}
X ² = 0.004839	X ² =0.08446

Este tipo de circuitos pueden ser aplicados para ajustar las mediciones del espectro de impedancia en una celda de combustible (figura 7). (Wagner, 2002 ; Aperador y col., 2012).

Los símbolos “R” y “CPE” representan una resistencia y un elemento de fase constante, respectivamente. El CPE está definido como $Z_{CPE} = 1/[(j\omega)^n Q]$ donde j es un numero complejo, ω la frecuencia angular, Q está relacionado con la capacitancia de la doble capa y n compensa la no homogeneidad del sistema (Vazquez y col., 2011). El símbolo R1 de la tabla numero 2 es la resistencia a la transferencia de carga al ánodo, o resistencia a la polarización del ánodo, R3 se encuentra relacionado con la transferencia de carga hacia el cátodo; R2 esta propuesto para la resistencia del electrolito y la resistencia de la PEM, (Wagner, 2002,) la cual se encuentra asociada a un proceso de difusión W, que representa la difusión de Warburg. Los resultados del circuito equivalente se presentan en la tabla 2. En esta tabla podemos observar el cambio de la difusión en el tiempo, así como los cambios en los valores de resistencia obteniéndose una mayor resistencia después de la fase1.

Conclusión

En este trabajo se encontró que la densidad de potencia se ve afectada a través del tiempo en una PCM, entre los diversos factores se encuentra la capacidad de intercambio catiónico de la membrana de Nafion® 117 por la presencia de bioincrustación. En la curva de polarización se observó un cambio en la transferencia de masa en la segunda fase, como resultado de la acumulación de especies electroquímicamente

activas, así mismo la espectroscopia de impedancia electroquímica indicó un aumento en la resistencia de la membrana para la segunda fase, esto como consecuencia de la disminución de la capacidad de intercambio catiónico de la membrana de Nafion® 117, la cual va perdiendo su capacidad de intercambio debido al biofouling, y al exceso de cationes presentes en el agua residual, tales como el Na^+ , que están en concentraciones mayores a los H^+ , lo que produce una saturación de la membrana, reduciendo la capacidad de transporte de protones.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo otorgado con el fondo de ciencia básica Sep-Conacyt con clave: 106416 para la realización de este proyecto. Agradecimiento al M. en C. Enrique Escobedo Hernández por el apoyo en la espectroscopia de impedancia electroquímica.

Nomenclatura

AGV	Ácidos Grasos Volátiles
ARS	Agua Residual Sintética
APHA	American Public Health Association
CIC	Coeficiente de Intercambio catiónico
1k Ω	resistencia equivalente a 1000 ohms
mA	mili Amper
meq.g ⁻¹	mili equivalente por gramo
mM	mili molar
PCM	Pila de Combustible Microbiana
PEM	Proton Exchange Membrane
pH	potencial de hidrógeno
Q	elemento de Fase Constante
R	resistencia
U	estadístico de Prueba Mann-Whitney
V	volts
W	watts
W.m ⁻³	watts por metro cúbico (Densidad de Potencia)

Referencias

- Aelterman, P., Rabaey K., Clauwaert P. y Verstraete, W. (2006). Microbial fuel cells for wastewater treatment. *Water Science and Technology* 54, 9-15.
- Aelterman, P., Versichele, M., Marzorati, M., Boon, N. y Verstraete, W. (2008). Loading rate

and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three dimensional anodes. *Bioresource Technology* 99, 8895-8902.

- Alzate-Gaviria, L., Sebastian, P. y Pérez-Hernández, A. (2007). Comparison of two anaerobic systems for hydrogen production from the organic fraction of municipal solid waste and synthetic wastewater. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 3141-3146.
- Alzate-Gaviria, L., Fuentes-Albarrán, C., Álvarez-Gallegos, A. y Sebastian, P. (2008). Generación de electricidad a partir de una celda de combustible microbiana tipo PEM. *Interciencia* 33, 503-509.
- Angenent, L., Karim, K., AL-Dahhan, M., Wrenn, B. y Domigues-Espinosa, R. (2004). Production of bioenergy and biochemicals from industrial and agricultural wastewater. *Trends in Biotechnology* 22, 477-485.
- Aperador, W., Bautista-Ruiz, J. y Pardo-Cuervo, O. (2012). Comportamiento electroquímico de las películas delgadas de Crn/Cr obtenidas variando el potencial bias. *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 11, 145-154.
- Chae, K.J., Choi, M., Ajayi, F.F., Park, W., Chang, I.S. y Kim I.S. (2008) Mass Transport through a Proton Exchange Membrane (Nafion) in Microbial Fuel Cells. *Energy and Fuels* 22, 169-176.
- Cheng, S, Liu, H. y Logan, B. (2006). Increased Power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. *Environmental Science and Technology* 40, 2426-2432.
- Cheng, S., Liu, H., and Logan, B. E. (2006a). Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology* 40, 364-369
- Cheng, S. y Logan, B.E. (2007). Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power, generation of microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications* 9, 492-496.

- Choi, M.J., Chae, K.J., Ajayi F.F., Kyoung-Yeol, K., Hye-Weon, Yu., Chang-won, Kim. y In, S.K. (2011). Effects of biofouling on ion transport through cation exchange membranes and microbial fuel cell performance. *Bioresource Technology* 102, 298-303.
- Clauwaert, P., Aelterman, P., Pham, H., De Schampelaire, L., Carballa, M., Rabaey, K. y Verstraete, W. (2008). Minimizing losses in bio-electrochemical systems: the road to applications. *Applied Microbiology and Biotechnology* 79, 901-913.
- Fan, Y., Sharbrough, E. y Liu, H. (2008). Quantification of the Internal Resistance Distribution of Microbial Fuel Cells. *Environmental Science and Technology* 42, 8101-8107.
- Ghangrekar, M.M. y Shinde, V.B. (2007). Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production. *Bioresource Technology* 98, 2879-2885.
- Haberman, W. y Pommer, E. (1991). Biological fuel cells with sulphide storage capacity. *Applied Microbiology and Biotechnology* 35, 128-133.
- Harnisch, F., Schröder, U. y Scholz, F. (2008). The Suitability of Monopolar and Bipolar Ion Exchange Membranes as Separators for Biological Fuel Cells. *Environmental Science and Technology* 42, 1740-1746.
- Harnisch, F. y Schröder, U. (2009). Selectivity versus mobility: Separation of anode and cathode in microbial bioelectrochemical Systems. *ChemSusChem* 2, 921-926.
- He, Z., Minteer, S. y Angenent, L. (2005). Electricity Generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell. *Environmental Science and Technology* 39, 5262-5267.
- Hong, Y., Call, F.D., Werner, C.M. y Logan B. E. (2011). Adaptation to high current using low external resistances eliminates power overshoot in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics* 28, 71-76.
- Katuri, K.P. y Scott, K. (2010). Electricity generation from treatment of the waste water with a hybrid upflow microbial fuel cell. *Biotechnology and Bioenergy* 107, 52-58.
- Kyung Jang, J., Hai Pham, T., Seop Chang, I., Hyun Kang, K., Moon, H., Suk Cho, K. y hong Kim, B. (2004). Construction and operation of a novel mediator-and membrane-less microbial fuel cell. *Process Biochemistry* 39, 1007-1012.
- Larminie, J. y Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained*. Editorial John Wiley & Sons, England.
- Litster, S., Buie, C.R., Fabian, T., Eaton, J.K. y Santiago J.G. (2007). Active Water Management for PEM Fuel Cells. *Journal of Electrochemistry Society* 154, 1049-1058.
- Liu, H., Ramnarayanan, R. y Logan, B.E. (2003). Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environmental. Science and Technology* 38, 2281-2285.
- Liu, H. y Logan, B. (2004). Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environmental Science and Technology* 14, 4040-4046.
- Liu, H., Cheng, S. y Logan, B. (2005). Power generation in feed batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environmental Science and Technology* 39, 5488-5493.
- Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W. y Rabaey, K. (2006). Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environmental Science and Technology* 40, 5181-5192.
- Logan, B.E. (2008). *Microbial fuel cells*. Editorial John Wiley & Sons, USA.
- Manohar, A.K., Bretschger, O., Nealson, K.H. y Mansfeld, F. (2008). The use of Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the evaluation of the electrochemical properties of a microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry* 72, 149-154.
- Oh, S., Min, B. y Logan, B.E. (2004). Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cell. *Environmental Science Technology* 38, 4900-4904.

- Pham, T., Rabaey, K., Aelterman, P., Clauwaert, P., Schampelaire, L., Boon, N. y Verstraete, W. (2006). Microbial fuel cells in relation to conventional anaerobic digestion technology. *Engineering Life Science Journal* 6, 285-292.
- Poggi-Varaldo, H.M., Alzate-Gaviria, L.M., Pérez-Hernández, A., Nevarez-Morillón, V.G. y Rinderknecht-Seijas, N.A. (2005). Side-by-side comparison of two systems of sequencing coupled reactors for anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste. *Waste Management and Research* 23, 270-80.
- Rabaey, K. y Verstraete, W. (2005). Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology* 23, 291-298.
- Rabaey, K., Lissens, G. y Verstraete, W. (2005a). Microbial fuel cells: performances and perspectives. In: *Biofuels for fuel cells: biomass fermentation towards usage in fuel cells*, IWA publishing Nueva York.
- Rabaey, K., Boon, N., Höfte, M. y Verstraete, W. (2005b). Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells. *Environmental Science Technology* 39, 3401-3408.
- Rismani-Yazdi, H., Christy, A.D., Carver, S.M., Yu, Z., Dehority, B.A. y Tuovinen, O.H. (2011). Effect of external resistance on bacterial diversity and metabolism in cellulose-fed microbial fuel cells. *Bioresource Technology* 102, 278-283.
- Rittmann, B. (2006). Microbial ecology to manage processes in environmental biotechnology. *Trends in Biotechnology* 24, 261-268.
- Rozendal, R.A., Hamelers, H.V. y Buisman, C.J. (2006). Effects of Membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance. *Environmental Science Technology* 40, 5181-5191.
- Rozendal, R.A., Hamelers, H.V., Rabaey, K., Keller, J. y Buisman, C.J. (2008). Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. *Trends in Biotechnology* 26, 450-459.
- Standard Methods (2005). *For the Examination of water and wastewater 21st APHA, AWWA, WPCF* Baltimore.
- Taeger, A., Vogel, C., Lehman, D., Jehnichen, D., Komber, H., Meier-Haack, J., Ochoa, N., Nunes, S. y Peinemann, K. (2003). Ion exchange membranes derived from sulfonated polyaramides. *Reactive and Functional Polymers* 57, 77-92.
- Ter Heijne, A., Hamelers, H.V., de Wilde, V., Rozendal, R.R. y Buisman, C.J. (2006). A Bipolar Membrane Combined with Ferric iron reduction as an alternative for platinum-based cathodes in microbial fuel cells. *Environmental Science Technology* 40, 5200-5205.
- Toshikatsu, S., Sata T. y Yang, W. (2002). Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis. *Journal of Membrane Science* 206, 31-6.
- Varó, P. (1996). *Contribución al estudio sobre el comportamiento ambiental y degradación de jabones*. Tesis de Doctorado, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Alicante, España.
- Vazquez-Larios, A.L., Solorza-Feria, O., Vázquez-Huerta, G., Ríos-Leal, E., Rinderknecht-Seijas, N. y Poggi-Varaldo, H. M.(2011). Internal And Resistance and Performance of Microbial Fuel Cell of Cell Configuration and Temperature. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 14, 99-105.
- Wagner, N. (2002). Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy. *Journal of Applied Electrochemical* 32, 859-863.
- Wen-Wei, L., Guo ping, S., Xian-Wei, L. y Han-Qing, Y. (2011). Recent advances in the separators for microbial fuel cell. *Bioresource Technology* 102, 244-255.
- Zhang, X. (2005). *Preparation and characterization of proton exchange membranes for direct methanol fuel cells*. Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Universitat Rovira I Virgili, Spain.

Zhao, F., Slade, R.C. y Varcoe, J.R. (2009). Techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective. *Chemical Society Reviews* 38, 1926-1939.

Zhuang, L. y Zhou, S. (2009). Substrate cross-conduction effect on the performance of serially connected microbial fuel cell stack. *Electrochemistry Communications* 11, 937-940.