## CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

# DESARROLLO DE UN CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA (CCM) PARA APLICACIÓN EN TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

# **Tesis**

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

Maestro en Ciencia y Tecnología en la Especialidad de Ingeniería Ambiental

**PRESENTA** 

### I. A. JUAN DAVID LÓPEZ HINCAPIÉ



Santiago de Querétaro, Qro., México, Agosto de 2014.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Adrián Rodríguez García.

#### Agradecimientos

Al CIDETEQ, por convertirse en mi segundo hogar, donde se me abrieron las puertas y se me enseñó tanto. Por tantos profesionales y expertos, a los que tuve la oportunidad de conocer y escuchar.

A mi asesor el Dr. Adrián, por su paciencia, su apoyo incondicional, y por brindarme su respaldo en todo momento, especialmente en tiempos difíciles.

A mi comité; el Dr. Arriaga por su amable disposición de resolvernos tantas inquietudes, el Dr. Francisco por su generosidad con materiales y espacio de trabajo, y al Dr. Manríquez por sus oportunas críticas e ideas respecto al proyecto.

A mis colegas y amigos, por su compañía en todo este proceso, por involucrarse desinteresadamente y ayudarme a sacar el proyecto adelante. A los estudiantes de estancia, José Luis, Raymundo e Ignacio, porque me enseñaron sobre el trabajo en equipo y la persistencia, porque fueron parte vital de todo este trabajo.

Al Dr. Bruce Logan, por su disponibilidad en responder a nuestras dudas con tanta prontitud. Al Dr. Germán Buitrón por recibirnos en sus instalaciones y compartir sus experiencias.

A la Maestra Catalina, por brindarme confianza y seguridad en el trabajo, y por regalarme discusiones interesantes sobre celdas microbianas. A la Dra. Bibiana y al grupo de Celdas de Combustible Microbianas, por las reuniones tan provechosas de cada semana.

Muchas gracias a todos.

#### Resumen

Una Celda de Combustible Microbiana (CCM) convierte un sustrato biodegradable directamente a electricidad. Esto se consigue cuando las bacterias, a través de su metabolismo, transfieren electrones desde un donante (la materia orgánica presente en el agua residual) a un aceptor de electrones (electrodo). El objetivo del presente estudio fue el desarrollo de una CCM económica y fácil de construcción, para el tratamiento de las aguas residuales paralelo a la producción de energía, empleando un agua residual sintética de alta carga orgánica.

Para la primera fase de los experimentos, se hicieron estudios preliminares en condiciones de voltaje a circuito abierto durante 50 días. Al mismo tiempo, se probó con una CCM blanco, que consistió en una CCM con idénticas características a la original, con presencia de inóculo pero sin adición de sustrato (acetato de sodio). La CCM mostró un voltaje promedio de 281 mV, mientras que el blanco fue de 188 mV. Se realizaron experimentos de curvas de polarización para determinar la resistencia interna de las celdas. Los resultados indicaron una mediana a alta resistencia interna  $(1,306\ \Omega)$  para la CCM y una extremadamente alta resistencia interna  $(14,344\ \Omega)$  para el blanco.

En una segunda fase de experimentación, se probó un prototipo de CCM mejorado, basado en los resultados previamente obtenidos. En éste, se agregó una resistencia externa acorde a la resistencia interna anteriormente determinada. También, se omitió el buffer, el espaciamiento entre electrodos se disminuyó, y una solución de hidrogel fue dispuesta entre los electrodos para mejorar la migración de protones hacia el cátodo. La densidad de potencia no se incrementó como se esperaba, y este prototipo mostró, en general, un peor desempeño que la propuesta de CCM anterior.

Finalmente, se probó con adición de inóculo (10,605 mg/L SVT) y se observó un incremento considerable en la densidad de corriente, la densidad de potencia y la Eficiencia Coulómbica. Un tercer prototipo de CCM es propuesto, pero no se logra operar adecuadamente debido a problemas de fugas en las cámaras catódicas.

#### **Abstract**

A Microbial Fuel Cell (MFC) converts a biodegradable substrate directly to electricity. This is achieved when the bacteria, through metabolism, transfer electrons from a donor (wastewater) to an electron acceptor (electrode). The objective of the present study was to develop an economic and easy to construct Microbial Fuel Cell, for the wastewater treatment and electricity production, using a high strength synthetic wastewater.

For the first phase of experimentation, preliminary tests were performed with the MFC on Open Circuit Voltage (OCV) conditions for 50 days. At the same time, a blank MFC consisting of a MFC with identical characteristics, but with inoculum added and without substrate was tested. The MFC showed an average of 280.8 mV while the blank MFC showed an average of 188.3 mV. Polarization curve experiments were then done to determine the internal resistance (Rint) of the cells. Results showed middle to high internal resistance (1306  $\Omega$ ) for the MFC and an extremely high internal resistance (14344  $\Omega$ ) for the blank MFC.

A second phase of experimentation included an enhanced MFC prototype based on the previous obtained results. In this second prototype, an external resistance was added, based on the Rint previously determined. In addition, buffer was omitted, electrode spacing was reduced, and a hydrogel solution was placed between the electrodes to improve the proton migration to the cathode. The power density did not increased as expected, and the new MFC exhibited a worst overall performance than the previous one.

Finally, inoculum addition (10,605 mg/L TVS) was tested and a considerable increase in current density, power density and Coulombic Efficiency was observed. A third MFC prototype is proposed, but does not get to operate successfully because of leakage problems on the air-cathode side.

#### Tabla de Contenido

1.	. IN	TRO	DUCCIÓN	1
2.	JU	STIF	TCACIÓN	3
3.	OE	BJET	IVOS E HIPÓTESIS	5
	3.1.	Ob	jetivo general	5
	3.2.	Ob	jetivos específicos	5
	3.3.	Hip	oótesis	5
4.	. FU	INDA	AMENTO TEÓRICO	6
	4.1.	Cel	das de Combustible Microbianas (CCMs)	7
	4.2.	Ma	teriales empleados en las CCMs	7
	4.2	2.1.	Electrodos	8
	4.2	2.2.	Microorganismos	12
	4.3.	Co	nfiguraciones de CCM	14
	4.4.	Tip	oo de combustible empleado en las CCM	15
	4.5.	Ac	limatación de la biomasa	16
	4.6.	Pru	ebas a circuito abierto (OCV)	16
	4.7.	Pru	ebas con Resistencia externa (Rext)	16
	4.8.	Par	ámetros de operación	17
	4.8	3.1.	<i>pH</i>	17
	4.8	3.2.	Oxígeno Disuelto (OD)	18
	4.8	3. <i>3</i> .	Potencial de Óxido-Reducción (ORP)	18
	4.8	8.4.	Temperatura	19
	4.8	3.5.	Conductividad	19
	4.8	3. <i>7</i> .	Demanda Química de Oxígeno (DQO)	20

	4.8.8.	Relación Alimento: Microorganismo (Food: Microorganism, F:M)	21
	4.8.9.	Carga Orgánica Volumétrica (Organic Loading Rate, OLR)	21
	4.8.10.	Voltaje	22
	4.8.11.	Corriente	23
	4.8.12.	Potencia	23
	4.8.13.	Curvas de Polarización (Cpol)	24
	4.8.14.	Curvas de potencia	25
	4.8.15.	Resistencia Interna (Rint)	26
	4.8.16.	Eficiencia Coulómbica (EC)	26
5.	METOI	DOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
5	5.1. Áre	ea de estudio	28
5	5.2. Ma	teriales y reactivos	28
5	5.3. Equ	uipos	31
5	5.4. Mé	todos	38
	5.4.1.	Medición de pH	38
	5.4.2.	Medición de Oxígeno Disuelto (OD)	38
	5.4.3.	Medición de Potencial de Óxido Reducción (ORP)	39
	5.4.4.	Medición de Temperatura	39
	5.4.5.	Medición de Conductividad	40
	5.4.6.	Medición de Sólidos	40
	5.4.7.	Medición de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	41
	5.4.8.	Cálculo de la eficiencia de remoción de DQO	42
	5.4.9.	Cálculo de la relación Alimento - Microorganismo (F:M)	42
	5.4.10.	Cálculo de la Carga Orgánica Volumétrica (Organic Loading Rate, OL	R).43
	5.4.11.	Medición de Voltaje de celda (E)	43

	5.4.	12.	Cálculo de Corriente (I)	43
	5.4.	13.	Cálculo de Resistencia Interna (Rint)	44
	5.4.	14.	Cálculo de la Eficiencia Coulómbica (CE)	45
	5.5.	Pro	cedimientos	46
	5.5.	1.	Diseño inicial de la CCM	46
	5.5.	2.	Aclimatación de la biomasa anaerobia	47
	5.5.	3.	Corridas experimentales de la CCM con agua residual sintética	47
	5.5.	4.	Rediseño de la CCM según los resultados obtenidos	48
6.	RES	SUL	TADOS Y DISCUSIÓN	49
	6.1.	Obt	ención del prototipo inicial de CCM	49
	6.2.	Acl	imatación de la biomasa	50
	6.3.	Ens	ayos preliminares a OCV	55
	6.4.	Det	erminación de la Rint mediante de la técnica Cpol	58
	6.5.	Ens	ayos con Rext fija	61
	6.6.	Fall	as del prototipo de CCM inicial	65
	6.6.	1.	Pérdida de volumen del anolito	65
	6.6.	2.	Distancia entre electrodos variable	66
	6.6.	3.	Zonas muertas	66
	6.6.	4.	Acumulación de sales en la membrana y el cátodo	67
	6.7.	Rec	liseño de la CCM	69
	6.7.	1.	Omisión del buffer	70
	6.7.	2.	Acercamiento de electrodos	70
	6.7.	3.	Hidrogel	71
	6.7.	4.	Uso de tela de nylon como separador	72
	6.8.	Ens	ayos del rediseño de CCM	72

	6.9.	Adición de biomasa	76
7	. CO	NCLUSIONES	83
8	. RE	COMENDACIONES Y PERSPECTIVAS	87
9	. AN	EXOS	93
	9.1.	Determinación de sólidos	93
	9.2.	Determinación de la DQO	94
1	0. TR <i>A</i>	ABAJOS CITADOS	96

#### Lista de Figuras

Figura 1. CCM tipo cúbica, de una sola cámara.	29
Figura 2. CCM tipo doble CEA	29
Figura 3. Tubos empleados para la determinación de la DQO	30
Figura 4. Digestor para la determinación de la DQO.	32
Figura 5. Espectrofotómetro para la lectura de los valores de DQO	32
Figura 6. Bomba peristáltica para la alimentación de la biomasa.	33
Figura 7. Multímetro para el seguimiento de la energía eléctrica obtenida con la CCM	33
Figura 8. Potenciostato EPSILON conectado a una PC mediante el software BAS Epsilon	
	34
Figura 9. Potenciostato PAR conectado a una PC mediante el software Power Suite	34
Figura 10. Potenciostato AUTOLAB conectado a un PC mediante el software NOVA?	35
Figura 11. Parrilla de agitación para asegurar la homogeneidad dentro de la CCM	35
Figura 12. Microscopio para la observación periódica de la biomasa de las celdas	36
Figura 13. Potenciómetro para la medición periódica de pH y conductividad	36
Figura 14. Centrífuga para la preparación de las muestras de la CCM para la determinació	'n
de la DQOs.	37
Figura 15. Sistema de adquisición de datos conectado a la CCM.	37
Figura 16. Primer diseño de la CCM.	49
Figura 17. Primer diseño de la CCM modificado	50
Figura 18. Crecimiento de algas en las paredes del reactor.	51
Figura 19. Microorganismos aerobios presentes en la zona superior del reactor	52
Figura 20. Sobrenadante en el reactor.	53
Figura 21. CCM desmontada para su limpieza, la biomasa suspendida se conserva para su	Į
posterior re-uso.	61
Figura 22. Celda blanco (en pruebas a OCV) donde se aprecia que ésta ha perdido al meno	os
un tercio de su volumen.	65
Figura 23. Distancia entre electrodos variable y deterioro del ánodo debido a la agitación.	66
Figura 24. Zonas muertas en la CCM.	67
Figura 25. Acumulación de sales entre el cátodo y la membrana de la CCM	68

Figura 26. Difracción de Rayos X para identificación de sales usando el software EVA	
15.0.	. 69
Figura 27. Vista superior del ensamble de electrodos en modo tipo "sándwich"	.71
Figura 28. Uso de hidrogel sobre la cara externa de la membrana	.72
Figura 29. Esquema de reactor con doble arreglo de electrodos, sugerido por Liu [47]	.90
Figura 30. Cátodo inundado con el agua influente	.91

#### Lista de Gráficas

Gráfica 1. Comparación de voltajes OCV para la CCM (en color azul) y el blanco (en color
rojo) en 50 días de operación50
Gráfica 2. Curvas de polarización (línea negra) y de potencia (línea azul) para la CCM59
Gráfica 3. Curvas de polarización (línea negra) y de potencia (línea azul) para el blanco 60
Gráfica 4. Desempeño de la CCM con una Rext fija (1 k $\Omega$ ) basada en la Cpol
Gráfica 5. Desempeño del blanco con una Rext fija (7 k $\Omega$ ) basada en la Cpol 6-
Gráfica 6. Curvas de polarización (línea negra) y de potencia (línea azul) para la CCM
rediseñada
Gráfica 7. Resistencia interna y densidad de potencia máxima antes y después de la adición
de biomasa
Gráfica 8. Curvas de polarización obtenidas antes (A) y después (B) de la re-inoculación 75
Gráfica 9. Curvas de densidad de potencia antes (A) y después (B) de la re-inoculación 79
Gráfica 10. Eficiencia Coulómbica para la celda inicial (CCM 1), con modificaciones
(CCM 2), y con re-inoculación (CCM 3).

#### Lista de Tablas

Tabla 1. Soluciones nutritivas de macronutrientes	54
Tabla 2. Parámetros iniciales para la CCM y el Blanco en OCV	56
Tabla 3. Valores promedio, máximo y mínimo para la CCM y el blanco	57
Tabla 4. Parámetros iniciales para la CCM y el Blanco con resistencias externas fijas	62
Tabla 5. Comparación de las CCMs antes (CCM 1) y después (CCM 2) de las	
modificaciones	74
Tabla 6. Diferencias entre las CCMs propuestas	91

#### 1. INTRODUCCIÓN

Para la depuración de las aguas residuales, en general se necesitan alrededor de 0.5 kilo Watts por hora (kWh) de energía eléctrica por metro cúbico de agua residual a tratar. Existen procesos anaerobios que pueden reducir los costos de operación de los procesos, pero éstos solamente son factibles cuando las aguas presentan altas concentraciones de materia orgánica, como las generadas en la agroindustria. Desde hace varios años se sabe que las bacterias pueden ser utilizadas para generar electricidad. Es interesante, entonces, llevar a cabo la degradación de la materia orgánica presente en las aguas residuales por una parte y, por otra, generar electricidad [1]. Esto puede lograrse en las Celdas de Combustible Microbianas (CCM), tecnología aún en exploración y que promete ser el punto de partida para muchas otras aplicaciones además de la depuración de aguas.

Una Celda de Combustible Microbiana convierte un sustrato biodegradable directamente a electricidad. Esto se consigue cuando las bacterias, a través de su metabolismo, transfieren electrones desde un donador, tal como la glucosa, a un aceptor de electrones (llamado electrodo). En una CCM las bacterias no transfieren directamente los electrones producidos a su aceptor terminal, sino que estos son desviados hacia el electrodo (denominado ánodo). Esta transferencia puede ocurrir de varias formas, bien sea a través de la membrana celular o a partir de un mediador soluble, y los electrones fluyen por un circuito externo [2]. Cuando los electrones fluyen por este circuito externo es cuando pueden ser captados y convertidos a energía eléctrica.

El uso del ánodo como el aceptor final de electrones por bacterias, ha llevado a la posibilidad de una gran variedad de aplicaciones. Debe mencionarse, que muchas de estas potenciales aplicaciones aún no son viables y requieren de mejoras significativas. Una de las áreas más activas en la investigación de este tipo de tecnologías, es la producción de energía a partir del agua residual, combinada con la oxidación de los compuestos orgánicos e inorgánicos. Los estudios demuestran que cualquier sustancia biodegradable puede ser convertida en electricidad. Las Celdas de Combustible Microbianas a gran escala para el

tratamiento de aguas residuales, aún presentan problemas debido a los costos y a las lentas tasas de degradación del sustrato [3].

#### 2. JUSTIFICACIÓN

En la constante evolución de los distintos procesos y tecnologías de tratamiento de aguas residuales, uno de los intereses más grandes es la disminución de costos en su construcción y operación. Como parte de esto, se ha buscado darle un valor agregado de diversas maneras; reutilizando el agua residual tratada, aprovechando los lodos biológicos como bioabono para cultivos o para la enmienda de suelos para la construcción, también creando humedales aprovechables con especies vegetales de interés, o generando electricidad a partir del biogás en los procesos anaerobios, etc.

Es quizás en este último ejemplo donde primero se evidenció el gran potencial que tenía el proceso de tratamiento del agua residual para producir energía, y de paso, tratar de alcanzar con esa producción, la energía consumida o demandada. Esto último llega a ser realidad cuando se tratan grandes volúmenes y altas cargas orgánicas, con las condiciones apropiadas para el proceso anaerobio, además de que el biogás generado necesita un post-tratamiento antes de ser transformado en energía eléctrica para ser aprovechado. Es allí, donde la aplicación de la tecnología anaerobia para la obtención de biogás presenta puntos débiles, que las celdas de combustible microbianas aparecen como una alternativa viable que pretende complementar los otros sistemas de tratamiento, en lugar de competir con ellos.

Sin embargo, la aplicación de las celdas de combustible microbianas a escala industrial, o municipal, como en el caso de los actuales sistemas de tratamiento, aún se encuentra en una etapa bastante temprana. Por ahora la mayoría de esta tecnología se encuentra a escala piloto o de laboratorio, siendo estudiada por grupos de interés de todo el mundo, desde distintas perspectivas.

Resulta útil entonces, el aporte que se le hace al conocimiento en celdas de combustible microbianas; desde los materiales (haciéndolos más económicos), o desde la operación (para generar energía eléctrica paralelo a la depuración del agua residual), para cada vez

estar más cerca de la aplicación e integración de esta tecnología con los actuales sistemas de tratamiento, y llevar a la realidad, el que una planta de tratamiento de aguas residuales no sólo sea autosustentable (en términos energéticos) sino que genere un excedente de energía que pueda ser exportada a la red eléctrica.

#### 3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

#### 3.1. Objetivo general

Desarrollar una Celda de Combustible Microbiana para la depuración de aguas residuales y la generación de energía eléctrica, empleando agua residual de alta carga orgánica como combustible.

#### 3.2. Objetivos específicos

- Construir una CCM a nivel de laboratorio, instrumentada para el tratamiento de aguas residuales con altas cargas orgánicas
- 2. Proponer un diseño y naturaleza de los electrodos, que favorezca la colonización del ánodo
- 3. Medir el desempeño de la CCM operada en batch sobre la degradación de aguas residuales con alta carga orgánica.
- 4. Mejorar el diseño inicial de CCM a nivel de laboratorio en términos de generación de energía eléctrica, eficiencia de remoción de materia orgánica, y costos de construcción y operación.

#### 3.3. Hipótesis

Es posible desarrollar una Celda de Combustible Microbiana para el tratamiento de agua residual de alta carga orgánica y la generación de energía eléctrica, en ausencia de mediadores redox en el ánodo, catalizadores químicos en el cátodo, cultivos puros de microorganismos y aumentos de temperatura.

#### 4. FUNDAMENTO TEÓRICO

Cuando se lleva a cabo el tratamiento de las aguas residuales, la mayoría de las instalaciones operan utilizando el proceso aerobio conocido como lodos activados. Este proceso es un alto consumidor de energía, la cual es necesaria para la aireación del sistema. En general, se necesita 1 kWh de energía para la oxidación de 1 kg de materia orgánica, alrededor de 0.5 kWh por m³ de agua residual a tratar[1].

Desde hace varios años se sabe que las bacterias pueden ser utilizadas para generar electricidad[1], misma que podría, al menos en teoría, ser utilizada para reducir parte de la demanda eléctrica de estos sistemas de tratamiento de aguas residuales. Esta tecnología propone entonces, de entrada, el tratamiento biológico de las aguas residuales paralelo a la producción de energía eléctrica.

El propósito de estos sistemas no es el de competir con las tecnologías existentes para generar electricidad a gran escala, sino tratar el agua residual y obtener durante este proceso un producto de valor agregado. Es decir, ver el tratamiento del agua no sólo como algo necesario para la sustentabilidad, sino también como un proceso que valoriza la materia orgánica presente. Bajo condiciones adecuadas de desarrollo tecnológico, este tipo de proceso podría no solamente ser utilizado a gran escala para tratar aguas residuales de una ciudad o industria, sino también sería factible para ser instalado en pequeñas comunidades habitacionales o incluso en comunidades dispersas o aisladas del país[1].

#### 4.1. Celdas de Combustible Microbianas (CCMs)

Las CCMs son un tipo de bio-reactores que emplean microorganismos (llamados exoelectrógenos) para la producción de energía. Estos dispositivos transforman un sustrato biodegradable (combustible) en electricidad. Esta tecnología presenta ciertas ventajas sobre otras formas de generación de energía a partir de la materia orgánica. Por ejemplo [4]:

- La conversión directa del sustrato a electricidad permite tener altas eficiencias,
- Operan eficientemente a temperatura ambiente (incluso a bajas temperaturas),
- No consumen energía en aireación (para el caso de las CCM que emplean cátodo expuesto al aire),
- Tienen el potencial de ser aplicadas en áreas remotas donde hay infraestructura eléctrica.
- Dado que involucran procesos anaerobios, la producción de biomasa es mínima comparada con tecnologías aerobias,
- Hay una gran variedad de aguas residuales que pueden ser empleadas como combustible.

#### 4.2. Materiales empleados en las CCMs

Actualmente, buscar o seleccionar los materiales apropiados; el ánodo, el cátodo, la membrana, es uno de los desafíos clave para hacer de las CCMs una aplicación práctica. Los materiales específicos para cada compartimiento de la CCM pueden afectar, entre otros, a la densidad de potencia y a la eficiencia Coulómbica[5].

Algunas líneas de investigación apuestan sus esfuerzos en reducir los costos de los materiales, sobre todo de los electrodos, mientras que otras investigaciones restan importancia al costo de la construcción y operación del dispositivo, con miras a generar altas densidades de potencia, que finalmente compensen el precio de la tecnología.

#### 4.2.1. Electrodos

Los electrodos son componentes clave en la determinación del desempeño y costo de las CCM. El diseño de estos sigue siendo el mayor reto para convertir a las CCMs en una tecnología rentable y escalable [6].

En la última década, una gran variedad de electrodos han sido investigados y probados para las CCMs. Estos se pueden clasificar en dos principales grupos; bio-electrodos (bio-ánodo y bio-cátodo) y electrodos químicos (cátodos aireados y, cátodos aireados en fase acuosa), dependiendo de si se emplean bacterias como catalizadores[6].

Independientemente del tipo de electrodo, su material base ha de ser buen conductor, con buena estabilidad química, alta resistencia al esfuerzo mecánico, y preferiblemente de bajo costo. Estas condiciones, son cumplidas generalmente por materiales como el carbón y los metales no corrosivos; de ahí que sean los más empleados. Adicionalmente, hay algunos otros requerimientos según el tipo de electrodo, por ejemplo, los bio-electrodos fungen no sólo como materiales conductores, sino como soportes para el crecimiento de la biomasa. Algunas otras características esenciales para asegurar una alta actividad bio-catalítica es que estos materiales presenten una alta rugosidad, buena bio-compatibilidad, y una transferencia de electrones eficiente entre las bacterias y la superficie del electrodo [6].

La configuración de los electrodos es otro gran desafío para convertir a las CCMs en una tecnología de alto desempeño y escalable. Los electrodos más comunes pueden ser clasificados de acuerdo a sus configuraciones: el electrodo plano (bidimensional) y el electrodo tridimensional. Los primeros son más comunes para el caso de los electrodos aireados [6].

#### Ánodo

El ánodo es uno de los componentes esenciales de las CCMs, junto con el cátodo y el electrolito. Es aquí donde las bacterias catalizan la oxidación del sustrato y liberan electrones como resultado de la respiración[7]. La zona donde se ubica este electrodo, para efectos prácticos llamada cámara (o zona) anódica, ha de estar libre de oxígeno para evitar o minimizar la inhibición de generación de energía eléctrica [8]. Lo anterior, porque el oxígeno actuaría como aceptor final de electrones en la respiración microbiana antes que el electrodo, resultando en una exhibición de menor energía eléctrica generada.

Entre los materiales comúnmente empleados como ánodos en las CCMs a escala de laboratorio, se encuentran los de metal y de carbón, que varían enormemente en configuración y área superficial [6]. Estas variaciones permiten también encontrar diferentes rangos de costos de los materiales, conductividades y bio-compatibilidades. Cada día se adelantan investigaciones en la ingeniería de los electrodos empleados como ánodos; cómo incrementar su área superficial, disminución de costos, modificaciones de superficie, etc.

Entre los ánodos metálicos más utilizados se encuentra la malla de acero inoxidable no corrosiva; aunque el material de electrodo más versátil sigue siendo el carbón, disponible como placas de grafito compacto, barras o gránulos, entre otros. Los materiales utilizados más simples son las placas y las barras de grafito ya que son relativamente baratos, fáciles de manejar y tienen un área de contacto definida [9]. Para el caso de los ánodos de carbón, es común también encontrar electrodos de papel, fibra, tela, fieltro, entre otros.

A pesar de que se empleen electrodos de carbón (fieltro, carbón activado, tela, etc.) con una alta área superficial, esto no significa que toda estará disponible para las bacterias [10]. Con esto, se sabe que la relación del área superficial del ánodo no será proporcional a la energía eléctrica entregada por la CCM, sino que dependerá de muchos otros factores.

#### Cátodo

En la mayoría de CCMs, los electrones que llegan al cátodo, a través de un circuito externo (de material conductor no corrosivo), se combinan con los protones, que se difunden desde el ánodo a través del separador (o membrana), y con el oxígeno presente en el área circundante al cátodo; resultando en la formación de agua. Pueden emplearse oxidantes químicos diferentes al oxígeno, pero éste siempre será la opción más económica y viable debido a que no requiere regeneración y no representa ninguna toxicidad para la biomasa [10].

El desempeño de las CCMs se ve limitado en gran medida por el cátodo, por lo que éste representa uno de los aspectos más relevantes al momento de la construcción y operación de las celdas. La mayoría de materiales utilizados como ánodo pueden ser empleados también como cátodos, y estos pueden ser: cátodos expuestos al aire, cátodos expuestos al aire en fase acuosa, y bio-cátodos [6].

Los cátodos expuestos al aire, y aquellos en fase acuosa, son de los más empleados en CCMs a escala de laboratorio. Los primeros consisten usualmente en una capa de difusión (expuesta al aire), un material conductivo de soporte, y una capa con catalizador (expuesta al agua). Los segundos son de características similares; de materiales como papel carbón, tela de carbón, mallas de platino, pero, con la diferencia que no se aprovecha el oxígeno presente en la atmósfera sino que éste es inyectado como aire a una solución acuosa (catolito), que generalmente es agua. Dada la diferencia de solubilidades del oxígeno en el aire y en el agua, se considera que las celdas que usan cátodo expuesto al aire son diseños más prácticos, de ahí que hayan llamado más la atención de los investigadores, pues no se requiere de aireación (gasto de energía) y se alcanzan altas densidades de potencia [6].

#### Membrana / Separador

Para evitar que el oxígeno (o cualquier otro agente oxidante) compita con el ánodo como aceptor final de electrones, se establece una membrana o separador que establece dos zonas claramente diferenciadas; la cámara anódica donde los microorganismos crecen, y la cámara catódica donde los electrones reaccionan con el catolito[8].

Los separadores se utilizan para separar físicamente la cámara anódica de la catódica. Aunque las CCMs de una sola cámara, sin separador ni membrana, han reportado grandes densidades de potencia, la ausencia de un separador podría incrementar la difusión de oxígeno y de sustrato, lo que significaría una menor Eficiencia Coulómbica y una disminución de la actividad bioelectro-catalítica de los microorganismos presentes en el ánodo [11].

Para contrarrestar el efecto adverso de la difusión de oxígeno, debe usarse entonces cierto espaciamiento entre electrodo, mismo que resultará luego en un incremento de la Resistencia Interna. Además, la acelerada difusión de sustrato, lleva a una rápida acumulación de biomasa sobre el cátodo, desactivándolo paulatinamente y deteriorando el desempeño de la CCM a largo plazo. Este fenómeno es aún más notorio cuando se emplean aguas residuales complejas, donde las interfaces óxicas/anóxicas en los cátodos expuestos al aire representan un ambiente favorable para el consorcio microbiano. Por esto, ha sido ampliamente reconocida la necesidad de emplear un separador para garantizar la operación eficiente y sustentable de las CCMs[11].

Sin embargo, el uso de un separador también causa algunos problemas. Una gran desventaja de su uso, es la limitación de la transferencia de protones de la cámara anódica a la catódica, lo que conlleva, por ejemplo, a un gradiente de pH (acidificación en la primera y alcalinización en la segunda). Esto, disminuirá la estabilidad del sistema y el hará decaer el desempeño electroquímico. Otro problema es el incremento de la resistencia interna de la CCM. Además, del incremento en costos [11].

En la última década, han sido explorados una gran variedad de separadores, incluyendo membranas de intercambio catiónico (Cation Exchange Membrane, por sus siglas en inglés, CEM), membranas de intercambio aniónico, membranas bipolares, membranas de microfiltración, membranas de ultrafiltración, puentes salinos, fibra de vidrio, telas porosas, entre otros [11].

Podría decirse que las membranas tipo CEM han sido las más empleadas como separadores en estudios de CCMs. También son llamadas Membranas de Intercambio de Protones (MIP). Una de las comunes es el Nafion (DuPont Inc., USA), que muestra gran conductividad a varios cationes debido a que contiene grupos sulfonados cargados negativamente en su superficie [11].

#### 4.2.2. Microorganismos

El desarrollo de procesos que pueden emplear a microorganismos para producir electricidad, representa un método plausible para la producción de bio-energía pues las bacterias se auto reproducen, haciendo que el catalizador para la oxidación de la materia orgánica sea auto-sostenible. Las reacciones bacterianas pueden ser llevadas a cabo en un rango amplio de temperaturas, dependiendo de la tolerancia del microorganismo en cuestión, pudiendo ser desde temperaturas moderadas (15 -35 °C), temperaturas altas (50 – 60 °C) o temperaturas bajas (<15 °C) como las que soportan los microorganismos psicrófilos [12].

En las CCMs se han empleado tanto cultivos puros como cultivos mixtos. Los primeros han demostrado una alta eficiencia Coulómbica (la relación entre la cantidad de electrones transferidos al ánodo y el total de electrones producidos durante la oxidación microbiana), y la habilidad para generar "nano-cables" para incrementar el contacto físico organismo-ánodo, e incrementando la densidad de potencia. Para el segundo caso, se sabe que pueden ser obtenidos a partir de lodo y que en algunos casos requieren de mediadores redox exógenos. Los cultivos mixtos con este tipo de mediadores producen altas densidades de

potencia pero bajas eficiencias coulómbicas debido a la síntesis de subproductos electroquímicamente inactivos [13].

Cuando los organismos vivos metabolizan el alimento para proveerse de energía, están aprovechando la energía de la oxidación de sustancias ricas energéticamente (ricas en electrones), de los carbohidratos, por ejemplo, en reacciones como [14]:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O^{-1}$$

En el catabolismo microbiano "normal", sustratos como los carbohidratos se oxidan inicialmente en ausencia de oxígeno cuando sus electrones son liberados por reacciones enzimáticas. Estos electrones son conservados como intermediarios que posteriormente son reducidos, y es en este estado que son usados para dar pie a reacciones que provean de energía a la célula para su mantenimiento y crecimiento, por medio de reacciones biosintéticas [14].

Una representación simplificada de la separación de cargas involucrada en la oxidación de la glucosa por un microorganismo tipo anaerobio, sería[14]:

$$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 24H^+ + 24e^{-2}$$

En ausencia de oxígeno, los electrones deben ser sacados de la cadena respiratoria por un mediador redox, que entra a la capa externa de la membrana celular, se reduce, y sale nuevamente en su estado reducido. Este mediador luego cede los electrones "robados" a un electrodo (que se convierte en un electrodo cargado negativamente); el ánodo, y posteriormente estos fluyen por un circuito externo generando corriente a su paso [14].

Para completar el circuito, se requiere un segundo electrodo (cargado positivamente), que haría el papel de aceptor final de electrones, pero que a diferencia del oxígeno, sería un aceptor externo al sistema biológico [14]; el cátodo.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Reacción correspondiente a un metabolismo aerobio.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Reacción correspondiente a un metabolismo anaerobio.

Los microorganismos pueden interactuar tanto con el ánodo como con el cátodo en las CCMs. La mayor parte de las investigaciones se han concentrado en los electrodoreductores, microorganismos que donan sus electrones al ánodo. La evidencia de que los electrones del metabolismo microbiano pueden ser recuperados con el uso de electrodos ha existido por casi 100 años, pero, el descubrimiento de las bacterias capaces de la oxidación completa de compuestos orgánicos y la transferencia eficiente de electrones por contacto directo marcó un hito en la historia de este campo. Esto, porque los compuestos orgánicos deben ser oxidados a dióxido de carbono para extraer eficientemente los electrones disponibles y convertirlos en corriente; tanto para combustibles como para desechos complejos, mezclas de biomasa o compuestos simples definidos. Además, se sabe que las comunidades microbianas que contribuyen a la producción de corriente pueden ser funcionalmente complejas, con una gran diversidad filogenética, pero solamente los microorganismos capaces de la oxidación completa de los compuestos orgánicos pueden ser los mayores contribuidores directos de la producción de potencia [15].

Recientemente, han llamado la atención las CCMs inoculadas con comunidades microbianas mixtas debido a su adaptabilidad y estabilidad. Comparadas a aquellas que emplean cultivos puros, los inóculos ricos en comunidades microbianas han demostrado ser más estables y robustos debido a su adaptación a diferentes nutrientes y a su resistencia al estrés. Se piensa incluso, que se podría trabajar desde la ingeniería microbiana para incrementar la diversidad de las especies presentes en el inóculo, y de esta manera hacer el proceso más estable y eficiente [16].

#### 4.3. Configuraciones de CCM

Los ingenieros han desarrollado varios diseños y configuraciones de CCMs con miras a mejorar la potencia generada y la eficiencia alcanzada. Hay celdas de una sola cámara, celdas de dos cámaras, celdas tubulares, celdas en conjunto (ya sea en serie o en paralelo) [13], además de celdas alimentadas en flujo continuo, en tandas, celdas de combustible

microbianas de sedimentos, acondicionadas en humedales, etc. Sin importar la configuración elegida, el principio de funcionamiento sigue siendo el mismo.

#### 4.4. Tipo de combustible empleado en las CCM

Las CCMs son consideradas una tecnología sustentable para suplir las demandas crecientes de energía, especialmente cuando se emplean aguas residuales como sustratos (combustible), debido a que se genera electricidad paralelo al tratamiento de las aguas, lo que podría disminuir los costos operaciones de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales [17].

El sustrato es importante para cualquier proceso biológico pues es su fuente de carbón (como nutriente) y su fuente de energía. La eficiencia y la viabilidad económica de convertir los desechos orgánicos en bioenergía dependerán de las características y los componentes del material de desecho. El sustrato no sólo influenciará en la composición entera de la comunidad microbiana presente en el biofilm del ánodo, sino también en el desempeño de la CCM en términos de densidad de potencia y de eficiencia Coulómbica[17].

Una gran variedad de sustratos pueden ser empleados en las CCMs para generación de electricidad, variando desde compuestos puros a mezclas complejas. Es difícil luego comparar los desempeños de las CCMs con estos diferentes sustratos pues varían otros elementos clave tales como las condiciones de operación, las áreas superficiales, el tipo de electrodos y los microorganismos involucrados [17].

En muchos de los estudios sobre CCMs, el acetato ha sido el sustrato por excelencia para la generación de electricidad. La complejidad de muchos otros tipos de aguas residuales las hacen más difíciles de ser utilizadas en las CCMs, comparadas con el acetato. Éste es un sustrato simple y es popularmente usado como fuente de carbono para promover el crecimiento de bacterias electro-activas. Además, el acetato es el producto final de varias rutas metabólicas para fuentes de carbono más complejas [17].

#### 4.5. Aclimatación de la biomasa

El lodo anaerobio es un buen candidato para la inoculación de las CCMs porque se obtiene fácilmente de las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales y además contienen una alta variedad de comunidades bacterianas, incluidas algunas cepas de bacterias electroquímicamente activas. Se cree que en un lodo anaerobio típico la mayoría de las bacterias consisten en: bacterias fermentativas, metanogénicas y sulfato reductoras. Es posible entonces que bacterias que no son electro-químicamente activas ocupen el espacio disponible en el electrodo (ánodo) durante la inoculación de la CCM, impidiendo luego la generación eficiente de energía [18].

#### 4.6. Pruebas a circuito abierto (OCV)

El voltaje más alto que puede ser producido por una CCM es el voltaje a circuito abierto (Open Circuit Voltage, por sus siglas en inglés, OCV), que puede ser medido al desconectar el circuito (resistencia infinita, corriente cero) [8]. Un seguimiento a los valores de OCV de una CCM dan idea de cómo se están comportando ambos electrodos.

Valores bajos de OCV, dan una idea inmediata de algún malfuncionamiento en el sistema construido. Empezando desde la parte eléctrica (malas conexiones, cortocircuitos, materiales poco conductores, etc.), hasta el componente microbiológico, sustrato no biodegradable o tóxico y/o ausencia de actividad microbiana.

#### 4.7. Pruebas con Resistencia externa (Rext)

El valor de OCV para una CCM es el voltaje máximo que puede ser obtenido, con las limitaciones obvias impuestas por la comunidad microbiana y el Potencial a Circuito Abierto del Cátodo (Open Circuit Potential, por sus siglas en inglés, OCP). Para una CCM, como con cualquier fuente de energía, el objetivo es el de maximizar la generación de

potencia y el obtener la mayor densidad de corriente bajo condiciones de máximo potencial. El OCV es sólo alcanzado bajo condiciones donde hay resistencia infinita. A medida que se reduce esa resistencia, se disminuye el voltaje. Por tanto, se busca tener la menor caída posible en voltaje a medida que se incrementa la corriente, para poder maximizar la producción de potencia en un rango de corriente viable [8].

Según el tipo de investigación, la Rext puede ser elegida aleatoriamente, pero lo más común es que esta sea determinada en base a una Curva de Polarización, o a una Curva de Densidad de Potencia (usando el método de pico de potencia).

#### 4.8. Parámetros de operación

Hasta la fecha, el desempeño de las CCMs de laboratorio dista mucho del ideal. Hay algunas razones para tratar de explicar esto. En una CCM, la generación de potencia se ve afectada por muchos factores, que incluyen: el inóculo, el tipo de combustible y su concentración, la conductividad, el pH, la temperatura y la configuración de la CCM [19].

Sigue siendo el reto de quiénes se dedican al estudio de las CCM, que con el control adecuado de los parámetros de operación, se disminuyan costos, se trate la mayor cantidad posible de agua residual (de ser este el combustible), y que se obtenga la mayor cantidad de energía.

#### 4.8.1. pH

El valor de pH fundamental para el buen desempeño de una CCM deberá tener en cuenta la actividad biológica llevada en el ánodo, es decir, un valor de pH en el rango de 6 a 9, en el ánodo, será un valor que respete las condiciones naturales del biocatalizador.

Si no se agrega una solución buffer a la CCM, habrá una diferencia de pH obvia entre las cámaras anódica y catódica. Aunque, teóricamente, no habrá cambios en el pH cuando las

reacciones entre protones, electrones y oxígeno, en el cátodo, sea igual a la producción de protones en el ánodo [19].

En algunos estudios se ha detectado una diferencia de pH de hasta 4.1 unidades (9.5 en el cátodo y 5.4 en el ánodo) entre las dos cámaras de la CCM después de apenas 5 horas de operación, habiendo empezado, sin buffer, con un pH de 7. Con una adición de un buffer de fosfatos, los cambios de pH podrían ser de menos de 0.5 unidades (para ambas cámaras de la CCM) [19].

#### 4.8.2. Oxígeno Disuelto (OD)

En una CCM, la generación de corriente eléctrica se hace posible al mantener a los microbios separados del oxígeno, o de cualquier otro aceptor de electrones diferente al ánodo, y esto requiere un ambiente anaerobio en la cámara anódica [19].

Una práctica común para disminuir o eliminar la presencia del oxígeno en la cámara anódica, es el uso de nitrógeno gaseoso [20], éste desplaza el OD y garantiza, al menos, las condiciones anaerobias para los microorganismos presentes en el ánodo.

#### 4.8.3. Potencial de Óxido-Reducción (ORP)

El ORP es una medida de la habilidad de un sistema para aceptar electrones (reducir) o donar electrones (oxidar). Los sensores de ORP miden esta habilidad en milivolts (mV). Cuando los valores son positivos, indica que el sistema (o medio) es oxidativo, y cuando son negativos, indican que el sistema es reductor. En los lodos activados, por ejemplo, por la presencia del oxígeno, el ORP es positivo y el ambiente es oxidativo, pero cuando hay una sobre carga orgánica, el oxígeno rápidamente es consumido, prevalecen condiciones anaerobias y el ambiente se torna reductor (ORP negativo) [21].

#### 4.8.4. Temperatura

Las reacciones microbianas pueden ser llevadas a cabo en diferentes rangos de temperatura, dependiendo de la tolerancia de las bacterias, variando desde temperaturas ambiente (15 – 35 °C) a altas temperaturas (50 – 60 °C) toleradas por microorganismos termófilos, hasta bajas temperaturas (<15 °C), donde prosperan los microorganismos psicrófilos. Luego, virtualmente cualquier materia orgánica biodegradable puede ser usada en una CCM como combustible, incluyendo ácidos volátiles, carbohidratos, proteínas, alcoholes, e incluso materiales relativamente recalcitrantes, como la celulosa [8], esto, gracias a la gran diversidad de microorganismos presentes.

#### 4.8.5. Conductividad

En muchas CCMs, la resistencia óhmica del electrolito representa un gran porcentaje de la resistencia interna total. Al incrementar la conductividad del electrolito, decrece esta resistencia óhmica, y se ha demostrado que la densidad de potencia responde positivamente incrementándose, con, por ejemplo, agregar 300 mM de NaCl a la solución anódica. Concentraciones más elevadas de sal, tienen el efecto contrario en el desempeño de la CCM pues se inhibe el crecimiento microbiano [22].

#### 4.8.6. Sólidos / Biomasa

En un proceso de bio-conversión aerobio, la tasa de crecimiento se estima, generalmente, alrededor de 0.4 gramo de biomasa (peso seco) por gramo de DQO removida. Debido a la producción de energía eléctrica, la tasa de crecimiento microbiano en una CCM suele ser considerablemente baja comparada a los procesos aerobios. Esta tasa de crecimiento dependerá de diversos parámetros tales como [23]:

- La cantidad de electrones que llegan al ánodo y la energía que estos representan. Esta energía (J) puede ser calculada como:

$$E = P * t = V * I * t$$

Donde:

E: energía, J.

P: potencia, W.

V: voltaje, V.

t: tiempo, s.

I: corriente, A.

- La cantidad de sustrato convertido a Ácidos Grasos Volátiles (AGVs) que no se transforman más: con frecuencia, el efluente de una CCM aún contiene grandes cantidades de AGVs que necesitan ser removidos en un post-tratamiento. Estos AGVs representan una pérdida adicional en eficiencia energética, y se convertirán en biomasa en caso de que este efluente sea post-tratado aeróbicamente.

-La cantidad de hidrógeno formado: por equivalente de bio-hidrógeno formado, dos equivalentes de electrones no llegan al ánodo. La formación de hidrógeno parece estar en competencia con la transferencia de electrones al ánodo.

Valores reportados de crecimiento de biomasa en las CCMs van desde 0.07 hasta 0.22 gramos de biomasa (medidos como DQO) por gramo de DQO consumido [10].

#### 4.8.7. Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La DQO es un parámetro común empleado en el campo del Tratamiento del Agua Residual, y da una estimación de la materia orgánica presente al medir la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas por medios químicos.

La energía teórica contenida en un 1 kg de DQO, es de 1 kWh, pero al alimentar una CCM con esta cantidad de DQO, la potencia teórica resultante es de aproximadamente 4 kWh. Valor que no puede ser alcanzado experimentalmente debido a las resistencias internas y a otros problemas inherentes del diseño [13].

Las CCMs son una tecnología propuesta para el tratamiento del agua, por ello es importante el evaluar el desempeño en términos de parámetros como la Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO), la Demanda Química de Oxígeno (DQO), o la remoción del Carbón Orgánico Total (COT) [10].

Los estudios en CCMs se centran en la remoción de DQO, pues es una medida común de la eficiencia de tratamiento del agua residual, además de que se requiere para posteriormente calcular la Eficiencia Coulómbica[10], es una prueba rápida, sencilla, y permite ahorrar volumen del anolito para disminuir las perturbaciones del sistema con las continuas mediciones.

#### 4.8.8. Relación Alimento: Microorganismo (Food: Microorganism, F:M)

La relación cantidad de alimento (sustrato, o combustible) entre la cantidad de microorganismos (biomasa), es un factor de control clave en cualquier proceso de tratamiento biológico [24], aerobio o anaerobio.

Para el caso del estudio de las CCMs no es un parámetro típico, principalmente porque se emplean relaciones más fáciles de determinar, como por ejemplo, la relación alimento entre el volumen de celda, o el área de electrodo.

#### 4.8.9. Carga Orgánica Volumétrica (Organic Loading Rate, OLR)

Cuando se examina la tecnología de las CCMs para el tratamiento de aguas residuales, resulta útil el comparar el desempeño en términos de Carga Orgánica, con otros sistemas de tratamiento convencionales. Para esto, se calcula la Carga Orgánica Volumétrica (COV, en kg de DQO/m³ día) [10], refiriéndose a la concentración de DQO a tratar, el flujo, y el volumen de reactor (específicamente el volumen anódico).

Un valor típico de Carga Orgánica Volumétrica alcanzada hasta la fecha es de 3 kg DQO/m³ día, que cae dentro del rango de la digestión anaerobia de alta tasa, 8-20 kg DQO/m³ día. Para los procesos aerobios de lodos activados, se alcanzan valores entre 0.5-2 kg DQO/m³ día[10].

Estos valores de carga pueden ser normalizados con el volumen total de la cámara anódica, para compararlos con procesos de biomasa suspendida (lodos activados, digestión anaerobia, etc.), o pueden ser normalizados con el área superficial anódica, para compararlos con procesos de bio-película (filtros aerobios, filtros anaerobios, etc.)[10].

Valores típicos reportados, usando picos de producciones de potencia y basándose en el área superficial específica anódica, están entre 25-35 g DQO/m² día, que son valores mayores a los alcanzados, por ejemplo, con Reactores de Bio-discos (Rotating Biological Contactors, por sus siglas en inglés, RBCs) de 10-20 g DQO/m² día, y comparables a aquellos procesos aerobios de bio-película de alta tasa, como los reactores de lecho fluidizado (Moving Bed Bio-Reactors, por sus siglas en inglés, MBBRs) [10].

#### 4.8.10. Voltaje

Las CCMs comúnmente alcanzan un voltaje máximo de 0.3 – 0.7 V. Éste es función de la Resistencia Externa (Rext), y de la corriente (I). La relación entre estas variables se muestra en la ya conocida ecuación [8]:

$$E = I * R_{ext}$$

El voltaje generado por una CCM es mucho más complicado de entender y predecir que el de una celda de combustible química. En una CCM, a las bacterias les toma tiempo la colonización del electrodo y la elaboración de las enzimas o estructuras necesarias para transferir electrones por fuera de la célula. En cultivos mixtos, pueden crecer diferentes tipos de microorganismos, estableciendo diferentes potenciales [8].

#### 4.8.11. Corriente

La corriente producida por una CCM llega a ser tan baja, que generalmente no se mide sino que se calcula a partir de la caída de voltaje a través de un resistor, usando entonces la ecuación[8]:

$$I = E / R_{ext}$$

Para poder comparar estos sistemas, suele emplearse la densidad de corriente, que se obtiene simplemente dividiendo la corriente por el área geométrica de electrodo (o membrana), o por el volumen de celda (normalmente, la cámara anódica). Con esto, se tiene densidad de corriente en términos de área, o densidad de corriente volumétrica.

#### 4.8.12. Potencia

Para que las CCMs sean una metodología de generación de potencia, es esencial el optimizar el sistema para la producción de la misma. La potencia se calcula a partir del voltaje y la corriente, como[8]:

$$P = I * E$$

Al combinar esta ecuación con la anterior, queda [8]:

$$P = \frac{E^2}{R_{ext}} \quad o \quad P = I^2 * R_{ext}$$

Saber cuánta potencia se genera en una CCM no es suficiente para describir cuán eficiente es la arquitectura del sistema en particular. Por ejemplo, la cantidad de área superficial de ánodo disponible para los microorganismos tiene un efecto directo en la cantidad de potencia generada. Por tanto, es común el normalizar la producción de potencia por el área superficial del ánodo, A<sub>an</sub>, así, la densidad de potencia producida quedaría como [8]:

$$P_{An} = \frac{E^2}{A_{An} * R_{ext}}$$

El área superficial usada para calcular A<sub>an</sub> no es la misma en todos los estudios. En reactores donde el ánodo está suspendido en el agua, por ejemplo, el área está definida como la proyección o el área superficial geométrica basada en ambas cara del electrodo. Cuando el ánodo está presionado sobre una superficie, sólo se toma una cara del ánodo. En otros casos, se incluye el área superficial total del electrodo[8].

### 4.8.13. Curvas de Polarización (Cpol)

Una forma de presentar el desempeño de las CCMs es por medio de las Curvas de Polarización (Cpol). Estas expresan el voltaje de celda y la densidad de potencia en función de la densidad de corriente [25].

Las Cpol pueden elaborarse para el ánodo, para el cátodo, y para toda la celda, empleando un potenciostato. Si no se dispone de uno, se puede usar en su lugar una caja de resistencias variables para establecer diferencias resistencias externas[10]. En general, hay al menos cuatro opciones para la medición de las curvas de polarización para las CCMs[26]:

- Descarga con resistencia constante, medida al conectar diferentes resistencias a la celda y medir los voltajes y las corrientes resultantes
- Polarización potenciodinámica, como por ejemplo la voltametría de barrido lineal, donde la corriente se mide a una velocidad baja de escaneo
- Descarga galvanostática, donde la corriente es controlada y se leen los voltajes resultantes
- Descarga potenciostática, donde el voltaje es controlado y se leen las corrientes resultantes.

Logan y colaboradores, para el año 2006, sugerían que cuando se emplea un potenciostato para las Cpol, la velocidad apropiada de escaneo podía ser de 1 mV/s[10].

Tres años después, su mismo equipo sugeriría en otro artículo que, una menor velocidad de 0.1 mV/s sería una opción más acertada para el escaneo en las Cpol. Con esta velocidad más lenta, una Cpol típica tardaría de 3 a 4 horas para completarse, y que seguramente la velocidad original de 1 mV/s era demasiado rápida (tardando en completarse alrededor de 30 minutos o menos) para que las bacterias respondieran al cambio de voltaje [27].

Las curvas de polarización pueden ser generalmente divididas en tres zonas [10];

- Empezando desde el valor de OCV a corriente cero, hay un cambio inicial donde decrece el voltaje. En esta zona predominan las pérdidas por activación. También llamada Región de Transferencia de Carga [26]
- 2. El voltaje empieza a decaer lentamente y su decrecimiento es casi linealmente paralelo a la corriente. En esta zona predominan las pérdidas óhmicas. También llamada Región Óhmica [26]
- Hay una caída abrupta del voltaje a corrientes altas; en esta zona las pérdidas por concentración son dominantes (efectos de transporte de masa). También llamada Región de Transporte de Masa [26].

### 4.8.14. Curvas de potencia

Una curva de potencia describe la potencia (o la densidad de potencia) en función de la corriente (o de la densidad de corriente) y es calculada a partir de la curva de polarización [8].

Estas curvas resultan realmente útiles para la determinación de la Rint de la CCM, pues, el pico de la curva corresponderá al punto donde las resistencias, interna y externa, son iguales (Ley de Jacobi; teorema de transferencia máxima). Aquí nace el método de la determinación de la Rint de la CCM empleando el método de la curva de densidad de potencia.

# 4.8.15. Resistencia Interna (Rint)

Se debe tener cuidado al momento de definir la Resistencia Interna de las CCMs, pues la comunidad científica dedicada a las celdas de combustible químicas la interpretan como la Resistencia Óhmica (ROhm), mientras que muchos estudios de celdas de combustible microbianas usan el término Rint para referirse a la suma de todas las resistencias presentes en el sistema; por activación (Ract), óhmicas (ROhm) y por concentración (Rconc) [26].

Hay diferentes métodos para evaluar la Rint de una CCM. Estos incluyen: curva de polarización, picos de densidad de potencia, espectroscopía de impedancia electroquímica, y métodos de interrupción de corriente. Los dos primeros son lo más sencillos de realizar, y proveen un estimado rápido de la Rint. Sin embargo, se prefieren los dos últimos, pero requieren del uso de un potenciostato[8].

### 4.8.16. Eficiencia Coulómbica (EC)

La EC se define como la relación entre el total de Coulombs que son realmente transferidos al ánodo desde el sustrato, y el máximo posible de Coulombs si todo el sustrato consumido produjese corriente. El total de Coulomb obtenidos se determina al integrar la corriente respecto al tiempo, así, la EC para una CCM que corre en batch o tandas, evaluada en lapso t<sub>b</sub>, se calcula como [10]:

$$EC = \frac{M * \int_0^{t_b} Idt}{Fbv_{An} \Delta COD}$$

Donde:

M = 32, correspondiente al peso molecular del oxígeno bimolecular

F = constante de Faraday

b = 4, número de electrones que reaccionan por cada mol de oxígeno

V<sub>An</sub>=es el volumen líquido en la cámara anódica

 $\Delta COD = es la remoción de DQO en el tiempo t<sub>b.</sub>$ 

La EC decae si las bacterias emplean aceptores de electrones alternos al ánodo, ya sea que se encuentren presenten en el medio (agua residual), o que se difundan a través de la membrana, como el oxígeno. Otros factores que reducen la EC son los procesos competitivos y el crecimiento bacteriano. Las bacterias que son incapaces de utilizar el electrodo como aceptor final de electrones, probablemente empleen el sustrato para la fermentación o la metanogénesis [10].

# 5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se describe brevemente el lugar donde se realizaron los experimentos, los materiales, reactivos, equipos, métodos y procedimientos empleados durante la investigación.

## 5.1. Área de estudio

Los experimentos se llevaron a cabo en el Laboratorio de Sensores Electroquímicos, Laboratorio de Tratamiento de Suelos y Laboratorio de Residuos del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, ubicado en el Parque Tecnológico Querétaro, en Sanfandila, Pedro Escobedo. Éste se encuentra ubicado a una altura promedio de 1900 metros sobre el nivel del mar y presenta una temperatura anual promedio de 18 °C [28].

## **5.2.** Materiales y reactivos

Dentro de los materiales y reactivos empleados se encuentran:

Celda de Combustible Microbiana cúbica (Ver **Figura 1**). Elaborada en acrílico transparente de cinco milímetros de espesor, de 10\*10\*10 centímetros (medidas internas), resultando en 1 litro de volumen útil. Cuenta en la parte superior con 4 orificios de 3 centímetros de diámetro para facilitar la toma de muestra, la alimentación del sustrato, o la medición de parámetros de control (pH, temperatura, potencial de óxido-reducción (ORP), etc.). Cuando se están en desuso estos orificios, se cierran con tapones de hule para minimizar el ingreso de oxígeno al anolito, y la pérdida de éste por evaporación.



Figura 1. CCM tipo cúbica, de una sola cámara.

Celda de combustible microbiana tipo doble CEA (*Cloth Electrode Assembly*) (Ver **Figura 2**). Elaborada con tres distintos marcos; dos externos en acrílico transparente de cinco milímetros de espesor, y un marco interno de PETG del mismo espesor. Como medidas internas, tuvo 19.5 cm de largo, 9.75 cm de ancho, y una profundidad de 0.5 cm, resultando en 95 mL de volumen interno útil. Cuenta con 2 orificios ubicados de forma diagonal y opuesta para el ingreso y la salida del sustrato. A diferencia de la arquitectura de la CCM anterior, la medición de parámetros de control (pH, temperatura, potencial de óxido-reducción (ORP), etc.) no podría hacerse dentro de la celda, sino el líquido afluente y/o efluente.

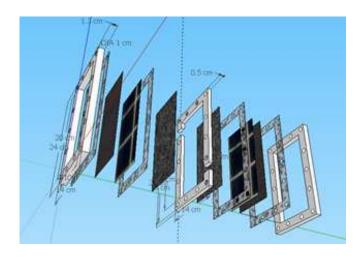


Figura 2. CCM tipo doble CEA.

- Tubos marca HACH para la medición de la Demanda Química de Oxígeno (ver **Figura 3**). Esta prueba es realizada al agua residual que alimenta la CCM en diferentes tiempos (inicial y final), de manera que se pueda ver la eficiencia alcanzada en remoción de DOO.



Figura 3. Tubos empleados para la determinación de la DQO.

- Papel grafito GDL 10 BC (de SIGRACET) con una cara hidrofóbica (5 wt% PTFE) y la otra microporosa (MPL) empleado como cátodo en la CCM. Cuenta con un área efectiva de 100 cm<sup>2</sup>.
- Tela de carbón (de ELECTROCHEM) EC-CC1 empleada como ánodo en la CCM. Cuenta con un área efectiva (considerando ambas caras de la tela) de 200 cm<sup>2</sup>.
- Membrana de intercambio catiónica (*Cation Exchange Membrane CEM*) dispuesta en la CCM entre el ánodo y el cátodo. Tipo Nafion N-324 y cuenta con un área efectiva de 100 cm<sup>2</sup>.
- Separador de nylon (tela de marca comercial), dispuesto en la CCM entre el ánodo y el cátodo. Con un área efectiva de 100 cm² y tamaño de poro de 100 μm.

- Hidrogel, elaborado en el laboratorio a base de perlas de hidrogel para jardinería (marca comercial). Se utilizó una licuadora y agua destilada para preparar la mezcla.
- Agua residual como sustrato (combustible) para la CCM. En una fase inicial, por practicidad, se empleó Agua Residual Sintética (ARS), emulando las concentraciones de un agua residual doméstica de altas concentraciones.

Para la preparación del ARS se emplearon 5 gramos de acetato de sodio (NaAc) anhidro (de JT BAKER), a disolverse luego en agua de la llave hasta completar el volumen útil de la celda de 1 litro, dando una DQO resultante de 3700 mg/L. Para evitar una caída rápida de pH en el sistema por la alta biodegradabilidad del sustrato, se agregaron 5 gramos de bicarbonato de sodio (de marca comercial) y se aseguró antes de cada corrida que el valor de pH estuviese en el rango 7 - 9. Como macro y micronutrientes se siguieron los lineamientos de los procedimientos 302 B y 302 C de la Organización para la Cooperación Económica y Desarrollo (Organization for Economic Cooperation and Development -OECD), que incluyen; Solución A: 8.5 g/L de Fosfato de potasio monobásico (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), 21.75 g/L de Difosfato de potasio (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), 50.3 g/L de Fosfato de sodio dibásico (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O), 0.5 g/L de Cloruro de amonio (NH<sub>4</sub>Cl), Solución B: 27.5 g/L de Cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>), Solución C: 22.5 g/L de Sulfato de magnesio (MgSO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O) y Solución D: 0.25 g/L de Cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O) y 0.1 mL/L de Ácido clorhídrico (HCl). Estos minerales fueron agregados a la celda teniendo en cuenta la concentración del sustrato como DQO, para suministrarle a los microorganismos una relación de DQO:N:P de 100:5:1 o superior.

### 5.3. Equipos

Entre los equipos utilizados en la fase inicial del proyecto se encuentran:

Digestor para la determinación de la DQO, modelo DRB 200 de HACH (ver Figura
 4).



Figura 4. Digestor para la determinación de la DQO.

- Espectrofotómetro para la lectura de los valores de DQO, modelo DR 4000U de HACH (ver **Figura 5**).



Figura 5. Espectrofotómetro para la lectura de los valores de DQO.

- Bomba peristáltica Cole Parmer, Masterflex LS (ver **Figura 6**) para la alimentación de la biomasa anaerobia en su fase de aclimatación.



Figura 6. Bomba peristáltica para la alimentación de la biomasa.

- Multímetro Fluke 289 (ver **Figura 7**) para la medición periódica de voltaje (mV), para el cálculo de corriente (A) y potencia (W) de la CCM.

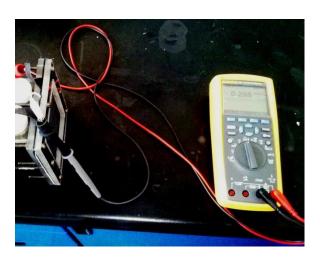


Figura 7. Multímetro para el seguimiento de la energía eléctrica obtenida con la CCM.

- Potenciostato, modelo EPSILON conectado a una PC de escritorio mediante el software BAS Epsilon (ver **Figura 8**) para el desarrollo de la curva de polarización (a velocidades de escaneo de 1 mV/s como mínimo) para la determinación de la Rint de la celda.



Figura 8. Potenciostato EPSILON conectado a una PC mediante el software BAS Epsilon.

Potenciostato, modelo PAR conectado a una PC de escritorio mediante el software PowerSuite (ver **Figura 9**) para el desarrollo de la curva de polarización (a velocidades de escaneo de 0.1 mV/s) para la determinación de la Rint de la celda, y también usado para la Impedancia de Espectroscopía (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, por sus siglas en inglés, EIS).



Figura 9. Potenciostato PAR conectado a una PC mediante el software PowerSuite.

- Potenciostato modelo AUTOLAB conectado a una PC de escritorio mediante el software NOVA (ver **Figura 10**) para el desarrollo de la curva de polarización (a

velocidades de escaneo de 0.1 mV/s) para la determinación de la Rint de la celda y también usado para pruebas de EIS.

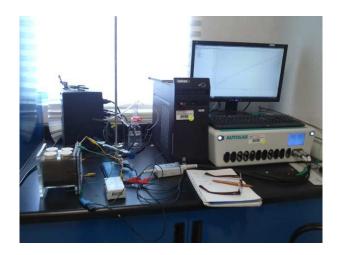


Figura 10. Potenciostato AUTOLAB conectado a un PC mediante el software NOVA.

- Parrilla de agitación IKA C-MAG HS-7 (ver **Figura 11**) para mantener completamente mezclada la solución del anolito (el combustible, los nutrientes, y los microorganismos).



Figura 11. Parrilla de agitación para asegurar la homogeneidad dentro de la CCM.

- Microscopio marca OLYMPUS, modelo U-TV1X-2 (ver **Figura 12**) para la observación periódica de la biomasa.



Figura 12. Microscopio para la observación periódica de la biomasa de las celdas.

- Potenciómetro Thermoscientific, Orion 4-Star Plus (ver **Figura 13**) para medición del pH y conductividad de la solución de la celda.



Figura 13. Potenciómetro para la medición periódica de pH y conductividad.

- Centrífuga Spectrafuge 16M, de Labnet (ver **Figura 14**) para el centrifugado de las muestras provenientes de la CCM para la determinación de la DQO remanente.



**Figura 14.** Centrífuga para la preparación de las muestras de la CCM para la determinación de la DQOs.

- Sistema de adquisición de datos con computadora de escritorio (ver **Figura 15**) donde se conectaron las CCM para la toma de datos de voltaje y posterior cálculo de corriente, potencia, etc., en base a la resistencia externa empleada.

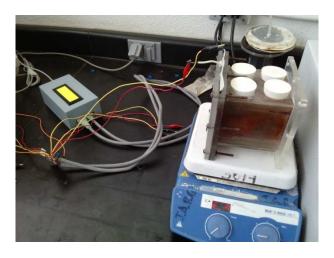


Figura 15. Sistema de adquisición de datos conectado a la CCM.

#### 5.4. Métodos

### 5.4.1. Medición de pH

Los valores de pH se obtuvieron mediante la determinación de la actividad de los iones de hidrógeno usando un electrodo compuesto, tal y como se describe en los Métodos Normalizados (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005, Method 4500-H<sup>+</sup> B).

Al iniciar y terminar cada corrida de experimentos, se revisó el valor de pH. En el primer caso para asegurar que el pH de la preparación del sustrato sintético no afectara negativamente al consorcio microbiano del anolito, y en el segundo para evaluar que las cantidades de buffer adicionados (bicarbonato de sodio, NaHCO<sub>3</sub>) fueran las suficientes para que el pH no cayera significativamente durante la experimentación. El rango de pH de trabajo fue de 7 – 9, siempre evitando la acidificación del medio por el metabolismo microbiano, como sugieren He y colaboradores [29].

#### 5.4.2. Medición de Oxígeno Disuelto (OD)

La medición de OD se hizo por el método de electrodo de membrana (empleando el medidor marca YSI modelo 5100), por el que las moléculas de oxígeno atraviesan una membrana permeable, en base al procedimiento descrito en los Métodos Normalizados (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005, Method 4500-O).

Dado que las condiciones anaerobias en el anolito favorecen el desempeño de la CCM, la medición de OD en esta solución permitía explicar, en parte, variables como la Eficiencia Coulómbica. Eran de esperarse valores lo más cercanos a cero para evitar que los microorganismos le dieran preferencia al oxígeno como aceptor final de electrones en lugar del electrodo (ánodo).

# 5.4.3. Medición de Potencial de Óxido Reducción (ORP)

La medición del ORP se hizo, al igual que para el OD, por el método de electrodo de membrana (y utilizando el mismo equipo de medición de OD).

Así como en el caso anterior, donde valores bajos de OD eran deseables en el ánodo, para mantener condiciones anaerobias (y favorecer el aprovechamiento de los electrones generados, evitando las rutas metabólicas aerobias), el ORP debía ser lo más bajo posible (menor a cero) para concordar con el OD en las condiciones de anaerobiosis del ánodo. En el caso de CCM de dos cámaras, el ORP debe ser positivo (>0 mV) para el catolito y negativo (<0 mV) para el anolito, de forma análoga con el OD, alto en el catolito (>2 ppm) y bajo en el anolito (lo más cercano a 0 ppm).

La estrategia de control de este parámetro en esta investigación, fue variar el OD en el anolito, burbujeando nitrógeno gaseoso (N<sub>2</sub>) para desplazar al oxígeno y llevar los valores de OD lo más bajo posible. De esta forma, los valores de ORP eran menores a 0 mV.

### 5.4.4. Medición de Temperatura

Los datos de temperatura fueron tomados con el medidor de OD, equipo con el que se tomaron los datos de OD y ORP, cada que estos parámetros eran medidos.

Si bien algunos autores mencionan una mejora en el desempeño de las CCM con un incremento en la temperatura [30], el propósito de esta investigación no fue el incluir a la temperatura como una variable independiente, sino como una de control. Los valores de temperatura cayeron en un rango mesofílico (15 a 35 °C) obedeciendo a la temperatura ambiente.

#### 5.4.5. Medición de Conductividad

La conductividad eléctrica fue medida directamente en el anolito siguiendo los pasos propuestos por los Métodos Normalizados (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005, Method 2510). Esta medida se realizó con el mismo equipo de medición de pH y conductividad (Thermoscientific, Orion 4-Star Plus).

La conductividad se trabajó como una variable independiente por su interés dado su doble efecto antagonista; facilitando la transferencia de electrones al ánodo y mermando la actividad microbiana [31].

Para el caso de los experimentos llevados a cabo, los valores de conductividad fueron dados desde la preparación del sustrato, con la concentración del buffer de fosfatos (entre las soluciones de nutrientes), la adición de bicarbonato de sodio para control de pH, y la adición de sal (NaCl).

### 5.4.6. Medición de Sólidos

La determinación de Sólidos se realizó en base a los Métodos Normalizados (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005, Method 2540). Se utilizaron 105 °C por 2 horas para el secado de las muestras y determinación de los Sólidos Totales (ST), y 550 °C por 20 minutos para la calcinación de la muestra y la determinación de los Sólidos Volátiles Totales (SVT).

Dada la alta concentración de sólidos, por la fuente del inóculo (lodos anaerobios de una Planta de Tratamiento de Aguas Residuales domésticas), se trabajó con los ST, y los SVT, dejando de lado la fracción suspendida para evitar hacer diluciones y facilitar el análisis de las muestras.

Se realizó determinación de sólidos antes de agregar la biomasa y el sustrato a las celdas. En base a esto, era posible realizar el cálculo de la relación Alimento – Microorganismo inicial con que operaban las celdas.

## 5.4.7. Medición de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La medición de la DQO se hizo siguiendo el método de reflujo cerrado encontrado en los Métodos Normalizados (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005, Method 5220). Se utilizaron 1.5 mL de dicromato de potasio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), 3.5 mL de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) con cloruro de plata y 2.5 ml de muestra o agua destilada (para el caso del blanco). Posteriormente se dejó en digestión a 150 °C durante 2 horas. Para el cálculo de la DQO de las muestras, se llevaron a la curva de calibración (con biftalato de potasio, tal como lo indica el método) las diferentes absorbancias, siempre procurando que cayesen dentro de la curva, en caso contrario, se repetía el análisis de la muestra con distinta dilución.

Para conocer la eficiencia de remoción de materia orgánica soluble biodegradable se recurrió a los valores iniciales y finales de DQO. Pero, dado que los valores finales se tomarían de una muestra donde se encontraba mezclado sustrato y biomasa (la principal composición del anolito), era necesario separar ambos componentes para conocer realmente la fracción remanente de sustrato. Para esto, se optó por la determinación de la DQO soluble (DQOs); cuyo procedimiento es idéntico a la DQO total, con la excepción que la muestra ha de ser filtrada previamente a la digestión, por un filtro de 0,45 µm para garantizar que no exista interferencia por la biomasa. Para poder determinar las eficiencias de remoción de sustrato, se tomaron entonces datos iniciales y finales de DQOs en cada corrida.

Los datos de DQOs iniciales fueron corroborados con el dato teórico, dado que el sustrato sintético se basaba en acetato de sodio (NaAc), era posible conocer el valor de DQOs desde la preparación del ARS. Se utilizó el factor base de 1 g/L de solución de NaAc que

contenían una DQOs de 0.752 g/L[32], luego, el cálculo de la cantidad de gramos de NaAc a utilizar, en función de la DQO deseada, quedaría:

$$\frac{Gramos\ de\ NaAc\ a\ emplear}{Litro\ de\ solución} = \frac{g\ DQO\ (deseada)}{Litro\ de\ solución} * \frac{1\ g\ NaAc}{0.752\ g\ DQO}$$

## 5.4.8. Cálculo de la eficiencia de remoción de DQO

El cálculo de la eficiencia de remoción de DQO se hizo utilizando la ecuación:

$$\eta_{DQO} = \frac{DQO_i - DQO_f}{DOOi} * 100$$

Donde:

η<sub>DQO</sub>= Eficiencia de remoción de DQOs, en %.

DQO<sub>i</sub> = Demanda Química de Oxígeno (fracción soluble) inicial, en mg/L.

DQO<sub>f</sub> = Demanda Química de Oxígeno (fracción soluble) final, en mg/L.

## 5.4.9. Cálculo de la relación Alimento - Microorganismo (F:M)

El cálculo de la relación F:M se hizo utilizando la ecuación:

$$F: M = \frac{DQOs * Q}{SVT * V}$$

Donde:

F:M= Relación alimento - microorganismo, inicial, en d<sup>-1</sup>.

DQOs = Demanda Química de Oxígeno (fracción soluble) inicial del ARS, en mg/L.

Q = Caudal de alimentación del sustrato a la celda, en L/d.

SVT = Sólidos Volátiles Totales (biomasa) agregados inicialmente a la celda, en mg/L.

V = Volumen útil de celda, en L.

# 5.4.10. Cálculo de la Carga Orgánica Volumétrica (Organic Loading Rate, OLR)

El cálculo de la OLR se hizo utilizando la ecuación:

$$OLR = \frac{DQOs * Q}{V}$$

Donde:

OLR= Carga Orgánica Volumétrica, en kg DQO/m<sup>3</sup>\*d.

DQOs = Demanda Química de Oxígeno (fracción soluble) del ARS, en Kg/m<sup>3</sup>.

Q = Caudal de alimentación del sustrato, en m<sup>3</sup>/d.

V = Volumen útil del reactor, en m<sup>3</sup>.

### 5.4.11. Medición de Voltaje de celda (E)

La medición de E se realizó conectando las CCM a un dispositivo de captura de datos y a una computadora de escritorio, sistema desarrollado y ensamblado en el Laboratorio de Residuos de CIDETEQ.

El sistema tomó lecturas de voltaje cada 30 minutos, y dada una resistencia externa fija (Rext), calculaba luego la corriente (I). Finalmente se exportaban los datos del día, o de la semana, a una hoja de Excel con el compendio de todos los datos capturados. A partir de los datos anteriores se podían calcular luego las densidades de corriente, potencia, el cálculo de la eficiencia Coulómbica, etc.

### 5.4.12. Cálculo de Corriente (I)

Como se mencionó anteriormente, la mayor parte de los datos de I provienen del cálculo hecho por la computadora y el sistema de captura de datos. La ecuación para dicho cálculo es:

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

$$I = \frac{E}{R}$$

Donde:

I= Corriente, en Amperes (A).

E = Voltaje, en Voltios (V).

 $R = Resistencia externa, en Ohms (\Omega).$ 

### 5.4.13. Cálculo de Resistencia Interna (Rint)

Para el cálculo de la Rint se siguió la metodología propuesta para la Curva de Polarización, por Logan y colaboradores [10]

En este procedimiento, se empleó un potenciostato cuya velocidad de escaneo permitiera llegar hasta los 0.1 mV/s. Se dejó la celda en reposo (sin una resistencia externa) por 20 minutos hasta que el Potencial a Circuito Abierto (*Open Circuit Voltage*, por sus siglas en inglés, OCV) se estabilizara. Luego se llevó la CCM desde el valor de OCV hasta los 0 mV. Con los datos de E, I y el uso de las Rext empleadas por el equipo, se podía establecer luego la curva de polarización en Excel, graficando I (eje X) vs E (eje Y). De la gráfica anterior, se incluyó una línea de tendencia que arrojara la ecuación de una recta:

$$Y = mX + b$$

Donde:

Y= Voltaje, E, en V.

 $m = Pendiente o gradiente, resistencia interna, en <math>\Omega$ .

X = Corriente, I, en A.

b = Intersección, adimensional.

El cálculo de la Rint fue realizado para cada corrida con de las CCM con ARS, para obtener posteriormente información sobre la aclimatación de la biomasa y predominancia de los microorganismos exoelectrógenos en el anolito.

Otra forma empleada para la determinación de este valor, fue a partir de las curvas de Corriente vs Potencia. En estas, el punto más alto (mayor potencia registrada) corresponde teóricamente al equilibrio entre la resistencia externa e interna, así que bastaba calcular la Rext a partir de los datos obtenidos de la curva de polarización (voltaje, corriente y potencia).

### 5.4.14. Cálculo de la Eficiencia Coulómbica (CE)

Para el cálculo de la  $\eta_{col}$  de las CCM se siguió la metodología propuesta por Logan y colaboradores[10].

La Eficiencia Coulómbica (*Coulombic Efficiency*, por sus siglas en inglés, CE) se refiere a la recuperación de electrones (e<sup>-</sup>) acumulados en forma de corriente, es decir, la fracción o porcentaje de energía eléctrica posible de obtener, mediante una reacción de óxidoreducción completa, del substrato, presente en la materia orgánica, que ha sido consumido.

$$C_{E} = \frac{Coulombs\ recuperados}{Total\ de\ Coulombs\ en\ el\ susbtrato}$$

Donde:

Coulombs recuperados = 
$$\int_0^{t_b} I dt$$

Total de Coulombs en el ARS = F \* 
$$\frac{b_{es} * V_{An} * \Delta C_{sub}}{M_s}$$

Para sustratos complejos, o agua residual, es conveniente usar la DQO como medida de la concentración del substrato. Para un sistema por lotes, tandas o baches se tiene la siguiente ecuación desglosada de la CE:

$$CE = \frac{8 \int_0^{t_b} I dt}{FV_{An} \Delta DQO}$$

Donde:

CE = Eficiencia Coulómbica de la CCM, en %.

8 = Es una constante utilizada para la DQO, basada en MO2/bes, donde:

M02= Peso molecular del O2, 32 g/mol, y

bes = Número de electrones intercambiados por mol de oxígeno, 4 e-.

tb = Tiempo de operación, o tiempo de duración del bache,

I = Corriente a Rext fija, en A.

F = Constante de Faraday, 96,485.34 C/ mol de e-.

VAn= Volumen de la cámara anódica.

ΔDQO = Cambio en la concentración del substrato, DQOi – DQOf, en mg/L

La CE dependerá directamente del comportamiento de la corriente en el tiempo, la configuración de la CCM, la carga orgánica, entre otros. Su cálculo facilita la comparación de distintas arquitecturas/configuraciones de CCM, tipos de operación, y cinéticas microbianas.

#### 5.5. Procedimientos

### 5.5.1. Diseño inicial de la CCM

Para el diseño inicial de la CCM se realizó una previa consulta bibliográfica sobre los modelos más exitosos de este tipo de celdas en el tratamiento de aguas residuales, sintéticas o crudas. Se eligió el tipo de celda de una sola cámara, para evitar la necesidad de emplear un catolito, de airear la cámara catódica y para disminuir las pérdidas óhmicas[33].

#### 5.5.2. Aclimatación de la biomasa anaerobia

La biomasa con la que se inoculó la CCM se obtuvo de una PTAR de tratamiento biológico tipo anaerobio. Estos microorganismos debieron aclimatarse al agua residual que fue empleada como combustible anódico en la CCM previo al arranque de los experimentos, esto es para garantizar que las eficiencias en remoción de DQO y en producción de energía no se vieran afectadas por una inadecuada relación microorganismo – sustrato[34], entre otros.

Esta aclimatación tardó alrededor de 5 meses, en reactores anaerobios a escala de laboratorio. Este tiempo fue debido a las variaciones en carga orgánica del agua residual suministrada originalmente, la aparición de condiciones aerobias y de algas en las paredes del reactor, y la posterior adaptación al ARS. Fueron alimentados con la misma ARS con la que se alimentarían posteriormente las CCM. Se consideró como punto de aclimatación, cuando el reactor alcanzó valores de remoción de DQO superiores al 75% y cuando cualitativamente se observaba producción de biogás.

#### 5.5.3. Corridas experimentales de la CCM con agua residual sintética

Para poder comparar el desempeño de la CCM en términos de remoción de DQO y producción de energía, resulta útil el uso de un agua residual sintética que emule las características de un agua residual real[35]. La concentración (en términos de DQO) puede manipularse de manera que se ajuste a la relación alimento: microorganismo (F:M) deseada. Esta fue una variable independiente junto con la conductividad. Sobre la primera no se han encontrado artículos que la refieran directamente sino en términos de la carga volumétrica (concentración de DQO por volumen de celda), y sobre la segunda resulta interesante su efecto antagónico, al beneficiar el movimiento de los electrones (por el incremento de la conductividad) y la consecuente producción de energía, y al mismo tiempo perjudicar el metabolismo microbiano [31], esto último, debido a que todos los

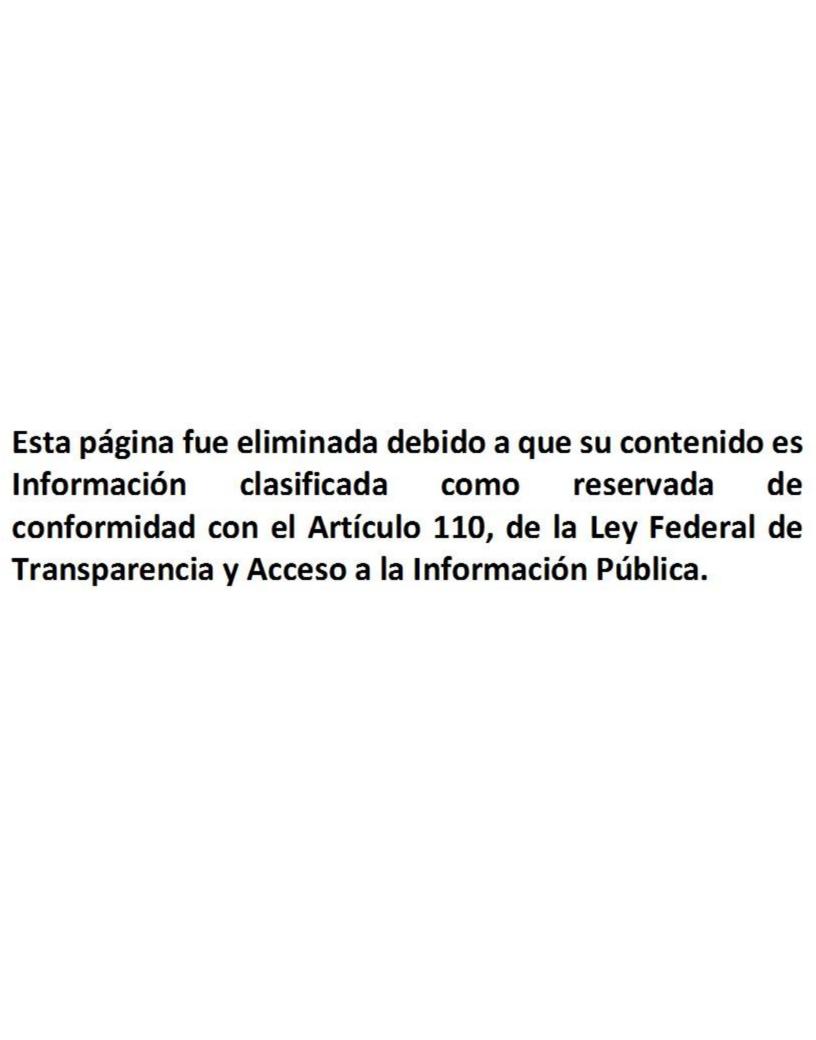
microorganismos con membrana semipermeable están sujetos a una presión osmótica (el efecto del agua que entra y sale de la célula), misma que se incrementa a medida que crece la presencia de iones salinos. Muchos microorganismos son incapaces de sobrevivir bajo estas condiciones y mueren (al ser incapaces de vencer esta presión y deshidratarse), otros quedan simplemente inactivos.

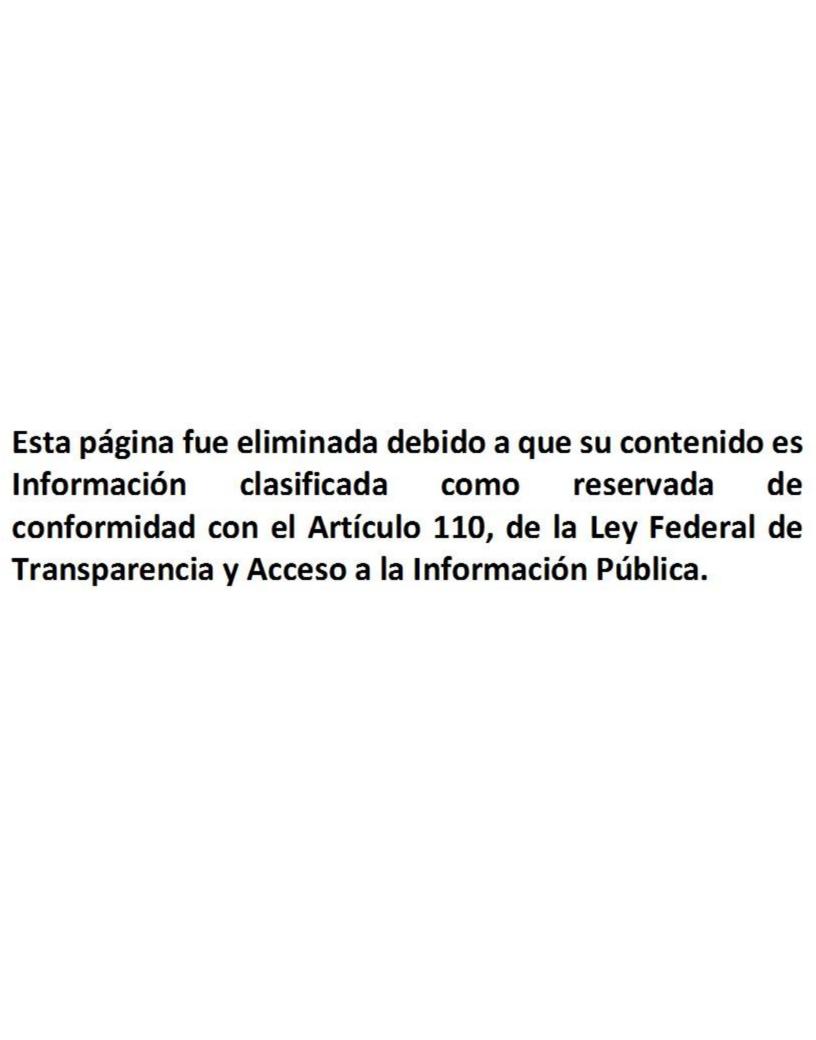
Cada corrida experimental tardó alrededor de una semana (5 -7 días), excepto cuando se tenía una caída de voltaje por debajo de los 30 mV (resultando en corrientes casi imperceptibles), o cuando se tenía una corriente considerable (dando densidades de potencia superiores a 1 mW/m², con base en el área del ánodo) sostenida en el tiempo; y donde no era clara la tendencia de crecimiento o decrecimiento de la potencia generada.

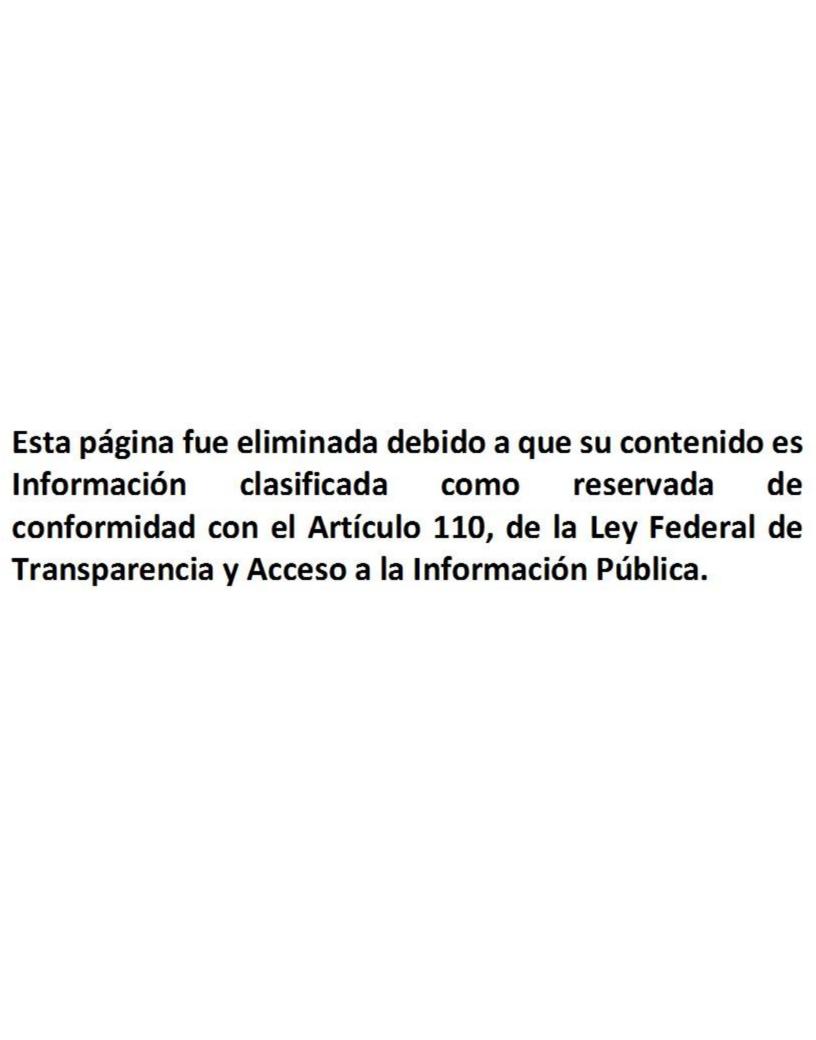
## 5.5.4. Rediseño de la CCM según los resultados obtenidos

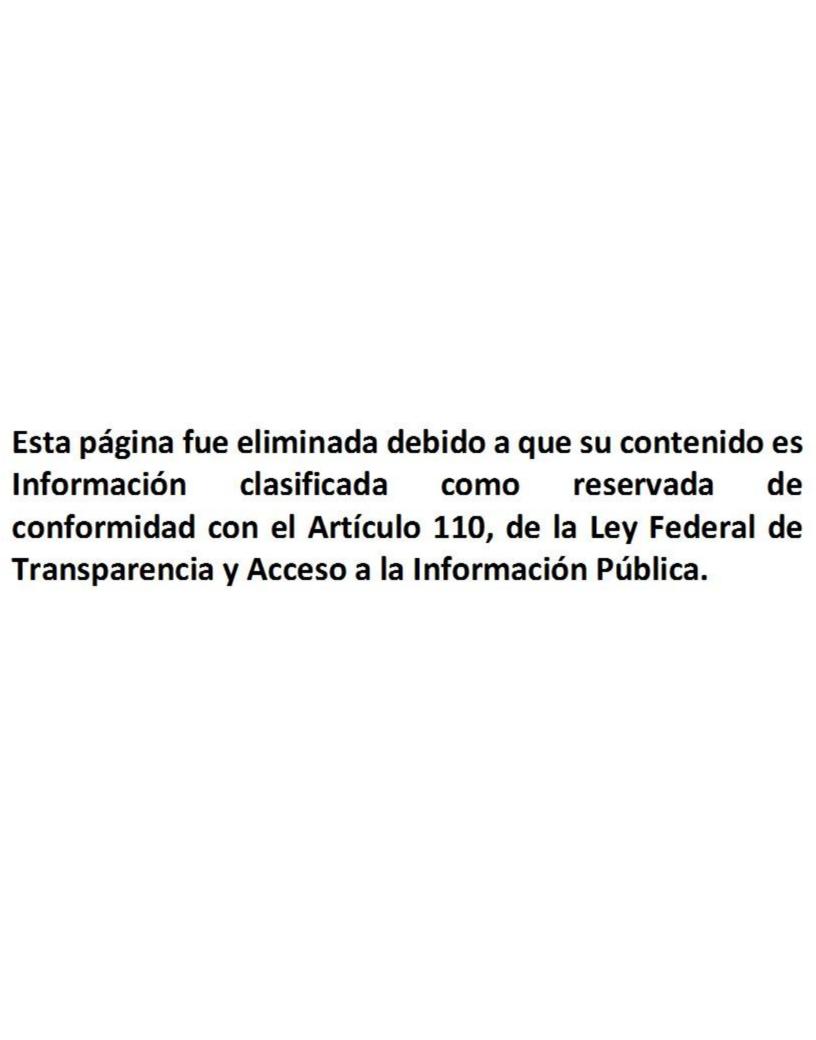
Según los resultados obtenidos en las primeras corridas experimentales, se plantearon varios rediseños de la CCM en miras a mejorar las eficiencias de remoción de DQO (mezcla tal que garantice el buen contacto entre la biomasa y el sustrato) y de la producción de energía (disminución de distancia entre electrodos, concentración de sustrato y de biomasa, conductividad del anolito e incremento del área superficial de electrodos).

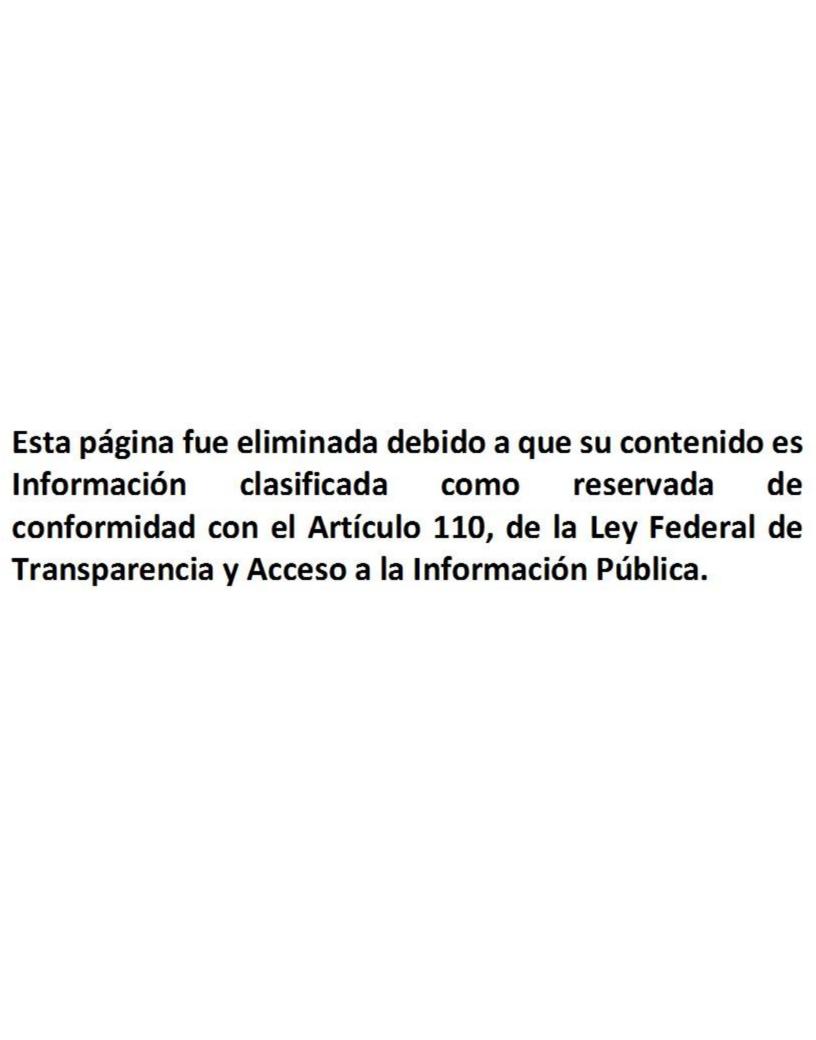
Los cambios hechos en la arquitectura de la celda siempre estuvieron bajo el marco de un diseño económico y simple. Se buscó evitar el uso de conexiones, membranas o separadores convencionales y costosos, catalizadores, electrodos especiales y mediadores redox en el anolito.

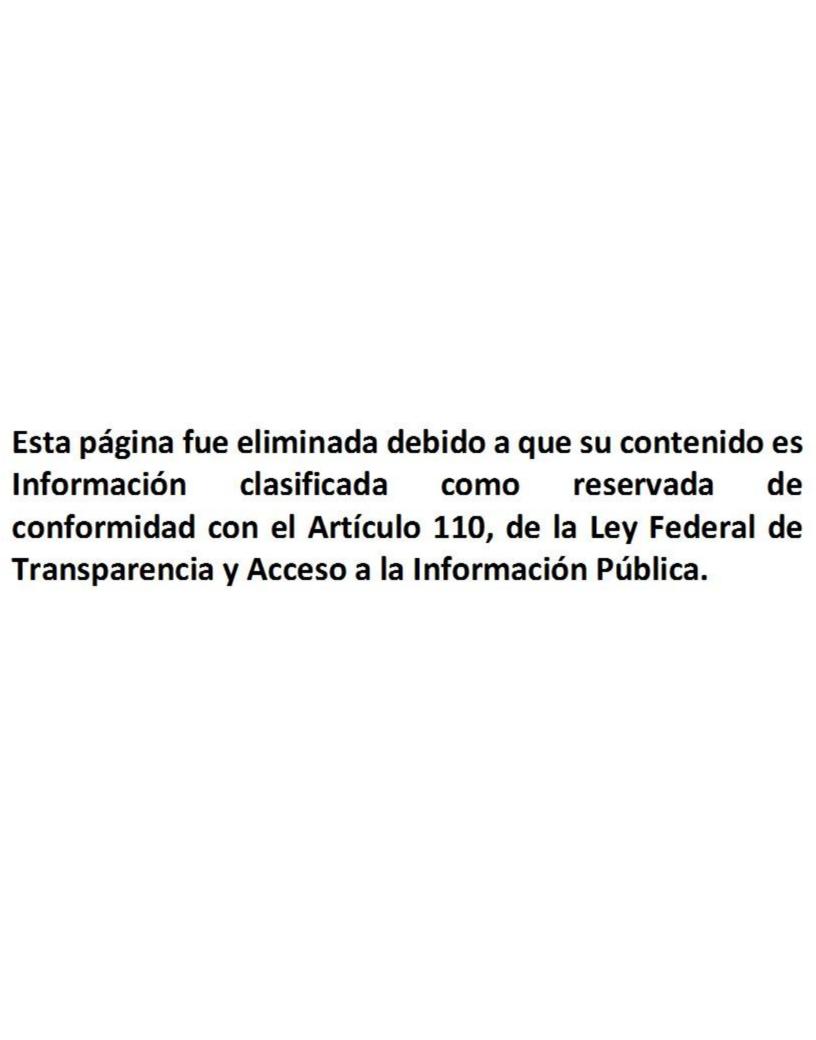


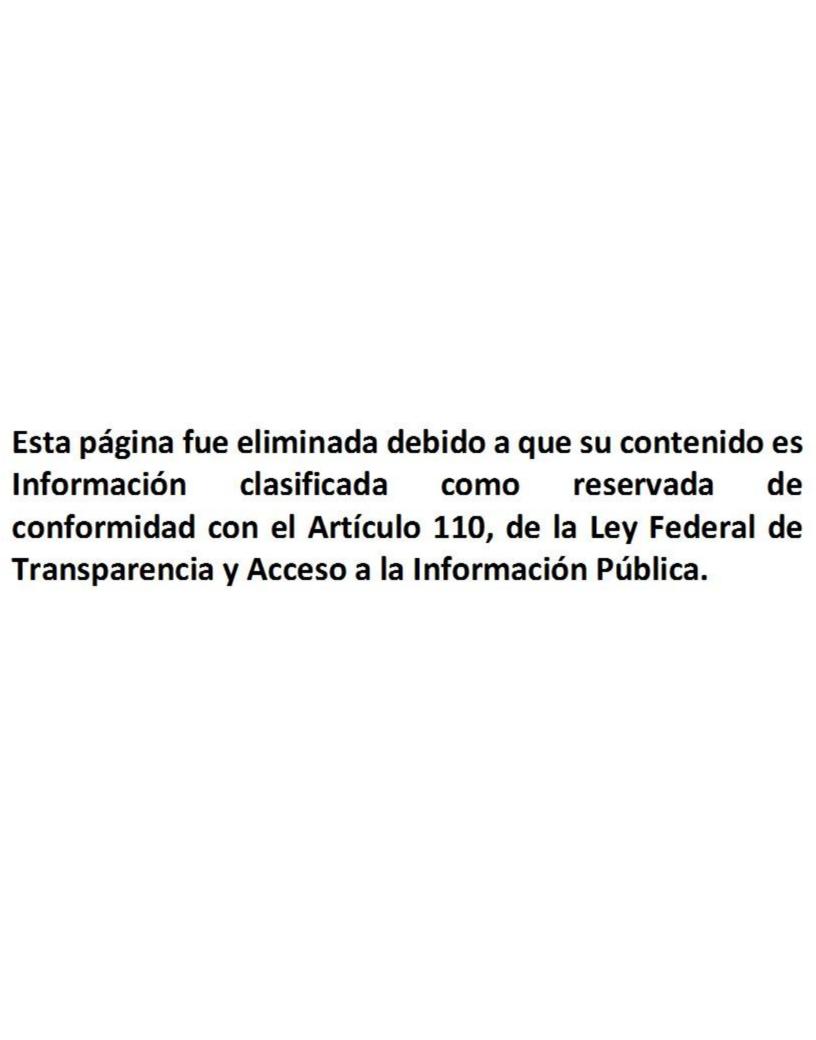












## 10. TRABAJOS CITADOS

- [1] Buitrón G., Perez J. (2011). Producción de electricidad en celdas de combustible microbianas utilizando agua residual: efecto de la distancia entre electrodos. Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas, vol. 14, nº 1, pp. 5-11.
- [2] Gaviria L.A., Albarrán C.F., Gallegos A.Á. (2008). *Generación de electricidad a partir de una celda de combustible microbiana tipo PEM*. Interciencia, vol. 33, nº 7.
- [3] Franks A.E., Nevin K.P. (2010). *Microbial Fuel Cells, A Current Review*. Energies, vol. 3, n° 5.
- [4] Gaviria L. A. (2011). *Microbial Fuel Cells for Wastewater Treatment*. Waste Water Treatment and Reutilization. Chapter 8.
- [5] Kim I.S., Chae K., Choi M., Verstraete W. (2008). *Microbial Fuel Cells: Recent Advances, Bacterial Communities and Application Beyond Electricity Generation*. Environmental Engineering Research, vol. 13, n° 2, pp. 51-56.
- [6] Wei J., Liang P., Huang X. (2011). *Recent progress in electrodes for microbial fuel cells*. Bioresource Technology, vol. 102, n° 20, pp. 9335-9344.
- [7] Logan B. (2006). *Microbial Fuel Cells Challenges and Applications*. Environmental Science & Technology, n° 5172.
- [8] Logan B. (2008). Microbial Fuel Cells, Wiley.
- [9] Falcón A., Lozano J.E., Juárez K. (2009). *Bioelectricidad*. BioTecnología, vol. 13, n° 3.
- [10] Logan B., Hamelers B., Rozendal R., Schröder U., Keller J., Freguia S., Aelterman P., Verstraete W., Rabaey K.(2006). *Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology*. Environmental Science & Technology, vol. 40, n° 17, pp. 5181-5192.
- [11] Li W.W., Sheng G.P., Liu X.W., Yu H.Q. (2011). Recent advances in the separators for

- microbial fuel cells. Bioresource Technology, vol. 102, n° 1, pp. 244-252.
- [12] Sharma V., Kundu P.P. (2010). *Biocatalysts in microbial fuel cells*. Enzyme and Microbial Technology, vol. 47, n° 5, pp. 179-188.
- [13] Nwogu N.G. (2007). Microbial Fuel Cells and Parameters Affecting Performance When Generating Electricity. MMG 445, Basic Biotechnology eJournal, vol. 3,n° 73.
- [14] Bennetto H.P. (1990). *Electricity generation by microorganisms*. Biotechnology Education, vol. 1, n° 4,pp. 163-168.
- [15] Lovley D.R. (2008). *The microbe electric: conversion of organic matter to electricity*. Current Opinion in Biotechnology, vol. 19, n° 6, pp. 564-571.
- [16] MathuriyaA.S. (2013). Inoculum selection to enhance performance of a microbial fuel cell for electricity generation during wastewater treatment. Environmental Technology, vol. 34, n° 13-14, pp. 1957-1964.
- [17] PantD., Bogaert G.V., Diels L., Vanbroekhoven K. (2010). A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. Bioresource Technology, vol. 101, n° 6, pp. 1533-1543.
- [18] Kim J.R., Min B., Logan B. (2005). Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production. Applied Microbiology and Biotechnology, vol. 68, n° 1, pp. 23-30.
- [19] Du Z., Li H., Gu T. (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. Biotechnology Advances, vol. 25, n° 5, pp. 464-482.
- [20] Kim M.H., Iwuchukwu I.J., Wang Y., Shin D., Sanseverino J., Frymier P.(2009). *An Analysis of Anaerobic Dual-Anode Chambered Microbial Fuel Cell (MFC) Perfomance*. Master's Thesis, University of Tennessee.

- [21] Myers M., Leland M., Robert O. (2006). The use of oxidation-reduction potential as a means of controlling effluent ammonia concentration in an extended aeration activated sludge system. Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC, Session 71-80, pp. 5901-5926.
- [22] Wang X., Cheng S., Zhang X., Li X., Logan B. (2011). *Impact of salinity on cathode catalyst performance in microbial fuel cells (MFCs)*. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 36,n° 21, pp. 13900-13906.
- [23] Rabaey K., Lissens G., Verstraete W. (2005). *Microbial fuel cells: performances and perspectives*. Biofuels for fuel cells: renewable energy from biomass fermentation. IWA Publishing, pp. 377-399.
- [24] Burke P.E., Dennis A. (2001). *Dairy Waste Anaerobic Digestion Handbook*. Options for Recovering Beneficial Products From Dairy Manure, Olympia: Environmental Energy Company.
- [25] Heijne A. (2010). *Improving the cathode of a Microbial Fuel Cell for efficient electricity production*. Doctoral Thesis, Wageningen University.
- [26] Zhao F., Slade R.C., Varcoe J.R. (2009), *Techniques for the study and develpment of microbial fuel cells: an electrochemical perspective*. Chemical Society Reviews, vol. 38, n° 7, pp. 1926-1939.
- [27] Velasquez-Orta S.B., Curtis T.P., Logan B. (2009). *Energy From Algae Using Microbial Fuel Cells*. Biotechnology and Bioengineering, vol. 103, no 6,pp. 1068-1076.
- [28] MuñózF., «Pedro Escobedo,» 5 Abril 1999. [En línea]. Available: http://www.queretaro-mexico.com.mx/escobedo/index.html. [Último acceso: 13 Julio 2012].
- [29] He Z., Huang Y., Manohar A.K., Mansfeld F. (2008). Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel

- cell.Bioelectrochemistry, vol. 74,n° 1, pp. 78-82.
- [30] Vazquez A.L., Solorza O., Vazquez G., Rios E., Rinderknecht N., Poggi H.M. (2011). *Internal Resistance and performance of Microbial Fuel Cells: Influence of Cell Configuration and Temperature*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, vol. 14, n° 2, pp. 099-105.
- [31] Zhang L., Ding L., Li C., Xu K., Ren H. (2011). Effects of electrolyte total dissolved solids (TDS) on performance and anodic microbes of microbial fuel cells. African Journal of Biotechnology, vol. 10, n° 74.
- [32] Balderas M.A. (2008). Evaluación y aplicación de un método fisicoquímico de determinación de la fracción fácilmente biodegradable de la demanda química de oxígeno de las aguas residuales. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma De San Luis Potosí.
- [33] Zielke E.A. (2005) *Design of a single chamber Microbial Fuel Cell*. Microbial Fuel Cell. Humboldt State University, School of Engineering.
- [34] Lobato J., Cañizares P., Fernández F.J., Rodrigo M.A. (2012). *An evaluation of aerobic and anaerobic sludges as start-up material for microbial fuel cell systems*. New Biotechnology, vol. 29, n° 3, pp. 415-420.
- [35] Ghangrekar M.M., Shinde V.B. (2006). *Microbial Fuel Cell: A New Approach of Wastewater Treatment With Power Generation*. International Workshop on R&D Frontiers in Water and Wastewater Management, Nagpur, India, pp. 20-21.
- [36] Lee H.S., Parameswaran P., Kato M., Torres C., Rittmann B. (2008). Evaluation of energy-conversion efficiencies in microbial fuel cells (MFCs) utilizing fermentable and non-fermentable substrates. Water Research, vol. 42, n° 6-7, pp. 1501-1510.
- [37] Ahn Y., Zhang F., Logan B. (2014). Air humidity and water pressure effects on the performance of air-cathode microbial fuel cells cathodes. Journal of Power Sources,

- vol. 247, pp. 655-659.
- [38] Zhang X., Cheng S., Huang X., Logan B. (2010). The use of nylon and glass fiber filter separators with different pore sizes in air-cathode single-chamber microbial fuel cells. Energy & Environmental Science, vol. 3, pp. 659-664.
- [39] Zhi Y., Liu H., Li Z., Yang S.(2008). *Improvement of Microbial Fuel Cells Performance Using Bioaugmentation*. Journal of Biotechnology, vol. 136, S660.
- [40] Ge Z., Li J., Xiao L., Tong Y., He Z. (2014). *Recovery of Electrical Energy in Microbial Fuel Cells*. Environmental Science & Technology, vol. 1, n° 2, pp. 137-141.
- [41] Shen (2012). *Microbial fuel-cell-based toxicity sensor for fast monitoring of acidic toxicity*. Water Science and Technology, vol. 65, n° 7, pp. 1223-1228.
- [42] Lorenzo M.D., Curtis T.P., Head I.M., Scott K. (2009). A single-chamber microbial fuel cell as a biosensor for wastewaters. Water Research, vol. 43, n° 13, pp. 3145-3154.
- [43] He Z. (2012). One more function for microbial fuel cells in treating wastewater: producing high-quality water. Chemik, vol. 66, n° 1, pp. 3-10.
- [44] Pham T.H., Rabaey K., Aelterman P., Clauwaert P., Schamphelaire L., Boon N., Verstraete W. (2006). *Microbial Fuel Cells in Relation to Conventional Anaerobic Digestion Technology*, Engineering in Life Sciences, vol. 6, n° 3, pp. 285-292.
- [45] Yadav A.K., Dash P., Mohanty A., Abbassi R., Mishra B.K. (2012). Performance assessment of innovative constructed wetland-microbial fuel cell for electricity production and dye removal. Ecological Engineering, vol. 47, pp. 126-131.
- [46] Strik D.P.B.T.B., Hamelers H.V.M., Buisman C.J.N. (2010). *Solar energy powered microbial fuel cell with a reversible bioelectrode*. Environmental Science & Technology, vol. 44, n° 1, pp. 532-537.

- [47] Fan Y., Han S.K., Liu H. (2012). *Improved performance of CEA microbial fuel cells with increased reactor size*. Energy & Environmental Science, vol. 5, pp. 8273-8280.
- [48] Middaugh J., Cheng S., Liu W., Wagner R. (2008) How to make cathodes with a diffusion layer for single-chamber microbial fuel cells. Making an air cathode, Research BioEnergy, PennState University.