

# TESIS

“EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL TAMAÑO DEL CÁTODO SOBRE EL  
DESEMPEÑO GLOBAL DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE  
MICROBIANA SIN MEMBRANA PARA EL TRATAMIENTO DE  
AGUAS RESIDUALES Y GENERACIÓN DE ENERGÍA”

*Para obtener el grado de:*

*Maestro en Ciencia y Tecnología*

*en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

**PRESENTA:**

Zabdiel Abisai Juárez Murguía

**ASESOR:**

Dr. Francisco Javier Rodríguez Valadez



## ÍNDICE

1.	Introducción.....	1
2.	Marco teórico.....	2
2.1	Aguas residuales .....	2
2.2	Procesos de tratamiento de aguas residuales .....	2
2.3	Tratamiento de aguas por medio de CCM.....	3
2.4	Principios de las CCM.....	3
2.5	Ventajas de las CCM .....	6
2.1	Componentes de una CCM sin membrana .....	6
2.1	El ánodo .....	6
2.2	Cátodo.....	7
2.3	Separador .....	7
2.4	CCM sin membrana y con cátodo expuesto .....	9
2.4.1	Cátodos empacados de carbón activado expuestos al aire .....	10
2.5	Antecedentes .....	11
3.	Justificación.....	15
4.	Objetivos.....	16
4.1	Objetivo general.....	16
4.2	Objetivos específicos .....	16
5.	Hipótesis .....	16
6.	Metodología.....	17
6.1	Condiciones generales .....	17
6.2	Características de Celda de combustible microbiana con cátodo expuesto.....	17
6.2.1	Relación ánodo/cátodo .....	18

6.2.2	Inoculación de la CCM .....	18
6.3	Operación.....	19
6.3.1	Medición de la Demanda Química de oxígeno (DQO).....	21
6.3.2	Medición del pH.....	23
6.3.3	Oxígeno disuelto (OD).....	23
6.3.4	Medición del voltaje.....	23
6.3.5	Cálculo de la corriente generada .....	23
6.3.6	Potencia .....	24
6.3.7	Densidad de potencia volumétrica .....	24
6.3.8	Curvas de polarización y Curvas de potencia. ....	25
6.3.9	Eficiencia coulombica .....	26
7.	Resultados.....	27
7.1	Eficiencia de operación de CCM escala laboratorio.....	27
7.1.1	DQO de salida en las CCM .....	27
7.1.2	Porcentaje de remoción de las CCM .....	29
7.1.3	pH .....	31
7.1.4	Oxígeno disuelto (OD) .....	32
7.1.5	Temperatura.....	34
7.2	Eficiencia del desempeño eléctrico de CCM's escala laboratorio.....	35
7.2.1	Voltaje .....	35
7.2.2	Corriente .....	38
7.2.3	Densidad de potencia.....	40
7.2.4	Curvas de potencia.....	42
7.2.5	Curva de polarización.....	43
7.2.6	Resistencia externa.....	44

7.2.7	Eficiencia Coulómbica .....	45
7.3	Análisis estadístico de los datos obtenidos.....	46
7.3.1	Prueba de normalidad de la remoción para CCM chica, mediana y grande primera etapa .....	46
7.3.2	Análisis de varianza una sola vía (ANOVA) para la remoción de la primera etapa	47
7.3.1	Prueba de normalidad de la remoción para CCM chica, mediana y grande segunda etapa y tercera etapa .....	50
7.3.2	Análisis de varianza una sola vía (ANOVA) para la remoción de la segunda etapa y tercera etapa. ....	51
8.	Conclusiones.....	54
9.	Bibliografía.....	56
10.	Anexos.....	62
10.1	Comparativa Resistencia interna, externa y potencia máxima.....	62
10.2	Comparativa de la curvas de potencia en el tiempo segunda etapa .....	65
10.3	Comparativa de las curvas de potencia en el tiempo tercera etapa .....	66

### **Índice de figuras**

Figura 1	Esquema de una CCM y la transferencia de electrones en el ánodo (Li et al., 2018).....	4
Figura 2	Ruta metabólica en la cual las bacterias electroactivas utilizan el acetato como fuente de carbono (Flayac et al., 2018). ....	5
Figura 3	Esquema de CCM de una sola cámara sin membrana (Corbella y Puigagut, 2018). ....	9
Figura 4	Transferencia de oxígeno en un cátodo empacado de carbón activado (Zhang et al., 2013).....	10

Figura 5 a) Diseño general de CCM a escala laboratorio b) Variación del tamaño del cátodo en la CCM escala laboratorio. ....	17
Figura 6 a) sección de los materiales utilizados en la construcción b) Aspecto del ánodo empacado. ....	19
Figura 7 Procedimiento de la realización de la prueba de DQO. ....	22
Figura 8 Curva de polarización y curva de potencia (Rismani-Yazdi et al., 2008).....	25
Figura 9 DQO en el efluente de las CCM. ....	27
Figura 10 Comparativa de lo los promedios por etapa de las CCM chica, mediana y grande. ....	28
Figura 11 Porcentaje de remoción de DQO de las CCM chica, mediana y grande.....	29
Figura 12 Comparativa de las 3 etapas en el % de remoción de la CCM chica, mediana y grande. ....	30
Figura 13 Monitoreo de pH de salida de las CCM chica, mediana y grande. ....	31
Figura 14 Comparativa del pH de entrada y salida de las CCM chica, mediana y grande. .	32
Figura 15 Monitoreo del oxígeno disuelto (OD) en el área catódica de las CCM chica, media y grande.....	32
Figura 16 Concentración de OD promedio en las dos etapas evaluadas. ....	33
Figura 17 Temperaturas registradas en la CCM chica, mediana y grande. ....	34
Figura 18 Generación de voltaje en las CCM chica, mediana y grande (primera etapa). ....	35
Figura 19 Monitoreo del voltaje CCM chica, mediana y grande (segunda y tercera etapa).36	
Figura 20 Comparación de los voltajes promedio de las CCM chica, mediana y grande en las tres etapas. ....	37
Figura 21 Monitoreo de la generación de corriente de las CCM chica, mediana y grande primera etapa. ....	38
Figura 22 Monitoreo generación de corriente de CCM chica, mediana, grande segunda y tercera etapa. ....	39
Figura 23 Generación de corriente en ambas etapas de las CCM pequeña, mediana y grande. ....	39
Figura 24 Generación de densidad de potencia de las CCM chica, mediana y grande primera etapa. ....	40
Figura 25 Generación de potencia de las CCM chica, mediana y grande segunda etapa. ....	40

Figura 26 Densidad de potencias volumétrica promedio de las tres CCM evaluadas en las tres etapas. ....	41
Figura 27 Potencias máximas obtenidas en las curvas de potencia.....	42
Figura 28 Resistencias internas obtenidas en las CCM.....	43
Figura 29 Resistencias externas obtenidas en las CCM. ....	44
Figura 30 Eficiencias coulombicas obtenidas en las CCM. ....	45
Figura 31 Prueba de normalidad de remoción primera etapa. ....	47
Figura 32 Grafica de caja y bigotes del porcentaje de remoción primera etapa.....	49
Figura 33 Comparación entre parejas de Tukey. ....	50
Figura 34 Prueba de normalidad para la CCM chica, mediana y grande segunda y tercera etapa.....	51
Figura 35 Diagrama de cajas de la CCM chica, mediana y grande de la segunda etapa.....	53
Figura 36 Prueba Tukey para CCM chica, mediana y grande.....	53

### **Índice de tablas**

Tabla 1 Ventajas y desventajas de los diferentes tipos de separadores (Li <i>et al.</i> , 2011).....	8
Tabla 2 Trabajos anteriores que utilizan cátodo expuesto de carbón activado granular y sus eficiencias .....	13
Tabla 3 Relación ánodo/cátodo y volumen de los electrodos. ....	18
Tabla 4 Parámetros control empleados en el estudio. ....	21

## RESUMEN

Las celdas de combustible microbiana son una alternativa viable para el tratamiento de aguas residuales, pues éstas han logrado demostrar a escala laboratorio su capacidad para remover la materia orgánica presente en las aguas residuales. Una de las fortalezas que tienen este tipo de tecnología y que en un futuro puede estar en competencia con los sistemas convencionales es la capacidad de generar energía eléctrica directa, con la finalidad de poderla utilizar en los procesos y de esta manera solventar una de las problemáticas que poseen actualmente las plantas de tratamiento que son los altos requerimientos energéticos. El presente trabajo muestra los resultados obtenidos en la evaluación del efecto del tamaño del cátodo en el desempeño de tres celdas de combustible microbiana sin membrana y con aireación pasiva usando diferente tamaño de cátodo. Se definieron tres celdas denominadas como chica, mediana y grande, donde el ánodo fue construido con carbón activado granular del mismo tamaño para todas; sin embargo, el cátodo -también construido con carbón activado granular- se ajustó en su volumen para que se mantuvieran relaciones ánodo: cátodo de 1:1.4, 1:3 y 1:5. Al final de las pruebas se encontró que la eficiencia de remoción de materia orgánica fue mayor en la celda con mayor tamaño de cátodo en comparación con las celdas de menor tamaño, por lo que si hay un efecto significativo por las dimensiones del cátodo. Asimismo, se observó que la mayor corriente y potencia obtenida fueron para la celda mediana y grande, por lo que también los parámetros eléctricos/energéticos tienen un efecto significativo cuando se emplean una mayor área catódica. A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que se obtienen los mejores resultados cuando se emplea un mayor tamaño del cátodo para mantener la eficiencia de remoción DQO y la potencia en los valores máximos.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a mi asesor el Dr. Francisco Javier Rodríguez Valdez por el apoyo otorgado, durante el desarrollo de esta tesis, pues gracias a su paciencia y dedicación se logró obtener el presente documento y así mismo la meta planteada.

A la Dra. Catalina González Nava y M.C. Carlos Hernández Benítez quienes tuvieron la disponibilidad, tiempo y paciencia, para aclarar dudas que sirvieron para lograr hacer una mayor cantidad de análisis y por ende entregar mejores resultados.

A mis Sinodales el Dr. Luis Godínez-Tovar, la Dra. Bibiana Cercado y a la Dra. Catalina González, por el tiempo brindado, aporte de sus conocimientos, paciencia y apoyo durante la elaboración de este documento.

A mi comité tutorial el M.C. Jesús Cárdenas Mijangos Reyes, M.C. Carlos Hernández Benítez y la Dra. Catalina González Nava, que en cada seminario proponían nuevas ideas para hacer que este proyecto cumpliera con la meta propuesta.

A mis compañeros del Laboratorio J-206 y J-205 M.C Marlen Trejo, David Mesa, Joshua Machorro, Carlos López , Mayola Galván y Alejandra Alfaro que estuvieron durante el desarrollo de mi proyecto apoyándome de una manera incondicional.

A todos mis compañeros de maestría y doctorado Yunnuen, Nuri, César, José Luis, Eduardo, Hugo se les agradece todos los momentos compartidos dentro y fuera de CIDETEQ además de su apoyo mostrado durante este tiempo.

A mis padre Tomás y Hermano Magdiel primeramente que siempre estuvieron para apoyarme en todo momento sin importar la hora y el día, además a mi familia goyita y mi tía que de la misma manera estuvieron ahí para motivarme a seguir esforzándome y como olvidar a mis amigos Nancy, José Manuel, Francisco, Michel y Arte que en todo momento me aconsejaban para que me esforzara más en lograr un excelente proyecto y siguiera adelante.



## 1. Introducción

En México solo el 50% de las aguas residuales reciben tratamiento considerando las aguas de tipo doméstico e industrial procedentes de zonas urbanizadas, lo que representa una problemática ambiental (Vidal, 2019). Las aguas que no reciben algún tipo de tratamiento son descargadas a cielo abierto o en otras fuentes de agua como son lagos, lagunas, ríos o el mar, volviéndose un foco de infección, afectando tanto flora y fauna nativa del ecosistema en donde se viertan (Vidal, 2019). Las plantas de tratamiento requieren de una cierta cantidad de energía para oxidar la materia orgánica presente en el agua a subproductos inocuos como son dióxido de carbono y agua. Por ejemplo, los sistemas de tratamiento biológico cuentan con una alta eficiencia en remoción de materia orgánica, pero tienen la desventaja de tener un elevado costo de operación debido principalmente a la energía requerida para la aireación (Capodaglio *et. al.*, 2013).

En la perspectiva de la problemática del agua residual, es conveniente que se busquen tecnologías más baratas o bien que inclusive puedan extraer la energía del mismo proceso de tratamiento. Las celdas de combustible microbianas (CCM) son una novedosa alternativa que permite generar una cierta cantidad de energía eléctrica de manera paralela al proceso de tratamiento de agua. Aunque aún se encuentran en desarrollo como sistema de tratamiento, para lo que se han realizado diversos estudios a nivel laboratorio, es necesario encontrar la forma en que esta logre desarrollarse como sistema de tratamiento en escala real (Wang *et. al.*, 2017). Un aspecto importante a considerar en el proceso es el diseño de la celda y el tamaño de los electrodos, con el fin de poder tener una celda de bajo costo y electrodos del menor tamaño posible. Tomando en cuenta estos aspectos la presente investigación se dirigirá en el desarrollo de CCM sin membrana usando diferentes dimensiones de cátodo manteniendo el mismo arreglo en el ánodo. Los resultados obtenidos permitirán identificar si el tamaño de los electrodos es un factor que determine la eficiencia de las CCM como sistema de tratamiento así la generación de energía eléctrica.

## 2. Marco teórico

### 2.1 Aguas residuales

Las descargas de aguas residuales no tratadas al ambiente ponen en riesgo el equilibrio ecológico pues estas generan eutrofización de las aguas superficiales y a partir de estas se pueden transmitir enfermedades hacia el ser humanos, animales y plantas (Mburu *et al.*, 2013). En un contexto jurídico la Ley de Aguas Nacionales las conceptualiza como “las provenientes de las descargas de uso público, domestico, industrial, comercial, agrícola, pecuario, de las plantas de tratamiento y mezcla de ellas” (Ley de Aguas Nacionales, 2020). Las aguas residuales de forma genérica contienen una amplia variedad de agentes contaminantes, microorganismos patógenos, contaminantes metálicos y orgánicos (Fufã *et al.*, 2017).

### 2.2 Procesos de tratamiento de aguas residuales

Una de las muchas razones por las que el tratamiento del agua residual se ve limitada es el alto costo de inversión y/o operación que representan las instalaciones de una planta, por lo que es necesario que se encuentren tecnologías de bajo costo (Mburu *et al.*, 2013). Alrededor del mundo la mayor cantidad de PTAR (plantas de tratamientos de aguas residuales) requieren cantidades importantes de energía para su funcionamiento, la cual en parte puede provenir de la quema de combustibles fósiles, generando dióxido de carbono (Wan *et al.*, 2016). Se ha reportado que una planta de tratamiento mixto lodos activados y digestión anaeróbica tiene un gasto energético promedio de 0.6 kWh/m<sup>3</sup> de aguas residuales tratadas de los que 50% es para satisfacer la necesidad de las bombas de aireación en los procesos aeróbicos (McCarty *et al.*, 2011).

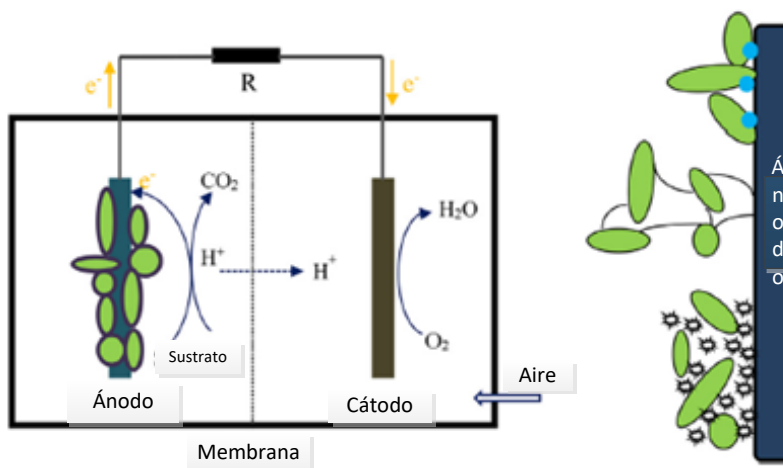
### 2.3 Tratamiento de aguas por medio de CCM

La integración del proceso de tratamiento de aguas residuales se ha estudiado durante mucho tiempo (Mehrvanfar *et al.*, 2019). En años recientes ha surgido la posibilidad de usar una tecnología novedosa mediante el uso de CCM demostrando que tiene algunas ventajas como son la generación de energía directa, y la eliminación de la aireación en los procesos (Aquino *et al.*, 2018). Esto último está ligado con el hecho de que las bacterias que crecen en el sistema son del tipo anaerobio o anaerobio facultativo, que durante su operación no requieren una aireación activa (Huggins *et al.*, 2013). Además, cualquier efluente rico en contenido orgánico puede alimentarse a una CCM como son aguas residuales domésticas, de granjas porcinas, envasado de carnes y de procesamiento de alimentos, entre otros (Feng *et al.*, 2008), conteniendo diversas formas de contaminantes a tratar como son materia orgánica biodegradable, nitrógeno, fósforo, sólidos en suspensión, jabones, detergentes además de otros compuestos inorgánicos en cantidades variables (Kumar *et al.*, 2019). Estudios realizados con anterioridad indican que la aplicación de las CCM ha permitido una remoción un 80% de DQO de los contaminantes orgánicos presentes y obteniendo una eficiencia coulombica de hasta el 80%, reduciendo la cantidad de sólidos resultantes entre 50 y 90% (Du *et al.*, 2007).

### 2.4 Principios de las CCM

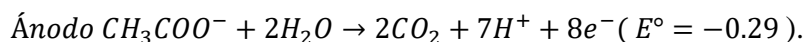
Las CCM típicas constan de dos compartimentos, la cámara del ánodo y el cátodo, que a menudo están separados por una membrana de intercambio protónico (Rismani-Yazdi *et al.*, 2008). En la cámara anódica las bacterias electrógenas actúan como catalizador para la oxidación de materia orgánica (Ghangrekar y Chatterjee, 2017). Los electrones que son liberados después de la oxidación de un donante de electrones se transfieren primero al ánodo en condiciones anaerobias (Lia *et al.*, 2018). La electricidad se produce al extraerla del circuito externo mediante un material conductor acoplado a una resistencia externa que lleva electrones del ánodo al cátodo que se encuentra en condiciones aeróbicas, es decir, con presencia de oxígeno (Ghangrekar y Chatterjee, 2017). Los protones que migran a través de la membrana se reducen al aceptar estos electrones y se combinan para formar agua, siendo un proceso similar al que ocurren en las celdas de combustible químico (Das,

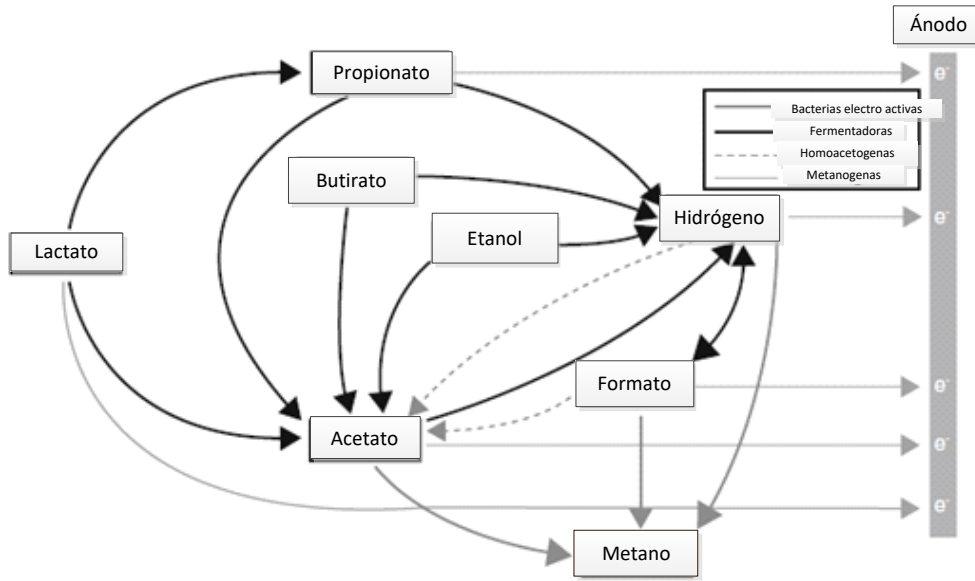
2018). En la **Figura 1** se puede observar el esquema de una celda de combustible convencional.



**Figura 1** Esquema de una CCM y la transferencia de electrones en el ánodo (Li et al., 2018).

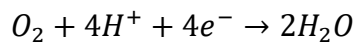
Los sustratos orgánicos utilizados en la operación de las CCM pueden tener una composición compleja por ello es necesario realizar un hidrolisis, para obtener de estos ácidos grasos volátiles, compuestos aromáticos, azúcares fermentables y aminoácidos permitiendo así que los microorganismos electrogenicos puedan utilizarlos (Lovley, 2006). Al término de este proceso los productos resultantes son el acetato o el lactato que sirve como soporte en el crecimiento y la actividad extracelular de las bacterias electro activas. Flayac et.at., 2018 propone la estructura comunitaria de un consorcio microbiano mixto usando diferentes compuestos de la fermentación en donde el producto final es el acetato el cual las bacterias electro activas lo utilizan como alimento para la producción de electrones (**Figura 2**).





**Figura 2** Ruta metabólica en la cual las bacterias electroactivas utilizan el acetato como fuente de carbono (Flayac et al., 2018).

En una CCM los protones generados en la cámara del ánodo migran hacia la cámara del cátodo a través de la membrana de intercambio protónico, los electrones generados por el ánodo pasan por un circuito externo hacia la cámara catódica.



Estos mecanismos producen un flujo constante de la corriente en el circuito externo, la concentración y el tipo de oxidante (aceptor de electrones), la disponibilidad de los protones, el rendimiento del catalizador, la estructura del electrodo y su capacidad pueden ser factores que influyan en el rendimiento de la reacción del cátodo como catalizador, por ello la elección del material tiene una alta importancia pues en la cámara del cátodo es necesaria la reducción de oxígeno (Dharmalingam *et al.*, 2019).

## 2.5 Ventajas de las CCM

Como sistema de tratamiento las CCM tienen ventajas operacionales y funcionales sobre las tecnologías utilizadas actualmente como son la conversión directa de la energía a partir del sustrato, el funcionamiento de manera eficiente a temperaturas ambiente e incluso a bajas temperaturas, y por último no requieren tratamiento de gases de salida puesto que estos en se encuentran mayormente enriquecidos de dióxido de carbono que normalmente no contienen contenido útil de energía, además no necesitan entrada de energía para la aireación, siempre que el cátodo este aireado pasivamente (Balat, 2009). Otra de las ventajas es el empleo de cultivos mixtos puesto que presentan una mayor resistencia contra las alteraciones del proceso, una mejor adaptabilidad en cuanto al uso de sustrato y se ha demostrado que tiene un mejor desempeño en la potencia de salida (Pham *et al.*, 2006).

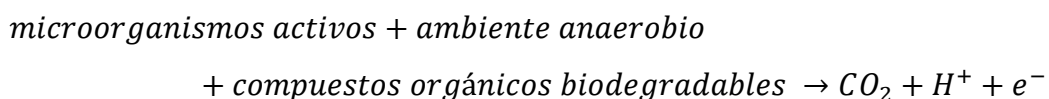
## 2.1 Componentes de una CCM sin membrana

Las celdas de combustible microbiana están compuestas de la misma manera que una celda de combustible química teniendo como componentes básicos los siguiente: el ánodo, cátodo, un separador y un circuito externo (Das, 2018).

### 2.1 El ánodo

En el ánodo se forma una biopelícula de microorganismos electro activos o exoelectrógenos que tienen la capacidad de generar electricidad a partir de compuestos orgánicos (Logan, 2009). Esto se debe a que dichos organismos pueden realizar la transferencia de electrones de manera extracelular y luego transferir los electrones al ánodo (Koch y Harnisch, 2016).

La reacción que se lleva en el ánodo se muestra a continuación:



El ánodo es un elemento importante ya que éste facilita la formación de biopelícula, la transferencia de electrones entre los microorganismos y el aceptor de electrones (Das, 2018). El potencial interfacial se encuentra determinado particularmente por los consorcios microbianos que se forman, los mediadores, el pH y el material del electrodo (Sivasankar

*et. al.* 2018). Referente a éste último, debe ser un material biocompatible, tener una gran área superficial, resistencia a la corrosión y estabilidad química (Mustakeem, 2015); el material más utilizado como electrodo en las CCM es el carbono que va desde placas de grafito, barras o gránulos, material fibroso (fieltro, tela, fibra espuma) y carbón vítreo (Logan *et al.*, 2006)

## 2.2 Cátodo

El cátodo en las CCM contribuye a llevar a cabo la reacción de reducción de un aceptor de electrones, que regularmente es el oxígeno. Para que este proceso ocurra se requiere de la presencia de tres elementos como son el oxígeno, el electrolito y el electrodo para llevar a cabo la reacción (Mustakeem, 2015). Asimismo, la estructura del cátodo se encuentra conformada por tres capas que son la capa de catalizador, el material de base del electrodo, y la capa de difusión de oxígeno (Das, 2018). López, 2014 menciona la importancia que tiene el cátodo pues este influye de manera crítica a la generación de corriente y debe ser uno de los temas más relevantes durante la construcción y operación de las celdas; además que la mayoría de los materiales utilizados como ánodos pueden ser utilizados como cátodos. Logan *et al.*, 2008 describe que para proporcionar dicho oxígeno al cátodo puede ocurrir por dos vías ya sea por la transferencia por el contacto por el aire atmosférico o por medio del oxígeno disuelto en agua, el segundo teniendo una solubilidad en este de  $4.6 \times 10^{-6}$  (a  $25\text{ C}^\circ$ ) que difiere a los 0.21 mg/L cuando se tienen los cátodos expuestos al aire.

## 2.3 Separador

La función principal que tiene el uso de separadores en la CCM es la de minimizar las interacciones de los procesos electroquímicos que ocurren en ambos electrodos, por lo cual para que sea efectivos este debe características como: estabilidad química, resistencia mecánica, conducción no electrónica y una buena conductividad iónica. En las CCM su función principal es aislar las reacciones de oxidación y reducción para minimizar la pérdida de voltaje, así también un factor adicional es evitar no afectar negativamente la microbiología en el ánodo por la presencia de un oxidante como el oxígeno (Scott, 2016). En la **Tabla 1** se muestran las ventajas y desventajas que tiene los distintos separadores y

cuando la CCM no cuenta con uno de estos en base a un estudio comparativo realizado por Li *et al.* 2011.

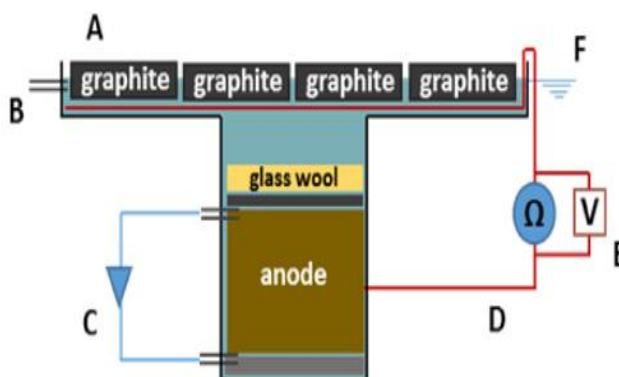
**Tabla 1** Ventajas y desventajas de los diferentes tipos de separadores (Li *et al.*, 2011).

Separador	Ventajas	Desventajas
<b>Ninguno</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alta velocidad de transferencia de protones</li> <li>Mayor densidad de potencia obtenida</li> <li>Bajo costo</li> <li>Configuración simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Grave permeación de oxígeno</li> <li>Alta pérdida de sustrato</li> <li>Ensuciamiento y desactivación del cátodo</li> <li>Alta resistencia interna causada por un gran espacio entre electrodos</li> </ul>
<b>Membranas de intercambio iónico</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aislamiento efectivo de solución anódica y catódica / cátodo.</li> <li>Baja permeación de oxígeno y pérdida de sustrato</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Transferencia de protones restringida</li> <li>División de pH</li> <li>Ensuciamiento de membrana</li> <li>Altos costos</li> </ul>
<b>Membrana de filtración macro porosa</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alta transferencia de protones</li> <li>Baja acumulación de pH</li> <li>Costos moderados</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alta permeabilidad al oxígeno</li> <li>Alta resistencia interna</li> </ul>
<b>Membranas de micro filtración</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alta transferencia de protones</li> <li>Baja acumulación de pH</li> <li>Bajo costo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alta pérdida de sustrato causada por biopelícula en el filtro</li> <li>Poca durabilidad</li> </ul>
<b>Puente salino</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Configuración simple</li> <li>Bajo costo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Alta resistencia interna</li> </ul>



## 2.4 CCM sin membrana y con cátodo expuesto

Una alternativa de las CCM son las celdas de combustible sin membrana donde se elimina esta que separa a los dos compartimentos. Asimismo, el suministro de oxígeno al sistema puede llevarse a cabo a través de la difusión del oxígeno presente en el aire, usando un cátodo expuesto como se observa en la **Figura 3**.



**Figura 3** Esquema de CCM de una sola cámara sin membrana (Corbella y Puigagut, 2018).

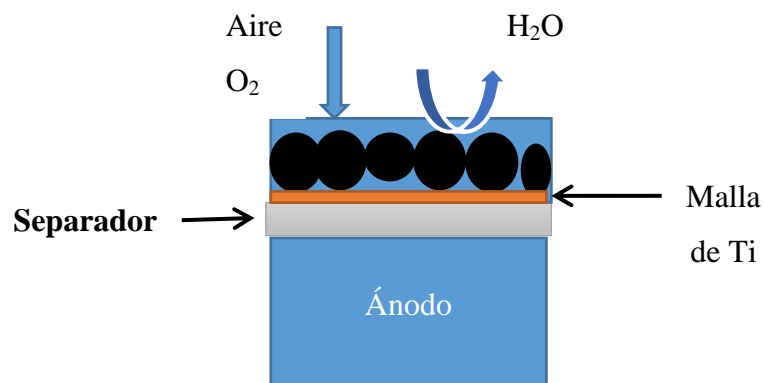
**Nota:** A es el cátodo expuesto al aire, B la salida del efluente, C la recirculación del sistema, D es el circuito externo, E la resistencia y F sistema de medición de nivel de agua.

El área catódica puede ser cubierta por un material poroso para brindar una mejor área de superficie y que ésta tenga una mejor extracción del oxígeno del aire, además que contribuya a la disminución de la resistencia interna. En este tipo de configuración los protones viajan hacia el cátodo expuesto al aire en donde se reducen al aceptar electrones que fueron transferidos a través de una resistencia externa de la parte anódica dando como resultado bioelectricidad (Rathour *et al.*, 2019). Además, ofrece un diseño más simple por lo cual permite un ahorro en costos, pues a diferencia de las celdas de combustibles convencionales dicho sistema no cuenta con una membrana con la finalidad de prevenir problemas que éstas tienen, como lo es el ensuciamiento por las aguas residuales

domesticas (Thung *et al.*, 2015), ya que para el escalamiento la configuración debe ser simple y en línea con el proceso real de tratamiento de aguas residuales (Ong y Yamagiwa, 2018).

#### 2.4.1 Cátodos empacados de carbón activado expuestos al aire

En la literatura uno de los temas que ha tomado importancia es el cátodo puesto que se han dedicados esfuerzos para aumentar el rendimiento de esto, en donde se han ha sido probada la aireación y la recirculación, pero estos en algunos casos han demostrado efectos negativos en el rendimiento del ánodo pues suelen llegar a provocar un exceso de suministro de oxígeno en la CCM, y demanda energía para para suministrar dicha aireación (Yang *et al.*, 2019). Una de las alternativas son los cátodos empacados expuestos al aire de carbón granular pues han demostrado lograr una mayor densidad de potencia del orden de  $676 \pm 93 \text{ mW/m}^2$  y la reacción de reducción es similar a la que ocurre con los cátodos sumergidos como se observa en la **Figura 4** (Zhang *et al.*, 2013). Se ha demostrado que el uso de aire directo en cátodos expuesto es más viable que los sumergidos pues estos mejoran el suministro del oxígeno en los sitios catalíticos además que la concentración y transferencia de masa es mucho más alta en el aire que en el agua (Fan *et al.*, 2008).



**Figura 4** Transferencia de oxígeno en un cátodo empacado de carbón activado (Zhang *et al.*, 2013).

## 2.5 Antecedentes

Uno de los temas en los cuales se ha trabajado en CIDETEQ son las celdas de combustible microbiana, en donde distintos grupos han desarrollado diferentes líneas de investigación a partir de este tema. Estudios sobre el efecto de distintos tipos de materiales carbonáceos usados como bioánodos mostraron mejores resultados en la densidad de potencia generada usando tela de carbón respecto al uso del fieltro de carbón. Además, estudios de caracterización microbiana de la biopelícula mostraron que los microorganismos predominantes eran del género *Pseudomonas* (González, 2016).

Adicionalmente, se ha evaluado el efecto de la configuración catódica sobre el desempeño de una celda de combustible microbiano sin membrana, probando tres configuraciones distintas de cátodo. El primero con lecho de carbón únicamente, el segundo con un humedal incorporado y el tercero con una torre de empacada que incluía aireación mecánica. Este estudio tuvo como objetivo determinar sus eficiencias de remoción, voltaje generado, la densidad de potencia y la resistencia interna. Los resultados obtenidos muestran que los tres sistemas tuvieron una remoción en promedio por arriba del 60% y logrando una remoción máxima entre el 80% y 95%. En cuanto al voltaje generado tuvieron el promedio entre 100 y 200 mV y una densidad de potencia promedio de 0.01 y 0.03 W/m<sup>3</sup> y entre el 1 y 4% de eficiencia Coulómbica (Jiménez, 2019).

En relación a celdas de combustible microbiana se han realizado diferentes opciones muy aparte a los sistemas típicos de dos cámaras (anódica y catódica) separados por una membrana de intercambio protónico. Una de los primeros trabajos para aumentar la producción de energía y reducir los costos en la CCM fue usar los cátodos de carbono expuestos al aire y con la ausencia de una membrana PEM usando como sustrato la glucosa y el agua residual, obteniendo como resultado una densidad de potencia máxima de 262 mW/m<sup>2</sup> y sin el uso de la membrana PEM valores de hasta 494 mW/m<sup>2</sup>. La eficiencia Coulómbica mostrada en este sistema fue del 9 al 12% sin la PEM (Liu y Logan, 2004).

En cuanto a la importancia del tamaño del cátodo Oh *et al.*, 2004 realizaron estudios empleando una CCM de tipo convencional usando dos tamaños diferentes de cátodo y el

mismo tamaño de ánodo demostró que el porcentaje de remoción de materia orgánica aumentó un 24% cuando se cambió el tamaño de 22.5 a 67.5 cm<sup>2</sup> y disminuyó un 56% cuando el tamaño del cátodo se redujo a 5.8 cm<sup>2</sup> evidenciando que el desempeño de la celda está determinado por el tamaño del cátodo. Fan *et al.*, 2008 realizaron algunos experimentos en la variación del tamaño del cátodo e identificaron que cuando se aumentó su tamaño se pudo obtuvo una densidad de potencia mayor de 1050 mW/m<sup>2</sup>. Además, su estudio demostró que los cátodos expuestos al aire contribuyen a una menor resistencia interna. Ahn *et al.*, 2014 identificó que existen áreas de mejora en la zona catódica pues comprobó que cuando utilizó un cátodo húmedo catalizado y expuesto al aire en donde los problemas de inundación afectaron negativamente en la potencia de las celdas de una sola cámara. Esto mismo fue expuesto por Fan *et al.*, 2008, esta línea de investigación ha sido tomada por Yang et al., 2019 usando materiales convencionales como lo es el grafito granular en donde realizo una variación en el nivel del agua en la zona catódica descubriendo que cuando el cátodo se encuentra completa o parcialmente inundado la potencia generada es de 31 mW/m<sup>2</sup> en comparación de cuando se encuentra en la interfaz aire-agua, el valor incremento hasta los 165 mW/m<sup>2</sup>. Retomando el tema de la variación del cátodo Rossi *et al.*, 2019 hace una sugerencia pertinente que para generar una potencia mayor es necesario el uso de cátodos de mayor tamaño cuando este se encuentra expuesto al aire, pues esta evaluó tres áreas superficiales (7cm<sup>2</sup>, 33 cm<sup>2</sup> y 6200 cm<sup>2</sup>) en donde sus resultados fueron que empleando el cátodo (con configuración multi panel) de 6200 cm<sup>2</sup> la potencia aumenta un 55% llegando a los 0.6 A/m<sup>2</sup>. Todas las investigaciones ya mencionadas se ha encontrado que el estudio del cátodo es crucial para el desempeño de las CCM pues de este depende que se genere una mejor corriente y por ende una potencia de salida, identificando que existen áreas de oportunidad que van desde el efecto de la variación del tamaño, el tipo de material empleado y la variación del nivel del agua en estos.

En la **tabla 2** se muestran diferentes trabajos realizados con anterioridad respecto al uso de cátodos expuestos de carbón activado indicando las eficiencias de remoción, densidad de potencia volumétrica, voltaje obtenidos y la eficiencia Coulómbica.

**Tabla 2** Trabajos anteriores que utilizan cátodo expuesto de carbón activado granular y sus eficiencias

Referencia	Forma de operación	Sustrato	Electrodos		Tipo de cátodo	Densidad de potencia	Voltaje	Eficiencia Coulómbica	Remoción en DQO
			Ánodo	Cátodo					
Liu <i>et al.</i> , 2013	Flujo ascendente	ARS	CAG	CAG	Cátodo expuesto al aire	12.42 mW/m <sup>2</sup>	640 mV promedio	-	94.8%
Xu <i>et al.</i> , 2017	Flujo ascendente	ARS	CAG	CAG	Cátodo expuesto	10.77 mW/m <sup>2</sup>	329 mV promedio	2.12%	-
Oon <i>et al.</i> , 2016	Flujo ascendente	ARS	CAG	CAG	Aireación forzada	93 mW/m <sup>3</sup>	421 mV promedio	10.28%	99%
Fang <i>et al.</i> , 2017	Flujo ascendente	ARS	CAG	CAG	Cátodo expuesto	274 mW/m <sup>3</sup>	-	1.68%	90-95%
Song <i>et al.</i> , 2017	Flujo ascendente	ARS	CAG	CAG	Cátodo expuesto	150 mW/m <sup>3</sup>	556 mV promedio	0.31%	94.90

Yang <i>et al.</i> , 2019	Flujo ascendente	ARS	lodos de alambre/ GP	CAG/GG	Cátodo expuesto	165 mW/m <sup>2</sup>	340 mV	-	-
Jiménez <i>et al.</i> , 2020	Flujo Ascendente	ARS	CAG	CAG	Cátodo expuesto	20.6 mW/m <sup>3</sup>	100 mV	5.95%	70.3

**Nota:** las abreviaciones empleadas en la tabla 2 son ARS (agua residual sintética), GAC (carbón activado granular) y GG (grafito granular).

### 3. Justificación

El interés por la cual surge el desarrollo de este estudio es conocer el efecto que tiene el área de superficie catódica en la remoción y en la densidad de potencia en las CCM para ello es necesario entender los fenómenos que ocurre tanto en el cátodo como en el ánodo, puesto que están ligados con el gradiente redox existente en ambos (Corbella y Puigagut, 2018). Estudios previos tienen la premisa que el aumento del área de superficie del cátodo proporciona una mayor cantidad de sitios de reacción de reducción, mayor velocidad de reacción catódica mejorando no únicamente la corriente de salida si no la eficiencia de remoción (Oh *et al.*, 2004). En cuestiones de escalamiento, la configuración es un factor limitante ya que muchos de los diseños actuales no son prácticos en un entorno real debido a los problemas de estabilidad mecánica e incremento en el costo de fabricación.

Se ha demostrado que en los sistemas de CCM sin membrana de flujo ascendente es posible un aumento de hasta cuatro veces más la difusión del oxígeno atmosférico (Rismani-Yazdi *et al.*, 2008). Pero pocas investigaciones se han centrado en ver el efecto que tiene el área superficie del cátodo como papel crucial en la eficiencia de la CCM (Deval *et al.*, 2014). Por ello el enfoque de esta investigación está en la evaluación de los diferentes tamaños de cátodo en las CCM's y de esta manera lograr entender el efecto que tiene la variación del área de superficie en este y cuál es su limitante en la reacción de reducción del oxígeno. Dicho estudio brindará información del parámetro óptimo en base al tamaño que permita mejorar el rendimiento del cátodo en una operación a largo plazo. En cuanto a la generación de bioelectricidad este aportará en primera instancia el efecto que tiene este en la generación del voltaje, corriente, densidad de potencia y la resistencia interna.

## 4. Objetivos

### 4.1 Objetivo general

Evaluar el efecto de tres distintas configuraciones catódicas en relación al tamaño del electrodo en el desempeño de celda de combustible microbiana sin membrana, para el tratamiento de aguas residuales y la producción de energía eléctrica a escala laboratorio.

### 4.2 Objetivos específicos

- Evaluar la influencia del tamaño del cátodo en la eficiencia de remoción de materia orgánica expresada como DQO.
- Determinar el efecto del tamaño del cátodo en la celda de combustible microbiana en la generación de corriente eléctrica.
- Definir la relación entre el tamaño del cátodo y la potencia producida de la CCM.

## 5. Hipótesis

La implementación de una celda de combustible microbiana con diferentes tamaños de cátodo y mismo tamaño en el ánodo tendrá diferencias significativas en la eficiencia de remoción de materia orgánica, generación de corriente eléctrica y de potencia.



## 6. Metodología

### 6.1 Condiciones generales

Los experimentos que se realizaron en tres prototipos a escala laboratorio que se construyeron para tal fin conservando la geometría, tamaño del ánodo, pero con diferentes tamaños de cátodo.

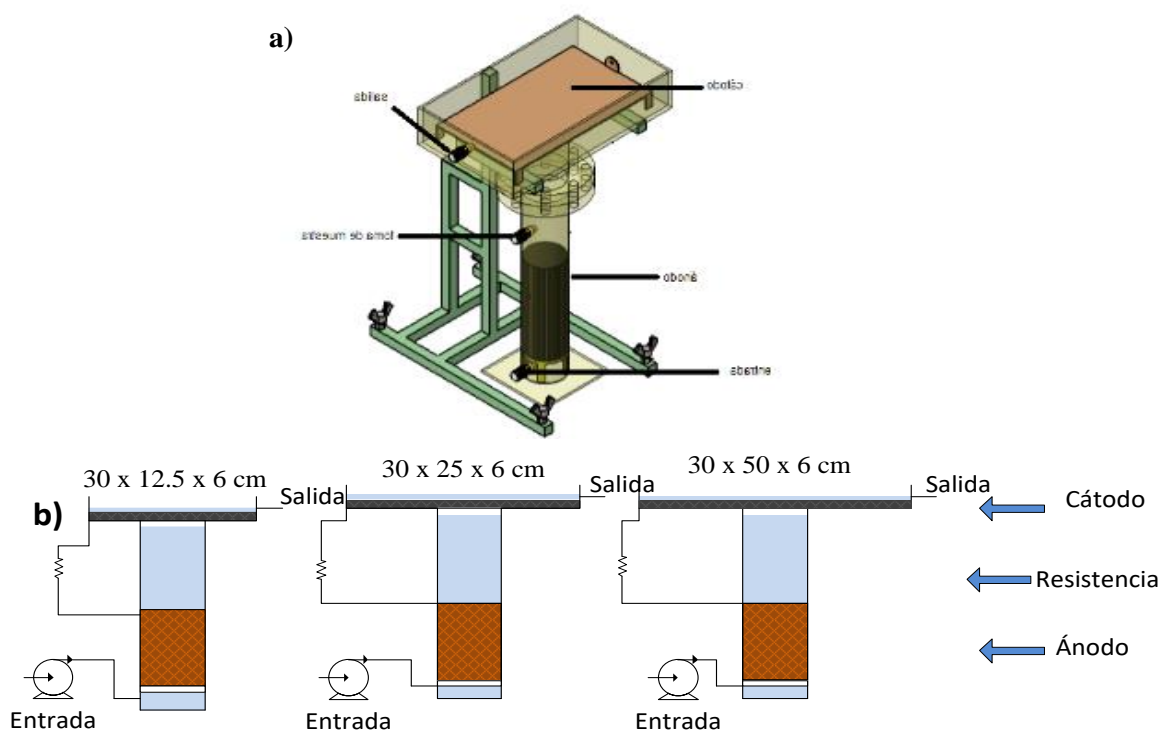
### 6.2 Características de Celda de combustible microbiana con cátodo expuesto

Las tres CCMs utilizadas para esta investigación constaron de una zona anódica tubular elaborada de acrílico la cual tenía una dimensión de 9 cm de diámetro interno y 65 cm de altura. La zona catódica se conformaba de una caja de acrílico con tamaños variables de acuerdo a las siguientes medidas de largo, ancho y altura (**Figura 5a y 5b**):

Cátodo grande: 30 x 50 x 10 cm

Cátodo mediano: 30 x 25 x 10 cm

Cátodo pequeño: 30 x 12.5 x 10 cm



**Figura 5** a) Diseño general de CCM a escala laboratorio b) Variación del tamaño del cátodo en la CCM escala laboratorio.

El ánodo y el cátodo utilizados durante las pruebas fueron construidos usando carbón activado granular (CAG). El tamaño utilizado para el ánodo en las tres CCMs fue de 9 cm de diámetro y 25 cm de altura realizando el contacto eléctrico con una placa de cobre; en la parte inferior de este electrodo se encontraba una base plástica a una altura de 3 cm para permitir la entrada del flujo de agua correctamente a sistema. Ambos electrodos fueron conectados por un circuito externo a una resistencia y se colocó una rejilla de plástico para separar las áreas ánodo/cátodo y evitar la migración de CAG.

### 6.2.1 Relación ánodo/cátodo

La relación cátodo/ ánodo se obtuvo por medio de los volúmenes de los electrodos ya que al ser de tipo tridimensional estos son medidos de forma volumétrica. En la **tabla 3** se muestra el volumen de los electrodos de carbón activado, así como la relación entre el volumen del cátodo en relación con el volumen del ánodo.

**Tabla 3** Relación ánodo/cátodo y volumen de los electrodos.

Volumen electrodo ánodo (L)	Volumen cátodo CCM chica (L)	Volumen cátodo CCM mediana (L)	Volumen cátodo CCM grande (L)
1.6	2.3	4.5	9
Relación Cátodo/ánodo	1:1.4	1:3	1:5

### 6.2.2 Inoculación de la CCM

Las CCM fueron inoculadas con lodos provenientes de una laguna anaerobia usada para el tratamiento de agua. La inoculación se realizó adicionando los lodos a la columna con CAG que conformó el ánodo, primeramente, se adiciono una cama de 1 cm de espesor de grava y luego de esto se adiciono CAG aproximadamente 2 cm de altura para posteriormente agregar una alícuota de 20 mL de lodos anaerobios repitiendo el procedimiento sucesivamente hasta que se llegó a una altura de 25 cm y un volumen de 140 mL de lodos como se muestra en la **Figura 6 a y 6 b**. La alimentación empleada para las celdas durante el periodo evaluado fue por medio de un agua residual sintética para la cual se empleó el

acetato de sodio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) con una concentración de 600 mg/L a la que se le adicionaron ciertos nutrientes necesarios para el crecimiento celular empleando por cada litro de solución de acetato 0.4 mL de cloruro de calcio  $\text{CaCl}_2$  con una concentración de 27.5 g/L y 0.4 mL de sulfato de magnesio  $\text{MgSO}_4$  22.5 g/L y una cantidad igual de un buffer de fosfatos que contenía lo siguiente Fosfato monobásico 8.5 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , fosfato dibasico 21.75g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , fosfato de disodio 33.4 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y cloruro de amonio 1.7  $\text{NH}_4\text{Cl}$  disueltos en 1 L de agua desionizada. (González, 2016).

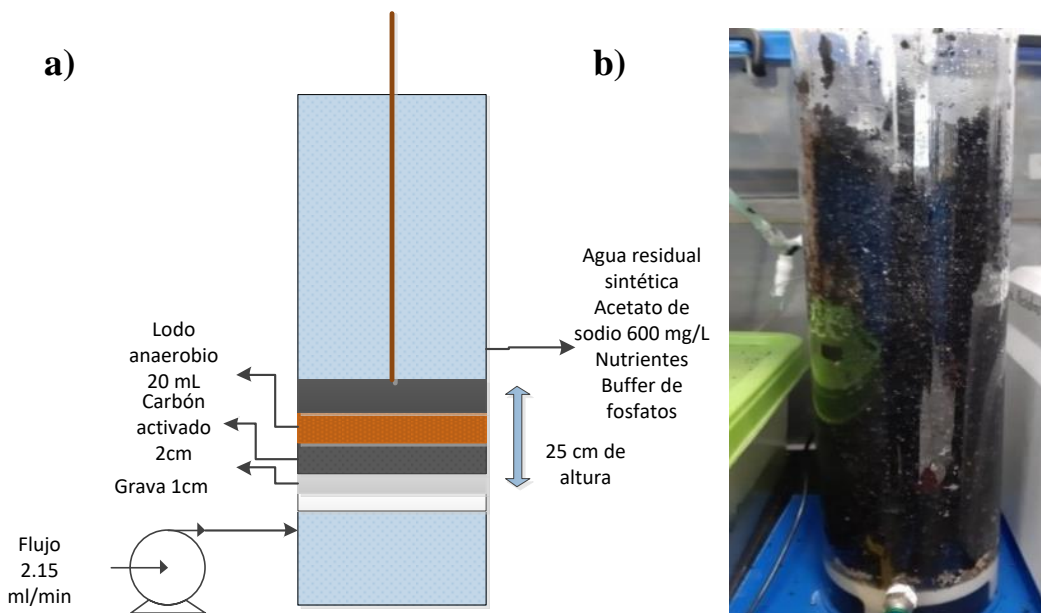


Figura 6 a) sección de los materiales utilizados en la construcción b) Aspecto del ánodo empacado.

### 6.3 Operación

Las CCM se alimentaron mediante un flujo continuo del agua residual sintética de acetato de sodio con una DQO de 600 mg/L. El motivo por el cual se utilizaron aguas residuales sintéticas elaboradas a partir de sustratos puros, fue con la finalidad de predecir la producción de potencia sin causar otro tipo de interferencia a la variable a evaluar (Pandey *et al.*, 2016). En cuanto al flujo volumétrico del influente fue de 3.66 ml/min para que el líquido mantenga un tiempo de retención hidráulica (TRH) de 18 horas considerando solamente el volumen de trabajo de la zona anódica de 4L. Dado que los reactores

trabajaban por medio de un flujo ascendente, se calculó la velocidad ascensional y esta fue de 3.6 cm/hora usando la ecuación No 2 (CONAGUA, 2015).

**Ecuación 1** Tiempo Retención Hidráulica

$$TRH = \frac{V}{Q} = \text{horas}$$

TRH= Tiempo de retención hidráulica (h)

V= Volumen del reactor (L)

Q= gasto del efluente (L/hora)

**Ecuación 2** Velocidad del flujo ascensional

$$v = \frac{Q}{A} = \frac{Q * H}{V} = \frac{H}{TRH} = \frac{m}{hora} = \frac{100cm}{1m} = \frac{cm}{hora}$$

v = velocidad de flujo ascensional (m/h)

Q= gasto (m<sup>3</sup>/hora)

A=área de la superficie en m<sup>2</sup>

Donde

H= es la altura del reactor

V= volumen del reactor

Para evaluar el funcionamiento de las celdas durante la operación se establecieron parámetros de control como lo son la medición del pH, oxígeno disuelto (OD) y temperatura. Para la evaluación de la remoción de la materia orgánica se realizaron pruebas de DQO y para evaluar el desempeño eléctrico la medición de voltaje, cálculo de la corriente y curvas de potencia y polarización de acuerdo a la programación de la **Tabla 4**.

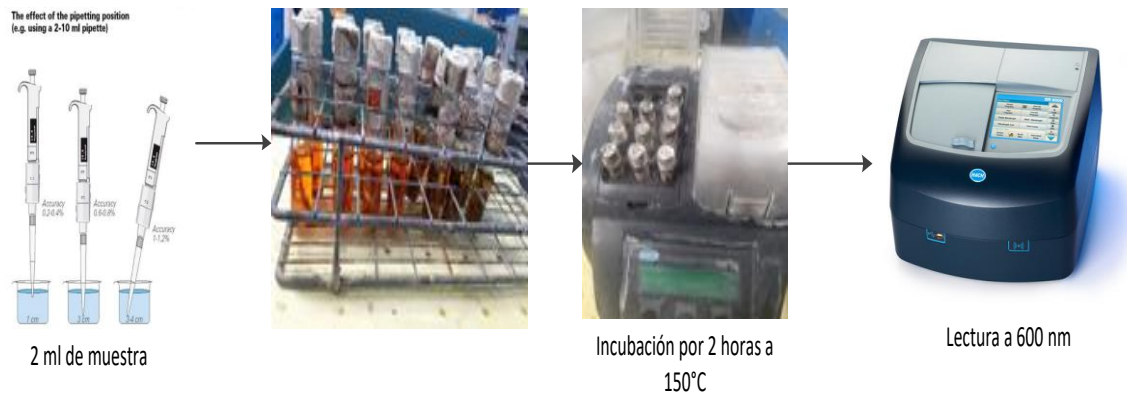
**Tabla 4** Parámetros control empleados en el estudio.

Parámetro	Periodicidad de medición
<b>DQO</b>	3-4 veces por semana
<b>Oxígeno disuelto</b>	4 veces por semana
<b>pH entrada y salidas</b>	3- 4 veces por semana
<b>Temperatura</b>	4 veces por semana
<b>Medición de voltaje</b>	Diaria
<b>Curvas de potencia</b>	1er etapa 1 ves por semana 2da etapa dos veces por semana 3 da etapa dos veces por semana

### 6.3.1 Medición de la Demanda Química de oxígeno (DQO)

Uno de los parámetros que permitió conocer el desempeño y eficiencia en relación a la remoción de materia orgánica fue por medio de la Demanda Química de Oxígeno (DQO). Este parámetro mide el consumo de agente oxidante consumido para descomponer químicamente la materia orgánica presente en las aguas residuales y es una medida de los contaminantes orgánicos presentes en el agua. El método utilizado durante la investigación fue el de reflujó cerrado con base a la norma NMX-AA-030/2-SCFI-2012 que indica que se debe preparar una solución digestora 1 que contenía 21.128 g dicromato de potasio  $K_2Cr_2O_7$ , 83.5 mL de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  al 98% y 16.6 g de sulfato de mercurio  $HgSO_4$  completando el volumen con agua desionizada y una solución digestora 2 conformada por el sulfato de plata  $Ag_2SO_4$  10.1103 g y 1 L ácido sulfúrico al 98% de concentración. Para realizar la determinación, para cada tubo se le adicionaron 1 mL de solución digestora 1 y 2 mL de solución digestora 2 empleando para cada prueba 2 mL de muestra y se colocaron en digestión por 2 horas a 150°C en un termoreactor Hach Modelo DRB200 y posteriormente leídas en un espectrofotómetro marca HACH DR600 a una absorbancia de 600 nm (**Figura**

7). Previamente se realizó la curva de calibración usando como muestra el biftalato de potasio  $C_8H_5KO_4$  a diferentes concentraciones (150 a 1500 mg/L) de acuerdo a lo establecido en la norma.



**Figura 7** Procedimiento de la realización de la prueba de DQO.

Se evaluó la DQO total (DQOt) usando la muestra tal como se obtenía de las celdas y la DQO soluble (DQOs) para lo que la muestra se filtraba usando un filtro 045 micras. Para el cálculo de la eficiencia de remoción se empleó la ecuación:

**Ecuación 3** Porcentaje de eficiencia de remoción

$$\% \text{ de Ef. DQO} = \frac{DQO_i - DQO_f}{DQO_i} \times 100$$

% de Ef. DQO= Porcentaje de eficiencia de remoción en DQO total o soluble (%)

DQO<sub>i</sub>= DQO inicial de la entrada influente (mg/L)

DQO<sub>f</sub>=DQO final de salida del efluente (mg/L)

### 6.3.2 Medición del pH

La medición del pH en la entrada y salida de la CCM se realizó por medio del equipo Thermo Scientific Orion 3- de mesa, en donde la medición fue llevada a cabo por medio del electrodo combinado pH / ATC 13-642-252, cabe mencionar que dicho equipo era calibrado con las soluciones buffer de pH 4, 7 y 10 semanalmente para evitar mediciones erróneas.

### 6.3.3 Oxígeno disuelto (OD)

La medición del oxígeno disuelto se realizó por medio del equipo Thermo Scientific A223, en la cual el lector óptico cubierto por una membrana permeable permite que ingresen las moléculas de oxígeno y sean leídas por este. Se evaluó este parámetro únicamente en el cátodo con la finalidad de conocer la concentración de oxígeno presente y su posible efecto sobre el desempeño de la celda.

### 6.3.4 Medición del voltaje

Para este parámetro se empleó un sistema de adquisición de datos conectados a una PC el cual midió el voltaje generado en intervalos de 30 minutos durante el transcurso de las pruebas y lo enviaba a una PC donde se registró el dato.

### 6.3.5 Cálculo de la corriente generada

La metodología usada para obtener la corriente fue en base a la ley de Ohm. Logan *et al.*, 2006 propusieron el uso de la ley de Ohm usando el voltaje medido como lo muestra la ecuación 4.

**Ecuación 4** obtención de la corriente

$$I = \frac{E_{cell}}{R_{ext}}$$

I= la corriente (A)

E<sub>cell</sub> = Voltaje medido (V)

R<sub>ext</sub>= Resistencias externa (Ω)

### 6.3.6 Potencia

La metodología que se empleó para obtener la potencia fue por medio de la ecuación descrita por Logan *et al.*, 2006 como se muestra en la siguiente ecuación 5.

**Ecuación 5** obtención de la potencia

$$P = EI$$

P= potencia

V= voltaje

I= corriente

Existe otra forma en la que es posible obtener la potencia con base a la siguiente fórmula propuesta por Logan *et al.*, 2006.

$$P = \frac{E^2 cell}{R_{ext}}$$

$E^2$  = Voltaje al cuadrado de celda

$R_{ext}$  = Resistencia externa.

### 6.3.7 Densidad de potencia volumétrica

Para obtener la densidad de forma volumétrica se utilizaron electrodos de forma tridimensional se utilizó la ecuación propuesta por Wu *et al.*, 2016

**Ecuación 6** cálculo de densidad de potencia volumétrica.

$$P = \frac{UI}{V}$$

U= voltaje

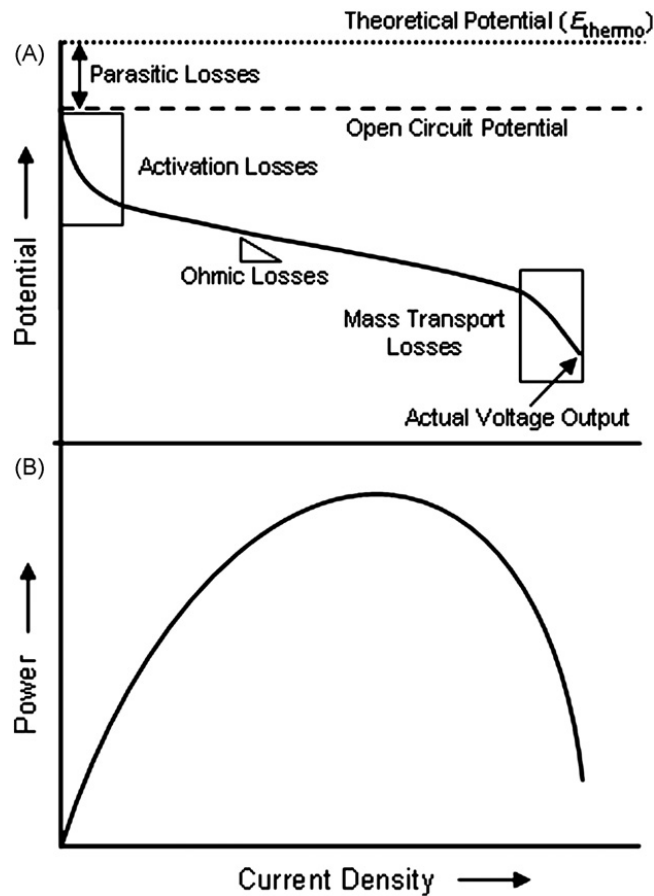
I= Corriente

V=Volumen total del líquido en la cámara anódica.



### 6.3.8 Curvas de polarización y Curvas de potencia.

La metodología empleada para la realización de las curvas de polarización y de potencia consistió en cambiar de manera paulatina la resistencia externa desde un valor de 55,000  $\Omega$  hasta 100  $\Omega$  registrando el voltaje y las corrientes alcanzados en cada resistencia tal como lo realizó Tang *et al.*, 2019 (**Figura 8**). Para obtener la resistencia interna de la CCM se ajustó a la región lineal de las curvas de polarización. En cuanto la potencia máxima, esta se estimó con base en la curva de potencia obtenida de manera paralela a la curva de polarización (**Figura 8**).



**Figura 8** Curva de polarización y curva de potencia (Rismani-Yazdi et al., 2008).

### 6.3.9 Eficiencia coulombica

La eficiencia coulombica (CE) se calculó integrando la corriente en el tiempo Logan *et. al.*, 2006 y 2008 , por lo cual este autor desarrolla dos ecuaciones de acuerdo al tipo de alimentación indicando dos principales por lotes y las de flujo continuo, por ende el tipo de ecuación empleada para este análisis fue la de flujo continuo como se muestra en la siguiente ecuación.

$$EC = \frac{MI}{Fbq\Delta DQO} * 100 = \frac{\frac{g}{mol} * A}{96500 \frac{C}{mol e^-} * 4 \frac{mol e^-}{mol} * \frac{L}{s} * \frac{g}{L}} * 100 = \%$$

En donde:

M= es el peso molecular del oxígeno O<sub>2</sub> (32 g/mol)

I= es la corriente (A)

F= a la constante de Faraday's (96500 C/mol e<sup>-</sup>)

b= es el número de electrones intercambiados por mol de oxígeno (4 mol e<sup>-</sup>/mol)

q= es el flujo del influente (L/s)

ΔDQO= la diferencia de la DQO influente menos la DQO del efluente (g/L).

## 7. Resultados

### 7.1 Eficiencia de operación de CCM escala laboratorio

#### 7.1.1 DQO de salida en las CCM

El estudio de las CCM se dividió en tres etapas de acuerdo a la resistencia externa aplicada y a la operación. En la primera etapa se aplicó a las celdas una misma resistencia de 55 k $\Omega$  y posteriormente en la segunda etapa se ajustó la resistencia externa a un valor cercano a la resistencia interna determinada en el sistema. Como las pruebas se vieron interrumpidas por el hecho del cierre de las instalaciones cuando estaba en proceso la segunda etapa, se identificó una tercera etapa que corresponde a los valores obtenidos.

En la **Figura 9** se ilustra la concentración en DQO total obtenidas del efluente de las tres CCM con diferente tamaño de cátodo y mismo tamaño de ánodo, las cuales fueron alimentadas con una solución de acetato de sodio a 600 mg/L de DQO en un periodo de 309 días. Se puede observar que estos sistemas empezaron a estabilizarse a partir del día 71, lo que se manifiesta como una tendencia en los valores de DQO obtenidos en el efluente de las CCM. Es claro que la celda grande es la que tuvo un mejor desempeño ya que la concentración en el efluente estuvo por debajo de los 100 mg/L, en relación a la CCM chica y mediana donde se puede observar que estas se mostraron valores entre los 100 mg/L y 250 mg/L durante ambas etapas. Estos últimos valores de DQO en el efluente se presentaron desde el día 71 hasta el final de la prueba con algunas pocas excepciones.

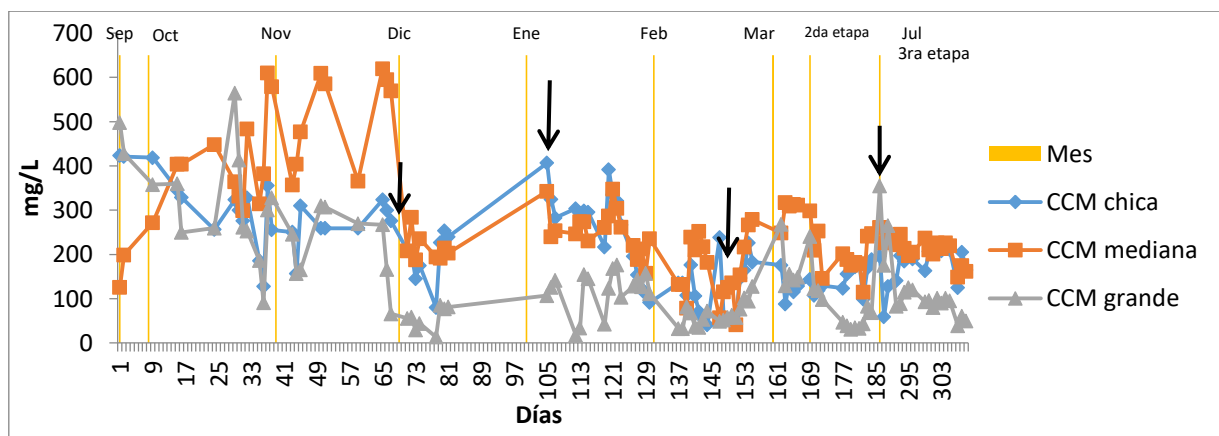
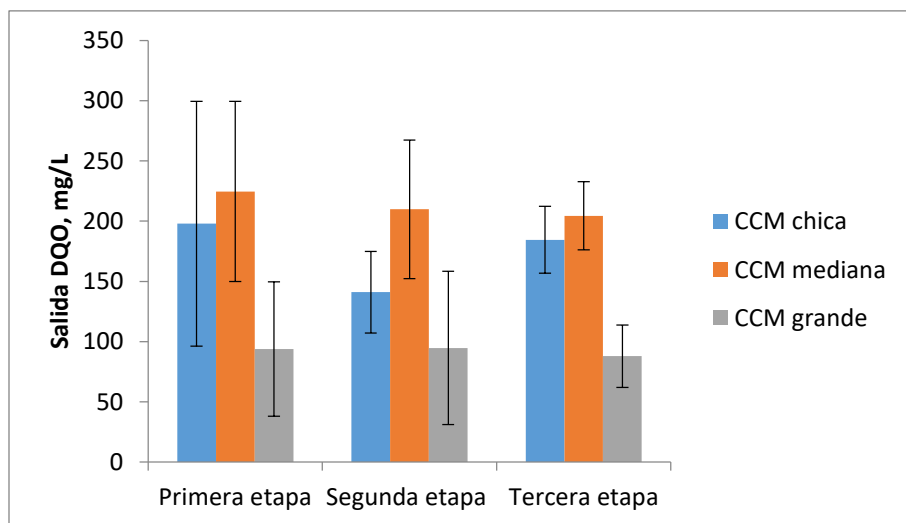


Figura 9 DQO en el efluente de las CCM.

**Nota:** las fechas en color negro indican los puntos en los que se realizó limpieza como lo son el día 65, 151 y el reinicio de operaciones como lo es el día 105 y 288.

Con base en los datos experimentales se obtuvieron los promedios de DQO en el efluente de las CCM, los cuales se muestran en la **Figura 10** y donde se puede observar que la CCM grande mostró en las tres etapas la menor carga orgánica con valores alrededor del 88 y 94 mg/L seguido de la CCM chica con valores entre 141 y 198 mg/L y por último la CCM mediana con DQO entre 204 y 225 mg/L.

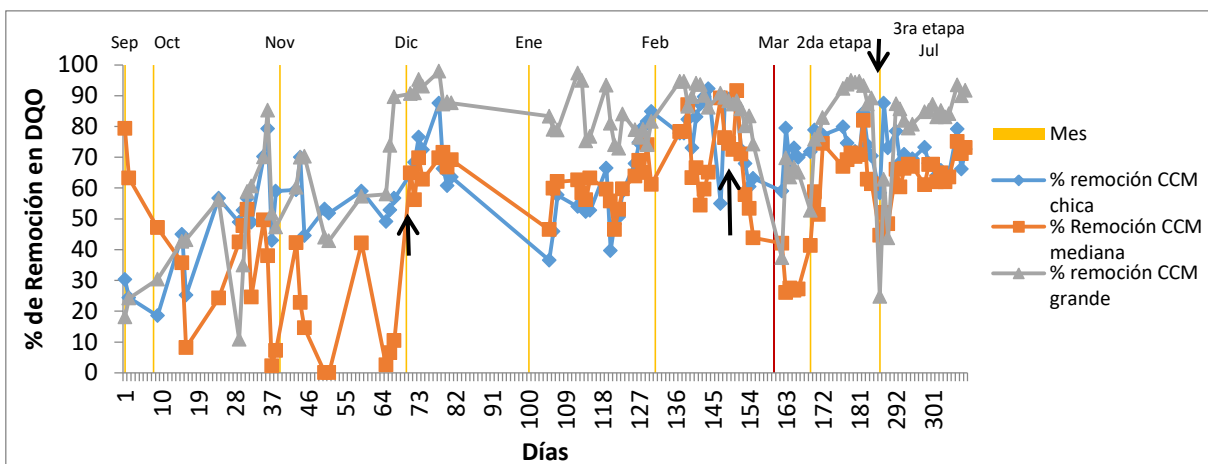


**Figura 10** Comparativa de los promedios por etapa de las CCM chica, mediana y grande.

De acuerdo a lo anterior, el tamaño del cátodo en la celda si influye sobre la eficiencia de remoción de DQO, la CCM fue la que obtuvo una menor concentración en la salida con respecto a los 600 mg/L que ingresaron al sistema.

### 7.1.2 Porcentaje de remoción de las CCM

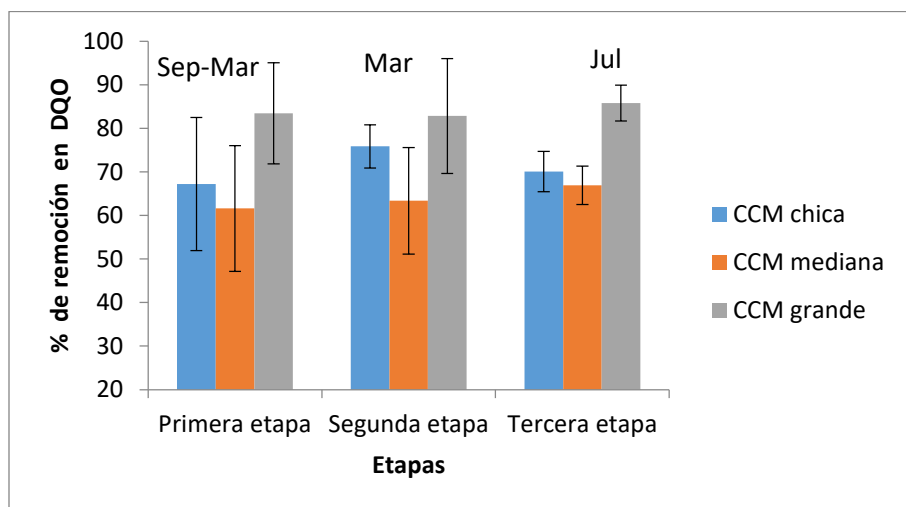
La **Figura 11** presenta el porcentaje de remoción de la materia orgánica, en donde para la primera etapa en el periodo de estabilización la CCM grande presentó una remoción de DQO en un rango del 60 a 80% dando en algunos puntos porcentajes del 90%. La CCM chica tuvo una remoción de entre el 60 y 70% de seguido de la CCM mediana y para la segunda y tercera etapa los resultados fueron similares a los obtenidos al final de la primera etapa. Cabe mencionar que para la evaluación de la tercera etapa tuvo un desfase de tres meses, ya que se interrumpió el seguimiento del mes de marzo hasta junio, restableciendo su funcionamiento en el mes de julio (día 289). Al inicio de esta tercera etapa las eficiencias disminuyeron los primeros días de operación y luego de esto se restablecieron teniendo un comportamiento estable, lo que demuestra que el sistema biológico de las celdas presenta un alto grado de robustez, pues toleraron 3 meses sin alimentación alguna demostrando que la biopelícula que se desarrolló en el ánodo soportó dichas condiciones.



**Figura 11** Porcentaje de remoción de DQO de las CCM chica, mediana y grande.

**Nota:** las fechas en color negro indican los puntos en los que se realizó limpieza como lo son el día 65, 151 y el reinicio de operaciones como lo es el día 105 y 288.

El comportamiento de las CCM en cuanto a la eficiencia de remoción en DQO se puede observar en la **Figura 12** en donde se obtuvieron los promedios de las tres etapas de funcionamiento de las CCM. La celda que presentó una mayor eficiencia en remoción fue la CCM grande logrando un promedio de entre el 83 y 86 %, seguida de la CCM chica teniendo un rango de 67 y 70%, seguida de la mediana con valores entre 62 y 67%. Autores que emplearon CCM de flujo ascendente y electrodos elaboradores de carbón activado granular como lo es Liu *et al.*, 2013, Oong *et al.*, 2016, Wu *et al.*, 2016, Song *et al.*, 2017 y Jiménez *et al.*, 2020 probaron distintas configuraciones catódicas como lo es la implementación de humedales incorporados y arreglo de los electrodos de las cuales obtuvieron un porcentaje de remoción de 94.8, 99 ,90.4 ,97 y 70% respectivamente al emplear este tipo de sistemas.

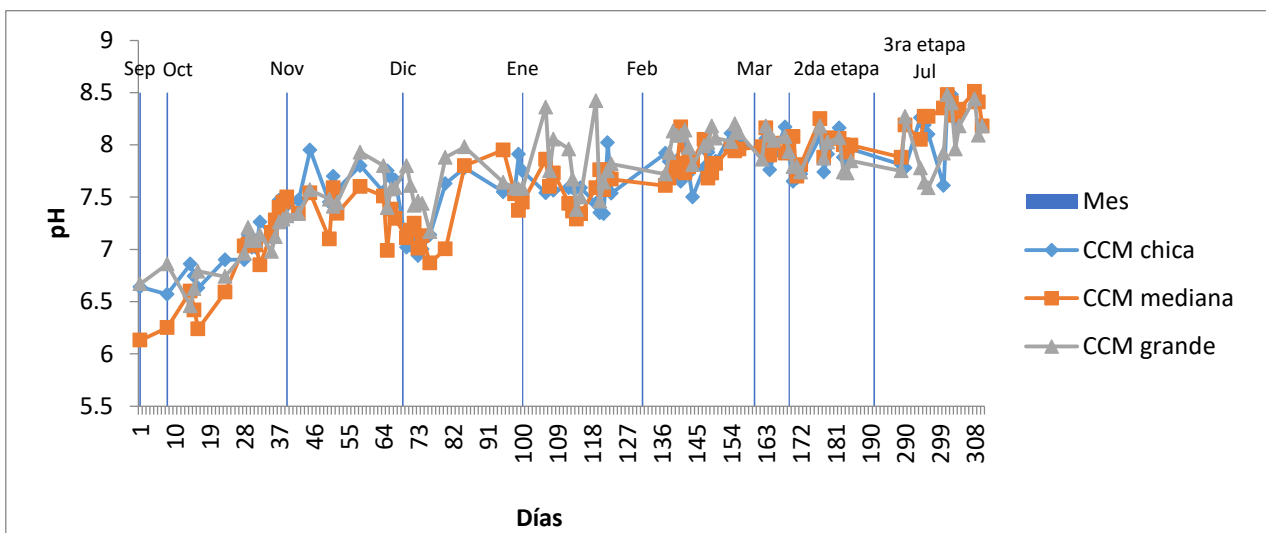


**Figura 12** Comparativa de las 3 etapas en el % de remoción de la CCM chica, mediana y grande.

Considerando los resultados obtenidos, la mayor eficiencia se logró con la CCM grande, ya que el cátodo en esta celda es de mayor tamaño, lo que facilita la transferencia de electrones de la superficie del electrodo al oxígeno. Sin embargo, la celda con cátodo más pequeño tiene mejor eficiencia que la celda mediana, lo que pudiera estar relacionado con el hecho de que en la celda mediana tuviera mayor crecimiento microbiano en la zona del cátodo lo que hacía que parte de la materia orgánica producida por este saliera en el efluente fenómeno que no ocurrió en la CCM chica.

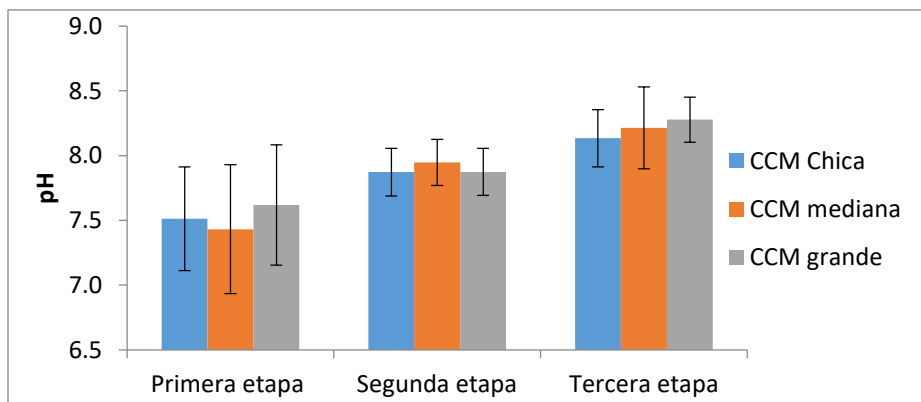
### 7.1.3 pH

Otro de los parámetros relacionados con el funcionamiento de las CCM es el pH que se mantiene en las CCM. En la **Figura 13** se muestra el pH del efluente de las tres celdas, donde se puede observar que este parámetro se comportó de manera muy similar en los tres sistemas, en un rango de entre 6 y 8.5 ideal para el crecimiento microbiano. Basándonos en el Proyecto de Modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 que indica que el pH de las descargas debe oscilar entre 6.5 y 8.5, las tres CCM cumplen con los límites permisibles.



**Figura 13** Monitoreo de pH de salida de las CCM chica, mediana y grande.

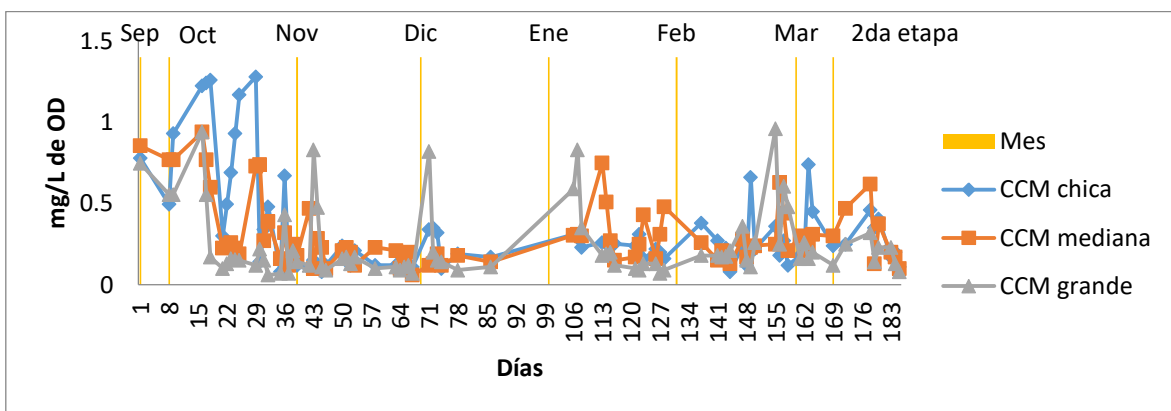
Aunque al principio del experimento se determinaron valores de pH cercanos a 6, una vez que se fueron estabilizando las celdas el valor de pH se mantuvo por arriba de 7. Aún más, la **Figura 14** muestra que a medida que transcurre el tiempo de funcionamiento de la celda, el valor del pH determinado se acerca a valores de 8.



**Figura 14** Comparativa del pH de entrada y salida de las CCM chica, mediana y grande.

### 7.1.4 Oxígeno disuelto (OD)

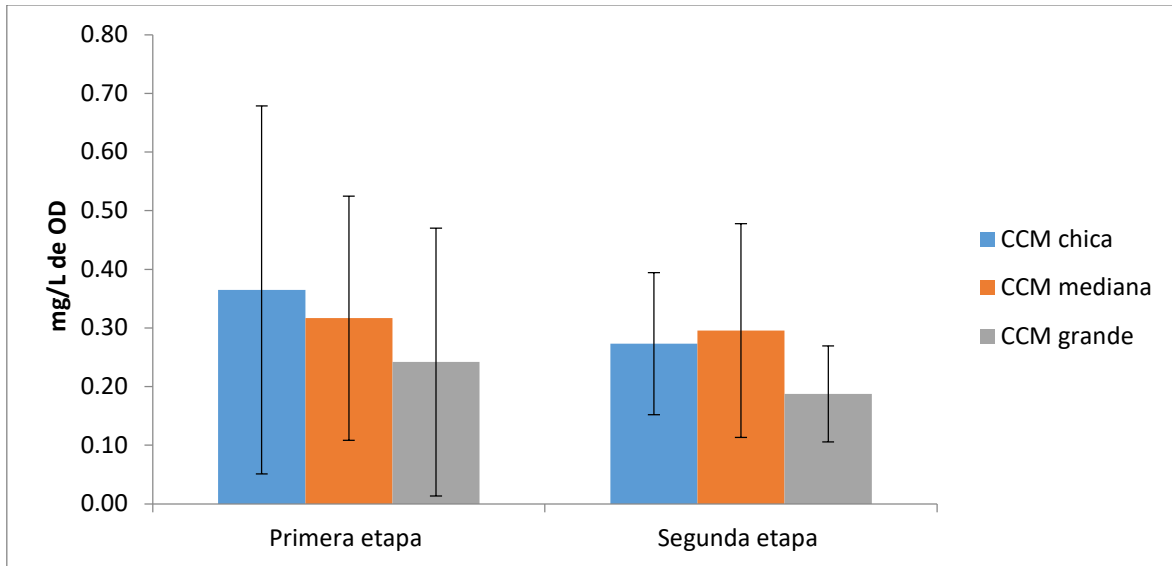
La medición del oxígeno disuelto fue un parámetro importante a considerar en el monitoreo de las CCM pues este era un indicador de la cantidad de oxígeno disuelto (OD) captado en el área catódica sabiendo que este cumple la función como aceptor de electrones en la reacción de reducción, y de esta manera lograr la generación de energía eléctrica. Como se puede observar en la **Figura 15** los tres sistemas la cantidad que predominó durante el monitoreo fue de entre 0.4 y 0.6 mg/L, con pequeñas variaciones puntuales.



**Figura 15** Monitoreo del oxígeno disuelto (OD) en el área catódica de las CCM chica, media y grande.



La comparativa del oxígeno disuelto (OD) en el cátodo es muy similar en los tres sistemas lo cual indica que no existe una variación en la captación de OD, pues este es tomado de la atmósfera. En la **Figura 16** se puede observar que el comportamiento de las CCM es similar y que la concentración promedio para ambas etapas es de 0.2 a 0.3 mg/L de OD captado en el área catódica.

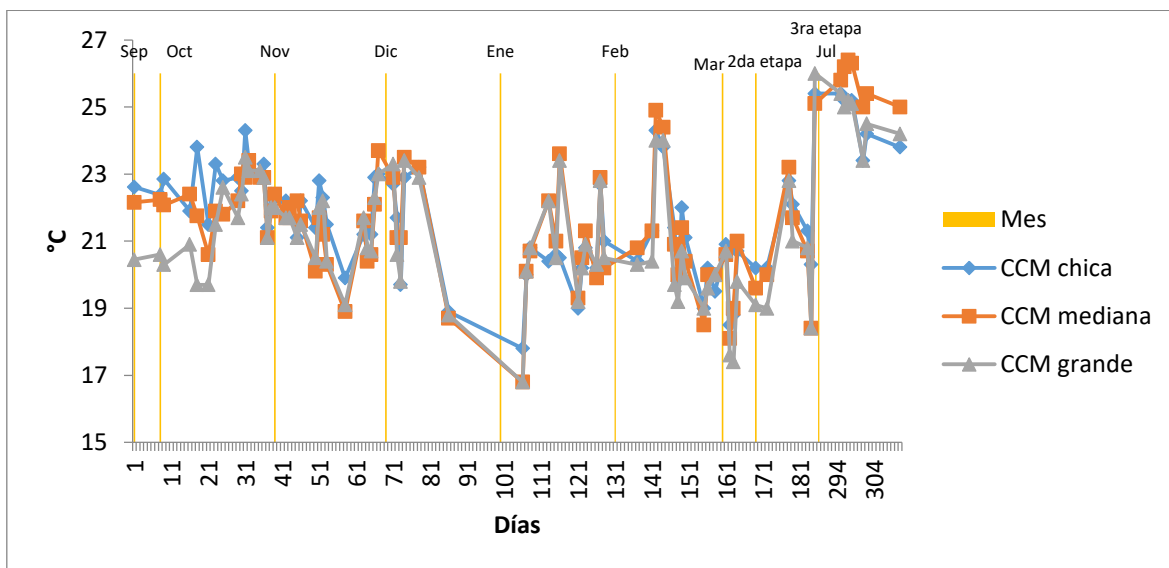


**Figura 16** Concentración de OD promedio en las dos etapas evaluadas.

**Nota:** La medición en la etapa 3 no se pudo completar, puesto que la membrana que utiliza el medidor de OD había caducado, aun solicitando el repuesto tenía un plazo de entrega posterior al periodo de pruebas.

### 7.1.5 Temperatura

La temperatura fue determinada por medio de un sensor que posee el equipo de monitoreo de oxígeno disuelto la cual demostró que las celda durante el periodo de análisis se encontraron en un rango de 17 a 25 °C. Aun en temperaturas menores a los 20°C las CCM seguían cumpliendo su función en el tratamiento de aguas residuales con eficiencia de remoción aceptable (**Figura 17**).

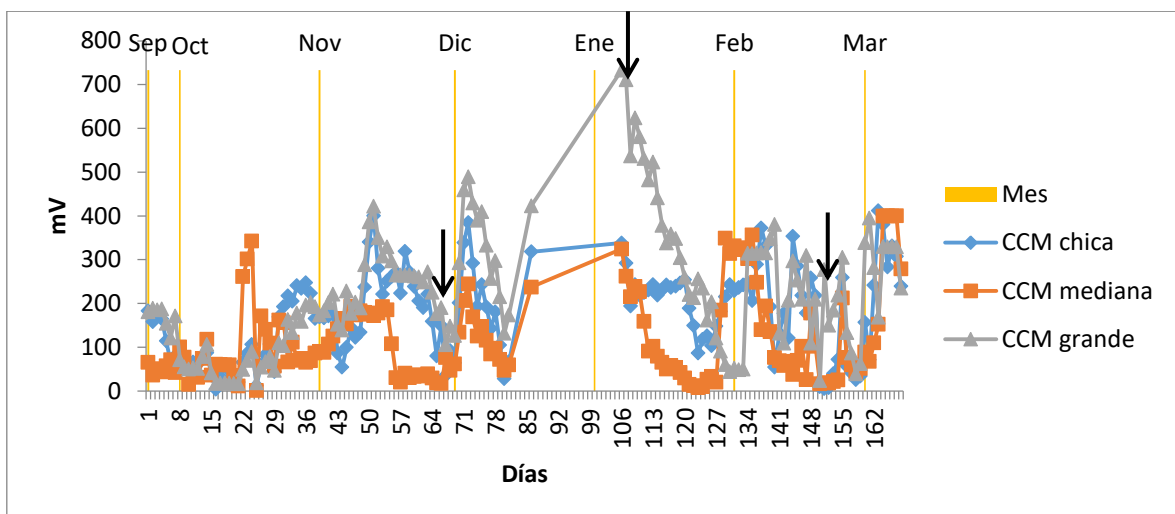


**Figura 17** Temperaturas registradas en la CCM chica, mediana y grande.

## 7.2 Eficiencia del desempeño eléctrico de CCM's escala laboratorio

### 7.2.1 Voltaje

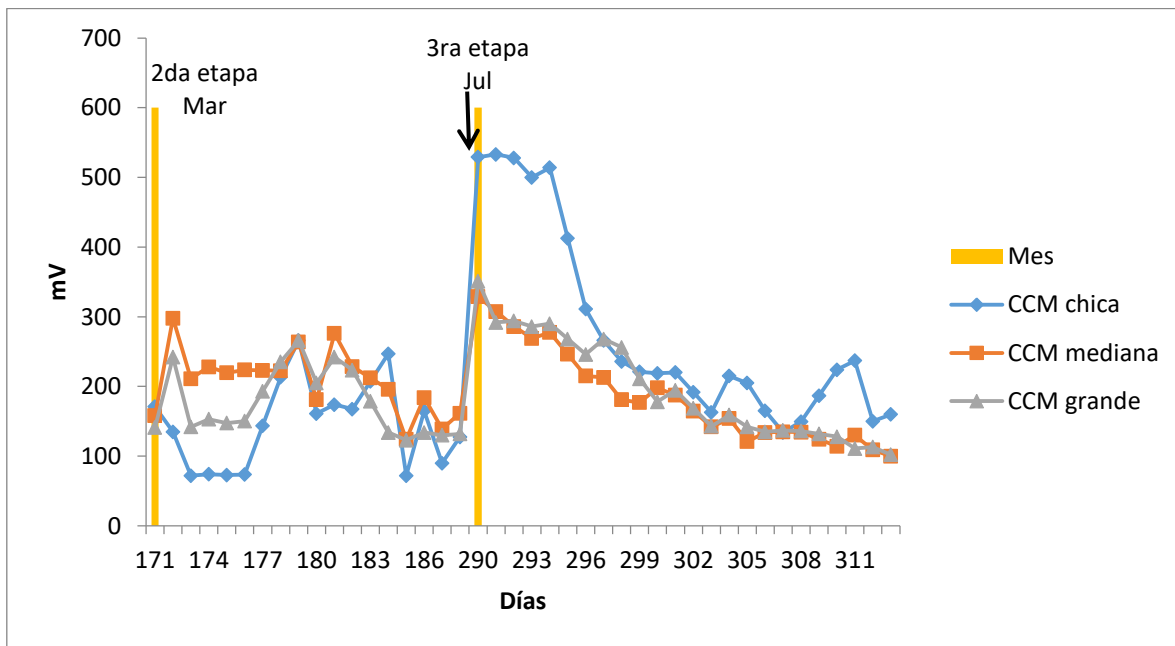
En la **Figura 18** se describe el comportamiento del voltaje generado en las CCM durante los 169 días de la primera etapa donde se empleó una resistencia externa de 55 kΩ para las tres CCM. El comportamiento muestra un aumento paulatino en los valores hasta alcanzar máximos cercanos a 400 mV en los primeros 85 días, con oscilaciones asociadas al mantenimiento de las celdas.



**Figura 18** Generación de voltaje en las CCM chica, mediana y grande (primera etapa).

**Nota:** las fechas en color negro indican los puntos en los que se realizó limpieza como lo son el día 65, 151 y el reinicio de operaciones como lo es el día 105.

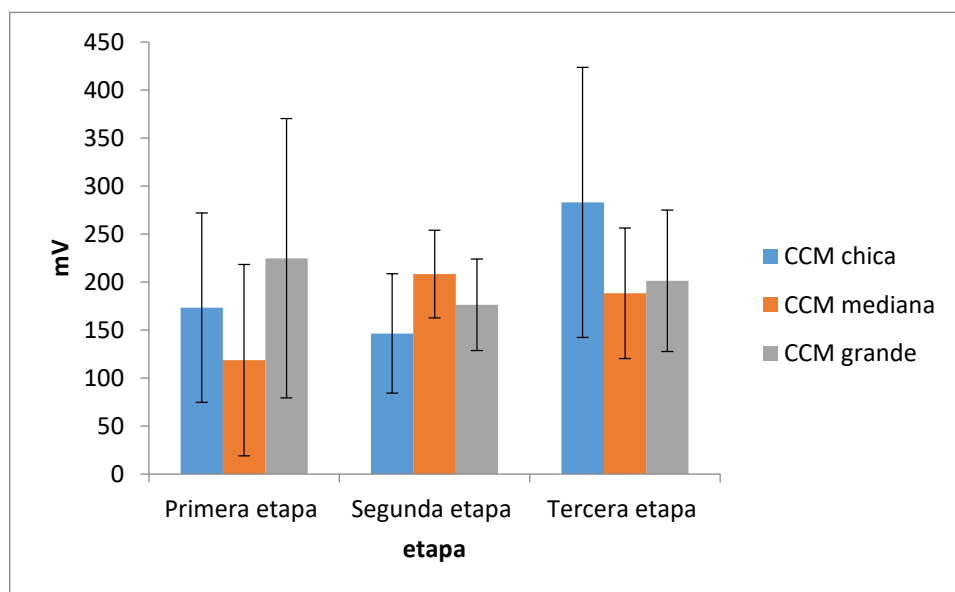
La **Figura 19** muestra la generación de voltaje luego del ajuste de las resistencias a valores cercanos a la resistencia interna, a partir de lo que el voltaje se tornó más estable en los rangos de 150 mV y 300 mV. Como se explicó en la remoción, en la denominada tercera etapa que fue después de 3 meses de que los reactores se encontraran detenidos, se puede observar que el día 290 la generación de voltaje fue superior para la CCM chica al igual que para CCM mediana y grande y posterior al día 302 los voltajes disminuyeron en un rango de 100 y 200 mV para los sistemas comportándose de manera similar.



**Figura 19** Monitoreo del voltaje CCM chica, mediana y grande (segunda y tercera etapa).

**Nota:** Las barras control indican el mes de operación y las etapas analizadas, en cuanto a la fecha negra esta indica en el día 288 fue el reinicio de la operación de las CCM.

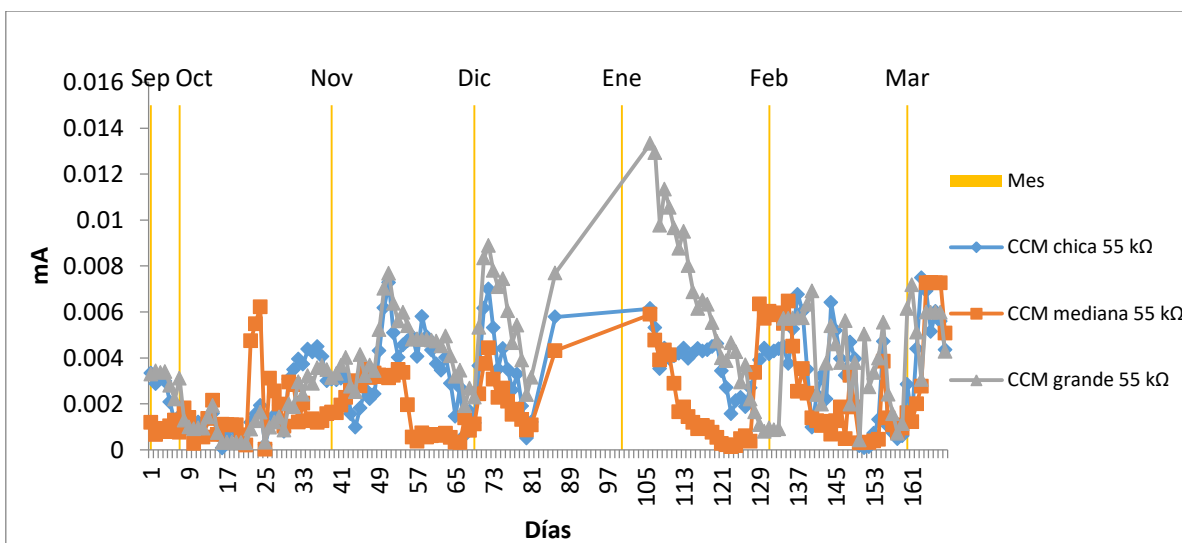
En cuanto a la generación del voltaje se puede observar que los valores promedio se encuentran entre 120 mV y 280 mV. Los mayores valores de voltaje se presentaron fueron de 225 mV en la celda grande en la primera etapa, 208 mV en la celda mediana para la segunda etapa y 283 mV para a celda pequeña en la tercera etapa (**Figura 20**). Sin embargo, con base en las barras de variabilidad de los resultados, no hay diferencia significativa entre las tres celdas. El voltaje en comparación de los sistemas similares empleados por Liu *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2017; Yang, 2019 reportaron voltajes promedio de 640, 329 y 340 mV respectivamente, los cuales fueron mayor a los alcanzados en la investigación, a diferencia de Jiménez *et al.*, 2020 que logro únicamente un voltaje de 100 mV promedio.



**Figura 20** Comparación de los voltajes promedio de las CCM chica, mediana y grande en las tres etapas.

### 7.2.2 Corriente

La **Figura 21** muestra la generación de corriente de las CCM durante la primera etapa, en la que se usó una resistencia externa de 55 k $\Omega$ . Los valores de corriente obtenidos no son mayores a 0.014 mA debido a que uso resistencia grande y oscilaciones importantes en los valores por el mantenimiento y estabilización de las celdas. En la segunda etapa al ajustar la resistencia externa a valores cercanos a la resistencia interna, los valores de la corriente aumentaron considerablemente para las tres CCM celdas alcanzando valores los promedios cercanos a 0.2 mA en las celdas mediana, grande menores a 0.005 mA en la celda chica. Para la tercera etapa, se pueden observar valores similares a los obtenidos en la segunda etapa presentando para las CCM mediana y grande entre 0.15 y 0.20 mA (**Figura 22**).



**Figura 21** Monitoreo de la generación de corriente de las CCM chica, mediana y grande primera etapa.

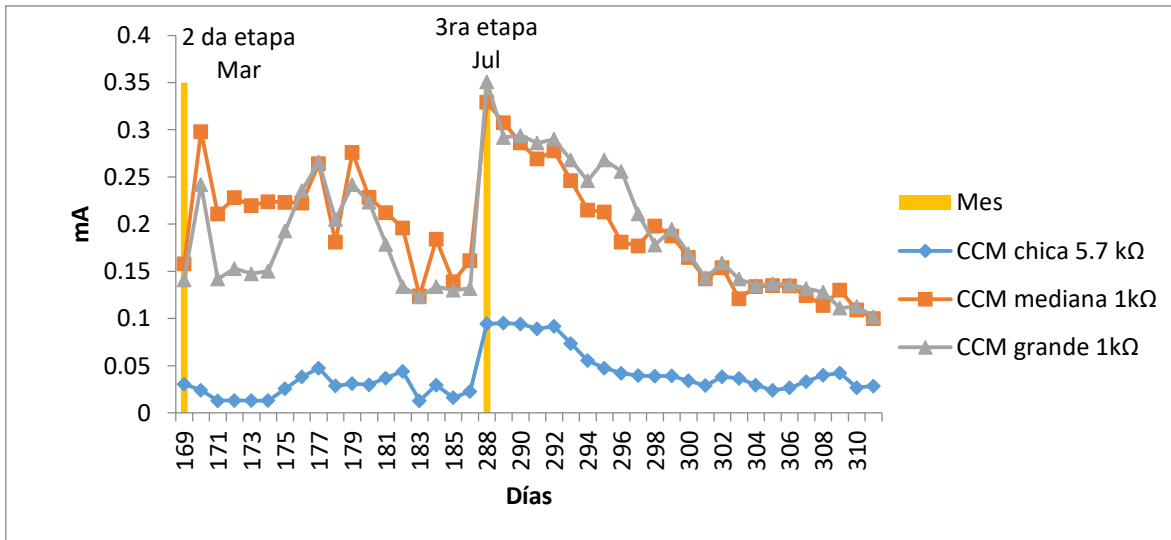


Figura 22 Monitoreo generación de corriente de CCM chica, mediana, grande segunda y tercera etapa.

En la **Figura 23** se puede observar que el uso de una resistencia afecta notablemente el desempeño en la generación de corriente pues en la primera etapa se presentaron valores en un rango de 0.0021- 0.0043 mA comparado con los valores entre 0.03 y 0.17 mA determinados en la segunda y tercera etapa.

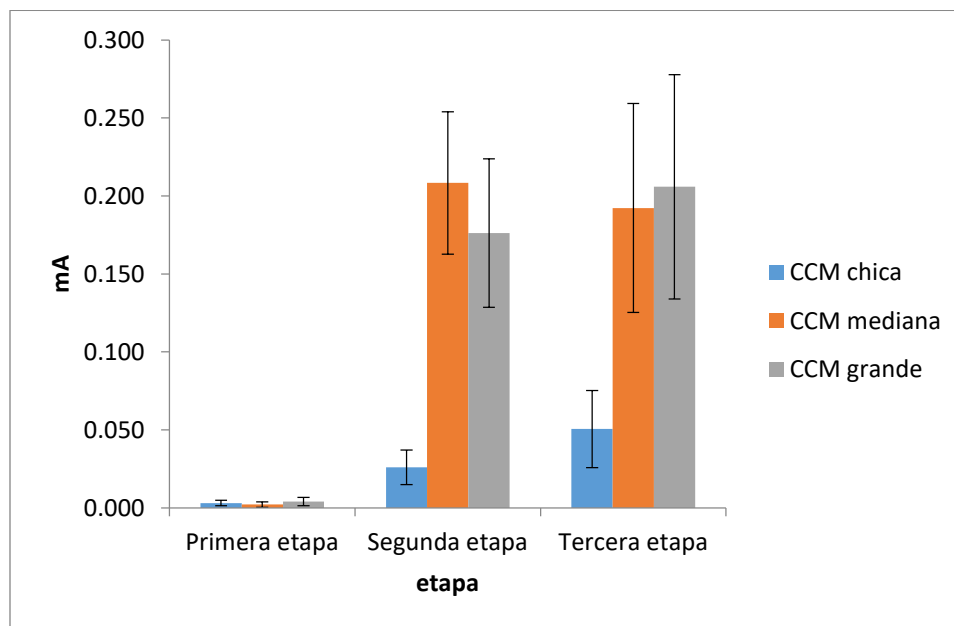
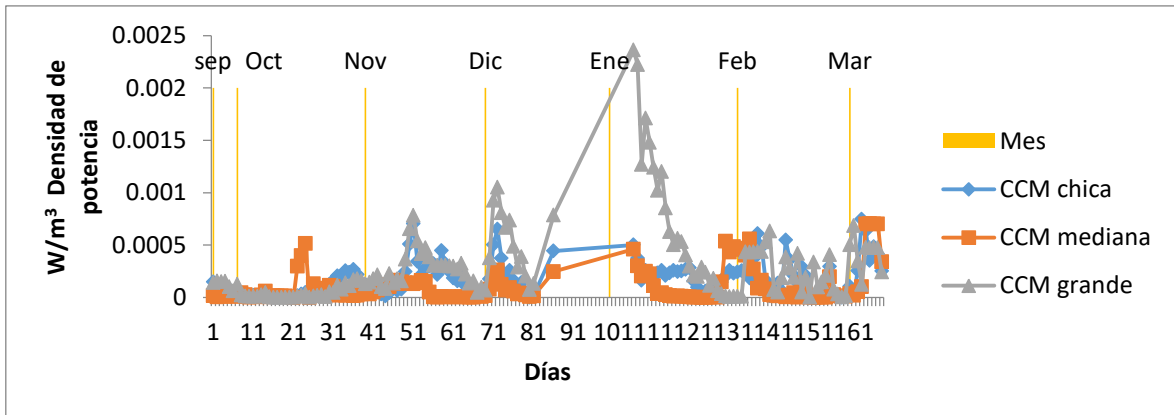


Figura 23 Generación de corriente en ambas etapas de las CCM pequeña, mediana y grande.

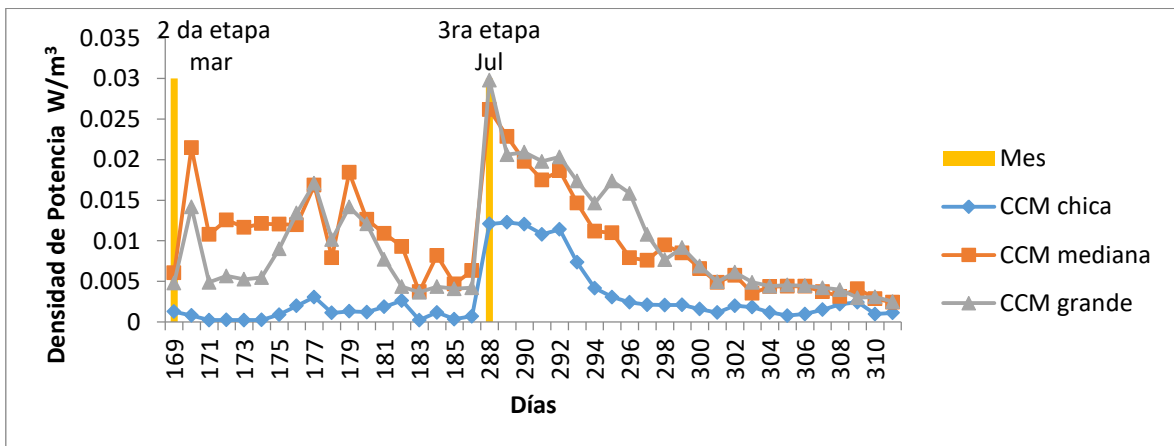
### 7.2.3 Densidad de potencia

En la **Figura 24** muestra la potencia generada de cada una de las CCM se observa que en la primera etapa la potencia de las tres CCM es relativamente baja ya que la mayor parte de los valores determinados se encuentran en un rango menor de  $0.0005 \text{ W/m}^3$



**Figura 24** Generación de densidad de potencia de las CCM chica, mediana y grande primera etapa.

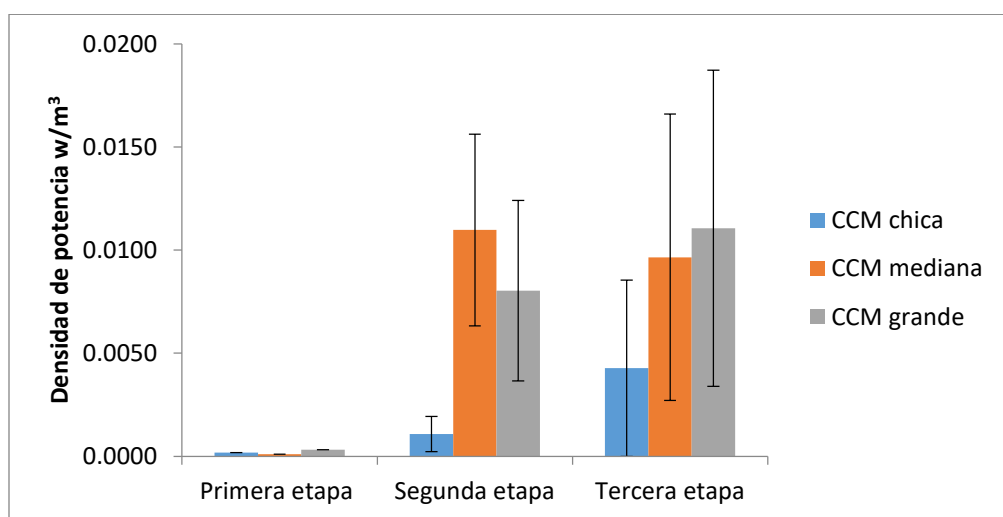
En la segunda etapa al ajustar la resistencia externa, los valores de la potencia aumentaron significativamente hasta alcanzar valores de  $0.015 \text{ W/m}^3$  y estabilizándose cerca de  $0.005 \text{ W/m}^3$  para las celdas grande y mediana y  $0.002 \text{ W/m}^3$  para la celda chica (**Figura 25**).



**Figura 25** Generación de potencia de las CCM chica, mediana y grande segunda etapa.



En la comparativa de la densidad de potencia de las tres etapas se puede observar en la tabla que para la primera etapa en promedio para las CCM fue de 0.0001 a 0.00002  $\text{W}/\text{m}^3$  y la que mejor desempeño mostro fue la CCM grande. En la segunda y tercera sucedió algo muy similar en relación a la corriente pues al ajustarse las resistencias las densidades de potencia incrementaron de manera significativa logrando obtener de 0.001 a 0.011  $\text{W}/\text{m}^3$  (**Figura 26**). Los valores mayores fueron obtenidos para la celda grande y mediana con valores entre 0.008 y 0.011  $\text{W}/\text{m}^3$  y menores para la celda chica con un promedio de 0.0010 y 0.0040  $\text{W}/\text{m}^3$  para las etapas 2 y 3. En comparativa con Liu *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2016 y Jiménez *et al.*, 2020 reportaron densidades de potencia muy aproximadas a las alcanzadas en los sistemas evaluados, siendo de 12.92, 10.77 y 20  $\text{mW}/\text{m}^3$  respectivamente.

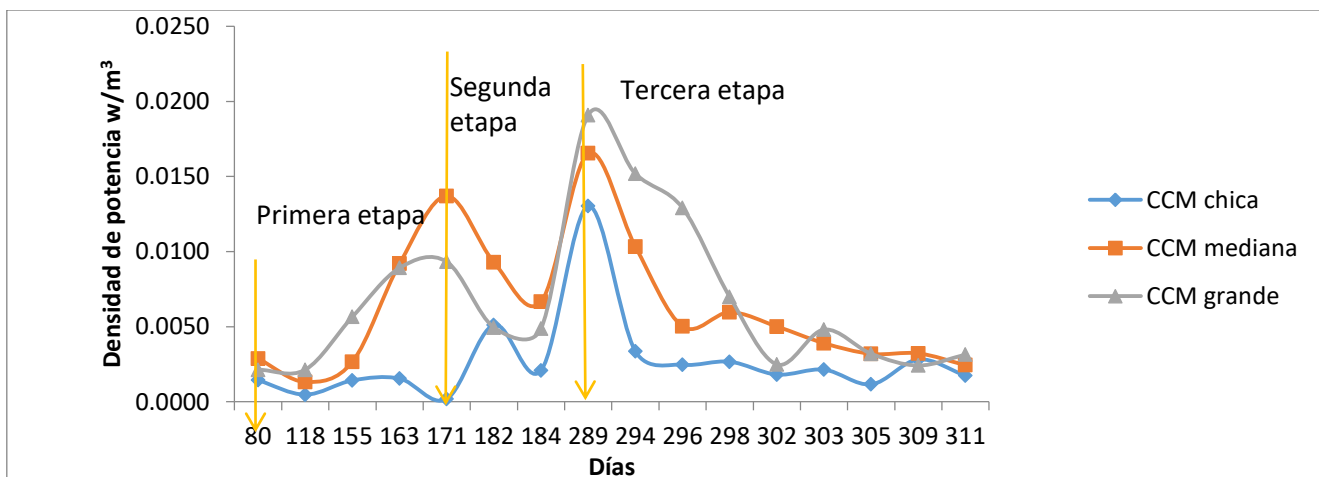


**Figura 26** Densidad de potencias volumétrica promedio de las tres CCM evaluadas en las tres etapas.

Los mayores valores promedio de potencia obtenida para las celdas mediana y grande son coinciden con la mayor corriente generada, lo que indica que el tamaño del electrodo si determina ambas variables. En el caso de las tres celdas, la mediana y la grande que tienen cátodos con mayor área superficial muestran mayor potencia generada indicando que el tamaño de este electrodo puede determinar el desempeño de la celda.

### 7.2.4 Curvas de potencia

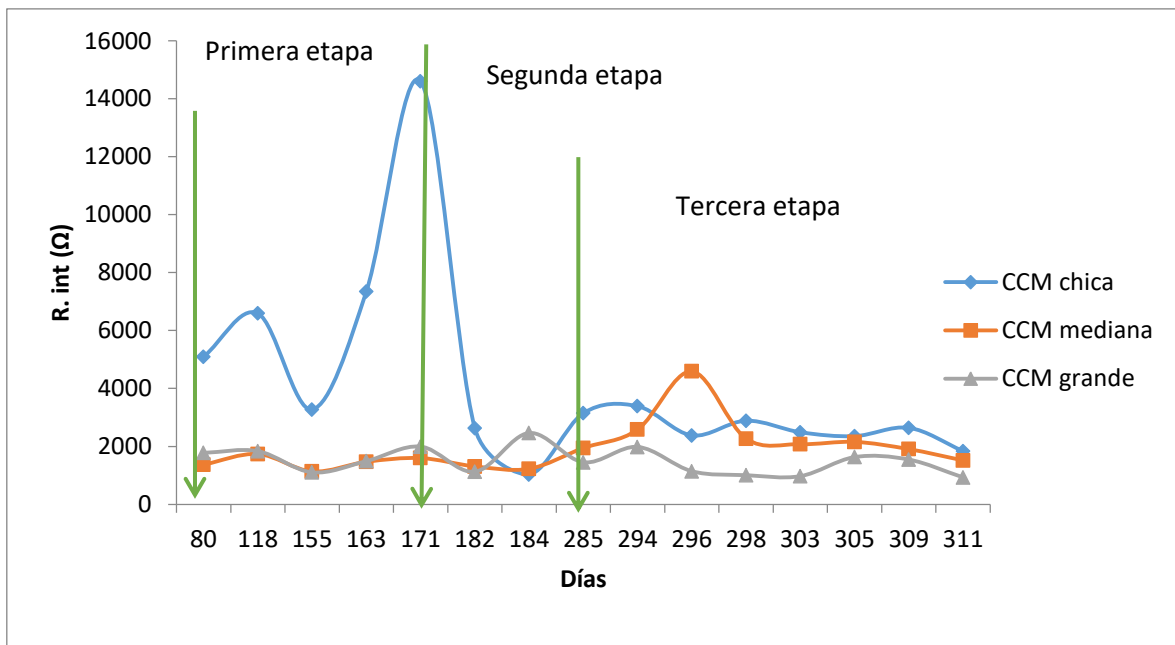
Las curvas de potencia ayudaron en la determinación de la densidad de potencia máxima en  $W/m^3$  de las CCM durante el periodo de tiempo en que se llevaron los experimentos. En la **Figura 27** se puede observar que durante la primera etapa la que obtuvo una mayor potencia fue para CCM mediana logrando hasta  $0.014 W/m^3$  seguida de la CCM grande con  $0.001 W/m^3$  y por último la CCM chica llegando hasta  $0.006 W/m^3$ . En la segunda se presentó una gran variabilidad en tanto que para la tercera etapa se llevó a cabo un proceso de estabilización hasta alcanzar valores cercanos a  $0.0025 W/m^3$ . Estas también demostraron que una de los factores que intervienen en el desempeño de las CCM sin membrana es el crecimiento de biopelícula en el área catódica pues se cómo se observa en el día 155 se realizó una limpieza a esta zona y la potencia en esta aumento gradualmente después de 31 días de operación continua la corriente disminuyo, de la misma manera cuando se reinició la operación de estos la potencia era de  $0.0150 W/m^3$  y conforme pasaron los días el desempeño fue menor llegando a los  $0.0050 W/m^3$  dado el crecimiento bacteriano en la zona catódica.



**Figura 27** Potencias máximas obtenidas en las curvas de potencia.

### 7.2.5 Curva de polarización

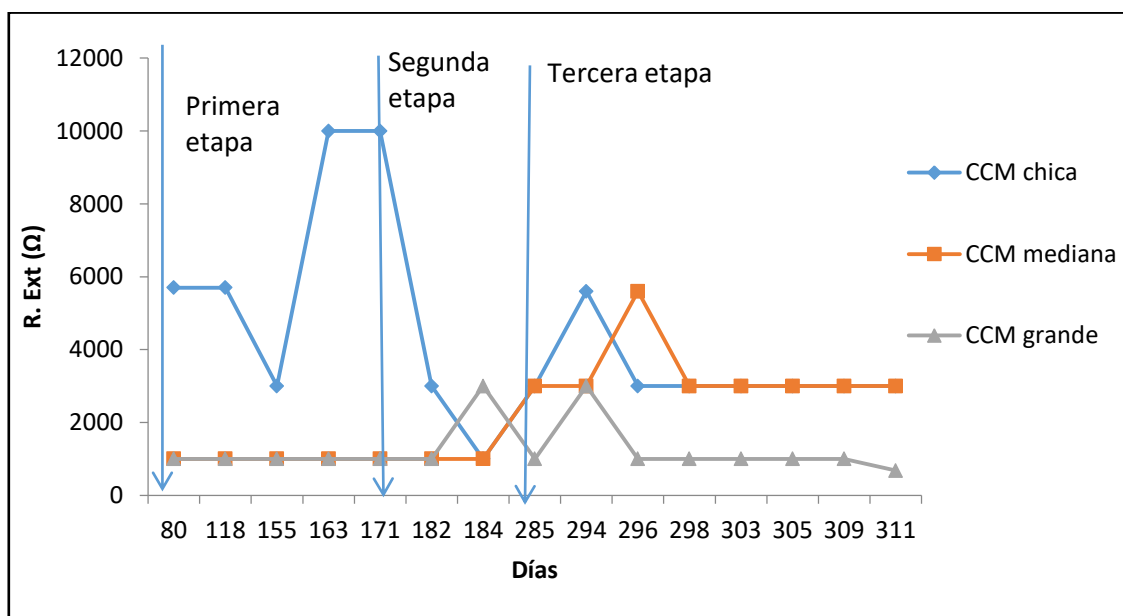
Las curvas de polarización este análisis se realizó de la misma manera para las CCM con la finalidad de conocer la resistencia interna de las celdas. En la **Figura 28** se muestran los siguientes resultados para la CCM mediana y grande esta no varió durante los análisis realizados pues siempre se mantuvo entre los 1000 y 1700  $\Omega$ ; sin embargo, la celda chica presentó variaciones significativas presentando valores de resistencia interna oscilantes y con valores hasta de 15,000  $\Omega$  lo cual puede dar indicio que la resistencia más alta debido al tamaño de cátodo que es menor. Sin embargo, una vez transcurrido tiempo de operación, el valor de la resistencia interna se mantuvo en el orden de los 2,000  $\Omega$ .



**Figura 28** Resistencias internas obtenidas en las CCM.

### 7.2.6 Resistencia externa

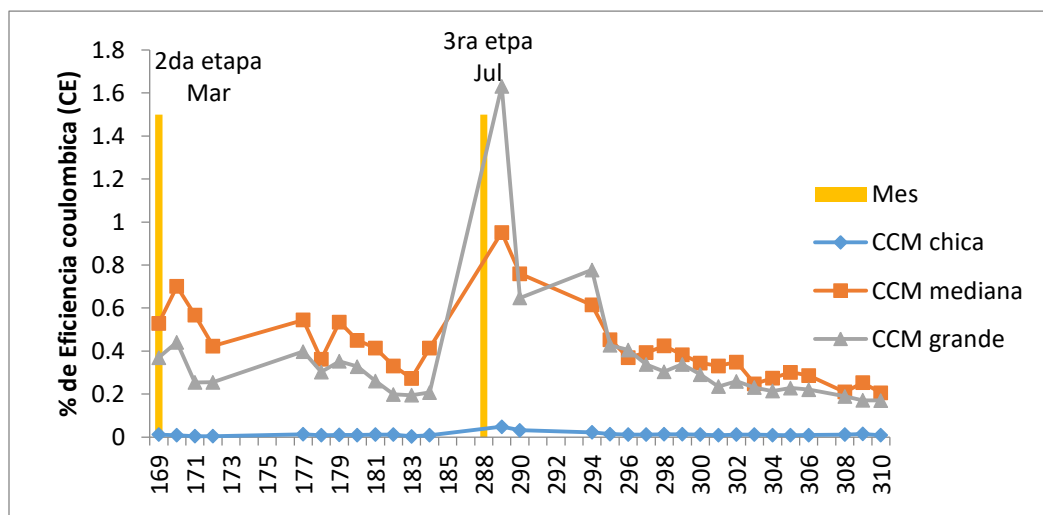
En la **Figura 29** se muestra lo descrito anteriormente en las gráficas como son las potencias máximas obtenidas, las resistencias internas y por último las resistencias externas. Cabe mencionar que estas se obtuvieron por el método de pico de potencia en donde por medio de la fórmula propuesta por Logan, 2008.  $R_{ext} = P_{max}/I^2$  Donde  $P_{max}$  es la potencia máxima,  $I^2$  es la corriente elevada al cuadrado obtenemos la resistencia externa. Logan *et al.*, 2008 menciona que la cantidad de energía producida no solo se debe a la pérdida por la resistencia interna. Pues se puede observar que esta tiene corriente a través de dos resistencias conectadas en serie teniendo una en forma de carga externa ( $R_{ext}$ ) y la otra es la resistencia interna ( $R_{int}$ ). Dicho parámetro nos ayudó a la determinar la resistencia externa necesaria para tener una menor perdida de energía en el proceso y obtener una potencia máxima encontrando para las CCM mediana y grande era de 1000  $\Omega$  aunque la CCM chica tuvo una variación mayor se tomó como resistencia externa a emplear una de 5700  $\Omega$  pues este fue el valor que en los análisis iniciales se obtuvo.



**Figura 29** Resistencias externas obtenidas en las CCM.

### 7.2.7 Eficiencia Coulómbica

Otro de los parámetros analizados es la Eficiencia Coulómbica (EC), en donde se puede observar que la eficiencia para la CCM mediana y grande tu un 0.5-1.5 % de la eficiencia, mientras que la CCM chica fue menor al 0.1 % de eficiencia. Únicamente se tomó la segunda y tercera etapa puesto que la en la primera los resultados de la corriente fueron valores muy pequeños (**Figura 30**). La configuración sin membrana empleada durante la experimentación ofrece una densidad aceptable pero los valores en la EC disminuyen al a la migración del sustrato no deseado del ánodo al cátodo y/o la migración del oxígeno del cátodo al ánodo (Liu y Logan, 2004). Otra de las posibles causas de las cuales los tres sistemas presentaron limitaciones fue la asociadas a la biopelícula que creció en el área catódica pues como lo describe Wang *et al.*, 2017 pueden ocurrir tres factores asociados la limitación del transporte de oxígeno al anolito, la limitación del transporte de los OH<sup>-</sup> al exterior y/o la limitación de los H<sup>+</sup> a la superficie del cátodo. Dado que varios de las limitaciones ya mencionados ocurrieron en el sistema, impactaron fuertemente la EC de los tres sistemas analizados.



**Figura 30** Eficiencias coulómbicas obtenidas en las CCM.

### 7.3 Análisis estadístico de los datos obtenidos.

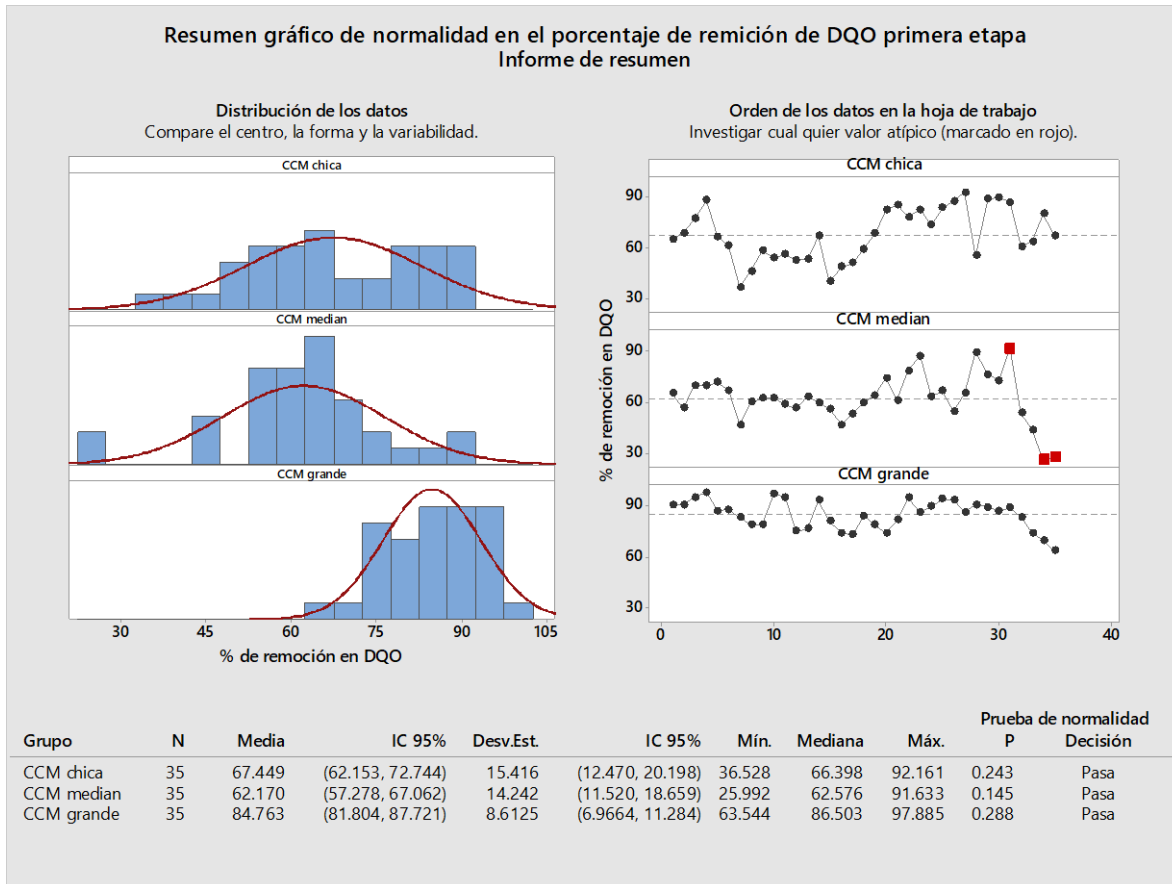
#### 7.3.1 Prueba de normalidad de la remoción para CCM chica, mediana y grande primera etapa

En cuanto al diseño de experimentos realizado para evaluar las diferencias significativas de la remoción entre sistemas primeramente se realizó un estudio de normalidad en donde podemos observar que durante el periodo de la primera etapa las CCM no se ajustan a la curva de normalidad puesto que en los tres casos el p valor es  $>$  a 0.05 lo cual indica que la hipótesis nula se rechaza.

$H_0$ = los datos siguen una distribución

$H_1$ = los datos no siguen una distribución

En la **Figura 31** se puede observar el análisis estadístico de la prueba de normalidad y la decisión tomada en base al análisis que realizó el sistema dio como respuesta que los sistemas se ajustan a la gráfica de normalidad (campana de gaus), siendo estos gráficos importantes pues son la base para las pruebas de hipótesis que se realizaron posteriormente, en dado caso que los datos no sean normales la interpretación se da que la población muestra tuvo una alta variación y no se ajusta al modelo planteado dando pie a comprobar por pruebas de bondad si estos pueden ajustarse a modelos como lo son Kolmogorov-Smirnov o Ryan-Joiner.



**Figura 31** Prueba de normalidad de remoción primera etapa.

**Nota:** los puntos en rojo presentados en la figura 31, representan los datos atípicos encontrados durante el análisis.

### 7.3.2 Análisis de varianza una sola vía (ANOVA) para la remoción de la primera etapa

El análisis de varianza de un solo factor arrojo que en los sistemas existen diferencias significativas en cuanto la eficiencia de remoción ya que el valor p es menor de 0.05 lo cual indica que entre los sistemas hay una diferencia significativa cumpliéndose así la hipótesis nula, por lo cual se decidió identificar cuál de los valores posee dicha diferencia.

Hipótesis nula            Todas las medias son iguales  
 Hipótesis alterna        No todas las medias son iguales  
 Nivel de significancia    $\alpha = 0.05$

**Nota:** se presupuso igualdad de varianzas para el análisis

**Información del factor**

Factor	Niveles	Valores
Factor	3	CCM chica, CCM mediana, CCM grande

**Análisis de Varianza**

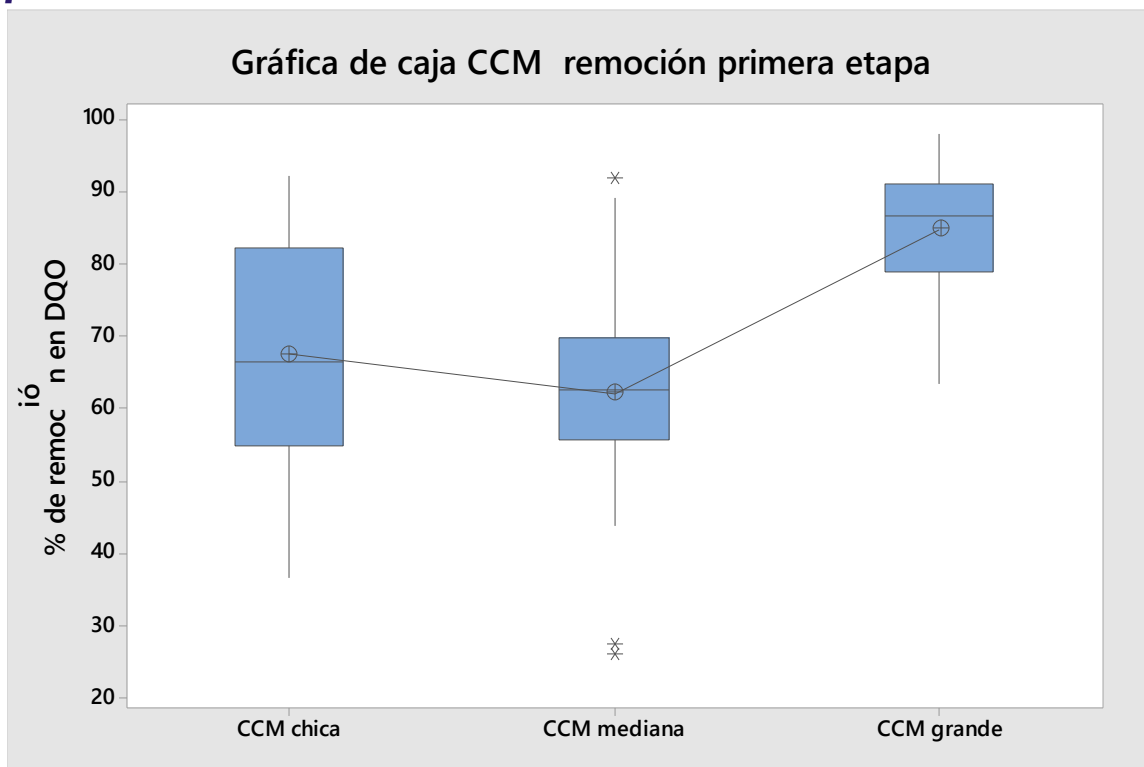
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	2	9778	4888.9	28.50	0.000
Error	102	17498	171.6		
Total	104	27276			

**Resumen del modelo**

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
13.0978	35.85%	34.59%	32.02%

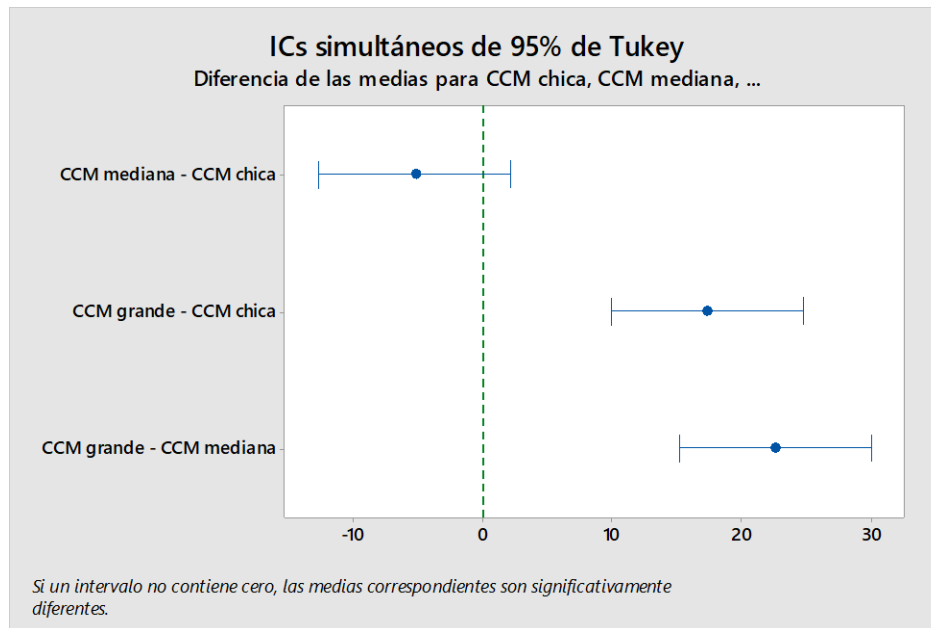
Uno de los análisis fue la elaboración de caja y bigotes en donde se muestra que existe variación para la celda chica y para celda mediana hay puntos atípicos asociadas a la variación en los sistemas como se observa en la **Figura 32**.





**Figura 32** Grafica de caja y bigotes del porcentaje de remoción primera etapa.

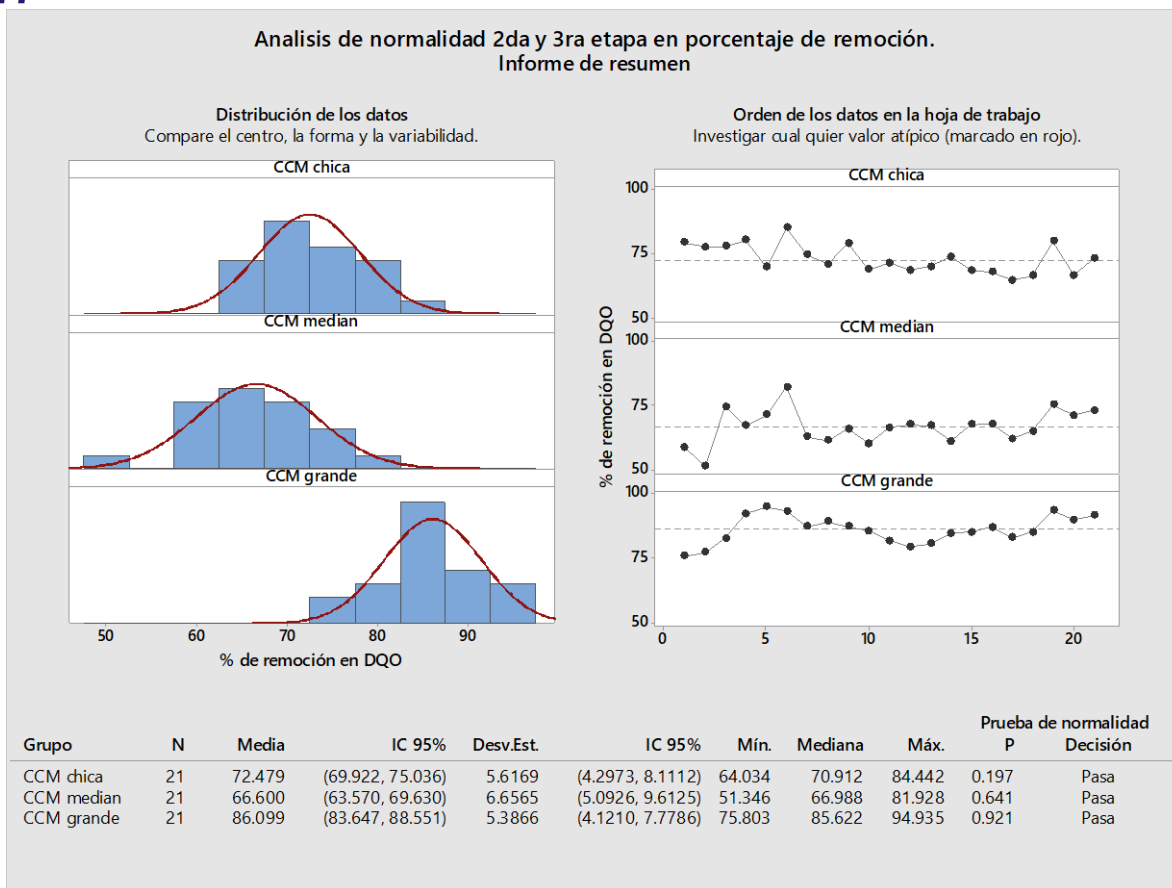
Para confirmar la diferencia significativas se procedió a realizar una análisis de comparaciones de medias Tukey utilizando un nivel de confianza simultaneo de 95% y se demostró que para la primera etapa que no existe diferencia significativa en la eficiencia de remoción entre la CCM mediana y la chica como se puede observar en el pie de nota de la **Figura 33** si alguna de estas parejas atraviesa el cero no existe diferencias significativas entre ellas de la variable analizada, por el contrario si una de estas no atraviesa este punto existe diferencia significativa en la remoción como lo es el caso de la CCM grande y las CCM chica y mediana.



**Figura 33** Comparación entre parejas de Tukey.

### 7.3.1 Prueba de normalidad de la remoción para CCM chica, mediana y grande segunda etapa y tercera etapa

La **Figura 34** se muestra la prueba de normalidad realizada para los tres sistemas en relación a la remoción en DQO de la segunda y tercera etapa, se tomó de esta manera pues se observó que el comportamiento de los datos fue similar en ambas etapas y con al tener una mayor cantidad de datos hacer más robusto el análisis. El resultado obtenido fue que se cumple con una distribución de tipo normal lo que sugiere que hubo una variación mínima y que el análisis de varianza se asociara con la variable estudiada.



**Figura 34** Prueba de normalidad para la CCM chica, mediana y grande segunda y tercera etapa.

### 7.3.2 Análisis de varianza una sola vía (ANOVA) para la remoción de la segunda etapa y tercera etapa.

En la segunda etapa y tercera etapa de la misma manera se procedió a realizar un análisis de varianza de un factor para la variable del porcentaje expresado en DQO, en la cual se observó un comportamiento similar de la primera etapa para las celdas ya que al obtener un p valor menor a 0.05 demuestra que existe diferencias significativas entre los tres sistemas analizados descartando por completo que todas las medias son iguales, por lo cual realizó una prueba de Tukey la cual ayudara a identificar cuál de los tres elementos presenta diferencias significativas en el porcentaje de remoción de materia orgánica.

Hipótesis nula            Todas las medias son iguales  
 Hipótesis alterna        No todas las medias son iguales  
 Nivel de significancia  $\alpha = 0.05$   
*Se presupuso igualdad de varianzas para el análisis.*

### Información del factor

Factor	Niveles	Valores
Factor	3	CCM chica, CCM mediana, CCM grande

### Análisis de Varianza

Fuente	SC				
	GL	Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	2	4202	2101.00	60.10	0.000
Error	60	2097	34.96		
Total	62	6299			

### Resumen del modelo

S	R-cuad.		
	R-cuad.	(ajustado)	(pred)
5.91253	66.70%	65.59%	63.29%

Al igual que en la primera etapa se realizó un gráfico de cajas para observar la tendencia que tenían los sistemas, en donde se pudo observar que existió a comparación de la primera etapa una menor variabilidad y no se presentaron datos atípicos puesto que los tres tuvieron la mediana en el centro y los tamaños de la caja fueron simétricos como se observó en la **Figura 35**.

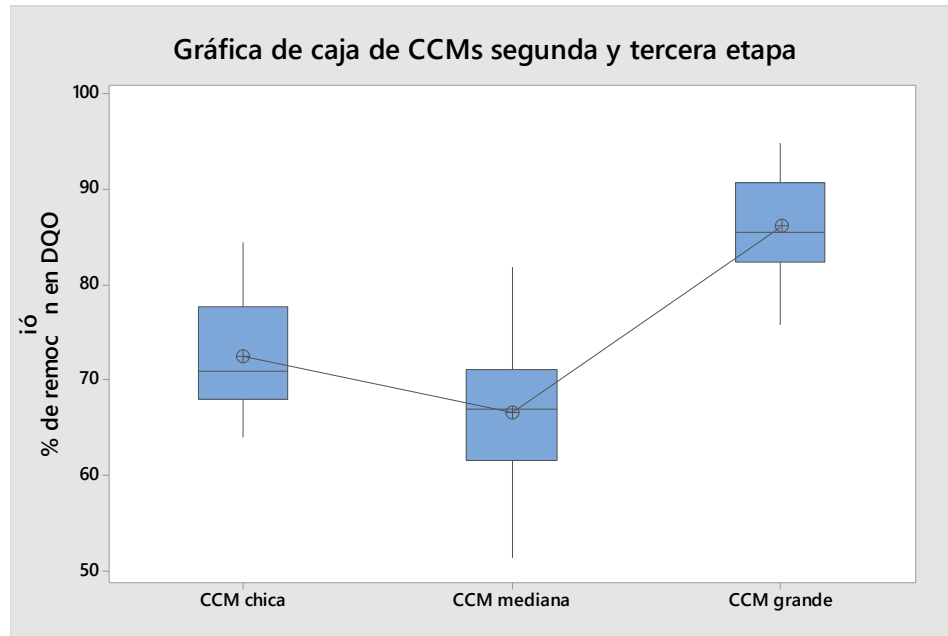


Figura 35 Diagrama de cajas de la CCM chica, mediana y grande de la segunda etapa

Al igual que en la primera etapa se determinaron las diferencias significativas por medio de las diferencias entre las medias con intervalos de confianza simultáneos de Tukey en donde se tomó un intervalo de confianza de 95% y como se muestra a comparación de la primera etapa los tres sistemas presentaron diferencias significativas para la eficiencia de remoción en DQO entre ellos puesto que ninguno de estos toca el cero como se observa en la **Figura 36**.

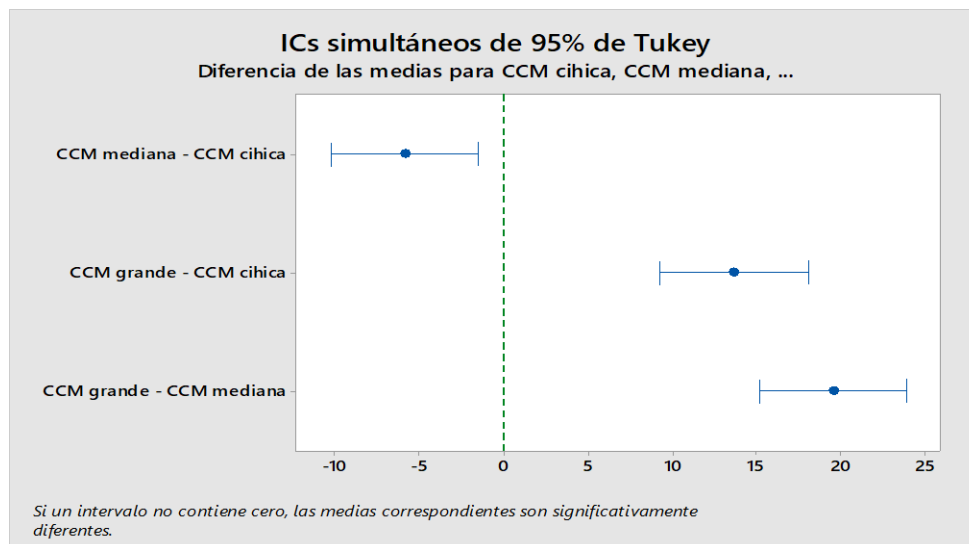


Figura 36 Prueba Tukey para CCM chica, mediana y grande.

## 8. Conclusiones

Las CCM evaluadas durante la investigación demostraron que funcionan de manera eficiente en la remoción de materia orgánica, puesto que en las tres etapas evaluadas los porcentajes de remoción oscilaron entre los 60 y 80% en promedio global. Además estos sistemas cumplen con los límites permisibles en promedio diario para descargas a ríos de aguas residuales urbanas mencionada en la NOM-001-SEMARNAT-1996. Por otra parte se logró demostrar que un mayor tamaño de cátodo influye en la eficiencia de remoción de DQO. Puesto que la CCM grande que poseía una mayor área superficial catódica con respecto al ánodo (1:5) logró obtener una eficiencia, del orden de 80%, de la misma manera ambos diseños de experimentos realizados a esta variable demostraron que existen diferencias significativas en el porcentaje de remoción cuando se emplea la relación 1:5 en comparación de las celdas chica (1:1.4) y mediana (1:3).

Respecto a la generación de energía eléctrica el comportamiento para voltaje fue muy similar para las tres etapas evaluadas ya que estos oscilaron en promedio los 118 a los 283 mV. Relativo a la corriente, se observaron variaciones significativas ya que en la primera etapa en donde las tres CCM utilizaron una resistencia de mayor tamaño, la CCM de mayor tamaño consiguió la mejor generación de corriente logrando un valor de 0.0041 en comparación con la CCM mediana y chica los cuales fueron de 0.0022 y 0.0031 mA. En cambio para la segunda etapa, cuando se ajustaron las resistencias externas en base a la resistencia interna, la corriente se incrementó en las tres CCM y se demostró que si hay diferencias entre ellas, ya que a mayor área superficial en el cátodo de las CCM grande (1:5) y la CCM mediana (1:3) generaron hasta 0.2 mA en comparación con la CCM chica (1:1.4) que fue de entre 0.03 y 0.1 mA.

La densidad de potencia volumétrica presentadas en las tres etapas, la primera etapa fue menor a  $0.1-0.3 \text{ mW/m}^3$  siendo la CCM grande la que presento el mejor. Para la segunda y tercera etapa la corriente fue similar entre la CCM mediana y grande presentando un densidad de corriente de  $10 \text{ mW/m}^3$  y para la CCM chica de  $3 \text{ mW/m}^3$ .

El efecto del tamaño evaluado en los cátodos elaborados de carbón activado granular se comportan de manera similar a lo descrito por García *et al.*, 2003 en el efecto del gradiente redox y calidad del efluente de humedales elaborados de grava donde la longitud y la profundidad de estos tienen un efecto significativo en las variables analizadas. De igual manera este estudio concuerda con lo descrito por Corbella *et al.*, 2015 en donde señaló que el rendimiento de las CCM se ve limitado por la superficie del cátodo el cual realizó un experimento usando cátodos con una relación 1:1-1:5 elaborados de barras de grafito (1 cm de largo por 0.5 de diámetro) indicando que para que este no se vea afectado su tamaño debe ser 4 veces mayor al ánodo.

Con base en lo anterior, se pudo identificar que la eficiencia de remoción de DQO en las celdas si se ve afectada por el tamaño del cátodo, ya que la celda con cátodo más grande muestra porcentajes de remoción mayores a las que tienen el cátodo mediano y pequeño. Respecto a la corriente y potencia generada, las que presentan los mejores valores son la mediana y la grande, lo que indica que el tamaño del cátodo también determina la potencia generada por la CCM. Por lo cual la hipótesis planteada se acepta, pues este estudio demostró que las variables evaluadas tuvieron diferencias significativas cuando se empleó un cátodo con un área 5 veces mayor. Por lo cual, se recomienda para estudios futuros mantener el cátodo de la CCM del mayor tamaño posible para poder obtener el mejor desempeño.

## 9. Bibliografía

- 1) Ahn, Y., Zhang, F., & Logan, B. E. (2014). Air humidity and water pressure effects on the performance of air-cathode microbial fuel cell cathodes. *Journal of power sources*, 247, 655-659.
- 2) Aquino Neto, S., Reginatto, V., Y R., A. (2018). Microbial Fuel Cells and Wastewater Treatment. In *Electrochemical Water and Wastewater Treatment* (pp. 305-331). Brazil: Butterworth-Heinemann.
- 3) Araneda, I., Tapia, N. F., Lizama Allende, K., & Vargas, I. T. (2018). Constructed wetland-microbial fuel cells for sustainable greywater treatment. *Water*, 10(7), 940.
- 4) Babauta, J., Renslow, R., Lewandowski, Z., Y Beyenala, H. (2012). Electrochemically active biofilms: *facts and fiction*. A review. *Biofouling*, 789-812.
- 5) Balat, M. (2009). Microbial fuel cells as an alternative energy option. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32(1), 26-35.
- 6) Baudler, A., Schmidt, I., Langner, M., Greiner, A., & Schröder, U. (2015). Does it have to be carbon? Metal anodes in microbial fuel cells and related bioelectrochemical systems. *Energy & Environmental Science*, 8(7), 2048-2055.
- 7) Corbella, C., Guivernau, M., Viñas, M., & Puigagut, J. (2015). Operational, design and microbial aspects related to power production with microbial fuel cells implemented in constructed wetlands. *Water research*, 84, 232-242.
- 8) Corbella, C., Y Puigagut, J. (2018). Improving domestic wastewater treatment efficiency with constructed wetland microbial fuel cells: Influence of anode material and external resistance. *Science of the Total Environment*, 1406–1414.
- 9) CONAGUA (2015) Manual de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento *Diseño de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Municipales: Reactores Anaerobios de Flujo Ascendente*, Ciudad de México, SEMARNAT.
- 10) Capodaglio, A. G., Molognoni, D., Dallago, E., Liberale, A., Cella, R., Longoni, P., Y Pantaleon, L. (2013). Microbial Fuel Cells for Direct Electrical Energy Recovery from Urban Wastewaters. *Scientific World Journal*.
- 11) Das, D. (2018). *Microbial Fuel Cell A Bioelectrochemical System that Converts Waste to Watts*. Nueva Delhi, India : Springer.



- 12) Deval, A. S., Bhagwat , A. M., Y Dikshit, A. K. (2014). Significance of surface area of anode in generation of electricity through microbial fuel cell fed with anaerobically digested distillery wastewater. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 35-43.
- 13) Dharmalingam, S., Kugarajah, V., Y Sugumar, M. (2019). Membranes for Microbial fuel cells. In *Microbial Electrochemical Technology* (pp. 143-194). Elsevier.
- 14) 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*, 25(5), 464-482.
- 15) Fan, Y., Sharbrough, E., Liu, H., 2008. Quantification of the internal resistance distribution of microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8101-7.
- 16) Flayac, J. C., Trably, E., & Bernet, N. (2018). Microbial Ecology of Anodic Biofilms: From Species Selection to Microbial Interactions. In *Microbial Fuel Cell* (pp. 63-85). Springer, Cham.
- 17) Fufã, M. O. M., Popescu, R. C., Grumezescu, A. M., & Holban, A. M. (2017). Microorganisms: new trends in environment-friendly and energy-saving water purification. In *Water Purification* (pp. 263-288). Academic Press.
- 18) Feng, Y., Wang, X., Logan, B. E., & Lee, H. (2008). Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells. *Applied microbiology and biotechnology*, 78(5), 873-880.
- 19) García, J., Ojeda, E., Sales, E., Chico, F., Píriz, T., Aguirre, P., & Mujeriego, R. (2003). Spatial variations of temperature, redox potential, and contaminants in horizontal flow reed beds. *Ecological Engineering*, 21(2-3), 129-142.
- 20) Ghangrekar , M. M., Y Chatterjee, P. (2017). A Systematic Review on Bioelectrochemical Systems Research. *Water Pollution* (3), 281-288.
- 21) González N. C. (2016). Estudio de la viabilidad de la adición de ácidos húmicos en celdas de combustible microbianas. Santiago de Querétaro, México: CIDETE Q.
- 22) Huggins, T., Fallgren, P. H., Jin, S., Y Jason Ren, Z. (2013). Energy and performance comparison of microbial fuel cell and conventional aeration treating of wastewater. *J Microb Biochem Technol S*, 2-5.

- 23) Jadhav, G. S., & Ghangrekar, M. M. (2009). Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration. *Bioresource Technology*, 100(2), 717-723.
- 24) Jiménez, M. L. (2019). Evaluación del efecto de la configuración catódica sobre el desempeño de una celda de combustible sin membrana. Santiago de Querétaro, México: CIDETE Q.
- 25) Jiménez, M. L., Hernández Benítez, C., Juárez, Z. A., Zamudio Pérez, E., Ramírez Coutiño, V. Á., Robles, I. & Rodríguez-Valadez, F. J. (2020). Study of the Effect of Activated Carbon Cathode Configuration on the Performance of a Membrane-Less Microbial Fuel Cell. *Catalysts*, 10(6), 619.
- 26) Koch, C., & Harnisch, F. (2016). What Is the Essence of Microbial Electroactivity?. *Frontiers in microbiology*.
- 27) Kumar, S. S., Kumar, V., Malyan, S. K., Sharma, J., Mathimani, T., Maskarenj, M. S. & Pugazhendhi, A. (2019). Microbial fuel cells (MFCs) for bioelectrochemical treatment of different wastewater streams. *Fuel*, 254, 115526.
- 28) Lia, M., Zhoua, M., Tiana, X., Tana, C., Cameron, T., J. Hassettb, D., Y Gu, T. (2018). Microbial fuel cell (MFC) power performance improvement through enhanced microbial electrogenicity. *Biotechnology Advances* (36), 1316–1327.
- 29) Li, W. W., Sheng, G. P., Liu, X. W., & Yu, H. Q. (2011). Recent advances in the separators for microbial fuel cells. *Bioresource technology*, 102(1), 244-252.
- 30) Liu, H., & Logan, B. E. (2004). Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environmental science & technology*, 38(14), 4040-4046.
- 31) Liu, H., Ramnarayanan, R., & Logan, B. E. (2004). Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environmental science & technology*, 38(7), 2281-2285.
- 32) Liu, S., Song, H., Li, X., & Yang, F. (2013). Power generation enhancement by utilizing plant photosynthate in microbial fuel cell coupled constructed wetland system. *International Journal of Photoenergy*, 2013.

- 33) Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S. & Rabaey, K. (2006). Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental science & technology*, 40(17), 5181-5192.
- 34) Logan, B. E. (2008). Microbial fuel cells. John Wiley & Sons.
- 35) Logan, B. E. (2009). Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. *Nature Reviews Microbiology* , 375-381.
- 36) López, J. D. (2014). Desarrollo de una Celda de Combustible Microbiana (CCM) para la aplicación en el tratamiento de aguas residuales. Santiago de Querétaro, México: CIDETE Q.
- 37) Mburu, N., Tebitendwa, S. M., Rousseau, D. P., Van Bruggen, J. J. A., & Lens, P. N. (2013). Performance evaluation of horizontal subsurface flow–constructed wetlands for the treatment of domestic wastewater in the tropics. *Journal of Environmental Engineering*, 139(3), 358-367.
- 38) McCarty, Perry & Bae, Jaeho & Kim, Jeonghwan. (2011). Domestic Wastewater Treatment as a Net Energy Producer-Can This be Achieved?. *Environmental science & technology*. 45. 7100-6. 10.1021/es2014264.
- 39) Mehravanfar, H., Mahdavi, M. A., & Gheshlaghi, R. (2019). Economic optimization of stacked microbial fuel cells to maximize power generation and treatment of wastewater with minimal operating costs. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2-13
- 40) Mustakeem. (2015). Electrode materials for microbial fuel cells: nanomaterial approach. *Mater Renew Sustain Energy*, 11-22.
- 41) NOM-001-SEMARNAT-1996. Diario Oficial de la Federación. México: 6 de enero de 1997.
- 42) NMX-AA-030/2-SCFI-2011. Diario Oficial de la Federación. México.
- 43) Oh, S., Min, B., y Logan, B. E. (2004). Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells. *Environmental science & technology*, 38(18), 4900-4904.
- 44) Oon, Y.-L., Ong, S.-A., Ho, L.N., Wong, Y.S., Dahalan, F.A., Oon, Y.-S., Lehl, H.K., Thung, W.E., 2016. Synergistic effect of up-flow constructed wetland and microbial

- fuel cell for simultaneous wastewater treatment and energy recovery. *Bioresour. Technol.* 203, 190–197.
- 45) Ong, S. A., & Yamagiwa, K. (2018). Evaluation on the electricity generation using membrane-less fixed-bed upflow microbial fuel cell. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali*, 29(1), 103-107.
- 46) Pandey, P., Shinde, V. N., Deopurkar, R. L., Kale, S. P., Patil, S. A., Y Pant, D. (2016). Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. *Applied Energy*(168), 706-723.
- 47) Proyecto de modificación de norma- NOM-001-SEMARNAT-2017. Diario Oficial de la Federación. Mexico: 05 de enero del 2018
- 48) Rathour, R., Kalola, V., Johnson, J., Jain, K., Madamwar, D., Y Desai, C. (2019). Chapter 4.4 - Treatment of Various Types of Wastewaters Using Microbial Fuel Cell Systems. In V. Mohan, S. Varjani, Y A. Pandey, Biomass, Biofuels, *Biochemicals encompasses the potential of microbial electrochemical technologies* (pp. 665-692). Elsevier
- 49) Rismani-Yazdi, H., Carver, S. M., Christy, A. D., & Tuovinen, O. H. (2008). Cathodic limitations in microbial fuel cells: an overview. *Journal of Power Sources*, 180(2), 683-694.
- 50) Rossi, R., Jones, D., Myung, J., Zikmund, E., Yang, W., Gallego, Y. A., & Logan, B. E. (2019). Evaluating a multi-panel air cathode through electrochemical and biotic tests. *Water research*, 148, 51-59.
- 51) Scott, K. (2016). Membranes and separators for microbial fuel cells. In *Microbial Electrochemical and Fuel Cells* (pp. 153-178). Woodhead Publishing.
- 52) Sivasankar, V., Mylsamy, P., & Omine, K. (Eds.). (2018). *Microbial Fuel Cell Technology for Bioelectricity*. Springer.
- 53) Song, H., Zhang, S., Long, X., Yang, X., Li, H., & Xiang, W. (2017). Optimization of bioelectricity generation in constructed wetland-coupled microbial fuel cell systems. *Water*, 9(3), 185.
- 54) Tang, C., Zhao, Y., Kang, C., Yang, Y., Morgan, D., & Xu, L. (2019). Towards concurrent pollutants removal and high energy harvesting in a pilot-scale CW-MFC:

- Insight into the cathode conditions and electrodes connection. *Chemical Engineering Journal*, 373, 150-160.
- 55) Thung, W. E., Ong, S. A., Ho, L. N., Wong, Y. S., Oon, Y. L., Oon, Y. S., & Lehl, H. K. (2015). Simultaneous wastewater treatment and power generation with innovative design of an upflow membrane-less microbial fuel cell. *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(5), 165.
- 56) Vidal Á., M. (2019). Tratamiento de aguas residuales en México: problemáticas de salud pública y oportunidad de uso de ecotecnologías sustentables. *RINDERESU*, 3(1-2), 41-58.
- 57) Wan, J., Gu, J., Zhao, Q., & Liu, Y. (2016). COD capture: a feasible option towards energy self-sufficient domestic wastewater treatment. *Scientific reports*, 6(1), 1-9.
- 58) Wang, Y., Zhao, Y., Xu, L., Wang, W., Doherty, L., Tang, C., y Zhao, J. (2017). Constructed wetland integrated microbial fuel cell system: looking back, moving forward. *Water Science and Technology*, 76(2), 471-477.
- 59) Wu, S., Li, H., Zhou, X., Liang, P., Zhang, X., Jiang, Y., & Huang, X. (2016). A novel pilot-scale stacked microbial fuel cell for efficient electricity generation and wastewater treatment. *Water research*, 98, 396-403.
- 60) Yang, Y., Zhao, Y., Tang, C., Mao, Y., & Shen, C. (2019). Significance of water level in affecting cathode potential in electro-wetland. *Bioresource technology*, 285, 121345
- 61) Xu, D., Xiao, E. R., Xu, P., Zhou, Y., Zhou, Q. H., Xu, D., & Wu, Z. B. (2017). Effects of influent organic loading rates and electrode locations on the electrogenesis capacity of constructed wetland-microbial fuel cell systems. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36(2), 435-441.
- 62) Zhang, X., Shi, J., Liang, P., Wei, J., Huang, X., Zhang, C., & Logan, B. E. (2013). Power generation by packed-bed air-cathode microbial fuel cells. *Bioresource technology*, 142, 109-114.
- 63) Zhu, X., & Logan, B. E. (2014). Copper anode corrosion affects power generation in microbial fuel cells. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(3), 471-474.

## 10. Anexos

### 10.1 Comparativa Resistencia interna, externa y potencia máxima

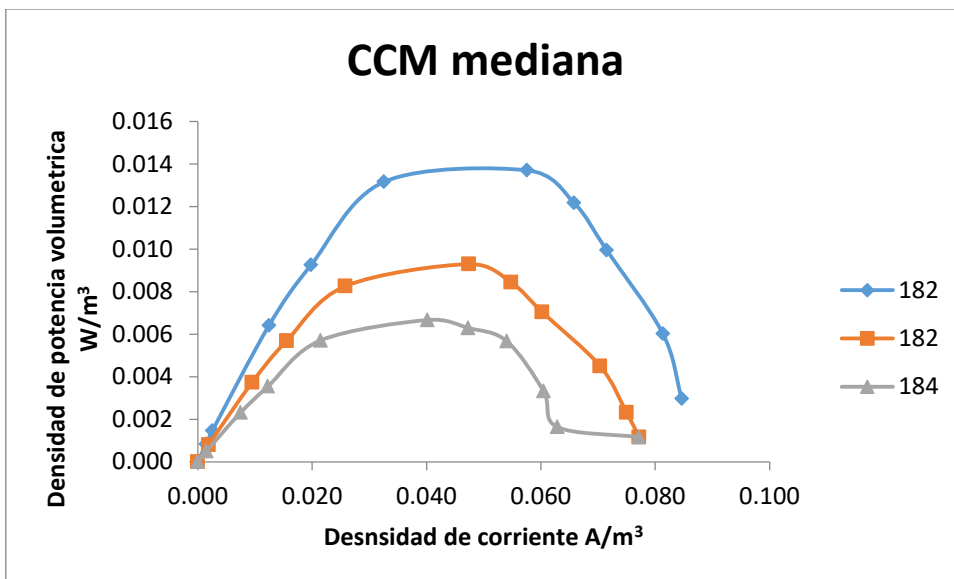
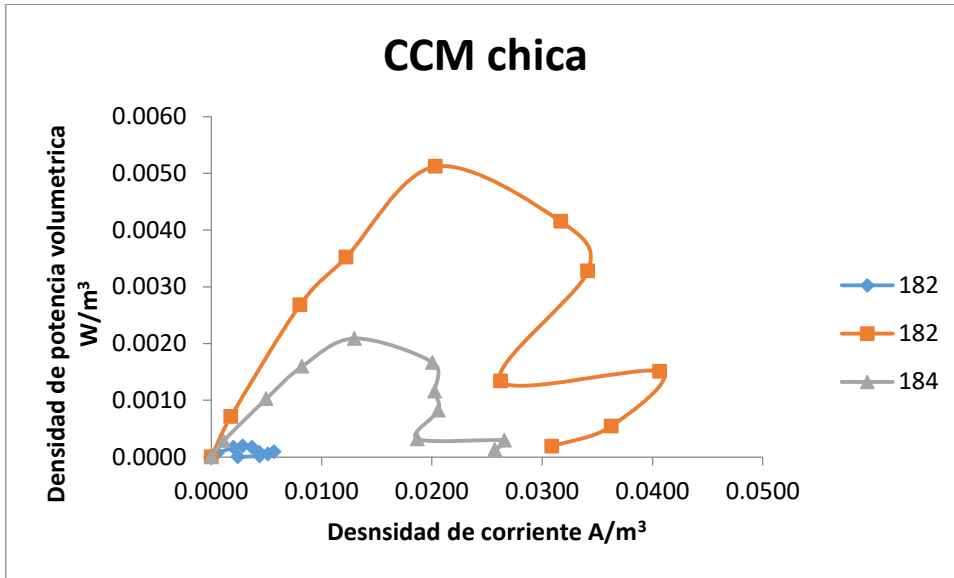
Día	Celda	Resistencia interna ( $\Omega$ )	Resistencia externa ( $\Omega$ )	Densidad de potencia volumetrica maxima W/m <sup>3</sup>
<b>50</b>	CCM chica	5097	5700	1.44E-03
	CCM median a	1371	1000	2.87E-03
	CCM grande	1836	1000	2.14E-03
<b>149</b>	CCM chica	3253	5700	2.26E-06
	CCM median a	1398	1000	2.42E-05
	CCM grande	1304	1000	4.74E-05
<b>155</b>	CCM chica	3273	3000	1.43E-03
	CCM median a	1136	1000	2.67E-03
	CCM grande	1104	1000	5.66E-03
<b>164</b>	CCM chica	7350	10000	1.55E-03
	CCM median a	1469	1000	9.20E-03
	CCM grande	1492	1000	8.91E-03
<b>171</b>	CCM chica	14600	10000	1.90E-04
	CCM median a	1597	1000	1.37E-02
	CCM grande	1994	1000	9.32E-03
<b>182</b>	CCM chica	2627	3000	5.12E-03
	CCM median	1310	1000	9.29E-03

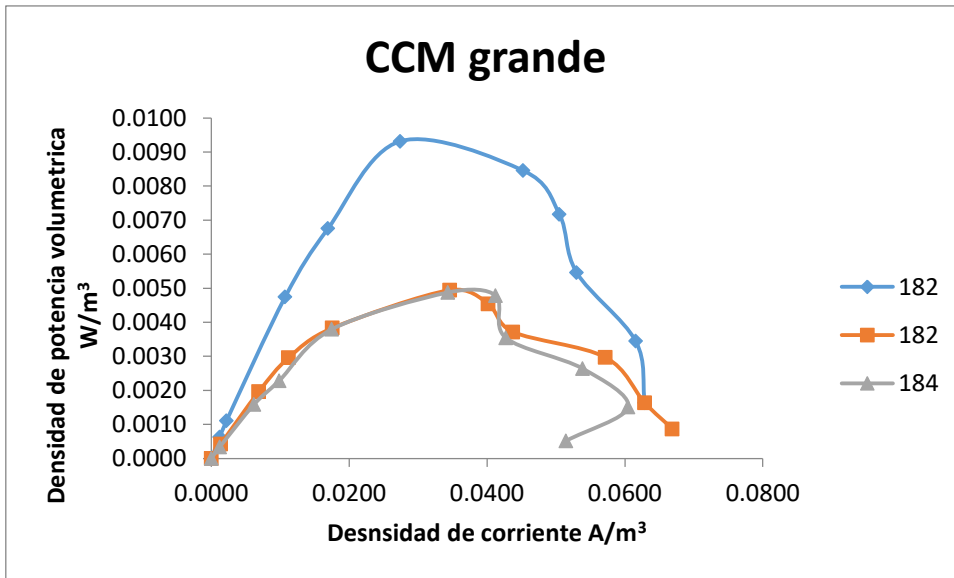
	a			
	CCM grande	1127	1000	4.95E-03
<b>184</b>	CCM chica	1032	1000	2.09E-03
	CCM median a	1227	1000	6.66E-03
	CCM grande	2463	3000	4.88E-03
<b>289</b>	CCM chica	3146	3000	1.30E-02
	CCM median a	1944	3000	1.65E-02
	CCM grande	1453	1000	1.9E-02
<b>294</b>	CCM chica	3387	5600	3.36E-03
	CCM median a	2581	3000	1.03E-02
	CCM grande	1982	3000	1.52E-02
<b>296</b>	CCM chica	2380	3000	2.47E-03
	CCM median a	4590	5600	5.02E-03
	CCM grande	1143	1000	1.29E-02
<b>298</b>	CCM chica	2887	3000	2.67E-03
	CCM median a	2268	3000	5.96E-03
	CCM grande	1007	1000	6.99E-03
<b>302</b>	CCM chica	2513	3000	1.81E-03
	CCM median a	1504	1000	5.01E-03
	CCM grande	5958	5600	2.49E-03
<b>303</b>	CCM	2488	3000	2.14E-03

	chica			
	CCM median a	2077	3000	3.90E-03
	CCM grande	973	1000	4.81E-03
<b>305</b>	CCM chica	2354	3000	1.16E-03
	CCM median a	2156	3000	3.19E-03
	CCM grande	1631	1000	3.20E-03
<b>309</b>	CCM chica	2641	3000	2.82E-03
	CCM median a	1906	3000	3.22E-03
	CCM grande	1545	1000	2.42E-03
	CCM chica	1840	3000	1.74E-03
<b>311</b>	CCM median a	1516	3000	2.44E-03
	CCM grande	932	680	3.14E-03



### 10.2 Comparativa de la curvas de potencia en el tiempo segunda etapa





### 10.3 Comparativa de las curvas de potencia en el tiempo tercera etapa

