



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – AGUA

ESTUDIO DE LA GENERACIÓN DE ELECTRICIDAD EN UN HUMEDAL
ARTIFICIAL ASISTIDO ELECTROQUÍMICAMENTE

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN INGENIERÍA

PRESENTA:
M. en I. MARÍA GUADALUPE SALINAS JUÁREZ

TUTORA PRINCIPAL
DRA. MARÍA DEL CARMEN DURÁN DOMÍNGUEZ DE BAZÚA, FACULTAD DE
QUÍMICA
COMITÉ TUTORAL
DR. PEDRO ROQUERO TEJEDA, FACULTAD DE QUÍMICA
DRA. GABRIELA ELEONORA CHÁVEZ MOELLER, FACULTAD DE INGENIERÍA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD.MX. NOVIEMBRE DEL 2016

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Pedro Roquero Tejeda
Secretario: Dra. Gabriela Eleonora Moeller Chávez
1er. Vocal: Dr. Omar Solorza Feria
2do. Vocal: Dra. Liliana Alzate Gaviria
3er. Vocal: Dra. María del Carmen Durán Domínguez

Lugar donde se realizó la tesis: Conjunto E de la Facultad de Química, UNAM

TUTORA DE TESIS:

NOMBRE

Dra. María del Carmen Durán Domínguez

FIRMA

Dedicatoria

A todas aquellas personas que deciden la realización de sus sueños y metas luchando contra corriente. A quienes se retan a sí mismos y habiendo descubierto su pasión en la vida se esfuerzan cada día por aferrarse a esa pasión sin dejar de disfrutar cada instante, a pesar de las carencias materiales y económicas, a pesar de los errores y tropiezos, de la edad, de las circunstancias o de uno mismo, de su historia, de sus hábitos, de sus miedos o de sus contradicciones. A quienes habiendo encontrado 10000 maneras en lo que algo no funciona, no se dan por vencidos y buscan llegar a la meta.

A quienes por amor transforman sus sueños en la meta de formar hombres y mujeres responsables y felices con la sencillez que les inspira su cariño, con amor, admiración y respeto, para mis papás.

La vida es bella, aún con errores...

Agradecimientos

Agradezco enormemente...

A la Universidad Nacional Autónoma de México por abrir sus puertas y poner a disposición sus recursos, no sólo académicos, sino también deportivos, culturales y recreativos, para todos aquellos que estén dispuestos a superarse y a encontrar en sus instalaciones el camino de la autorealización y de cómo contribuir al bien común.

A la Facultad de Química y a la Facultad de Ingeniería de la UNAM.

A la Coordinación de Estudios de Posgrado de la UNAM por la beca de tiempo completo otorgada de 2011 al 2013 para la realización del doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de tiempo completo otorgada del 2013 al 2105 para la realización del doctorado.

A mi comité tutorial y al jurado de esta tesis, de manera especial a la doctora María del Carmen Durán Domínguez por confiar en este proyecto y en mi trabajo, su confianza lo hizo posible, gracias. Al Dr. Pedro Roquero Tejeda por las asesorías, los consejos y por su preciada colaboración. Gracias a la Dra. Gabriela Moeller, al Dr. Omar Solorza Feria y a la Dra. Liliana Álzate por sus valiosos comentarios y sus aportaciones en la mejora de esta tesis.

Al personal del laboratorio 301 de la Facultad de Química, por su confianza y apoyo: a la maestra Landy, al maestro Rolando y a la Dra. Marisela.

A los compañeros del Laboratorio 102 de Ingeniería Electroquímica de la Facultad de Química: Orlando, Salvador, Daniel y Mauricio, las visitas a su laboratorio fueron siempre amenas, gracias a sus pláticas y comentarios.

A todos los estudiantes de la Facultad de Química y de Ingeniería que participaron en este proyecto, haciendo servicio social, estancias cortas y/o su tesis. Especialmente reconozco la colaboración de Surya, Diani, Thania, Alexei, Griselda y Cristina. Su labor contribuyó de manera contundente a la realización de este proyecto, además aprendí mucho de cada uno de ustedes y la amistad que me brindaron son mega-watts adicionales que me impulsan para seguir investigando.

A todos los compañeros de los laboratorios LIQAyQA, con quienes compartí momentos muy agradables y que dieron a la estancia en el Laboratorio instantes muy gratos. Angélica, Lupita Soto, Tania, Eliana, Paulina, Dianita, las pláticas con ustedes y su amistad es algo que siempre tendré presente. Leo y Adriana, José Manuel, Víctor, Benjamín, Arany, Citlaly, de todos ustedes siempre recibí cosas buenas, si las enlistara se haría otro tanto de tesis, simplemente gracias por su amistad. Gracias a Miguel Ángel Orduña, quien siempre me brindó su ayuda y consejos para el desarrollo de esta tesis.

A mis amigas de la maestría, extraño nuestras reuniones, chicas. Muchas gracias por su apoyo y por sus porras: Temy, Alma, Liliana, Rosa Eréndira y Yolanda. En muchos momentos tuve presente sus ánimos.

A Luis Gerardo, por las contribuciones hechas a esta tesis, desde la primera idea y los comentarios que fueron muy acertados.

A Cristina Sánchez, por su invaluable apoyo en todo este tiempo, gracias por estar presente, por escucharme y por tus consejos. Gracias por ser de esas personas que se apasionan con su trabajo.

A mis amigos con quienes tuve la alegría de compartir un servicio en la Iglesia, ya hace algún tiempo; a Geovani, Beto, Lety, Lalo, Doña Tere, M. Jose. Muchas gracias a Lulusita y a las hermanas del Monasterio Casa Betania, es sorprendente ver la fuerza de su intercesión y de sus buenas intenciones. Gracias infinitas a todos por sus oraciones, su amistad y sus oraciones son de lo mejor que he recibido en la vida.

A mis compañeros del ITZ, por su apoyo cuando lo requerí: a Sixto, Alejandro Carmona, Villano y a Ángel Sandoval. A Sixto, igualmente muchas gracias por tus oraciones.

A mis papás, no me alcanzan las palabras para agradecerles todo lo que han hecho por mí en la vida, son increíbles. Aprecio mucho la manera en que me han dejado e impulsado para salir y conocer la vida y al final están ahí, esperándome siempre que vuelvo. Ustedes me recargan de energía positiva y me siguen enseñando a vivir, a no tener miedo, a levantarme cuando me caiga.

Quando era adolescente mi mamá nos decía a mi hermana y a mí: “tienen que estudiar, no se pueden quedar sin estudiar, porque no deben depender de nadie, porque deben valerse por sí mismas”. A veces pienso que haber llegado hasta aquí y querer más es el resultado de esa insistencia, mi mamá es la culpable ;)

A mis hermanos que son un excelente regalo de la vida. Lucecita en estos últimos meses tu cariño, apoyo y paciencia han sido parte de este logro, tú eres parte de esto. David, sé que cuando lo necesito también tengo tu apoyo. Jesús, carnal, eres mi hermano mayor, mi ejemplo a seguir para vivir la vida intrépidamente, sin miedo, para disfrutarla, gracias porque sé que tengo tu confianza y la de tu familia; a Dani, Chris, Emmanuel y Lala les agradezco también porque sé que me mandan sus buenos deseos.

Por su puesto y sin falta, al Dios bueno en el que creo de manera consciente y por decisión propia, al principio sin principio, fin sin fin, al que es el Alfa y el Omega, el mismo ayer, hoy y siempre... Dios, gracias por todas las personas que menciono arriba, gracias por las experiencias vividas en estos años, aunque algunas fueron descabros y otras aciertos, siempre hubo algo que aprender y algo bueno que vivir. Al final el balance es 100% positivo. Gracias por lo que ha de venir, porque esto no termina aquí, esto apenas comienza ¡Gracias Dios!

Índice

ÍNDICE	I
NOMENCLATURA.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABLAS	XII
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
CAPÍTULO 1	3
INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 Motivación	4
1.2 Fundamentos teóricos	7
1.2.1 Humedales artificiales asistidos electroquímicamente	7
1.2.1.1 Celdas de combustible microbianas vegetales (CCMV).....	7
1.2.1.2 Reacciones involucradas en la generación de electricidad de una CCMV.....	9
1.2.1.3 Generando electricidad a partir del tratamiento de agua residual.....	11
CAPÍTULO 2.....	15
OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo general.....	16
2.1.1 Objetivos específicos	16
2.2 Hipótesis.....	16
2.3 Programa experimental	17
CAPÍTULO 3.....	18
MATERIALES Y MÉTODOS.....	18
3.1 Introducción	19
3.2 Configuración (diseño) - antecedentes.....	19
3.3 Materiales - antecedentes	21
3.3.1 Contenedor.....	21
3.3.2 Ánodo	21
3.3.3 Cátodo.....	22
3.3.4 Electrolito.....	22
3.3.5 Empaque.....	25
3.3.7 Especie vegetal.....	27
3.3.8 Inóculo.....	28
3.3.6 Circuito eléctrico externo	29
3.4 Materiales y configuración seleccionados.....	30
3.5 Operación del sistema experimental	32
3.6 Técnicas analíticas	33

CAPÍTULO 4.....	34
GENERACIÓN DE ELECTRICIDAD EN UNA CCMV CON <i>PHRAGMITES AUSTRALIS</i>	34
4.1 Introducción	35
4.2 Metodología.....	36
4.2.1 Construcción de una celda microbiana vegetal de prueba	36
4.2.2 Condiciones de operación.....	36
4.2.3 Técnicas analíticas	37
4.3 Resultados	38
4.3.1 Voltaje en circuito abierto.....	38
4.3.2 Potencia y corriente eléctrica.....	39
4.3.3 Factores que afectan el voltaje de la celda	39
4.4 Discusión.....	40
4.5 Conclusiones.....	42
CAPÍTULO 5.....	43
EVALUACIÓN DE LOS FACTORES BIOLÓGICOS Y DE LAS LIMITACIONES ELECTROQUÍMICAS QUE AFECTAN EL DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO DE UNA CCM CON HIDRÓFITAS.....	43
5.1 Introducción	44
5.2 Metodología.....	45
5.2.1 Construcción del sistema experimental.....	45
5.2.2 Operación del sistema experimental.....	46
5.2.3 Mediciones.....	46
5.2.4 Cálculos.....	46
5.2.5 Análisis bioquímicos	47
5.3 Resultados	47
5.3.1 Producción eléctrica y vitalidad de la planta.....	47
5.3.1.1 Factores operacionales.....	49
5.3.2 Presencia de nitratos y sulfatos en las bio-celdas.....	50
5.3.3 Desempeño electroquímico	50
5.3.3.1 Estimación de la resistencia interna y de las pérdidas de energía	50
5.4 Discusión.....	53
5.4.1 Influencia de la vitalidad de la planta en la generación de electricidad.....	53
5.4.1.1 Factores operacionales afectando los componentes biológicos	55
5.4.2 Producción de corriente eléctrica en presencia de nitratos y sulfatos	55
5.4.3 Desempeño electroquímico	57
5.4.3.1 Resistencia interna y pérdidas de energía	57
5.5 Conclusiones.....	58
CAPÍTULO 6.....	59
EFEECTO DE UNA FUENTE EXTERNA DE CARBONO Y DEL INÓCULO EN UN HUMEDAL ARTIFICIAL ASISTIDO ELECTROQUÍMICAMENTE, HA-AEQ.....	59
6.1 Introducción	60

6.2 Metodología	61
6.2.1 Sistema experimental	61
6.2.2 Construcción de los reactores	62
6.2.3 Inóculo y agua residual sintética.....	63
6.2.4 Operación del sistema experimental.....	63
6.2.5 Mediciones.....	63
6.2.6 Análisis bioquímicos y micrografías	63
6.2.7 Cálculos.....	64
6.3 Resultados	64
6.3.1 Desempeño eléctrico de los reactores	64
6.3.1.1 PARSI I.....	64
6.3.1.2 PARSI II	65
6.3.1.3 PARSI III.....	65
6.3.1.4 PARS	65
6.3.1.5 Reactores ARSI, ARS and ALL.....	66
6.3.1.6 PSN.....	67
6.3.1.7 Celda 11.....	68
6.3.2 Remoción de materia orgánica	69
6.3.3 Análisis bioquímicos y micrografías	70
6.3.4 Registro de pH.....	71
6.4 Discusión.....	72
6.4.1 Variabilidad del voltaje en circuito abierto (VCA)	72
6.4.2 Mezcla de reactantes en las celdas.....	73
6.4.2.1 Presencia del oxígeno en el interior de las celdas.....	74
6.4.2.2 Mezcla de materia orgánica	74
6.4.3 Influencia de la vitalidad de la planta.....	75
6.4.4 Comparación del desempeño eléctrico de las celdas (análisis estadístico).....	76
6.4.5 Remoción de materia orgánica (DQO).....	77
6.4.6 Actividad microbiana.....	78
6.4.7 Influencia de la actividad microbiana y de la vitalidad de la planta en el pH	79
6.5 Conclusiones.....	80
CAPÍTULO 7	81
MEDIOS DE SOPORTE PARA LAS PLANTAS Y LOS MICROORGANISMOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE BIOLÓGICAS CON HIDRÓFITAS QUE GENERAN ELECTRICIDAD	81
7.1 Introducción	82
7.2 Metodología	83
7.2.1 Sistema experimental	83
7.2.2 Operación de los reactores	83
7.2.3 Mediciones y análisis realizados	83
7.3 Resultados	84
7.3.1 Desempeño eléctrico	84

7.3.2 Comunidades microbianas.....	87
7.4 Discusión.....	88
7.4.1 Generación de electricidad en las bio-celdas.....	88
7.4.2 Interrupción de la generación eléctrica en 1GrPI y TzPI.....	89
7.4.3 Relación entre el VCA y la potencia generada.....	90
7.4.4 Evaluación de la polarización en las celdas con planta.....	91
7.5 Conclusiones.....	93
CAPÍTULO 8.....	96
EFFECTO DE LA CONFIGURACIÓN ANÓDICA EN LA GENERACIÓN DE ELECTRICIDAD DE UN HA-AEQ.....	96
8.1 Introducción.....	97
8.2 Metodología.....	98
8.2.1 Conformación del sistema experimental.....	98
8.2.2 Construcción de los reactores.....	99
8.2.3 Condiciones experimentales.....	100
8.2.4 Mediciones y cálculos.....	100
8.2.5 Análisis estadístico.....	101
8.3 Resultados.....	101
8.3.1 Reactores con variación en la configuración anódica.....	101
8.3.1.1 Desempeño eléctrico – voltaje en circuito abierto (VCA).....	101
8.3.1.2 Análisis estadístico – voltaje en circuito abierto (VCA).....	102
8.3.1.3 Densidad de potencia.....	102
8.3.1.4 Remoción de materia orgánica disuelta medida como DQO.....	104
8.3.2 Reactores con variación del medio de empaque.....	106
8.3.2.1 Desempeño eléctrico – voltaje en circuito abierto (VCA).....	106
8.3.2.2 Desempeño eléctrico – densidad de potencia (Densidad de potencia).....	107
8.3.2.3 Remoción de materia orgánica disuelta medida como DQO.....	107
8.4 Discusión.....	109
8.4.1 Influencia de la configuración anódica en la generación eléctrica.....	109
8.4.2 Influencia de la resistencia externa aplicada.....	111
8.4.3 Remoción de materia orgánica.....	112
8.5 Conclusión.....	113
CAPÍTULO 9.....	114
COMPARACIÓN DEL DESEMPEÑO DE UN HA-AEQ CON DOS ESPECIES VEGETALES DIFERENTES.....	114
9.1 Introducción.....	115
9.2 Metodología.....	116
9.2.1 Construcción del sistema experimental.....	116
9.2.2 Operación del sistema experimental.....	116
9.2.3 Técnicas analíticas.....	117
9.3 Resultados.....	117

9.3.1 Desempeño eléctrico	117
9.3.2 Remoción de materia orgánica medida como DQO	118
9.4 Discusión.....	120
9.5 Conclusiones.....	122
CAPÍTULO 10.....	123
DISCUSIÓN FINAL Y RECOMENDACIONES	123
10.1 Resumen de los valores máximos generados en los experimentos.....	124
10.2 Contraste con resultados obtenidos en otras investigaciones	126
10.3 Recomendaciones	130
ANEXOS	131
Anexo 5.1.....	131
Pruebas microbiológicas	131
Anexo 6.1.....	133
Concentración de materia orgánica medida como DQO en los reactores.....	133
Anexo 6.2.....	134
Análisis estadístico – Análisis de varianza de un factor	134
Anexo 8.1.....	136
Análisis estadístico para el voltaje en circuito abierto – Análisis de varianza 3^2	136
Anexo 8.2.....	137
Análisis estadístico para la remoción de materia orgánica (DQO) – Análisis de varianza de un factor	137
Anexo 8.3.....	138
Análisis estadístico para el voltaje en circuito abierto en los reactores con variación del empaque entre electrodos – Análisis de varianza de un factor	138
Anexo 8.4.....	139
Análisis estadístico para la remoción de materia orgánica (DQO) en los reactores con variación del empaque entre electrodos – Análisis de varianza de un factor.....	139
Anexo 9.1.....	140
Análisis de varianza de un factor para el voltaje en circuito abierto – Análisis de varianza de un factor.....	140
Anexo 9.2.....	141
Análisis de varianza de un factor para la remoción de materia orgánica (DQO) – Análisis de varianza de un factor.....	141
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	142

Nomenclatura

A	Efecto del factor A (empaque anódico)
AB	Efecto de la interacción de los factores A y B (empaque anódico y conexión del ánodo)
A_L	Componente lineal del efecto global de A
A^2	Componente cuadrático del efecto global de A
$A_L B_L$	Efecto de la interacción de los componentes lineales de A y B
$A_L B^2$	Efecto de la interacción del componente lineal de A y el cuadrático de B
$A^2 B_L$	Efecto de la interacción del componente cuadrático de A y el lineal de B
$A^2 B^2$	Efecto de la interacción de los componentes cuadráticos de A y B
AGB	Reactor que contenía grafito granular como empaque anódico (G) y una barra de grafito como ánodo (B)
AGFB	Reactor que contenía grafito granular como empaque anódico (G) y fieltro más una barra de grafito como ánodo (FB)
AGFd	Reactor que contenía grafito granular como empaque anódico (G) y estaba conectado directamente del fieltro de grafito al cable de cobre (Fd)
ALL	Reactor que no contenía planta y que se alimentó con agua de la llave
AR	Agua residual
ARS	Reactor que no contenía planta y que se alimentó con agua residual (ARS)
ARSI	Reactor que no contenía planta, se inoculó (I) y se alimentó con agua residual (ARS)
ATGB	Reactor que contenía una mezcla de tezontle y grafito granular como empaque anódico (TG) y una barra de grafito como ánodo (B)
ATGFB	Reactor que contenía una mezcla de tezontle y grafito granular como empaque anódico (TG) y fieltro más una barra de grafito como ánodo (FB)
ATGFd	Reactor que contenía una mezcla de tezontle y grafito granular como empaque anódico (TG) y estaba conectado directamente del fieltro de grafito al cable de cobre (Fd)
ATB	Reactor que contenía tezontle como empaque anódico (I) y una barra de grafito como ánodo (B)
ATFB	Reactor que contenía tezontle como empaque anódico (I) y fieltro más una barra de grafito como ánodo (FB)
ATFd	Reactor que contenía tezontle como empaque anódico (I) y estaba conectado directamente del fieltro de grafito al cable de cobre (Fd)
AWG	Calibre del cable, del inglés <i>American wire gauge</i>
B	Efecto del factor B (conexión del ánodo)
B_L	Componente lineal del efecto global de B

B ²	Componente cuadrático del efecto global de B
BEQA	Bacterias electroquímicamente activas
CCM	Celdas de combustible microbianas
CCMV	Celdas de combustible microbianas vegetales
DE	Desviación estándar
DP	Densidad de potencia (mW/m ³)
DQO	Demanda química de oxígeno. En esta tesis también se entiende materia orgánica al mencionar la DQO
ENE	Estrategia Nacional de Energía
Fo	Estadístico de la prueba F
GEI	Gases de efecto invernadero
Gr	Reactor empacado con grafito como medio de soporte (Gr) y que no contenía planta
HA	Humedales artificiales
HA-AEQ	Humedales artificiales asistidos electroquímicamente
HAFLS	Humedales artificiales de flujo libre superficial
HAFSSV	Humedales artificiales de flujo sub-superficial verticales
HAFSSH	Humedales artificiales de flujo sub-superficial horizontales
HSD	Diferencia honestamente significativa entre medias de la prueba de Tukey
<i>j</i>	Densidad de corriente eléctrica (mA/m ²)
LAERFTE	Ley para el aprovechamiento de energías renovables y el financiamiento de la transición energética
MIC	Membrana de intercambio catiónico
PA	Reactor que contenía la especie vegetal <i>Phragmites australis</i> (carrizo) y se alimentó con agua residual sintética
PVC	Cloruro de polivinilo, del inglés, <i>Polyvinyl chloride</i>
PARSI	Reactor del sistema experimental que contenía una planta (P), que se inoculó (I) y que se alimentó con agua residual (ARS)
PARS	Reactor del sistema experimental que contenía una planta (P), y que se alimentó con agua residual (ARS)
PFA	Reactor del sistema experimental con planta (P) que no incluyó circuito eléctrico y se alimentó con solución nutritiva, sin lodo ni soporte de grafito
PIB	Producto interno bruto
PND	Plan Nacional de Desarrollo
POR	Potencial de óxido-reducción

PSN	Reactor del sistema experimental que contiene una planta (P), y que es alimentado con solución nutritiva (SN)
RA	Reactor que no contenía especie vegetal y se alimentó con agua residual sintética
RALL	Reactor que no contenía especie vegetal y se alimentó con agua de la llave
SBE	Sistema bio-electroquímico
SN	Reactor que no contenía planta, y que se alimentó con solución nutritiva
TA	Reactor que contenía la especie vegetal <i>Typha latifolia</i> (tule) y se alimentó con agua residual sintética
TRH	Tiempo de residencia hidráulico
TzPl	Reactor empacado con tezontle como medio de soporte (Tz) y que contenía planta (Pl)
Tz	Reactor empacado con tezontle como medio de soporte (Tz) y que no contenía planta
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
Valor-p	Valor de la significancia observada que corresponde al área bajo la curva de la distribución F a la derecha de F_0 .
VCA	Voltaje en circuito abierto
VCC	Voltaje en circuito cerrado
1 GrPl	Reactor empacado con grafito como medio de soporte (Gr) y que contenía planta (Pl)
2 GrPl	Reactor empacado con grafito como medio de soporte (Gr) y que contenía planta (Pl)
11	Undécimo reactor, igual al reactor con planta y solución nutritiva pero con una conexión diferente en los electrodos
15G85T	Reactor empacado con 15% grafito en polvo, 85% tezontle y con planta
25G75T	Reactor empacado con 25% grafito en polvo, 75% tezontle y con planta
50G50T	Reactor empacado con 50% grafito en polvo, 50% tezontle y con planta
50T50T	Reactor empacado con 40%tezontle triturado, 60% tezontle y con planta

Índice de figuras

Figura No.	Título	Página
Figura 1.1	Generación bruta de electricidad en México durante el 2015 y sus fuentes	5
Figura 1.2a	CCMV con dos compartimentos	8
Figura 1.2b	CCMV con un compartimento	8
Figura 2.1	Programa experimental	17
Figura 3.1	Configuración general de los reactores experimentales	31
Figura 4.1a.	Conformación de la celda	37
Figura 4.1b.	Cátodo instalado	37
Figura 4.2	VCA y densidad de potencia producidas a lo largo del experimento	39
Figura 4.3	Curvas de polarización y de potencia generadas el día 67	40
Figura 5.1	Voltaje en circuito abierto y densidad de potencia producidos en la bio-celda C-2	48
Figura 5.2	Voltaje en circuito abierto y densidad de potencia producidos en la bio-celda C-1	49
Figura 5.3	Voltaje en circuito abierto y densidad de potencia producidos en la bio-celda C-3	50
Figura 5.4	Temperatura, pH y conductividad eléctrica registrados en las bio-celdas	51
Figura 5.5	Curva de polarización y de potencia en la celda C-2, día 24	52
Figura 5.6	Proceso de reducción de sulfatos y re-oxidación del sulfuro de hidrógeno a azufre elemental	57
Figura 6.1	VCA y densidad de potencia registrados en la celda PARSI I	64
Figura 6.2	VCA registrado en las celdas PARSI II y ARSI	65
Figura 6.3	VCA registrado en las celdas PARSI III y ARSI	66
Figura 6.4	VCA y densidad de potencia generados en la celda PARS	66
Figura 6.5	VCA registrado en las celdas PSN, SN y ALL	68
Figura 6.6	VCA y densidad de potencia generados en la celda 11	68
Figura 6.7	Remoción de materia orgánica medida como DQO obtenida en los reactores alimentados con ARS	79
Figura 6.8	Remoción de materia orgánica medida como DQO obtenida en los reactores alimentados con SN	70
Figura 6.9	Concentración de materia orgánica medida como DQO obtenida en los reactores alimentados con SN y ALL	70
Figura 6.10	Micrografías de muestras de los electrodos en diferentes celdas	71
Figura 6.11	Valores de pH registrados durante el periodo experimental	73

Figura No.	Título	Página
Figura 6.12a	Potenciales mixtos derivados de la presencia de materia orgánica en el cátodo	75
Figura 6.12b	Potenciales mixtos derivados de reacciones incompletas en el cátodo	75
Figura 7.1	Desempeño eléctrico de las celdas. a) Reactor 1GrPl empacado con grafito y con planta, b) Reactor 2GrPl empacado con grafito y con planta, c) Reactor TzPl empacado con tezontle y planta	85
Figura 7.2	Voltaje en circuito abierto registrado en las celdas sin especie vegetal, Tz y Gr	86
Figura 7.3	Micrografías del electrodo del reactor con tezontle (a y b).	88
Figura 7.4	Resultados de la polarización en la celda 1GrPl; a) Curva de polarización (■) y curva de potencia (□); b), c), d) Voltaje, potencia y corriente en función de las resistencias eléctricas externas	94
Figura 7.5	Resultados de la polarización en la celda 2GrPl; a) Curva de polarización (■) y curva de potencia (□); b), c), d) Voltaje, potencia y corriente en función de las resistencias eléctricas externas	94
Figura 7.6	Resultados de la polarización en la celda TzPl; a) Curva de polarización (■) y curva de potencia (□); b), c), d) Voltaje, potencia y corriente en función de las resistencias eléctricas externas	95
Figura 7.7	Curva de polarización y de potencia ideales en una CCM	95
Figura 8.1	Voltaje en circuito abierto registrado en los reactores con variación en el empaque anódico: a)tezontle, b)grafito, c) mezcla de tezontle-grafito	104
Figura 8.2	Densidad de potencia en los reactores con variación en el empaque anódico: a)tezontle, b)grafito, c)mezcla grafito-tezontle	105
Figura 8.3	Curva de potencia generada en el reactor AGTFd el día 69	106
Figura 8.4	Remoción de materia orgánica medida como demanda química de oxígeno en los reactores con variación en la configuración anódica	106
Figura 8.5	Voltaje en circuito abierto registrado en los reactores con variación en la proporción del medio de empaque	107
Figura8.6	Densidad de potencia calculada en los reactores con variación en el medio de empaque	108
Figura 8.7	Remoción de materia orgánica medida como DQO en los reactores con variación en el medio de empaque	108
Figura 9.1	Valores promedio de voltaje en circuito abierto para cada reactor	118
Figura 9.2	Densidad de potencia generada en los tres reactores RA, TA y PA	119
Figura 9.3	Comparación de la potencia generada en los reactores alimentados con ARS	119
Figura 9.4	Promedio de remoción de materia orgánica medida como DQO	120

Figura 10.1	Valores máximos de potencia obtenidos en cada uno de los experimentos	125
Figura A.5.1	Resultados de la prueba de caldo de tioglicolato	132
Figura A.5.2	Determinación de bacterias reductoras de nitratos	132
Figura A.5.3	Determinación de bacterias reductoras de sulfatos	132

Índice de tablas

Tabla No.	Título	Página
Tabla 3.1.	Materiales utilizados en los electrodos y su ubicación en los reactores	23
Tabla 3.2.	Electrolitos utilizados en las investigaciones realizadas con CCMV y HA-AEQ	26
Tabla 3.3.	Medios de empaque utilizados en las investigaciones realizadas con CCMV y HA-AEQ	27
Tabla 3.4	Circuito eléctrico	30
Tabla 3.5	Concentración de nutrientes del ARS y de la SN	32
Tabla 4.1	Valores máximos de producción de electricidad en la celda	40
Tabla 5.1	Valores máximos de producción de electricidad en la bio-celda C-2	53
Tabla 6.1	Reactores que conforman el sistema experimental	62
Tabla 6.2	Valores máximos de producción de electricidad en el sistema experimental	67
Tabla 7.1	Reactores que conforman el sistema experimental	83
Tabla 7.2	Desempeño eléctrico de las celdas con planta	87
Tabla 8.1	Conformación de los reactores con variación en la configuración anódica	99
Tabla 8.2	Reactores con variación del medio de empaque entre los electrodos	99
Tabla 8.3	Efecto de los factores estudiados sobre el VCA generado	102
Tabla 8.4	Valores máximos de densidad de potencia y de corriente generados en los reactores con variación en la configuración anódica	104
Tabla 9.1	Composición de los reactores construidos	117
Tabla 9.2	Parámetros eléctricos máximos medidos en los reactores	119
Tabla 10.1	Compendio de los resultados pico de todos los reactores estudiados	126
Tabla 10.2	Investigaciones realizadas con HA-AEQ	127

Resumen

La generación de electricidad por procesos renovables es posible mediante el aprovechamiento del metabolismo microbiano y el de las plantas en un humedal artificial asistido electroquímicamente. De esta forma se obtiene la producción de electricidad *in situ*, de manera sustentable y con mínimas o nulas emisiones de gases de efecto invernadero, además de los beneficios que conlleva un humedal, como son el tratamiento de agua residual y el establecimiento de un ecosistema acuático-terrestre a bajo costo. Por lo tanto, este sistema bio-electroquímico resulta atractivo para implementarlo no sólo en comunidades rurales, sino también en áreas verdes de zonas urbanas que pueden ser aprovechadas como las azoteas verdes o los jardines comunes o verticales. La alta emisión de gases de efecto invernadero debido a la generación de electricidad demanda el uso de este tipo de tecnologías que minimicen la concentración de estas sustancias en la atmósfera. De este modo, es imperativo el desarrollo y uso de tecnologías limpias para la generación de electricidad, basadas en energías renovables. Los humedales artificiales asistidos electroquímicamente se han investigado en la última década comprobando que es posible generar electricidad en un sistema a escala de laboratorio. Sin embargo, es necesario ampliar la investigación con el objetivo de hacer más eficiente el sistema e incrementar su producción eléctrica, con el fin último de aplicarlo a una escala real. El objetivo de esta tesis consistió en evaluar la producción de electricidad en un humedal artificial con *Phragmites australis* a escala de laboratorio, para el tratamiento de agua residual sintética de tipo doméstica. Esto se llevó a cabo por medio de diferentes experimentos en los que se evaluó el efecto de diversos factores como las dimensiones del reactor, el medio de empaque, la conexión de los electrodos, la adición de una fuente externa de carbono, la inclusión de un inóculo, el empaque anódico, así como la especie vegetal. Se instalaron reactores o celdas bio-electroquímicas con arreglos o configuraciones variados. Los resultados mostraron que es posible generar electricidad con la configuración de celda bio-electroquímica utilizada, al mismo tiempo que se removió materia orgánica. Los valores de producción eléctrica, aunque aún pequeños, son comparables con los reportados en otras investigaciones. Se encontró que la interacción de todos los factores involucrados, dada por la configuración del sistema, influye determinantemente en la producción eléctrica. Un empaque de grafito granular provee valores altos de corriente y de potencia eléctrica, en comparación con un empaque de tezontle que produce potencia alta con una corriente eléctrica limitada. Lo mismo sucede con combinaciones de ambos materiales en el empaque. La conexión directa entre el fieltro y el colector de corriente (cable de cobre), es la que favorece una mayor producción eléctrica. El uso de un inóculo no es estrictamente necesario para la generación de electricidad en un sistema de este tipo, sin embargo sí se requiere contar con consorcios bacterianos, ya sea del inóculo o de la planta, para llevar a cabo la remoción de materia orgánica. Esta es la primera investigación reportada en México en el tema, y sus resultados indican que debe continuarse con investigaciones posteriores para mejorar la eficiencia del sistema bio-electroquímico y aplicarlo en una escala real.

Abstract

*Power production is possible by means of renewable processes taking advantage of microbial and living plants metabolism in an electrochemically assisted constructed wetland. In this way it is possible to obtain power production in situ, in a sustainable way and the greenhouse gases emissions are minimized, in addition to the benefits of a constructed wetland, such as the wastewater treatment and the stablishing of an aquatic-terrestrial ecosystem at low cost. Therefore, this bio-electrochemical system results attractive to be implemented not just in rural regions, but also in urban areas such as green roofs and in conventional and vertical gardens. The high greenhouse gas emissions due to the power generation demands the use of technologies that help us to minimize the concentration of these substances in the atmosphere. Thus, it is imperative the development of cleaner technologies and its use for power production. One of the most recently studied processes is the electrical current generation which results from the microbial metabolism in an electrochemically assisted constructed wetland. This system has been studied in the last decade demonstrating that power can be generated in lab scale. Research into this topic needs to be further expanded in order to make the system more efficient to increase the power generation, with the aim to implement the electrochemically assisted constructed wetlands in a real scale. The purpose of this thesis was to evaluate the power production in an electrochemically assisted constructed wetland with *Phragmites australis*, in lab scale, for the treatment of synthetic domestic wastewater. That objective was carried out by means of experiments in which the effect of several factors was evaluated; the factors included: reactor dimensions, support media, electrode connections, addition of an extra carbon source, inoculum introduction, anodic support media, and vegetal species. Many reactors, bio-electrochemical cells, were built with a variety of arrangements. The results showed that power can be generated with the used reactor configuration, and organic matter was removed. The power values were small, nonetheless, they are comparable with those reported in previous articles. It was found that the interaction between the involved factors influences in a decisive way the power production. For instance, a graphite packed bed provides high power and current values. A tezontle bed produces high power and limited electrical current. The same occurs with a combination of both materials. The direct connection between electrode and wire benefits a higher power production; the use of inoculum is not strictly necessary in this bioelectrochemical system, however, bacterial consortiums are required, from plant or from inoculum, to remove organic matter. This is the first research reported in this topic in Mexico, and its results indicate that further research it is required to improve the system efficiency and apply it in a real scale.*

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se presenta la problemática que motiva la realización de esta tesis, que consiste en la necesidad de desarrollar tecnologías de generación de electricidad que sean sustentables. Posteriormente se exponen los fundamentos teóricos a partir de los que se desarrolló esta tesis.

1.1 Motivación

El cambio climático es uno de los mayores desafíos a los que se enfrenta la humanidad derivado del calentamiento global y originado principalmente por la actividad antrópica. El incremento en la temperatura media de la Tierra, conocido como calentamiento global, representa grandes riesgos para las especies vivas del planeta, dados los eventos climáticos extremos que produce: el incremento en la intensidad y frecuencia de huracanes, sequías, incendios e inundaciones, por ejemplo. La causa de este acelerado incremento de temperatura está estrechamente relacionada con el aumento de emisiones de gases de efecto invernadero, primordialmente de CO₂. Las emisiones de CO₂ son el factor que mayormente ha contribuido durante el progreso de la era industrial (1750-2011), dada la quema de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y sus derivados, así como a la tala de los bosques [1]. Los combustibles fósiles, en especial, el carbón, al ser materiales relativamente baratos, son ampliamente utilizados en diversos lugares en el mundo para producir electricidad.

En México la producción de electricidad aporta una importante concentración de CO₂ a la atmósfera. En el país se tiene una capacidad instalada para generar electricidad de 54 853 MW, con la que se generaron 261 141 GWh en el 2015 [2]. En el 2015 el 80.70% de la electricidad generada provino del uso de combustibles fósiles, consumidos en centrales termoeléctricas, de ciclo combinado, duales y carboeléctricas, impulsadas por la quema de combustóleo, diésel, carbón y gas natural (Figura 1.1) [2]. La cobertura de electricidad en el año 2012 alcanzó el 97.60% de la población, cubriendo 190 732 localidades rurales y 3667 urbanas [3]. En contraste, así como se amplió la cobertura de electricidad en el país, la quema de combustibles fósiles para la generación de electricidad aumentó; de 1990 a 2010 el consumo aumentó 68.67%, lo que provocó un incremento en las emisiones de CO₂ del 56.58% en el mismo periodo. En 2010 las emisiones de CO₂ por generación de electricidad rebasaron los 162 969 Gg en CO₂ eq, que representaban el 21.8% de las emisiones totales generadas en el país [4].

Por lo tanto, es indispensable y apremiante disminuir las emisiones de CO₂ y, en general, de los gases de efecto invernadero (en adelante, GEI) a la atmósfera, si se quiere minimizar el efecto del calentamiento global. En México, la Estrategia Nacional de Energía 2013-2027 (en adelante, ENE) reconoce la necesidad urgente de reducir considerablemente las emisiones de GEI. La meta establecida en la ENE consiste en la reducción del 30% de emisiones con relación a la línea base para el año 2020 del potencial de mitigación identificado [5]. Esta disminución de emisiones es posible en los diversos sectores energéticos, entre ellos, en la generación de electricidad mediante el desarrollo y empleo de fuentes de energía alternativa como la solar, la eólica, la nuclear, la mareomotriz y la biomasa. Las energías renovables muestran una alternativa viable para reducir impactos ambientales y ofrecen una oportunidad para explorar proyectos de energía limpia por su bajas emisiones de GEI [6, 7]. Desde la perspectiva del ciclo de vida, los costos de generación son menores para un sistema de energía renovable que para uno convencional [8].

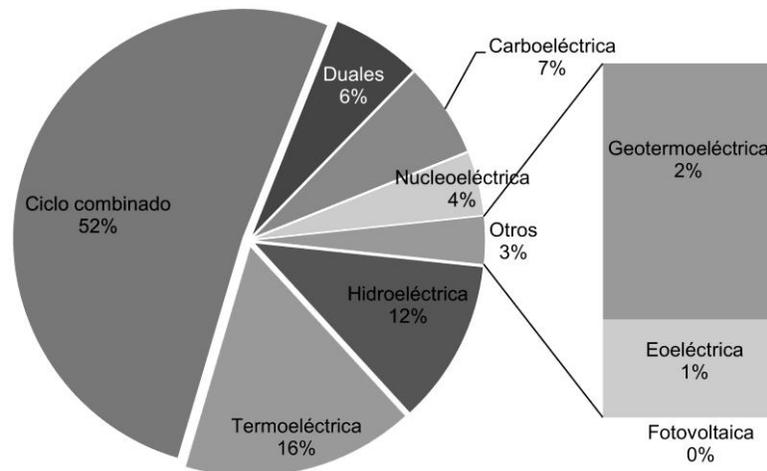


Figura 1.1 Generación bruta de electricidad en México durante el 2015 y sus fuentes
 *La energía fotovoltaica en el 2015 no alcanzaba a cubrir el 1%, su participación fue del 0.1% del total producido en el país.

Fuente: SENER, 2015 (<http://egob2.energia.gob.mx/portal/electricidad.html>)

Dada la baja participación de las energías renovables en la generación de electricidad en México, el Programa Nacional de Desarrollo (en adelante, PND) considera el abasto de energía al país incluyendo el aprovechamiento de las fuentes renovables por medio de la adopción de nuevas tecnologías y de nuevas prácticas de consumo, así como el fortalecimiento del área de ciencia y tecnología en materia de energía [9]. Adjuntamente, la Ley para el Aprovechamiento de Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición Energética (LAERFTE) establece como meta para el año 2024, una participación no mayor de 65% de combustibles fósiles en la generación de electricidad; del 60% en el 2035; y del 50% en el 2050 [10]. Dicho de otro modo, la meta próxima consiste en incrementar la participación de energías no fósiles en el portafolio de fuentes primarias de energía para la generación de electricidad en por lo menos 35% al año 2024. Es importante aclarar que para lograr este objetivo, de acuerdo con el gobierno federal, las tecnologías no fósiles incluyen esencialmente a la energía nuclear y a las energías renovables, considerando como tales a las hidroeléctricas de gran escala. Por otro lado, si en México se pretende un incremento en el PIB, esta meta también requeriría un incremento en la capacidad instalada y, nuevamente, una diversificación en las fuentes de suministro eléctrico [5]. Por otro lado, el gobierno mexicano incluyó un programa federal para pequeñas comunidades rurales en el 2012, en el que se tenía que proveer de electricidad con fuentes renovables a 50000 viviendas de comunidades aisladas en diversas regiones del país, durante los cinco años siguientes.

La imperante necesidad global, de satisfacer la demanda de electricidad por medios sustentables impulsa la búsqueda de nuevas tecnologías que sean eficientes y amigables con el ambiente. Bajo esta motivación, durante la última década se ha desarrollado un dispositivo bio-electroquímico con el que se puede generar electricidad *in situ* de manera sustentable con emisiones de CO₂ reducidas. Este dispositivo consiste en una celda de combustible microbiana

que incluye una especie vegetal como fuente continua de combustible, aprovecha la captura de energía química proveniente del sol por parte de la planta para convertirla en energía eléctrica en la celda de combustible microbiana o celda bio-electroquímica. El combustible consiste únicamente en los compuestos orgánicos liberados por las plantas (rizodeposición) por lo que a este tipo de dispositivos se les denomina en esta tesis como celdas de combustible microbianas vegetales (en adelante, CCMV).

Esta tecnología ofrecería una contribución ambiental mayor al implementarse en un humedal artificial para el tratamiento de agua residual. Además de electricidad se obtendría simultáneamente la depuración de agua residual, por medio de un sistema natural que propicie el establecimiento de un ecosistema acuático-terrestre y que contribuya a la mitigación de las emisiones de CO₂. Los beneficios mencionados hacen al sistema bio-electroquímico acoplado atractivo para ser implementado en zonas rurales marginadas en donde no es técnica, ni económicamente factible el abasto de electricidad por medios convencionales y en donde la leña aún es empleada ampliamente como principal energético [11].

La electricidad es un energético de gran importancia para el crecimiento económico y el desarrollo humano y su carencia en comunidades marginadas es una limitante para estos dos indicadores de progreso. En México aún existen 139156 localidades con menos de 100 habitantes, que representan el 2.1% de la población [12]; es posible que esta cifra incluya el número de habitantes que no cuenta con electrificación, puesto que por lo general, éstas son comunidades remotas, con baja capacidad económica y presentan un alto grado de dispersión.

Por otro lado, en el 2014, se alcanzó el tratamiento de sólo el 48.68% de las aguas residuales municipales que se originaron a nivel nacional [12], por lo que en zonas rurales el tratamiento de aguas residuales difícilmente existe. Los humedales artificiales para el tratamiento de agua (en adelante, HA) constituyen un eficiente sistema de tratamiento natural de aguas residuales, que requieren una inversión mínima de energía, presentan bajos costos y facilidad en su operación y mantenimiento. Por sus ventajas económicas y de operación, los humedales artificiales son una opción ampliamente recomendada para el tratamiento de agua residual en comunidades pequeñas. Este sistema de tratamiento tiene una participación del 9.04% del total de las plantas de tratamiento de agua residual municipal en México, llevando a cabo el tratamiento de 0.83% del flujo producido en todo el país [12].

La combinación de ambas tecnologías, CCMV y humedales artificiales, resulta en un nuevo sistema: los humedales artificiales asistidos electroquímicamente. La integración de las dos tecnologías ofrece una oportunidad potencial para que la población más pobre del país tenga acceso a la electricidad como energético, con beneficios sociales como la mejora de la calidad de vida en áreas aisladas y reduciendo los impactos ambientales ocasionados por las emisiones de GEI [6]. Las zonas urbanas también se beneficiarían con el uso de estos humedales.

1.2 Fundamentos teóricos

1.2.1 Humedales artificiales asistidos electroquímicamente

1.2.1.1 Celdas de combustible microbianas vegetales (CCMV)

Las celdas de combustible microbianas con plantas u organismos vegetales consisten en un sistema bio-electroquímico que generan electricidad con base en los principios de funcionamiento de una celda electroquímica galvánica: se llevan a cabo dos semi-reacciones electroquímicas que involucran una transferencia de carga, una oxidación y una reducción. Los protones liberados por la oxidación se transfieren por medio de un electrolito que actúa como conductor iónico y los electrones, por medio de un circuito eléctrico externo, que actúa como conductor electrónico, hasta el cátodo en donde se complementa la reacción de reducción del oxígeno formando agua.

Las CCMV se pueden construir con dos compartimentos, uno destinado para alojar al ánodo y el otro para el cátodo, unidos por una membrana de intercambio catiónico, en adelante, MIC (Figura 1.2a) [13-14]. También se pueden construir con sólo un contenedor (Figura 1.2b) [15-16]. El sistema utiliza la energía solar para producir electricidad de una manera limpia y eficiente, integrando las raíces de una planta en el compartimento del ánodo de una celda de combustible microbiana (en adelante, CCM) [13, 17]. Las plantas secretan exudados orgánicos, en su mayoría hidratos de carbono y las bacterias los toman como sustrato y los convierten en energía eléctrica, que se canaliza por medio de la CCM [13-14].

La generación de una corriente eléctrica, en una CCMV, inicia con la formación de una biopelícula o el crecimiento de un consorcio microbiano sobre la superficie del ánodo, en donde las bacterias electroquímicamente activas se encargan de capturar y almacenar energía como parte de sus procesos metabólicos. Las bacterias obtienen energía y electrones para su crecimiento a partir de una serie de reacciones de óxido-reducción. Para ello requieren de un donador de electrones, que es la sustancia que se oxida (con un potencial menor) y un aceptor de electrones, que es la sustancia que se reduce (con un potencial mayor). Para obtener una mayor ganancia de energía, los microorganismos tienden a tomar como donador de electrones, aquella sustancia disponible con el potencial más bajo, así como el aceptor de electrones con el potencial mayor, sea éste soluble o no soluble, en éste último los microorganismos recurren a la transferencia extracelular de electrones [18].

Las bacterias oxidan la materia orgánica proveniente de la rizodeposición y del material muerto liberando electrones hacia un aceptor de electrones, al mismo tiempo se liberan protones y CO_2 al medio. El ánodo de la celda electroquímica es el aceptor de electrones no-soluble y, a través del circuito externo, conducirá a los electrones hacia el cátodo originando una corriente eléctrica. Simultáneamente, los protones liberados son transportados en el interior de la celda, pasando por el electrolito hacia el cátodo, atravesando la membrana de separación (si existe), o bien, pasando por el medio de soporte del reactor en el que se

encuentra la planta. Si existe un compartimiento adicional para el cátodo, éste contiene o está en contacto con el aceptador final de electrones como el ferricianuro o, en la mayoría de los casos, el oxígeno. Si la bio-celda no tiene membrana y se aloja en un solo contenedor, el cátodo se coloca en la superficie del agua o del electrolito, en contacto directo con el oxígeno atmosférico que es el aceptador final de electrones más utilizado. En el cátodo el oxígeno se reduce con los electrones y los protones para obtener agua [13, 19] (Fig. 1.2a).

Los principales fenómenos que involucra esta tecnología son [13]:

- La producción del bio-combustible a partir de la fotosíntesis, es decir, la rizodeposición o liberación de compuestos orgánicos por parte de la planta al medio, los que serán el combustible que alimenta a la celda electroquímica.
- Transporte de la materia orgánica al compartimiento del ánodo
- Oxidación anódica de la materia orgánica por las bacterias electroquímicamente activas
- Reducción catódica del oxígeno
- Y, finalmente, generación de electricidad a partir de los compuestos orgánicos en la CCM

Las mayores ventajas de este sistema son la disponibilidad continua del combustible (la materia orgánica de los exudados que libera la planta) y que la generación de electricidad no origina más contaminantes que un sistema convencional, no hay combustión ni emisiones extras de gases de efecto invernadero durante la generación de electricidad [13]. Su capacidad de producción de electricidad se ha estimado en 3.2 W/m^2 ($28 \text{ kWh/m}^2 \cdot \text{año}$, en condiciones climáticas del oeste de Europa) [20].

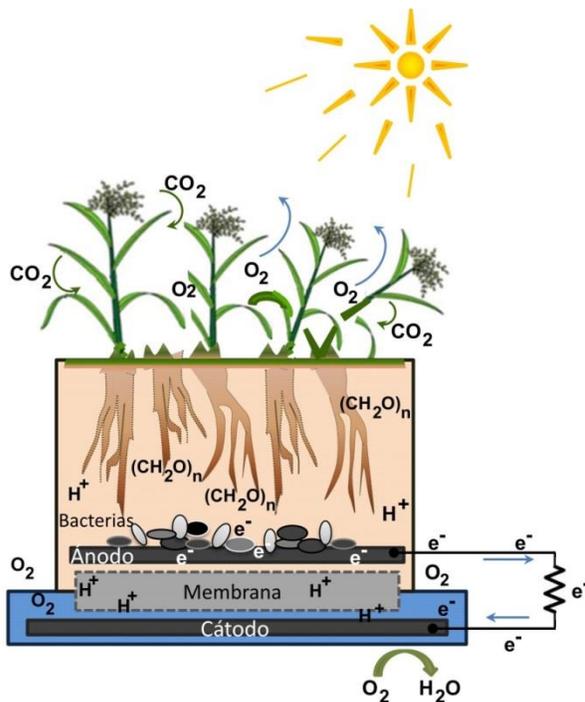


Figura 1.2a CCMV con dos compartimentos

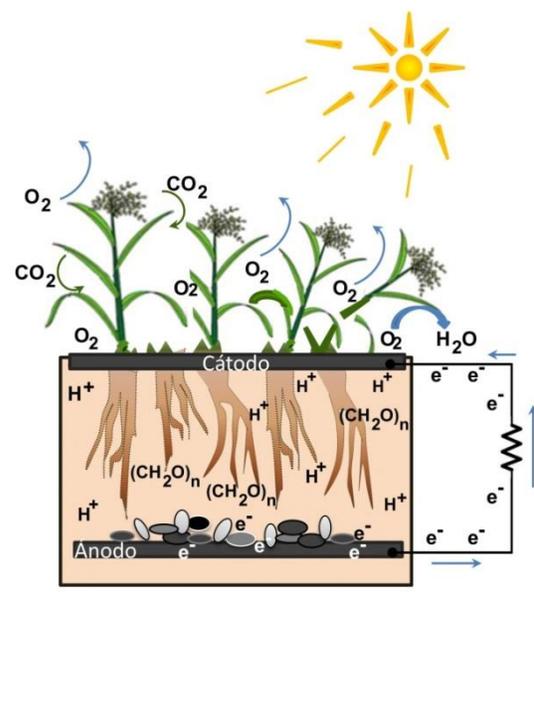
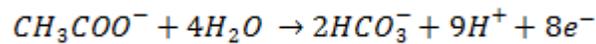


Figura 1.2b CCMV con un compartimento

1.2.1.2 Reacciones involucradas en la generación de electricidad de una CCMV

El voltaje de la celda es la diferencia entre el potencial del ánodo y el potencial del cátodo. El potencial de los electrodos se determina teóricamente mediante la ecuación de Nernst considerando las reacciones de oxidación y reducción que tienen lugar en la celda bio-electroquímica.

Las CCMV utilizan por medio del ánodo, la biomasa sub-superficial de una planta para la producción de electricidad. Esta biomasa es el sustrato para las bacterias del ánodo y se conforma por la raíz, el material muerto de la planta y por los exudados liberados. La diversidad de compuestos orgánicos presentes, así como la distribución no uniforme de la rizodeposición, hacen del sustrato una mezcla compleja de sustancias orgánicas de las cuales no todas son aprovechadas para la generación de electricidad [21]. Considerando que gran parte de los exudados pueden ser acetato [15] y que en esta investigación, el acetato de potasio se utilizó como fuente externa de carbono, se plantea la reacción de oxidación del acetato como la reacción que tiene lugar en el ánodo, como se muestra a continuación:



A partir de esta reacción el potencial del ánodo se determina aplicando la ecuación de Nernst:

$$E_{an} = E_{an}^0 - \frac{RT}{8F} \ln \left(\frac{[CH_3COO^-]}{[H^+]^9 [HCO_3^-]^2} \right)$$

En la cual,

E_{an} = potencial del ánodo (V)

E_{an}^0 = potencial estándar del ánodo (298 °K y todas las concentraciones 1M), (V)

R = constante universal de los gases (8.314 J/mol K)

T = temperatura (°K)

F = constante de Faraday ($9.65 \cdot 10^4$ C/mol)

8 = número de electrones involucrados en la reacción

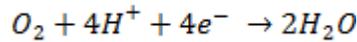
$[CH_3COO^-]$ = concentración de acetato (mol/L)

$[H^+]$ = concentración de protones (mol/L)

$[HCO_3^-]$ = concentración de bicarbonato (mol/L)

Bajo estas condiciones el potencial del ánodo en circuito abierto normalmente es de -0.289 V vs el electrodo estándar de hidrógeno o, -0.486 vs el electrodo de plata/cloruro de plata [21].

El potencial del cátodo debe ser mayor al del ánodo para que haya generación de electricidad. La reacción del cátodo para las celdas bio-electroquímicas propuestas en esta tesis consiste en la reacción de reducción del oxígeno como se muestra a continuación:



El potencial de Nernst para la reacción de reducción de oxígeno se determina con la ecuación:

$$E_{cat,O_2} = E_{cat}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{1}{pO_2 [H^+]^4} \right)$$

En donde,

E_{cat,O_2} = potencial del cátodo (V)

E_{cat}^0 = potencial estándar del cátodo (298 °K y presión atmosférica), (V)

R = constante universal de los gases (8.314 J/mol K)

T = temperatura (°K)

F = constante de Faraday (9.65*10⁴ C/mol)

4 = número de electrones involucrados en la reacción

pO_2 = presión parcial del oxígeno (Pa)

$[H^+]$ = concentración de protones (mol/L)

El potencial estándar del cátodo, con la reacción de reducción del oxígeno normalmente es de +0.805 a 0.82 V vs el electrodo estándar de hidrógeno o, 0.608 V vs el electrodo de plata/cloruro de plata [21, 22].

Tomando en cuenta el potencial teórico de los electrodos, el voltaje de una CCMV con la reacción de oxidación del acetato y la reacción de reducción del oxígeno idealmente sería de 1.1 V, de acuerdo con la ecuación:

$$E_{cell} = E_{cat} - E_{an}$$

En donde,

E_{cell} = voltaje de la celda (V)

E_{cat} = potencial del cátodo (V)

E_{an} = potencial del ánodo (V)

En teoría, el voltaje de la celda se determina con las reacciones que tienen lugar en los electrodos pero en la práctica, las pérdidas de energía que ocurren en el sistema disminuyen el voltaje calculado. Estas pérdidas son originadas por diversos factores involucrados con la R_{int} , lo que se analiza más detalladamente en el Capítulo 5.

1.2.1.3 Generando electricidad a partir del tratamiento de agua residual

La posibilidad de generación eléctrica mencionada es el resultado de las investigaciones realizadas a partir de la primera década del 2000 en torno al desarrollo y mejoramiento de las CCM. En este caso, la implementación de los componentes de una CCM convencional con una especie vegetal, es decir, la integración de un ánodo, un cátodo, un circuito eléctrico y una planta, ofrece un dispositivo con prometedores resultados para la generación de electricidad. De hecho, gran parte del interés en las CCM tiene su origen en su contribución ambiental al incluir el tratamiento de agua residual (en adelante, AR) paralelamente a la generación de electricidad, convirtiendo la energía química de la materia orgánica en electricidad [23]. De esta forma, el agua residual tiene dos funciones en una celda de combustible microbiana: es el combustible de la celda electroquímica y se emplea como sustrato para los microorganismos del ánodo. Se estima que el AR contiene alrededor de nueve veces más energía química de la que se requiere para su tratamiento en plantas de tratamiento convencionales; sin embargo, esta energía no es aprovechada o recuperada [24].

Entre los sistemas de tratamiento de aguas residuales, los HA son sistemas económicos, consisten en lechos sumergidos o saturados con agua que contienen plantas acuáticas. Para su desarrollo, las plantas toman los nutrientes presentes en el agua y el suelo, aprovechando la energía solar y la actividad biológica de los microorganismos presentes en el sistema, quienes se encargan de la degradación de la materia orgánica. De esta forma, los HA simulan los procesos físicos, químicos y biológicos que se llevan a cabo en los humedales naturales pero en ambientes controlados [25]. Los procesos naturales imitados por los HA crean las condiciones físico-químicas y bio-químicas necesarias para captar la corriente de electrones derivada de los procesos biológicos como en una CCMV.

El estudio de los humedales para el tratamiento de AR se inició a partir de la década de los cincuenta del siglo XX; uno de sus objetivos fue mejorar el desempeño del tratamiento de aguas residuales en zonas rurales [26]. A finales del siglo XX hubo una amplia aplicación del sistema en diversos puntos geográficos para el tratamiento de diferentes tipos de AR, desde agua con contaminantes convencionales como la materia orgánica, los nutrientes y microorganismos, hasta para la remoción de contaminantes no convencionales como metales pesados, hidrocarburos y contaminantes emergentes [23, 26, 27]. En el presente siglo, los humedales artificiales han sido foco de atención para diversas investigaciones con el objetivo de lograr una remoción efectiva y sustentable de los contaminantes mencionados [23, 26]. Como consecuencia se ha propuesto una variedad de estrategias y técnicas para el mejoramiento del desempeño de los humedales; entre ellos, la implementación de los componentes de una CCM en un humedal [23]. De igual modo, en esta tesis se propone el estudio de los humedales artificiales asistidos electroquímicamente (en adelante, HA-AEQ) para el tratamiento de agua residual de tipo doméstica y la generación de electricidad simultáneamente.

La compatibilidad entre los HA y las CCMV se basa en el hecho de que ambos son sistemas biológicos que involucran la degradación de materia orgánica y que una CCM requiere un gradiente de potencial de óxido-reducción (en adelante POR), el que naturalmente se encuentra en un HA derivado de la presencia o ausencia del oxígeno. El ánodo requiere condiciones anaerobias bajo las cuales se lleve a cabo la transferencia de electrones de las bacterias electrógenas al ánodo; la presencia de oxígeno interfiere con esa transferencia. El cátodo, en cambio, requiere un ambiente completamente aerobio en el que se lleve a cabo sin restricciones la reacción de reducción del oxígeno [23, 28]. El mayor gradiente del POR generalmente se encuentra entre la superficie, con zonas aerobias dominantes y el fondo, con zonas anaerobias. Finalmente esto dependerá del tipo de flujo, del diseño y de las condiciones de operación del humedal [28-31].

Los HA se clasifican de acuerdo con la ubicación de la superficie del agua en: HA de flujo libre superficial (HAFLS), HA de flujo sub-superficial vertical (HAFSSV) y HA de flujo sub-superficial horizontal (HAFSSH). En los HAFLS el flujo del agua está sobre el suelo y las plantas, emergentes o sumergidas, se enraízan en la capa de sedimento en la base de la columna de agua, también pueden contener plantas flotantes. En los HAFSS el agua fluye a través del medio de soporte (medio poroso) como la grava o algún otro material pétreo, en el cual las plantas se enraízan. Una biopelícula o comunidades microbianas crecen sobre todas las superficies disponibles de la planta, en los sedimentos y/o sobre el medio de soporte; la actividad microbiana resultante es el principal mecanismo de remoción de contaminantes, en especial, de la degradación de materia orgánica [31-32]. Existen tres vías por las cuales se introduce el oxígeno en un HA: el oxígeno que entra con el influente, el oxígeno radial que libera la planta y la aireación atmosférica. Estas concentraciones de oxígeno intervienen en la actividad microbiana del humedal y, por lo tanto, en la degradación de contaminantes y en la estratificación del potencial de óxido-reducción [31].

Dependiendo de las características y del tipo de humedal seleccionado, es posible proponer diferentes configuraciones de celda electroquímica, en las que se adapten los componentes electroquímicos con el fin de generar una mayor corriente eléctrica y garantizar la remoción de contaminantes. En esta investigación, para cada experimento reportado se determinaron un diseño y configuración específicos y se establecieron condiciones de operación particulares de acuerdo con el factor estudiado. Algunos diseños incluyeron materiales que hacen al reactor más caro, otros, establecieron diferentes parámetros de operación. En las investigaciones en las que se hace la implementación de estas tecnologías se han obtenido valores pequeños comparados con los obtenidos en celdas de combustible microbianas convencionales, en las que se ha alcanzado una generación de 2870 W/m^3 del volumen total del reactor, con una eficiencia coulombica de 83.5%, es decir, que de los electrones disponibles en el sustrato o combustible, el 83.5% se utilizó para producir electricidad [33]. Estos resultados se obtuvieron bajo condiciones de operación y empleando materiales específicos.

El desarrollo de las celdas de combustible biológicas que incluyen especies vegetales inició alrededor del 2007, sin el tratamiento de agua residual, reportando los primeros resultados en el 2008. A partir de entonces se han realizado diversos estudios modificando los componentes y factores en las celdas bio-electroquímicas. Por ejemplo, con el objetivo de incrementar la densidad de potencia y de corriente eléctrica se obtuvo una densidad de potencia máxima de 211 mW/m² y de corriente de 469 mA/m², haciendo modificaciones a la solución nutritiva (electrolito) que se utilizó con anterioridad [34]. También se probaron diferentes especies vegetales obteniendo un máximo de 222 mW/m² con la especie vegetal *Spartina anglica* [35]. Variando la configuración del reactor, de tubular a un reactor “de caja” o rectangular, con electrodos verticales, se tuvo una producción de 440 mW/m² y 1.6 A/m². [36]. Los reactores utilizados en las pruebas anteriores contenían una membrana de intercambio catiónico y se colocaron en un invernadero con iluminación y temperatura controladas. En un estudio más reciente se obtuvo el valor más alto generado en todos los trabajos reportados sobre CCMV con 679 mW/m². Esta generación de electricidad se logró con una celda que contenía dos cátodos, un ánodo y dos membranas de intercambio catiónico y, como colectores de corriente, cables de oro; en la CCM se incluyó la especie vegetal *Spartina anglica* bajo condiciones controladas de laboratorio [37]. El mismo grupo de investigación realizó un experimento bajo condiciones naturales de iluminación, temperatura y clima obteniendo valores variables y un máximo de 88 mW/m² y, en este caso, sin membrana entre los electrodos [38].

Para obtener los resultados anteriores, excepto en el último, se utilizó una membrana de intercambio catiónico lo que incrementa considerablemente el costo de los reactores y hace menos factible su aplicación para generación eléctrica con un costo bajo. En otros estudios se analizó la producción eléctrica con la especie *Lemna minuta* o *minor*, que es una planta flotante, conocida en México como Chchicaxtle (*chichic*, amargo y *achtli*, semilla o pepita). En el reactor instalado no se agregaron nutrientes ni materia orgánica, sólo se agregaron 40mL de agua potable y se obtuvo una generación eléctrica de 380±19 mW/m² y 1.62±0.10 A/m² [39]. Sin embargo, habría que estudiar la aplicabilidad de esta especie en una escala mayor. Por otro lado, en todos los estudios mencionados, la corriente y potencia se calcularon a partir del voltaje medido y con el valor de la resistencia empleada. De esta forma no se consideran ciertas pérdidas que interfieren al medir directamente la corriente eléctrica con un multímetro aplicando una resistencia eléctrica externa.

Las investigaciones que involucran HA utilizan reactores con las características propias de un humedal artificial como el medio de soporte, la vegetación, el flujo, la profundidad, el tiempo de residencia hidráulico y la inclusión de agua residual ya sea municipal o industrial (de granja, de una destilería o con colorantes). En estos estudios se han alcanzado, valores menores que los obtenidos en las CCMV, con valores máximos de 179.78 mW/m² y alrededor de 345 mA/m² en un reactor de 26 L con 4 especies vegetales emergentes y 2 sumergidas en lo que sería un humedal artificial de flujo superficial alimentado con un efluente proveniente de un proceso de producción de hidrógeno a partir de un AR de una destilería y AR doméstica [40].

En otro humedal artificial se obtuvo una generación eléctrica de 87.79 mW/m^2 con flujo ascendente y utilizando agua residual de una granja de cerdos [41]. También se obtuvieron 85.2 mW/m^2 en humedales que trataron agua con un colorante azo, obteniendo porcentajes de decoloración del 93% y remociones de materia orgánica de 86%, comprobando que la actividad bio-electroquímica benefició los procesos de remoción [42]. En el resto de los estudios realizados se han conseguido valores menores a los mencionados con eficiencias coulombicas que apenas alcanzan el 3.9% [43].

Las diferencias entre las CCMV y los HA-AEQ son la fuente de carbono adicional y que en los HA el objetivo es el tratamiento de AR con el valor agregado de la generación simultánea de electricidad [28]. Sin embargo, los HA-AEQ requieren una mejora drástica en cuanto a densidad de potencia generada y la eficiencia coulombica con la cual se genera esa potencia [30]. Un desafío en el escalamiento de estos sistemas es disponer los electrodos de modo que se aproveche el potencial redox del humedal y que la degradación de materia orgánica alimente al ánodo pero no interfiera con la reacción de oxidación del cátodo. Un reto adicional en el diseño de los HA-AEQ consiste en aprovechar el oxígeno para el cátodo y, además, evitar que este oxígeno interfiera con las reacciones de oxidación anódicas.

La tecnología de los HA-AEQ se encuentra aún en una etapa temprana de investigación, en la que se busca incrementar su capacidad de generación de electricidad. A pesar de los $28 \text{ kWh/m}^2\text{año}$ de generación estimada en las CCMV, sólo se obtuvieron 222 mW/m^2 en el laboratorio bajo condiciones controladas [35]. La baja eficiencia coulombica, las pérdidas de energía y la resistencia interna de estos sistemas bio-electroquímicos demandan ampliar la investigación en torno a los factores involucrados. Más aún, la implementación en una escala real enfrenta desafíos como: definir un diseño de celda electroquímica óptimo, en el que se sitúe cada componente de manera que se obtenga el mayor aprovechamiento del combustible disponible (materia orgánica) para convertirlo en una corriente eléctrica utilizable y encontrar los materiales técnica y económicamente más adecuados para ese fin. Cada investigación concerniente al tema contribuye al entendimiento de los procesos bio-electroquímicos involucrados.

En esta tesis se estudió el efecto de factores biológicos sobre la producción de electricidad en una CCMV con el objetivo de ser implementada en un HA. Los factores biológicos evaluados incluyen la presencia, tipo y vitalidad de la planta, la presencia de aceptores alternos de electrones, la inclusión de un inóculo, así como el suministro de una fuente externa de carbono. También se analizaron diversas configuraciones de celda variando el empaque de los reactores, considerándolo como parte del medio de soporte de un humedal y también considerando que formaba parte de los electrodos, como en una celda de combustible.

Capítulo 2

Objetivos

A partir del fundamento teórico y la motivación anterior, en este capítulo se plantean los objetivos general y particulares, así como la hipótesis de los que parte este proyecto. Al final se enuncia la secuencia de preguntas que dio origen a los experimentos que conforman esta tesis.

La meta de este trabajo de tesis fue construir y evaluar el efecto de diversos factores involucrados en la generación de electricidad en un humedal artificial asistido electroquímicamente, para ello se establecieron los siguientes objetivos:

2.1 Objetivo general

Evaluar la producción de electricidad en una celda de combustible microbiana vegetal que simula un humedal artificial con *Phragmites australis* a escala de laboratorio, para el tratamiento de agua residual sintética de tipo doméstica.

2.1.1 Objetivos específicos

- Establecer la configuración física de una CCM con *Phragmites australis* y las condiciones de operación que propicien una diferencia de potencial entre dos electrodos (un ánodo y un cátodo), así como la producción de corriente eléctrica, por medio de la instalación de una celda bio-electroquímica de prueba.
- Describir el efecto de los factores biológicos y de las limitaciones electroquímicas sobre el desempeño eléctrico de una CCMV, por medio de la estimación de las pérdidas de energía, de la resistencia interna, de la presencia de aceptores alternos de electrones y de la vitalidad de la planta.
- Describir los efectos de una fuente adicional de carbono y de la inclusión de microorganismos anaerobios en la generación de electricidad y en la remoción de materia orgánica (demanda química de oxígeno, en adelante, DQO) en una CCMV, comparando el desempeño de diferentes arreglos de celdas bio-electroquímicas.
- Analizar el comportamiento electroquímico de dos celdas bio-electroquímicas con *Phragmites australis* usando diferentes medios de empaque: grafito en polvo y tezontle.
- Comparar el efecto del empaque anódico y el tipo de conexión en el ánodo sobre la producción de electricidad en una celda bio-electroquímica con *Phragmites australis* por medio del seguimiento de reactores con diferentes configuraciones anódicas.
- Determinar qué especie vegetal, *Phragmites australis* o *Typha latifolia*, proporciona los mejores resultados en generación de electricidad y en remoción de materia orgánica medida como DQO, dando seguimiento a tres reactores que se alimentaron con agua residual sintética.

2.2 Hipótesis

Para evaluar la implementación de una CCM en humedales artificiales, el proyecto de investigación parte de la hipótesis:

En un humedal artificial con *Phragmites australis*, asistido electroquímicamente y que trata agua residual sintética de tipo doméstica, se establece una diferencia de potencial entre un ánodo, colocado cerca de las raíces y un cátodo, ubicado en la superficie del agua; además, en este sistema es posible generar una corriente eléctrica.

2.3 Programa experimental

El desarrollo experimental en este trabajo de investigación se llevó a cabo por medio de diferentes ensayos con el objetivo de responder a las preguntas que se derivaron de la hipótesis inicial. De este modo, el programa experimental comprendió seis experimentos diferentes, cada uno con el objetivo de responder a las preguntas que se enuncian en la Figura 2.1. La descripción de cada experimento incluye una introducción, la metodología empleada y los resultados y discusión derivados, conformando los capítulos 4 al 9 de esta tesis.

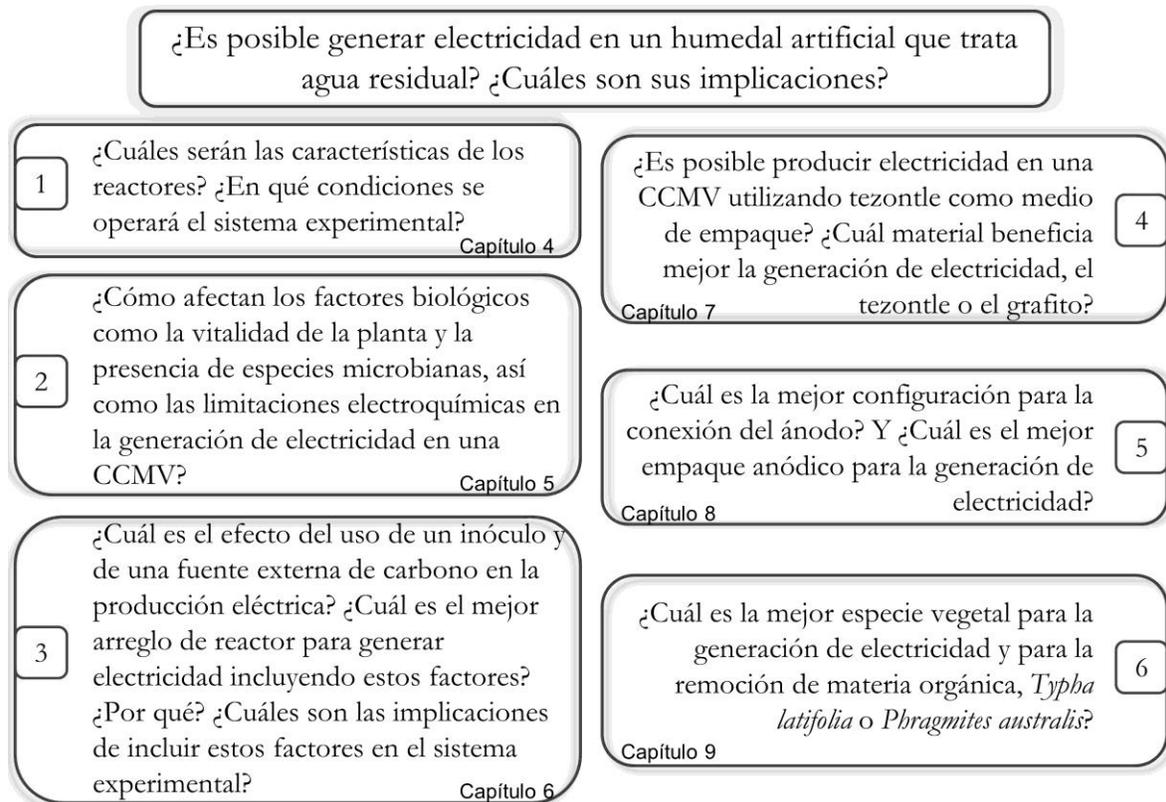


Figura 2.1 Programa experimental

Capítulo 3

Materiales y métodos

El Capítulo Tres se refiere, de manera general, a los materiales y métodos utilizados en la parte experimental de esta tesis. En primer lugar se presentan los antecedentes a partir de los cuales se hizo la determinación del diseño y de los materiales empleados. Se mencionan también las técnicas analíticas aplicadas y las condiciones de operación con las cuales se realizaron todos los experimentos.

3.1 Introducción

El desempeño de una celda de combustible microbiana depende de diversos factores que incluyen desde su diseño y planeación hasta las condiciones para su operación. Es necesario determinar la configuración física del sistema de tal forma que se favorezcan los mecanismos de transporte de electrones y protones así como la degradación de la materia orgánica. Paralelamente se debe procurar la reducción en las pérdidas de energía, esto se logra cuando el diseño de la celda minimiza la resistencia óhmica de la misma.

Para lograr lo anterior, la selección de los materiales es un factor de gran importancia. Dada su participación en la generación de electricidad, la designación de los materiales que conformen el ánodo y el cátodo es de especial cuidado, sin restar interés en los componentes del circuito eléctrico, del electrolito y, en el caso de un HA-AEQ, del lecho de soporte y en la especie vegetal misma que se utilizará. Con base en las investigaciones reportadas se consideran distintos materiales disponibles para determinar cuáles son los más aptos y económicamente viables, teniendo en cuenta las características que éstos deben cubrir para favorecer los procesos bio-electroquímicos que se llevarán a cabo.

Los estudios realizados previamente dan múltiples observaciones en torno a los aspectos mencionados, que ayudan a mejorar el diseño de una CCM. Estas consideraciones incluyen: la distancia entre los electrodos y el área superficial de cada uno de ellos, el tamaño apropiado para el reactor, el uso de una membrana altamente selectiva de protones y el empleo de catalizadores, las condiciones de operación como temperatura, pH, tiempo de operación, concentración y biodegradabilidad de la materia orgánica en el influente y la posible presencia de sustancias químicas tóxicas o que interfieran en los procesos bio-electroquímicos [44, 45].

En este capítulo se exponen las consideraciones por las que se seleccionaron los materiales empleados y la configuración de los sistemas experimentales. También se especifican las condiciones de operación y las técnicas analíticas aplicadas.

3.2 Configuración (diseño) - antecedentes

La configuración física de un sistema bio-electroquímico determina la ubicación y la disposición de los componentes que conforman la bio-celda. Uno de los factores que determina la configuración es la ubicación de los electrodos y el tipo de separación entre ellos, es decir, si se utiliza una membrana selectiva de iones, un material que simule un efecto análogo o si sólo se incluye una barrera física. De acuerdo con la opción elegida se ubican los electrodos y la distancia entre ellos, determinando así cuál será el aceptor final de electrones.

Una bio-celda con un solo compartimento se basa en el hecho de la disposición de oxígeno cerca de la superficie del agua o bien, en la zona más cercana a las raíces, en donde llega el oxígeno transportado por la parte aérea de las plantas. De este modo, el ánodo se introduce en una matriz de soporte cerca de las raíces de la planta para obtener los exudados

como combustible o en la parte más profunda del reactor, en donde existen condiciones anaerobias. El cátodo se coloca en la capa superior, cercano a la superficie del agua, que es la zona con mayor concentración de oxígeno [49] o bien, en contacto directo con la rizosfera.

La cercanía entre el ánodo y el cátodo se relaciona con la resistencia interna de la celda, facilitando o dificultando el transporte de protones a través de la membrana o del electrolito. Las pérdidas óhmicas se reducen ajustando el espacio entre los electrodos [44, 45]; sin embargo, si la distancia entre estos componentes se reduce demasiado es más fácil que el oxígeno se infiltre hasta el ánodo afectando a las bacterias anaerobias que ahí se encuentran [45].

Se han desarrollado diversas configuraciones de CCMV utilizando una membrana de intercambio catiónico o protónico. De igual forma se han desarrollado sistemas bioelectroquímicos (SBE) con plantas en los que no existe una separación selectiva como una membrana. Las primeras investigaciones aplicaron un diseño de celda que incluía una membrana de intercambio catiónico y los electrodos se disponían en dos compartimentos [13, 14, 35]. Paralelamente, se desarrollaron SBE en los que a pesar de utilizar membrana o un material similar, los electrodos se ubicaban en un compartimento individual [16, 34, 39, 46-48]. También se desarrollaron SBE en los que no había una membrana sino que los electrodos se colocaron en un sembradío de arroz [15, 49], o bien, simulaban una CCM de sedimentos, en la que el ánodo se enterraba en los sedimentos o en el soporte de la planta y el cátodo se disponía en la superficie del agua de manera que quedaba expuesto al oxígeno atmosférico [16, 38, 50].

En los estudios realizados en un sembradío de arroz, el cátodo se colocó sobre la superficie del suelo y el ánodo, a 5 cm de profundidad, obteniendo un máximo de 6 mW/m^2 [15]. En una investigación similar, se probaron dos distancias de separación entre el cátodo y el ánodo: se colocó el ánodo a 2 y a 5 cm debajo de la superficie del suelo y el cátodo en la superficie. El mejor resultado fue para la separación de 5 cm, obteniendo 14 mW/m^2 [49]. De Schamphelaire *et al.* [16] utilizaron dos configuraciones diferentes; en la primera, se utilizó un fieltro de grafito como cátodo, colocado en la superficie del agua y aireado con una bomba, mientras que el ánodo estaba conformado por dos piezas de fieltro de grafito alojadas a distintas profundidades, enterradas en suelo. La segunda opción consistió en un cátodo de gránulos de grafito con ferricianuro, lo que implicó el uso de una membrana de intercambio catiónico; el ánodo también se conformó por gránulos de grafito. No se observó una diferencia significativa entre el resultado obtenido con el cátodo expuesto al aire y con el cátodo sumergido en ferricianuro. La diferencia la marcó el tipo de ánodo que se utilizó, dando mejor resultado el de las piezas de fieltro de grafito comparado con el conformado por gránulos de grafito. En otros experimentos la configuración fue semejante entre ellos [13, 14, 35, 51]: las celdas se conformaron por dos compartimentos, el correspondiente al ánodo se ubicaba en el contenedor del cátodo, separados por una membrana de intercambio catiónico. Con esta configuración la distancia entre los electrodos se estima que midió entre 1 y 5 cm y se obtuvieron valores altos en la generación de electricidad, entre 67 y 220 mW/m^2 .

En el caso de los HA-AEQ, se han realizado experimentos con configuraciones que, en general, simulan humedales de flujo vertical, utilizando reactores cilíndricos de 50 cm de profundidad o mayores, con un flujo ascendente y con una separación de electrodos grande comparada con la de las CCMV. En los HA-AEQ se utiliza como separación entre los electrodos el material que sirve como soporte para la planta y es común colocar el cátodo en la raíz de la planta con la finalidad de que éste reciba la mayor concentración de oxígeno [52, 53-55]. La distancia de los electrodos llega a ser de más de 30 cm [52, 55] y el ánodo se ubica en el fondo de los reactores para aprovechar las condiciones anaerobias [52-56]. Todos estos sistemas han sido construidos con un compartimento individual, alojando en un mismo recipiente al cátodo y al ánodo (Tabla 3.1). Los resultados obtenidos con HA-AEQ varían entre 9.4 mW/m^2 [55] y 57 mW/m^2 [56].

3.3 Materiales - antecedentes

3.3.1 Contenedor

En la sección que contiene al ánodo es indispensable garantizar condiciones anaerobias, para que las bacterias electroquímicamente activas (en adelante, BEQA) lleven a cabo la conversión de energía química en energía eléctrica, [13, 45]. En la sección del cátodo no es necesario conservar condiciones anaerobias, por el contrario, si el oxígeno es el aceptor final, se requiere la mayor disponibilidad de oxígeno posible.

En las investigaciones realizadas con CCMV se utilizaron diversos materiales para la construcción de los compartimentos, siendo éstos los recipientes que contienen la mayor parte de los componentes de la celda. En la Tabla 3.1 se observa que se utilizaron materiales como el vidrio o plástico como el plexiglás y, en el caso de las plantas de arroz, se usó el sembradío mismo [15, 49]. Timmers *et al.* [51] diseñaron una celda en la que el compartimento del ánodo consistía en un cilindro de vidrio de 30 cm de altura y 3.5 cm de diámetro; Helder *et al.* [35] utilizaron cilindros de plexiglás de 9.9 cm de diámetro, De Shamphelaire *et al.* [16] utilizaron dos tipos de reactores, el primero con contenedores de plástico de 16.86 cm de altura y el segundo, con recipientes cilíndricos de vidrio con una altura de 20 cm y diámetro de 14 cm. Para el contenedor del cátodo se utilizó vidrio o PVC (Tabla 3.1). En los estudios con humedales artificiales, los reactores generalmente se conformaban por un recipiente individual de material plástico como el acrílico o el PVC [52-55]. Los contenedores, en general, fueron cilíndricos, con una altura de más de 50 cm y su diámetro variando entre 10 y 30 cm (Tabla 3.1).

3.3.2 Ánodo

Con el propósito de beneficiar el transporte de electrones, las principales características que debe presentar el material del ánodo [44, 45] son: el material debe contar con buena

conductividad eléctrica, tener un área superficial grande, no ser corrosivo, que sea químicamente estable en el electrolito y que sea biocompatible con los microorganismos y con la planta, es decir, que no sea tóxico. El material utilizado en los electrodos con mayor versatilidad es el grafito, éste se encuentra disponible en diferentes presentaciones: placas compactas, gránulos o polvo, barras, papel y fibras como la tela o el fieltro; es relativamente económico, fácil de manipular y tiene un área superficial definida [49, 44].

Se considera que el fieltro y los gránulos de carbono son materiales adecuados para conformar el ánodo en una CCMV. En la comparación entre la eficiencia alcanzada con diferentes materiales utilizados en el ánodo, resultó que el fieltro de carbono no se taponaba ni disminuye su espesor con el paso del tiempo y que los lechos de gránulos de grafito (gránulos menores a 2 mm de diámetro), ofrecen un medio adecuado para la penetración de las raíces. Una ventaja del carbono en fieltro es que su estado compacto permite un mejor contacto con el suelo, en cambio en polvo, se necesita una cantidad adecuada para asegurarse de que existe el contacto eléctrico entre los gránulos, que se mueven con el crecimiento de las raíces o el flujo del agua y se puede perder la conexión entre el ánodo y el colector de corriente. Por otro lado, los gránulos o el polvo son más adecuados en un reactor, pues se confinan de acuerdo con el espacio disponible y estarán forzados a entrar en contacto unos con otros [57]. La Tabla 3.1 muestra algunos de los materiales que más se han utilizado en investigaciones sobre CCMV y HA-AEQ.

3.3.3 Cátodo

Los materiales que se utilizan para el ánodo cumplen también con las características que requiere el cátodo. El material del cátodo afecta ampliamente el desempeño de la CCM. Uno de los materiales que más se han empleado en las investigaciones con CCMV, es el fieltro de grafito, con un espesor de 3 mm en promedio. La diferencia en su aplicación es la configuración de las celdas, dado que en algunos estudios el grafito se expuso al aire o se aireó de manera directa, mientras que en otros (celdas con dos compartimentos) el fieltro estuvo sumergido en ferricianuro y/o cercano al ánodo con una MIP de por medio (Tabla 3.1). Los materiales utilizados en HA-AEQ varían entre discos o placas de grafito, carbón activado y hasta se ha incluido una malla de acero inoxidable (Tabla 3.1).

3.3.4 Electrolito

En una CCM, el anolito o electrolito del compartimento del ánodo es una solución que incluye uno o varios compuestos orgánicos (sustrato para los microorganismos) o bien, el agua residual que contiene la materia orgánica que será oxidada por las bacterias. En una CCMV, el anolito es la solución nutritiva o el medio de crecimiento del cual la planta obtiene los nutrientes que necesita para llevar a cabo sus funciones metabólicas. En un HA, las plantas toman los nutrientes necesarios del AR que se depura y de esta misma agua, los microorganismos toman como fuente de carbono la materia orgánica.

Tabla 3.1 Materiales utilizados en los electrodos y su ubicación en los reactores

Referencia Generación máxima	Compartimento del ánodo	Compartimento del cátodo	Conformación del ánodo	Conformación del cátodo
Celdas de combustible microbianas vegetales				
Strik et al. [13] 0.067 W/m ²	Tubo de vidrio Altura – 30 cm Ø 3.5 cm Volumen 150 mL	Vaso de vidrio Volumen 300 mL	Filtro de grafito en el fondo, Ø 3.5 cm Espesor 3 mm Gránulos de grafito de 1.5 a 5 mm Ø	Filtro de grafito 8x 8 cm Espesor 3 mm Vaso
Timmers et al. [14] 0.1 W/m ²	Tubo de vidrio Altura – 30 cm Ø 3.5 cm Volumen 150 mL	Vaso de vidrio Volumen 300 mL	Gránulos de grafito de 1 a 2 mm Ø (165 g)	Filtro de grafito 8x 8 cm Espesor 3 mm
Helder et al. [35] 0.222 W/m ²	Cilindro de plexiglás Ø 9.9 cm	Vaso de vidrio – 12 cm Ø	Gránulos de grafito <1 mm Ø	Filtro de grafito Espesor – 2.8 mm
Kaku et al. [15] 0.006 W/m ²	Estación de cultivo de arroz 1x5 m Estación de cultivo de arroz		Filtro de grafito 1350 cm ² , Espesor 3 mm 5 cm de profundidad	Filtro de grafito 900 cm ² Espesor 3 mm Sobre la superficie suelo
Schamphelaire et al. [16] 0.033 y 0.017 W/m ²	Contenedores de plástico Altura 16.86 cm Volumen 4.6 L	Se situó sobre la superficie del agua en el contenedor de la solución nutritiva y la planta	2 filtros de grafito 9 x 12 cm Espesor 3.18 mm	1 Filtro de grafito 5 x 12.5 cm
	Cilindros de vidrio, Ø 14 x 20 cm altura	Tubo de membrana (Nafion) Ø 3.4 cm x 20 cm altura	Gránulos de grafito 5 mm Ø	Gránulos de grafito 5 mm Ø
Takanezawa et al. [49] 0.014 W/m ²	Sembradío de arroz A 5 y 2 cm de profundidad	Sembradío de arroz En la superficie del suelo	628 cm ² – Filtro de grafito circular (Ø 15 cm) – Espesor 3mm	628 cm ² – Filtro de grafito circular (15 cm Ø ext.) – Espesor 3mm
Timmers et al. [51] 0.39 W/m ²	Tubo de vidrio Altura – 30 cm Ø 3.5 cm	Recipiente de cloruro de polivinilo altura de 4 cm Ø 11 cm	Gránulos de grafito (165 g)	Filtro de grafito Espesor 3 mm
Humedales artificiales asistidos electroquímicamente				
Yadav et al. [52] 0.016 W/m ²	Tubo de PVC Altura - 62 cm Ø 10.5 cm Volumen 5 L	Separación entre electrodos – 32.5 cm	<ul style="list-style-type: none"> ● Ánodo enterrado en el fondo del reactor ● No menciona características del ánodo 	<ul style="list-style-type: none"> ● Cátodo enterrado cerca de la raíz ● No menciona las características del cátodo
Mohan et al. [56] 0.057 W/m ² Chiranjeevi et al. [40] 0.178 W/m ²	Tanque de acrílico 38 x 25 x 28 cm 24 L	Separación entre electrodos – 1.- 18 cm 2.- 8 cm	<ul style="list-style-type: none"> ● Ánodo enterrado 1cm en los sedimentos ● Discos de grafito Ø 10 cm, espesor 1 cm 	<ul style="list-style-type: none"> ● Cátodo en la superficie ● Discos de grafito Ø 10 cm, espesor 1 cm
Liu et al. [53] 0.012 W/m ² Fang et al. [54] 0.030 W/m ²	Cilindro de acrílico Altura - 52.5 cm Ø 30 cm Volumen 5 L	Separación entre electrodos – 20 cm	<ul style="list-style-type: none"> ● Ánodo enterrado a 22.5 cm profundidad ● Capa de carbón activado (10 cm), Ø 3-5 mm 	<ul style="list-style-type: none"> ● Cátodo entre la superficie y la raíz ● 2.5 cm Carbón activado, 3-5 mm Ø+malla de acero inoxidable
Zhao et al. [55] 0.009 W/m ²	Cilindro de PVC Altura - 50 cm Ø 14.5 cm Volumen 5 L	Separación entre electrodos – 30 cm aproximadamente	<ul style="list-style-type: none"> ● Ánodo enterrado en lodo de alumbre a 39 cm de profundidad ● Placa de grafito 9.5x9.5x1 cm 	<ul style="list-style-type: none"> ● Cátodo enterrado a 9 cm en grava, en contacto con la raíz ● Placa de grafito 9.5x9.5x1 cm

Un contenido orgánico reducido en el electrolito se asocia con valores de generación eléctrica bajos, por lo que se recomienda utilizar algún suplemento o sustrato para obtener mejores resultados [15]. También se han observado variaciones en la intensidad de la electricidad generada relacionadas con diferentes sustratos. Los compuestos orgánicos y sustancias más utilizados para alimentar a los microorganismos varían entre glucosa, glutamato, almidón procesado, agua residual, agua de río, sedimentos marinos, etanol, acetato, propionato y butirato. En diversos estudios el acetato se utiliza con buenos resultados, aún mejores que con la glucosa o el butirato [15, 45, 58]. El acetato es uno de los mejores compuestos orgánicos para estimular los exudados de las raíces y mejorar la generación de electricidad aún en la oscuridad en CCMV [15].

Los contaminantes presentes en el agua residual de tipo doméstico son en su mayoría sustancias orgánicas, pudiendo contener en menor proporción, otros contaminantes de origen inorgánico, algunos de ellos son biodegradables y otros no biodegradables. La mayor parte de los contaminantes orgánicos son utilizados por los microorganismos como fuente de energía y para la formación de biomasa [45]. El agua residual sintética a utilizar debe proveer una fuente de carbono, nitrógeno, fósforo y trazas de algunos metales. Todos estos compuestos deben ser los requeridos para la reproducción y mantenimiento de los microorganismos en el sistema [59].

Una planta necesita nutrientes primarios: nitrógeno, fósforo y potasio; macronutrientes secundarios: calcio, magnesio y azufre y micronutrientes que son necesarios en proporciones mucho menores: hierro, manganeso, cloro, cobre, zinc, boro y molibdeno. En estudios realizados con CCMV, estos nutrientes son suministrados por medio de una “solución nutritiva Hoagland modificada”, que contiene todos los elementos necesarios para que una planta se desarrolle en condiciones hidropónicas. En el caso de los estudios realizados en sembradíos de arroz, los nutrientes y parte de la materia orgánica fueron suministrados por el suelo en el que se encontraban las plantas (Tabla 3.2).

En HA-AEQ, la materia orgánica y los nutrientes son suministrados en el AR que se introduce con el objetivo de ser tratada y, al mismo tiempo, de alimentar a los microorganismos que contribuirán con la generación de electricidad. La carga orgánica varió en algunas investigaciones para adaptar el sistema con una carga orgánica inicial baja y también, para observar la influencia de diferentes concentraciones orgánicas en la generación de electricidad y en la remoción. Se han incluido distintos contaminantes en el agua residual, desde colorantes [52, 54], agua residual doméstica y de una destilería [50, 56], hasta agua residual proveniente de una granja de puercos [55]. En cada caso los componentes y las cargas orgánicas han sido diferentes, las remociones y la generación eléctrica logradas tienen distintas implicaciones, dada la diversidad de las sustancias involucradas (Tabla 3.2).

En el caso de CCMV con dos compartimentos, el uso de un cátodo o electrolito en la sección del cátodo, aumenta la resistencia interna de la celda y hace que decrezca la eficiencia

de la misma. Sin embargo, el objetivo de estos sistemas es confinar las semi-reacciones de manera que se tenga la mejor generación de electricidad posible.

Una de las estrategias en celdas con dos compartimentos es estudiar la aplicación de diferentes aceptores finales de electrones en el cátodo, además del oxígeno, como son: el ferricianuro de potasio, el peróxido de hidrógeno o los nitratos. A pesar de los resultados obtenidos con estos aceptores, el oxígeno es considerado como el aceptor final de electrones más propicio por su abundancia y disponibilidad sin costo, por su alto potencial de oxidación y porque no es tóxico, su uso es sustentable y no produce residuos químicos contaminantes [19, 44, 45]. Por otro lado, la reacción del cátodo más relevante para la producción de electricidad en CCM es la reacción de reducción del oxígeno, produciendo un potencial de cátodo mayor que con ferricianuro [22].

Los electrones y protones se combinan en el cátodo con el oxígeno para obtener agua, por lo que la reducción del oxígeno en el cátodo es otro de los mecanismos fundamentales en la generación de corriente eléctrica en una CCM [45]. En estudios con CCMV y en HA-AEQ el oxígeno es un aceptor de electrones usado con frecuencia, especialmente en donde no hay dos compartimentos. El ferricianuro se ha utilizado en las celdas con hidrófitas que se conforman por dos compartimentos, consiguiendo resultados similares que con oxígeno (Tabla 3.2).

3.3.5 Empaque

En un SBE con plantas, el lecho de soporte debe cumplir con ciertas características, debe permitir tanto el desarrollo de las raíces, como el desarrollo de la parte aérea de la planta, además de tener una conductividad eléctrica alta [57]. Arends *et al.* [60] compararon la eficiencia en el transporte de cargas eléctricas en fieltro y polvo de carbono con diferentes características, encontrando que el material que mejor transfiere los electrones son los gránulos con un diámetro de 1 a 5 mm, seguido del fieltro con un espesor de 18 mm. Experimentaron también, con el objetivo de encontrar la mejor proporción al mezclar carbono en polvo con suelo y fieltro con suelo. Observaron que la mejor proporción en la mezcla con polvo fue al 100 y 67% del volumen de la celda con polvo de carbón y el resto con suelo. Con respecto al fieltro, el mejor porcentaje del volumen del reactor ocupado por fieltro fue del 24%. Lo anterior tal vez se deba a que el suelo bloquea mecanismos como la migración de protones del ánodo al cátodo y la difusión de los exudados a la superficie del ánodo. Con el bloqueo se aumenta la resistencia óhmica y la resistencia por la transferencia de masa [19].

En las investigaciones realizadas en CCMV se utilizó grafito en polvo o en gránulos, como el medio en el cual la especie vegetal desarrolló sus raíces, logrando el crecimiento de 5 especies vegetales diferentes y comprobando la baja toxicidad del grafito [13, 14, 16, 35, 51]. En otras investigaciones se utilizó suelo como medio de soporte y de crecimiento [15, 16, 49]. La mayoría de los estudios con HA-AEQ incluyen grava, aunque existen también los que contienen sedimentos de un lago y lodo de alumbre de una planta potabilizadora (Tabla 3.3).

Tabla 3.2 Electrolitos utilizados en las investigaciones realizadas con CCMV y HA-AEQ

Referencia / Generación máxima	Alimento para microorganismos	Alimento para plantas	Solución amortiguadora	Catolito
Celdas de combustible microbianas vegetales				
Strik et al. [13] 0.067 W/m ²	Acetato de potasio	Solución nutritiva Hoagland modificada	NaOH	Agua desmineralizada
Timmers et al. [14] 0.1 W/m ²	Acetato / 20 mL/L de acetato de potasio 2M	Solución nutritiva Hoagland modificada	Fosfato 8 mM *Se adicionó NaCl y MgCl para incrementar la conductividad	Solución de ferricianuro de potasio 50 mM
Helder et al. [35] 0.222 W/m ²	No aplicó	Solución nutritiva Hoagland modificada	Solución amortiguadora de fosfato (KH ₂ PO ₄ Y K ₂ HPO ₄ 20 mM, pH 7)	Solución amortiguadora de fosfato (KH ₂ PO ₄ Y K ₂ HPO ₄ 20 mM, pH 7)
Kaku et al. [15] 0.006 W/m ²	No aplicó	El suelo, previamente se enriqueció con materia orgánica y nutrientes para las plantas Recibió el agua de un sistema de irrigación (no especifica qué tipo de agua se utilizó)		No aplicó
Schamphelaire et al. [16] 0.033 y 0.017 W/m ²	No aplicó	Sólo al inicio de la investigación se aplicó solución nutritiva Hoagland		Solución de ferricianuro 100 mM con solución amortiguadora de fosfato 100 mM
Takanezawa et. al. [49] 0.014 W/m ²	No aplicó	Las plantas recibieron agua por riego (No se especifica el tipo de agua que se empleó)		No aplicó
Timmers et al. [51] 0.39 W/m ²	Acetato 0.02 mol/L	Solución Hoagland 0.008 mol/L	Solución amortiguadora de fosfato de potasio, pH 6.8	No lo menciona
Humedales artificiales asistidos electroquímicamente				
Yadav et al. [52] 0.016 W/m ²	ARS con sacarosa y azul de metileno	NH ₄ Cl, KH ₂ PO ₄ , K ₂ HPO ₄ , Mg, Cl, Co, Zn, Cu, Ca, Mn	No aplicó solución amortiguadora de pH ni catolito	
Mohan et al. [56] 0.057 W/m ²	Días 1-60 AR doméstica DQO 420 mg/L pH 7.8, no se ajustó	AR proveniente de una destilería , de un reactor acidogénico - pH 6.2 No se ajustó el pH Días 61-124 - DQO 820 mgDQO/L Días 125-210 - DQO 1350 mgDQO/L		
Chiranjeevi et al. [40] 0.178 W/m ²	AR doméstica pH 7.8, no se ajustó Días 1-60 DQO 124 mg/L	AR proveniente de una destilería , de un reactor acidogénico Días 61-124 - DQO 146 mgDQO/L - pH 8 Días 125-210 - DQO 180 mgDQO/L - pH 7.3 No se ajustó el pH		
Liu et al. [53] 0.012 W/m ²	Glucosa 193-205 mgDQO/L	Macro y micronutrientes NaHCO ₃ , KCl, NH ₄ Cl	Solución amortiguadora de pH 50mM Fosfato pH 7.4	
Fang et al. [54] 0.030 W/m ²	Colorante azo ABRX3 + Glucosa	NH ₄ Cl, NaH ₂ PO ₄ , Na ₂ HPO ₄ , KCl, NaHCO ₃ Otros elementos traza		
Zhao et al. [55] 0.009 W/m ² 76.5% Remoción DQO	Agua residual de una granja de puercos	pH 7.76 3190 – 7360 mgDQO/L (Flujo intermitente) 1058±421 mgDQO/L (En flujo continuo)		

Tabla 3.3. Medios de empaque utilizados en las investigaciones realizadas con CCMV y HA-AEQ

Referencia Generación máxima	Medio de empaque	Especie vegetal	Inóculo
Celdas de combustible microbianas vegetales			
Strik et al. [13] 0.067 W/m ²	Grafito en polvo (1.5-5mm)	<i>Glyceria maxima</i>	Bacterias de una CCM alimentada con acetato
Timmers et al. [14] 0.1 W/m ²	Grafito en polvo (1.5-5mm)	<i>Spartina anglica</i>	Inóculo de una CCM alimentada con acetato
Helder et al. [35] 0.222 W/m ²	Grafito en polvo (1 mm)	<i>Arundinella anomala</i> <i>Spartina anglica</i>	No especifica
Kaku et al. [15] 0.006 W/m ²	Suelo de un campo de cultivo	<i>Oryza sativa L. cv. Satojiman</i>	No especifica
Schampelaire et al. [16] 0.033 y 0.017 W/m ²	Vermiculita, suelo, grafito en polvo	<i>Oryza sativa ssp. indica</i>	Efluente de una CCM con acetato. También se inoculó el cátodo
Takanezawa et. al. [49] 0.014 W/m ²	Suelo de un campo de cultivo	<i>Oryza sativa L. cv. Satojiman</i>	No especifica
Timmers et al. [51] 0.39 W/m ²	Gránulos de grafito	<i>Glyceria maxima</i>	Bacterias electroquímicamente activas
Humedales artificiales asistidos electroquímicamente			
Yadav et al. [52] 0.016 W/m ²	Grava 2-4 mm	<i>Canna indica</i>	Lodo marino de la bahía de Bengala (India)
Mohan et al. [56] 0.057 W/m ²	Sedimentos de un lago	<i>Eichhornia crassipe</i> También existían caracoles y algas	Sedimentos de un lago. Lago Saroornagar, India
Chiranjeevi et al. [40] 0.178 W/m ²	Sedimentos de un lago	<i>Bryophyllum pinnatum</i> , <i>Solanum lycopersicum</i> , <i>Oriza sativa</i> , <i>Lycopodium</i> y <i>Adiantum</i> (Helechos), <i>Hydrilla verticillata</i> , <i>Myriophyllum</i> (plantas sumergidas)	Sedimentos del lago Lago Saroornagar, India
Liu et al. [53] 0.012 W/m ²	Grava 3-6 mm	<i>Ipomoea aquatica</i>	Lodo anaerobio de una planta de tratamiento de agua residual, China
Fang et al. [54] 0.030 W/m ²	Carbón activado 3-5 mm		
Zhao et al. [55] 0.009 W/m ²	Grava 25.5 mm *Se colocó lodo de alumbre en el ánodo	<i>Phragmites australis</i>	La misma agua residual proveniente de una granja de puercos

3.3.7 Especie vegetal

Las especies vegetales que formen parte de SBE deben tener características especiales, entre ellas, que sus raíces sean capaces de vivir en ambientes anaerobios, dado que estas son las condiciones en las que se llevan a cabo las funciones del ánodo. Las plantas acuáticas sobreviven en condiciones anóxicas y/o anaerobias, por lo que son aptas para este tipo de CCM. Asimismo existen plantas acuáticas que forman parte de los humedales artificiales para el tratamiento de AR.

El uso de plantas perennes evita el cambio periódico de la instalación eléctrica y permite la generación de potencia eléctrica por periodos mayores. Las plantas que se han empleado en estudios de CCMV son plantas acuáticas como: *Glyceria maxima*, *Oryza sativa*, *Spartina anglica*, *Anisogramma anomala* y *Arundo donax* [13-15, 35, 49, 51]. Con todas ellas se obtuvo generación de corriente eléctrica, obteniendo mayores voltajes con *Glyceria maxima* y con *Spartina anglica* [35,51]. En los estudios con HA-AEQ también se han empleado especies vegetales acuáticas, entre ellas, *Eichhornia crassipe*, *Canna indica*, *Bryophyllum pinnatum*, *Solanum lycopersicum*, *Oryza sativa*, *Lycopodium* y *Adiantum*, *Hydrilla verticillata*, *Myriophyllum*, que son plantas sumergidas, *Ipomoea aquatica* y *Phragmites australis* [40, 52-55](Tabla 3.3).

3.3.8 Inóculo

En una CCM, las bacterias electroquímicamente activas (en adelante, BEQA) oxidan la materia orgánica y transfieren electrones hacia el ánodo. Al estudiar la biopelícula de la superficie del ánodo de varias CCM, se ha descubierto una variedad de consorcios bacterianos, por lo que se cree que este tipo de organismos se encuentran en diversos lugares en la naturaleza [45]. Las bacterias electroquímicamente activas también son conocidas como “electrógenas (*electricigens*)” “organismos anodofílicos” o exoelectrógenos (*exoelectrogens*) [45, 61]. Este tipo de organismos se caracterizan por:

- Tener la habilidad de transferir electrones exocelulares a los electrodos sin la necesidad de algún mediador exógeno
- Ser capaces de oxidar completamente los compuestos orgánicos utilizando como único aceptor de electrones al ánodo.

Estos organismos varían de acuerdo con el tipo de inóculo que se aplique, el tipo de sustrato y en el caso de las CCMV, también influye el tipo de especie vegetal que interviene [45, 61]. Existen microorganismos que se encuentran alojados en los rizomas de algunas especies vegetales que también son BEQA.

Un inóculo para una CCM varía desde sedimentos marinos o de cuerpos de agua dulce hasta plancton marino y lodo proveniente de un reactor anaerobio [45]. Cuando se inocula una CCM con una cepa mixta, se espera que las BEQA sobrevivan y otros microorganismos más que viven en simbiosis con ellas. En los análisis realizados en CCM se ha encontrado, además de *Geobacter* o *Shewanella*, una variedad de especies a grado tal que no se encuentra una especie dominante. Esto se debe a que los BEQA comúnmente necesitan de las funciones que realizan otros microorganismos, por ejemplo, los biodegradadores que complementan su actividad oxidativa [45, 61].

Entre los microorganismos encontrados están: *Shewanella putrefaciens*, *Geobacteraceae sulfurreducens*, *Geobacter multireducens*, *pseudomonas*, *acidobacteria*, *proteobacterias* α , β y δ , así como *firmicutes* [49, 45, 61]. Las especies *Geobacter*, que transfieren directamente electrones a los electrodos, son más ventajosas cuando compiten con la *Shewanella* por el espacio en el ánodo

debido al sustrato que éstas últimas utilizan. La familia *Geobacteraceae* puede transferir electrones directamente en el electrodo; sin embargo, los donadores de electrones que estos organismos pueden utilizar son limitados (ácidos orgánicos simples como el acetato). Por lo tanto, dependen o necesitan de los organismos degradadores para producir su donador de electrones a partir de compuestos orgánicos complejos como la glucosa. Esto explica la variedad en la composición de la comunidad bacteriana en una CCM alimentada con glucosa. En una CCM alimentada con sustancias más simples, la variedad no es tan amplia [44, 45].

Todo lo anterior indica que la cooperación de distintos consorcios y las rutas metabólicas respectivas son necesarias para convertir eficientemente la energía almacenada en la materia orgánica en electricidad [44, 45]. Por lo tanto, para inocular y operar una CCM es mejor utilizar un cultivo mixto que uno puro, ya que las interacciones sinérgicas de los microorganismos benefician la generación de electricidad, a pesar de que los microorganismos involucrados sean desconocidos de la misma forma que las rutas metabólicas respectivas.

En trabajos con plantas de arroz, los microorganismos descubiertos son: *Desulfobulbus* y poblaciones relacionadas con las *Geobacter*, observados en la superficie del ánodo y relacionados con la producción de corriente eléctrica. También se encontró δ -*proteobacteria* *Anaeromyxobacter* sp., en la biopelícula del ánodo, sin tener la seguridad de que estas poblaciones participen en la producción de corriente eléctrica. En el suelo del campo de arroz, los organismos que pertenecen a β -*proteobacteria* son relevantes para la degradación de los exudados de la raíz, mientras que las principales bacterias que producen corriente y que pertenecen a las δ -*proteobacteria* no fueron capaces de asimilar los exudados de las raíces. Desde esta perspectiva, la degradación de los exudados podría no estar directamente relacionada con la generación de electricidad [15]. En el inóculo puede haber organismos que se adhieran al ánodo pero que no lo tomen como aceptor de electrones.

3.3.6 Circuito eléctrico externo

Los materiales utilizados en el circuito eléctrico externo deben permitir el libre flujo de los electrones; de esta manera se disminuye la resistencia interna de la celda y disminuyen las pérdidas óhmicas. En la construcción del circuito externo se utilizan una variedad de materiales que van desde cables de cobre hasta cables de oro recubiertos con teflón. En los experimentos en los que se han obtenido los valores mayores en generación de electricidad se han empleado cables de oro [14, 35, 51]. En el circuito externo de las CCMV también se utilizan barras de grafito y las resistencias externas fijas varían en su capacidad desde 10 hasta 1000 ohms (Tabla 3.4). En los HA-AEQ se emplean generalmente cables de cobre, en algunos experimentos se incluyen barras de grafito y las resistencias externas aplicadas para la polarización varían entre 5 y 100 000 Ω .

3.4 Materiales y configuración seleccionados

A partir de la revisión bibliográfica se determinó la configuración física y los materiales que se utilizaron en los experimentos de este trabajo de tesis. La configuración que se utilizó consistió en un compartimento individual, con el ánodo enterrado en el fondo del reactor y cercano a las raíces. El cátodo se ubicó en la superficie del medio de empaque para estar en contacto con el oxígeno y utilizarlo como aceptor final de electrones. Se dejaron entre 7 y 15 cm de espacio entre los electrodos, dependiendo del experimento realizado. Para conformar los reactores se utilizaron contenedores cilíndricos de acrílico y de PVC con diferentes dimensiones dependiendo del objetivo particular estudiado (Figura 3.1).

Tabla 3.4 Circuito eléctrico

Referencia Generación máxima	Colector de corriente	Resistencia externa
Celdas de combustible microbianas vegetales		
Strik et al. [13] 0.067 W/m ²	Barras de grafito Cable de cobre	Resistencia externa de 1000 Ω
Timmers et al. [14] 0.1 W/m ²	Cable de oro cubierto con teflón y cable de cobre	Resistencia externa de 1000 Ω
Helder et al. [35] 0.222 W/m ²	Barras de grafito y cable de oro	Resistencia externa de 1000 Ω
Kaku et al. [15] 0.006 W/m ²	Cables encapsulados vía epóxica	Resistencia externa 100 Ω
Schamphelaire et al. [16] 0.033 y 0.017 W/m ²	Barras de grafito y cable	Resistencia variable 75 – 500 Ω
Takanezawa et al. [49] 0.014 W/m ²	Cables encapsulados vía epóxica	Resistencia externa 10, 100 y 1000 Ω
Timmers et al. [51] 0.39 W/m ²	Cable de oro y cable de cobre recubierto con teflón	Resistencia externa de 900 Ω
Humedales artificiales asistidos electroquímicamente		
Yadav et al. [52] 0.016 W/m ²	Cables de cobre	No especifica
Mohan et al. [56] 0.057 W/m ²	Cables de cobre	30 – 0.05 KΩ
Chiranjeevi et al. [40] 0.178 W/m ²	Cables de cobre	30 – 0.05 KΩ
Liu et al. [53] 0.012 W/m ²	Cables de titanio	1000 Ω
Fang et al. [54] 0.030 W/m ²	Cables de titanio	5 – 100 000 Ω
Zhao et al. [55] 0.009 W/m ²	Cables de cobre	12 000 Ω

En esta investigación no se usó una membrana de intercambio catiónico, considerando que aún con membrana, en la práctica, la mezcla de reactantes se presenta [62]. Además, en una CCM con sedimentos o con una matriz de soporte es común que se presente una barrera redox natural como separación [63]. De esta forma, la concentración de oxígeno disminuye con la profundidad del reactor y es posible evitar la difusión del oxígeno en la zona del ánodo sin incluir una membrana [19]. Por otro lado, la resistencia óhmica incrementa exponencialmente usando una membrana de intercambio catiónico con una baja concentración

de electrolitos en el agua residual [64]. En experimentos realizados con reactores con y sin membrana, los reactores sin membrana tuvieron el mejor desempeño eléctrico, atribuyendo parte de la diferencia en los resultados a la presencia de la membrana [38]. Finalmente, el uso de una membrana incrementa considerablemente el costo del reactor [19].

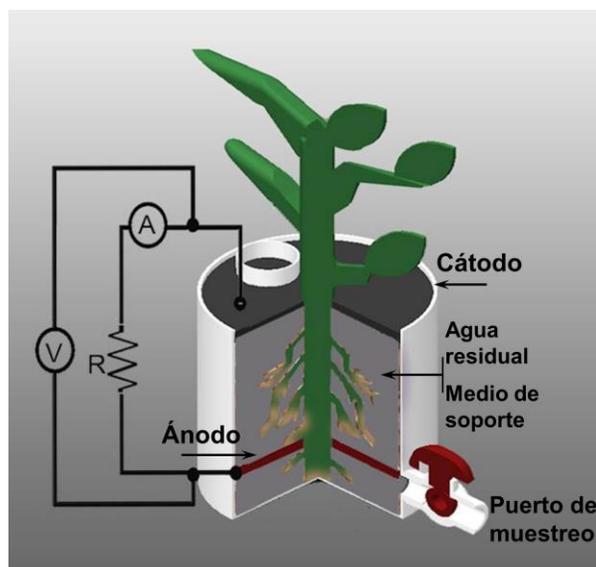


Figura 3.1 Configuración general de los reactores experimentales

El transporte de iones requiere la resistencia mínima posible [64]; sin embargo, el suelo bloquea la migración de protones a través de la matriz de soporte [49], por lo que en los primeros experimentos de este trabajo de investigación se empleó un lecho de grafito como soporte para las plantas, en los últimos experimentos se utilizó también tezontle como medio de soporte. Uno de los factores determinantes en el desempeño de una CCM es la cantidad de biocatalizadores que existen en el ánodo (BEQA) y esto se favorece con el incremento del área superficial en el ánodo [45]. A mayor área superficial en el ánodo, se incrementa el contacto entre los microorganismos y el electrodo. Esto induce una menor resistencia interna y una mayor densidad de potencia [19]. Un área superficial mayor se alcanza con electrodos de fieltro de grafito. Otra forma eficiente de aumentar el área en el ánodo es usando capas de gránulos de carbono [44]. En todos los reactores de este proyecto el ánodo se conformó por un fieltro de grafito, excepto en el experimento en el que se probaron diferentes arreglos anódicos (Capítulo 8). En los primeros experimentos también se aplicó el lecho de grafito como soporte para las plantas (Capítulos 4, 5 y 6). El fieltro tenía un espesor de 6 mm, también el cátodo consistió de una pieza de fieltro de grafito (Luken Tecnología Química, México). El cátodo permaneció en la superficie del lecho de soporte, expuesto directamente al aire, con el objetivo de procurar la reacción de reducción del oxígeno [45].

El circuito eléctrico externo se construyó con cables de cobre conectados directamente a los electrodos en los primeros experimentos. En los experimentos de los Capítulos 6, 8 y 9 se empleó también una barra de grafito como colector de corriente. Las características de las barras empleadas se mencionan en cada experimento.

El electrolito consistió en la solución nutritiva para la planta y en el AR sintética a tratar, que incluía el sustrato requerido por las bacterias y los nutrientes para las plantas. La solución nutritiva y el agua residual sintética contenían los mismos nutrientes en las mismas concentraciones, la fuente externa de carbono era la diferencia. Los nutrientes se determinaron con base en los requerimientos de la especie *Phragmites australis* para lograr una degradación óptima de materia orgánica del AR sintética en un HA [65]. Los nutrientes y sus concentraciones se muestran en la Tabla 3.5, los compuestos mencionados se diluyeron en agua de la llave.

Tabla 3.5 Concentración de nutrientes del agua residual sintética y de la solución nutritiva*

Elemento adicionado	Compuesto fuente	Concentración
Nitrógeno	(NH ₄) ₂ SO ₄	20 mgN/L
Potasio y fósforo	KH ₂ PO ₄	10 mgK/L 7.95 mg P/L
Magnesio	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1 mgMg/L
Carbono	CH ₃ COOK	300 mgDQO/L

*las tres primeras sales (sulfato de amonio, fosfato dibásico de potasio y sulfato de magnesio) eran los componentes de la SN disueltos en agua de la llave.

Se emplearon carrizos (*Phragmites australis*) que son plantas emergentes acuáticas usadas ampliamente para la construcción de humedales artificiales en México; además, su rizoma es capaz de vivir en un ambiente aerobio-anaerobio, necesario para un buen funcionamiento del ánodo en una CCMV; proliferan sin problemas de plagas, lo que ocurre muy a menudo con los tules, *Typha latifolia*, otra hidrófita ampliamente estudiada en México y el resto del mundo en HA. En el último experimento también se probó la especie vegetal *Typha latifolia*, con el objetivo de comparar el desempeño de este tipo de SBE con esta especie vegetal.

El inóculo se aplicó en los últimos experimentos, utilizando lodo proveniente de un reactor anaerobio que trataba agua residual de una cervecera (Capítulos 6, 8 y 9).

3.5 Operación del sistema experimental

Los experimentos se realizaron en los Laboratorios 301, 301 y 303 de la Facultad de Química de la UNAM. Los reactores se ubicaron en el exterior, a la sombra, bajo condiciones de iluminación y temperatura naturales, es decir, estas variables no se controlaron. La alimentación se realizó de manera intermitente. El tiempo de residencia fue de dos días, aunque, en los experimentos con reactores pequeños no se pudo establecer el tiempo de residencia por la evaporación y transpiración, que ocasionó la restitución de la solución nutritiva (SN) que se consumía (Capítulos 4, 5, 7 y 8). Los reactores se mantuvieron la mayor parte del tiempo en circuito abierto.

3.6 Técnicas analíticas

Se llevó a cabo la medición de parámetros como el pH, la temperatura y la conductividad eléctrica en el interior de la celda con un equipo de campo multiparámetro Conductronic PC18 (México). La vitalidad de la planta se registró observando el nacimiento de nuevos brotes y el crecimiento de los ya existentes, además de la cuantificación de hojas verdes y secas.

El voltaje en circuito abierto (VCA) se refiere al voltaje de la celda cuando no existe una resistencia eléctrica conectando el circuito eléctrico externo. El voltaje en circuito cerrado (VCC) es el voltaje registrado al momento de cerrar el circuito con una resistencia eléctrica. El potencial de un electrodo se refiere al potencial del ánodo o cátodo medido con respecto a un electrodo de referencia, como es el electrodo estándar de Hidrógeno.

El voltaje se midió en circuito abierto con un multímetro BK Precision 390A (EEUU). El voltaje en circuito cerrado que representa el comportamiento eléctrico de la celda se evaluó por medio de curvas de polarización y de potencia. Para ello se construyeron dos cajas de resistencias variables. En la primera se utilizó un reóstato de 5 a 550 Ω ; en la segunda se utilizaron resistencias fijas entre 1000 y 100 Ω , incluyendo también una resistencia de 10 y de 1 Ω . De este modo, se aplicó un decremento periódico de la resistencia eléctrica (cada 2 minutos) a cada celda, mientras que con un multímetro se medía el voltaje y con otro, la corriente (Multímetro STEREN MUL-600). Las densidades de potencia (DP) y de corriente (j) se normalizaron considerando el área geométrica del ánodo en cada experimento, es decir, considerando el diámetro del fieltro del ánodo en cada caso, el objetivo de utilizar esta área es para establecer una comparación con los resultados que se han reportado con el mismo tipo de sistemas.

La demanda química de oxígeno se determinó con el método titulométrico en reflujo cerrado de los Métodos estandarizados para el análisis de agua potable y agua residual [66].

Se realizaron otros experimentos microbiológicos y de micrografías. Éstos se llevaron a cabo sólo en algunos experimentos y en el capítulo respectivo se especifican las técnicas analíticas empleadas.

Capítulo 4

Generación de electricidad en una CCMV con *Phragmites australis*

En este capítulo se evaluaron las características de una bio-celda con *Phragmites australis* en términos de la electricidad generada, con el fin de determinar si el diseño del sistema bio-electroquímico elegido es apto para la generación de electricidad introduciendo esta especie vegetal.

Al final de la experimentación se generó electricidad con valores de densidad de potencia y de corriente comparables con los reportados en otras investigaciones, por lo que se determinó que el diseño elegido es adecuado para la generación de electricidad.

4.1 Introducción

El arreglo de los componentes de una CCMV se basa en dos condicionantes: la inclusión de una membrana de intercambio catiónico o la ausencia de la membrana en la bio-celda. En ocasiones, el empleo de la membrana implica que se utilicen dos contenedores, uno para el ánodo y otro para el cátodo, aunque todos los componentes pueden establecerse en un solo recipiente. Los primeros dispositivos se conformaron considerando ambas variantes [13-16, 35, 49].

Las primeras CCMV se construyeron con dos compartimentos y con especies vegetales que requerían poco espacio. Las bio-celdas incluían fieltro de grafito en los electrodos, grafito en polvo y una membrana de intercambio catiónico en el compartimento del ánodo, la planta se alojaba en la zona anódica para abastecer a los microorganismos electrogénicos de sustrato por medio de los exudados liberados por la planta. El circuito eléctrico se integraba por una barra de grafito como colector de corriente en cada electrodo, cables de cobre y una resistencia eléctrica externa de 1000Ω [13]. En un segundo estudio de este mismo grupo de investigación se emplearon cables de oro como colectores de corriente, unidos a cables de cobre [14]. En una tercera investigación se probaron CCMV con tres diferentes especies, el diseño fue similar a los anteriores, pero el ánodo no tenía un fieltro de grafito, sólo gránulos, su colector de corriente era una barra de grafito, mientras que en el cátodo, conformado por un fieltro, el colector de corriente consistió en un cable de oro unido a un cable de cobre [35]. Los experimentos incluyeron una membrana entre los compartimentos del ánodo y del cátodo, además se colocaron en un gabinete para controlar la temperatura y la iluminación a la que estaban expuestos los reactores.

Otros experimentos presentaron modificaciones de acuerdo con los factores estudiados. De Schamphelaire *et al.* [16] construyeron diferentes configuraciones de CCMV comparando los resultados de electricidad obtenidos entre una y otra configuración. En su investigación utilizaron fieltro de grafito como ánodo en un diseño y grafito en polvo en otro; probaron dos tipos de cátodo, uno expuesto al aire y otro con ferrocianuro como aceptor final de electrones; en el segundo incluyeron una membrana de intercambio catiónico. El medio de soporte también varió entre un diseño y otro utilizando suelo, vermiculita o grafito granular. Las condiciones de iluminación y temperatura a las que estuvieron expuestos los reactores fueron controladas en un periodo y se sometieron a condiciones naturales al aire libre en otro. Kaku *et al.* [15], instalaron la celda bio-electroquímica directamente en un sembradío de arroz, al aire libre bajo la luz del sol, no utilizaron membrana separación y los electrodos tenían una separación de 5 cm, conformados por fieltro de grafito. De la misma manera, Takanezawa *et al.* [49], reportan la instalación de un sistema bio-electroquímico en un sembradío de arroz con materiales similares que Kaku *et al.* [15], pero variando la profundidad del ánodo, la adición de platino al cátodo y la resistencia externa, para determinar su influencia en la generación de electricidad. En los tres últimos estudios mencionados se utilizaron plantas de arroz (*Oryza*

sativa), mientras que en los primeros, las especies *Glyceria máxima*, *Spartina anglica*, *Arundinella anomala* y *Arundo donax*.

Al inicio de este trabajo de tesis existía información muy limitada con respecto a la instalación de una celda de combustible microbiana vegetal. Era necesario definir la configuración que tendrían las bio-celdas en esta investigación, por lo que el objetivo del primer experimento fue definir la configuración física de los reactores y las condiciones de operación que condujeran a la generación de una diferencia de potencial eléctrico y de una corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo. Para ello se construyó una celda de combustible microbiana con la especie vegetal *Phragmites australis*, que es ampliamente utilizada en humedales artificiales en México y en otros países.

4.2 Metodología

4.2.1 Construcción de una celda microbiana vegetal de prueba

Con el objetivo de determinar las condiciones de operación y la configuración física de las celdas, se conformó una celda microbiana vegetal de prueba. Para esta primera celda se utilizó un recipiente cilíndrico de acrílico con un volumen de 0.63 L (10 cm de alto y 9.5 cm de diámetro). Se colocó un trozo de fieltro de grafito (diámetro de 9.5 cm y espesor de 0.63 cm) 3 cm encima del fondo del reactor (Grupo ROOE, México). Este fieltro constituyó el ánodo de la celda de combustible, en el que se entretejió un trozo de cable de cobre sin aislante (calibre No. 18) permitiendo que el resto del cable, cubierto por aislante, pudiera salir de la celda. Posteriormente se agregó grafito en polvo con un tamaño de partícula menor a 0.074 mm (Luken Tecnología Química, México). Se introdujo un ejemplar de la especie vegetal *Phragmites australis* en el reactor. A continuación, se adicionaron 300 mL de solución nutritiva para la planta. La composición se especifica en el Capítulo 3, sección 3.4. Para conformar el cátodo se introdujo un fieltro de grafito con las mismas dimensiones y características que el fieltro del ánodo. Este fieltro se ubicó cercano a la superficie del agua y en éste también se entretejió un trozo de cable de cobre. El fieltro del cátodo se instaló después de 10 días de iniciar la construcción de la celda. La celda finalmente quedó conformada como se ilustra en las Figuras 4.1a y 4.1b. La planta se extrajo del Vivero Forestal de Coyoacán, al momento de introducirla en la celda tenía 5 brotes de diferentes alturas (desde 3.5 hasta 44 cm), el 95% de sus hojas presentaban coloración verde. Después de su extracción, la planta se enjuagó con agua de la llave hasta eliminar los restos de sedimentos y estuvo en hidroponía durante 8 meses previos.

4.2.2 Condiciones de operación

Las condiciones de operación se modificaron a lo largo del periodo experimental en el que se varió la ubicación y, por lo tanto, la iluminación y la temperatura. Se probó la generación eléctrica de la celda bajo la luz del sol y bajo la sombra (al aire libre) y al interior del

laboratorio (Laboratorio 301 del Conjunto E, de la Facultad Química de la UNAM). Durante ese tiempo se restituyó la solución nutritiva que se consumía por la evapotranspiración. Durante esta etapa de la investigación no se manipuló el tiempo de residencia hidráulico (en adelante, TRH), ni el flujo. No se adicionó ningún inóculo a la celda considerando que en la rizosfera se establece un consorcio bacteriano [13]. La celda se mantuvo a temperatura ambiente.



Figura 4.1a Conformación de la celda

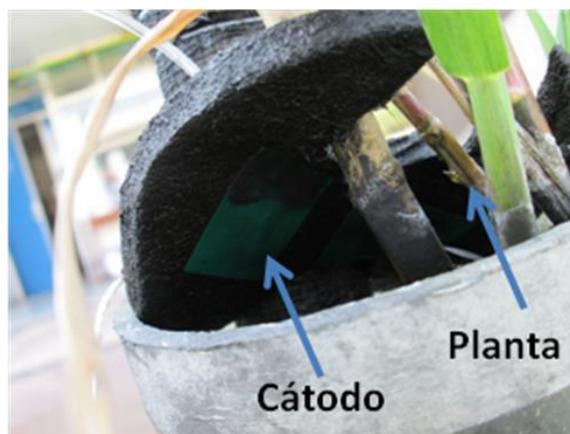


Figura 4.1b Cátodo instalado

4.2.3 Técnicas analíticas

A partir del día 14 de operación se inició la medición del voltaje en circuito abierto y de otros parámetros como el pH, la temperatura, la conductividad eléctrica y el potencial de óxido-reducción en el electrolito de la celda (POR). El voltaje se midió en circuito abierto durante 74 días, con un multímetro BK Precision 390A (EEUU). El pH, la conductividad eléctrica y la temperatura se determinaron con un equipo de campo multiparámetro Conductronic PC18 (México).

El potencial de óxido-reducción (Eh) se utilizó para medir indirectamente la presencia de oxígeno disuelto en el medio y determinar sus condiciones oxidantes o reductoras. El potencial redox es un valor relativo medido contra un electrodo de referencia (como el electrodo normal de hidrógeno, el de calomel de HgCl ó Hg₂Cl₂ o el electrodo plata/plata cloruro: Ag/AgCl[sat], KCl[sat]), su registro se da en milivoltios o voltios. Un valor Eh positivo y de alta magnitud es indicativo de un ambiente que favorece las reacciones de oxidación; un valor Eh negativo y de baja magnitud es indicativo de un ambiente altamente reductor. El potencial de óxido-reducción, se midió con un potenciómetro (THERMO ELECTRON CORPORATION ORION 720A⁺ advanced ISE/pH/mV/ORP) que incluía un electrodo de platino y un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl) en un solo cuerpo.

La vitalidad de la planta se registró observando el nacimiento de nuevos brotes y el crecimiento de los ya existentes. Se evaluó el comportamiento eléctrico de la celda por medio de curvas de polarización y de potencia. Se construyó una caja de resistencias variables utilizando un potenciómetro de 5 a 550 Ω , de este modo, se aplicó un decremento periódico de la resistencia eléctrica (cada 2 minutos), mientras que con un multímetro se medía el voltaje y con otro, la corriente (Multímetro STEREN MUL-600).

4.3 Resultados

4.3.1 Voltaje en circuito abierto

Se midió el voltaje en circuito abierto (en adelante, VCA), encontrando que éste es afectado por diversos factores como la temperatura y la conexión en los electrodos (días 14 a 86 del tiempo de operación). Los valores de VCA fueron muy inestables en los primeros días de medición (hasta el día 25); en la Figura 4.2 se observa que los valores registrados varían desde 44.50 hasta 229.28 mV. En algunas ocasiones la celda se expuso a luz solar directa, al aire libre, con el propósito de observar la influencia de la radiación solar en el voltaje. Sin embargo, no se notó ninguna influencia significativa por la radiación. En cambio, sí se distinguió una influencia por la adición de solución nutritiva (electrolito) lo que hizo que el voltaje aumentara de 44.5 hasta 282.24 mV (día 21). El día 25 se desprendió el cable del cátodo. Ese mismo día se instaló un cable nuevo en el mismo fieltro. El día 34 se desprendió el cable del ánodo, por lo que fue necesario desinstalar la celda por completo y volver a instalarla y, para ello, se utilizaron los mismos fieltros que servían como electrodos. A partir de este momento y hasta que se reinstaló la celda con fieltros nuevos (día 56), el voltaje se mantuvo en 26.14 ± 5.27 mV (Figura 4.2).

El día 56 se desinstaló y se reconstruyó la celda. En esta ocasión se utilizaron piezas de fieltro de grafito nuevas y se buscó mejorar la conexión midiendo la resistencia eléctrica de contacto entre el cable y el fieltro en los nuevos electrodos. Se registró una resistencia de 0.6 Ω en cada electrodo, considerándose aptos para el buen funcionamiento en la celda [67]. A partir del cambio de los electrodos el VCA fue 5 veces mayor que lo que se había presentado en los últimos días (148 mV, día 56) y en los días posteriores se observó un incremento manteniéndose entre 353 y 466 mV, con una temperatura entre 16 y 22°C. El voltaje máximo en circuito abierto fue de 466 mV el día 59. La celda permaneció en el mismo lugar, a la sombra durante las 48 horas previas. El día 68, con el propósito de disminuir las fluctuaciones de temperatura al exterior del laboratorio y que de esta manera no se afectara la actividad microbiana en la celda [13], ésta se colocó en el interior del laboratorio, en un lugar en donde recibía la luz solar directamente durante la mayor parte del día. El aumento de temperatura debido al cambio de ubicación provocó un descenso en el VCA hasta valores menores a 400 mV durante los últimos días de experimentación. La temperatura registrada al interior del

laboratorio fue de 31.90°C y, de 16.93°C en el exterior el día de máxima generación, en el mismo horario.

4.3.2 Potencia y corriente eléctrica

Inmediatamente después de la reconstrucción de la celda, se realizaron las mediciones para las curvas de polarización. Como se observa en la Figura 4.2, la potencia generada sigue la tendencia del VCA, de manera que cuando se registraron los valores más altos de voltaje, se detectaron también los puntos más altos de potencia y corriente eléctrica. Los mayores valores de corriente y potencia, son los correspondientes a los días 67 y 68. Se procuró que durante estos días no se moviera la celda, sino que permaneciera en el mismo lugar y bajo las mismas condiciones de abastecimiento de solución nutritiva o electrolito, de iluminación, ventilación y temperatura por más de 72 horas. De esta forma permaneció a la sombra en el exterior del laboratorio. La Tabla 4.1 presenta los valores máximos de densidad de corriente (j) y de potencia generados (DP). Todos se obtuvieron después de la reconstrucción de la celda. Cuando la celda se colocó en el interior con una temperatura mayor, todos los parámetros eléctricos se vieron afectados. Durante toda la experimentación los valores máximos de voltaje fueron mayores a 400 mV, la densidad de corriente máxima alcanzó 213.45 mA/m². La densidad de potencia más alta fue de 36.60 mW/m² (Figura 4.3).

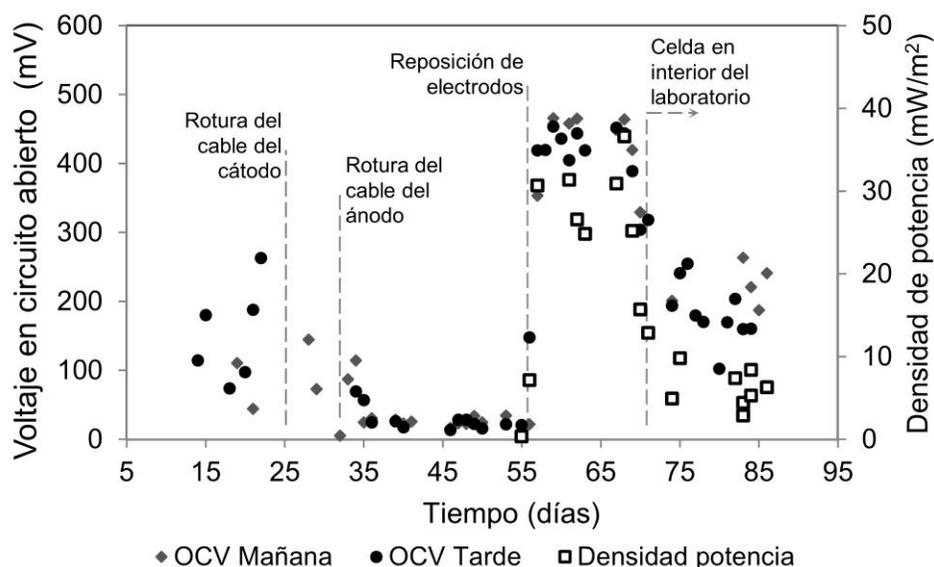


Figura 4.2 VCA y densidad de potencia producidas a lo largo del experimento

4.3.3 Factores que afectan el voltaje de la celda

Los valores de pH oscilaron entre 6.75 ± 0.22 , manteniéndose cercano a la neutralidad. La conductividad eléctrica tuvo valores estables alrededor de $1325.0 \pm 177.39 \mu\text{S}/\text{cm}$. Los últimos tres días muestran un descenso hasta $850 \mu\text{S}/\text{cm}$. El potencial de óxido-reducción se mantuvo en valores negativos, garantizando ambientes anóxicos o anaerobios que son adecuados para las reacciones de transferencia de electrones hacia el ánodo [13]. En promedio

se alcanzaron -245.36 ± 81.20 mV. Los valores de pH, conductividad eléctrica y potencial redox registrados favorecen la generación eléctrica. La vitalidad de la planta mostró un crecimiento estable: al inicio la planta contaba con 5 brotes, el más pequeño (2.5 cm) murió en el proceso de adaptación, pero dos más nacieron y al final del experimento alcanzaron 13 y 2 cm. El resto de los brotes crecieron entre 7.9 y 20 cm.

Tabla 4.1 Valores máximos de producción de electricidad en la celda

Día	VCA (mV)	VCC (mV)	DP (mW/m ²)	<i>j</i> (mA/m ²)
57	419	151.60	30.71	202.59
61	458	183.00	31.39	204.71
67	449	235.00	30.93	193.28
68	464	228.60	36.60*	213.45*

VCA: Voltaje en circuito abierto

VCC: Voltaje en circuito cerrado

j: Densidad de corriente

DP: Densidad de potencia

* Los valores de DP y *j* máximos corresponden cada uno a diferentes valores de voltaje y corriente, como se muestra en la Figura 4.3.

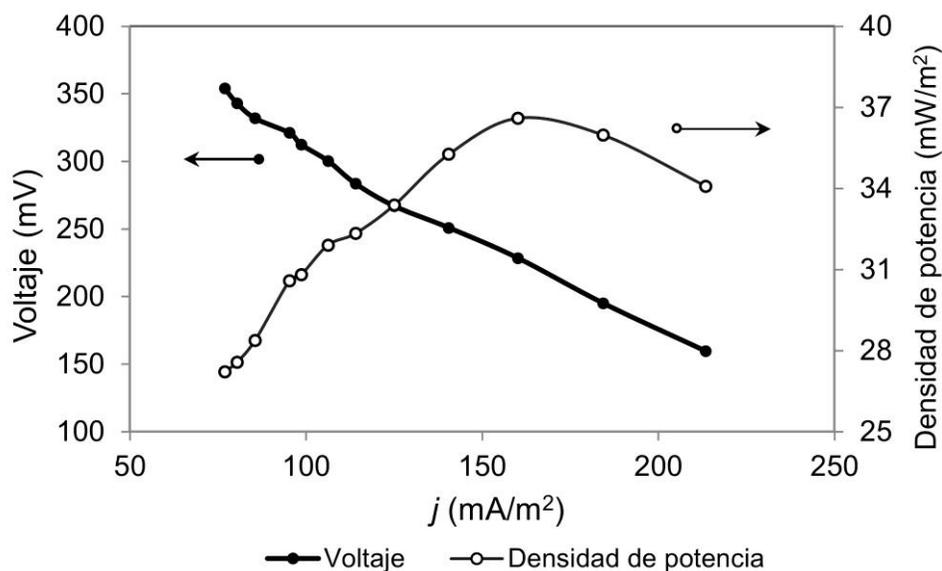


Figura 4.3 Curvas de polarización y de potencia generadas el día 67

4.4 Discusión

El desempeño de la celda se vio afectado por la conexión entre el cable de cobre y el filtro de grafito. El cable utilizado no resistió el efecto de la corrosión y causó voltajes bajos durante los primeros días de experimentación. Es posible que al volver a instalar los electrodos

el día 34, la resistencia de contacto se haya visto alterada o incrementada por haber realizado la conexión con los filtros húmedos. A esto se atribuye que los valores subsecuentes de voltaje en circuito abierto fueron menores que los registrados previamente; en tanto la celda funcionó con los electrodos reinstalados, no hubo aumento significativo en el voltaje, éste se mantuvo en promedio en 28.40 ± 16.18 mV. El posterior ajuste en las conexiones permitió comprobar la capacidad de la celda para generar electricidad. Este ajuste se realizó considerando que una conexión entre el cable y el filtro debe tener una resistencia menor a 2Ω [67]. Por otro lado, en el momento de la reconstrucción, el grafito en polvo ya estaba poblado por los microorganismos y la planta y las bacterias pudieron ya haber estado adaptadas al sistema.

Otro factor que alteró la generación de electricidad fue el aumento de la temperatura a la cual estaba sometido el sistema. Se ha reportado que temperaturas altas favorecen la actividad metabólica de los microorganismos y la liberación de exudados de la planta, de modo que la máxima producción de electricidad se pueden alcanzar entre los 20 y 35°C [16,49, 50]. Sin embargo, las bacterias electroquímicamente activas crecen en un amplio rango de temperatura entre 20 y 42°C [13, 16, 68] y una temperatura óptima recomendada se ubica alrededor de los 25°C , aún así se ha reportado que los microorganismos pueden desarrollarse en temperaturas menores a 20°C [69]. Se han realizado estudios en los que una producción microbiana apropiada para generar electricidad se da entre 22 y 38°C [57, 68]. En el presente estudio el cambio de una temperatura de $18 \pm 2^\circ\text{C}$ hasta 34°C , fue lo que pudo haber alterado la actividad metabólica de las bacterias electrógenas y esto influyó negativamente en la electricidad producida.

Otro factor influyente en el desempeño de la celda es el abastecimiento constante de electrolito (solución nutritiva) pues si falta esta sustancia, los electrodos pierden conductividad eléctrica. Este tipo de sistemas, con el cátodo expuesto al aire, requieren un volumen suficiente de electrolito que ponga en contacto la superficie del cátodo con el interior del reactor para transferir los iones entre el ánodo y el cátodo, especialmente los protones [22]. De esta forma es necesario proveer a este tipo de celdas del electrolito de manera constante; esto se observó en el voltaje medido el día 21.

Los valores obtenidos en nuestro experimento son semejantes a los reportados en la literatura. En sembradíos con plantas de arroz la densidad de potencia eléctrica alcanzó los $5.85 \text{ mW}/\text{m}^2$ [15]. En reactores a escala de laboratorio se obtuvieron $33 \text{ mW}/\text{m}^2$ [16] y $67 \text{ mW}/\text{m}^2$ [13]; este último valor fue el resultado del cálculo realizado con el voltaje obtenido aplicando la Ley de Ohm. En nuestro experimento la potencia generada resultó del voltaje y de la corriente registrados en la curva de polarización. Al hacer la comparación entre los valores mencionados, es importante considerar diversos factores: los gránulos de grafito tenían una granulometría diferente, el espesor del filtro también varió, así como la conexión en los electrodos y la especie vegetal. La celda con la que se reporta una mayor producción eléctrica se conformó por dos compartimentos separados por una membrana [13]. Los otros resultados se originaron en celdas con un sólo compartimento. Del mismo modo existen otros estudios

en los que se reportan valores mayores; sin embargo, en éstos se utiliza una membrana de separación de intercambio catiónico que encarece el sistema [14, 35].

Los resultados demuestran que esta configuración es viable para generar electricidad; para futuras investigaciones se recomendaría utilizar una conexión que garantice la producción de electricidad en un plazo mayor. También se recomienda mantener un rango de temperatura constante así como la dotación constante de electrolito.

4.5 Conclusiones

La configuración de celda utilizada en esta etapa experimental condujo a la generación de electricidad. La configuración empleada consistió en: un compartimento individual, el ánodo enterrado cercano a la raíz de la planta, el cátodo expuesto al aire, sin inóculo, fieltro de grafito como electrodos, cable de cobre como parte del circuito eléctrico, flujo intermitente y con la especie vegetal *Phragmites australis*.

Las condiciones de temperatura deben ser estables sin cambios repentinos y que ésta favorezca el desarrollo de las bacterias electrógenas.

Capítulo 5

Evaluación de los factores biológicos y de las limitaciones electroquímicas que afectan el desempeño electroquímico de una CCM con hidrófitas

La implementación de la tecnología de las celdas de combustible biológicas o microbianas con hidrófitas en humedales artificiales para el tratamiento de agua residual requiere del estudio de los factores biológicos y de las limitaciones electroquímicas que afectan el desempeño de las bio-celdas. En este capítulo se estimaron las pérdidas de energía y la resistencia interna en una CCM con *Phragmites australis*; se analizó la influencia de la vitalidad de la planta y de la presencia de aceptores alternos de electrones en la generación de electricidad. Para ello se articularon tres bio-celdas conforme a lo establecido en el Capítulo 4. En los tres reactores se produjo electricidad aún en presencia de nitratos y sulfatos. Uno de los reactores con planta presentó la mejor generación de electricidad produciendo voltaje y potencia constantemente en una tendencia creciente.

5.1 Introducción

El desempeño eléctrico de las CCMV está influenciado por factores biológicos y electroquímicos. La vitalidad de la planta y la presencia de sustancias como los nitratos y los sulfatos incrementan o disminuyen la potencia eléctrica generada. Estos factores están relacionados con la actividad biológica en la celda. Existen estudios en los que se ha observado el efecto del crecimiento de la planta en la generación de electricidad en este tipo de bio-celdas. En algunos experimentos la etapa de crecimiento de la planta coincide con el patrón de generación de voltaje [13]. Otros sugieren un vínculo entre la rizodeposición, la actividad microbiana y la producción de corriente [14]. Helder *et al.* [36] proponen una conexión entre la producción de electricidad y el crecimiento de la raíz. Otras investigaciones demostraron la producción de biomasa (medida como el crecimiento de la planta) y la generación de electricidad simultáneamente [35]; también se evaluó el efecto del clima en la vitalidad de la planta [38]. El oxígeno, los nitratos y los sulfatos actúan como aceptores alternos de electrones en las CCM, en donde los electrones son consumidos antes de que lleguen al ánodo [34, 51, 61, 48]. Helder *et al.* [34] observaron el efecto de los aceptores alternos de electrones en la producción de corriente eléctrica desde la actividad microbiana involucrada y Timmers *et al.* [71] reportaron su presencia y destacaron su influencia en este tipo de sistemas bio-electroquímico.

Adicionalmente, la resistencia interna es uno de los factores que más limita la producción de electricidad en los sistemas bio-electroquímicos (SBE). La producción de corriente y potencia dependen del valor de la resistencia interna y su reducción mejora el desempeño eléctrico del sistema [36, 45, 51]. El valor de la resistencia interna incluye la suma de los efectos de diversos factores que impiden el libre flujo de las cargas eléctricas en la celda, contribuyendo a las pérdidas de energía. Algunos de estos factores, tales como la actividad microbiana, la rizodeposición y la química al interior de las bio-celdas, no pueden ser cuantificados o controlados fácilmente [51, 72, 73]. El valor de la resistencia interna se determina por medio de diversas herramientas, entre ellas, la ley de Ohm y la pendiente de la curva de polarización son ampliamente empleadas [44, 45, 51, 74, 75]. Para aplicar la ley de Ohm se requieren los valores de voltaje y corriente obtenidos en el punto de la máxima densidad [45]. La proporcionalidad entre la caída de voltaje y el incremento de la densidad de corriente provocan la linealización de la curva de polarización y, por lo tanto, la resistencia interna se determina como la pendiente de la curva [44, 74].

La resistencia interna se ha evaluado en diversos estudios con CCMV. Strik *et al.* [13] reportaron una resistencia interna total entre 450 y 600 Ω . La estimación fue hecha por medio de la curva de polarización, obtenida de la aplicación de resistencias eléctricas externas variables. Kaku *et al.* [15] registraron un decremento en la resistencia interna de su bio-celda, de 156 Ω a 58.2 Ω después de dos meses del enriquecimiento de las bacterias electrógenas. En este último caso, la resistencia interna fue calculada a partir de una curva de polarización, la cual se construyó usando diferentes resistencias externas. En el caso de HA-AEQ, Villaseñor *et*

al. [76] reportaron una resistencia interna de 120 Ω , la cual fue calculada a partir de la ley de Ohm, tomando la densidad de corriente y el voltaje óptimos detectados. Doherty *et al.* [77] encontraron que la resistencia interna decreció en un HA-AEQ desde 500 hasta 300 Ω como resultado del cambio del flujo en el reactor.

La resistencia interna sumada a las pérdidas de energía determinan la eficiencia del voltaje, mientras que los aceptores alternos de electrones en el ánodo influyen la eficiencia coulombica. La eficiencia del voltaje y la eficiencia coulombica regulan la producción eléctrica en una CCM [51]. Sólo unos pocos estudios han sido conducidos para analizar el efecto de la resistencia interna, las pérdidas de potencia y la vitalidad de la planta afectando la potencia producida a lo largo del experimento en una CCMV sin membrana.

El propósito de este capítulo es describir cómo los factores biológicos y las limitaciones electroquímicas afectan el desempeño eléctrico de una bio-celda con *Phragmites australis*, a través de la estimación de las pérdidas de energía y de la resistencia interna y por medio del análisis de la vitalidad de la planta y de la presencia de los aceptores alternos de electrones. En este capítulo, el VCA y las pérdidas de energía se utilizaron para evaluar el desempeño de las bio-celdas instaladas [44, 78] y para su caracterización electroquímica se realizaron curvas de polarización.

5.2 Metodología

Se construyó un sistema experimental y se establecieron las condiciones de operación para evaluar cómo los factores biológicos y las limitaciones electroquímicas afectan el desempeño eléctrico de una CCM con *Phragmites australis*. También se hicieron las mediciones y los cálculos requeridos. Adicionalmente, se realizaron análisis bio-electroquímicos con los que se determinó la presencia de posibles aceptores alternos de electrones en los reactores.

5.2.1 Construcción del sistema experimental

Se construyeron tres bio-celdas con cilindros de acrílico (9.5 cm de diámetro y 11 cm de altura). Se colocó un tubo de PVC perforado verticalmente en el interior del cilindro de acrílico, cubierto con una malla para evitar la contaminación del electrolito percolado por el grafito en polvo arrastrado. La función del tubo perforado fue la de realizar las mediciones de pH y temperatura en el electrolito o SN. El cilindro de acrílico se empacó con polvo de grafito de 0.002 μm diámetro (Luken Tecnología Química, México) hasta 1 cm encima del fondo del reactor. Se colocó un fieltro de grafito como ánodo (9.5 cm de diámetro y 0.6 cm de espesor) (Grupo Rooe, Mexico), las raíces de la planta se colocaron encima del ánodo y se depositó más polvo de grafito para cubrir las raíces, éste sirvió como soporte para la planta. El cátodo se conformó por un fieltro de grafito con las mismas características que el ánodo, se colocó sobre el lecho de polvo de grafito, en contacto directo con el aire. Dos de los tres reactores

contenían planta (C1 y C2), el tercero no tenía planta (C3). Se utilizó cable de cobre de calibre no. 18 (AWG) para conformar el circuito eléctrico. Una vez realizadas las conexiones, se midió la resistencia de contacto en cada electrodo, registrando 0.9Ω en los ánodos y 1.3Ω en los cátodos, respectivamente. Los reactores contenían la especie vegetal *Phragmites australis*.

5.2.2 Operación del sistema experimental

Los experimentos se llevaron a cabo en primavera, durante cuatro meses. Los reactores se colocaron al aire libre, bajo la sombra, sin control de temperatura ni de iluminación. Antes de la instalación, el rizoma de las plantas se colocó en condiciones hidropónicas con una solución nutritiva durante seis meses. En el reactor C-1 se introdujo una planta de 4 tallos y en el reactor C-2, una planta con 5 tallos. Desde el primer día de operación, los reactores se alimentaron con solución nutritiva; dado que era primavera, las plantas consumían la solución nutritiva suministrada diariamente y, por lo tanto, los reactores se llenaban todos los días.

5.2.3 Mediciones

Se dio seguimiento a la temperatura, la conductividad eléctrica, al pH y a la vitalidad de la planta. Para los tres primeros parámetros se utilizó un potenciómetro Conductronic PC 18 (México). La vitalidad de la planta se registró una vez por semana considerando su altura y el número de tallos y hojas, verdes y secos; para ello se utilizó un flexómetro y una cámara fotográfica (Canon PowerShot A810 16.0 MP *Digital Camera*, Japón).

El voltaje en circuito abierto se midió con un multímetro digital (BK Precision 390A US). Se aplicaron resistencias eléctricas variables entre 1000 y 1Ω con una caja de resistencias variables construida en el laboratorio. El voltaje y la corriente eléctrica se midieron simultáneamente con otros dos multímetros en cada reducción periódica de resistencia eléctrica, cada dos minutos. Las resistencias eléctricas que incluía la caja eran: 1000, 900, 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200, 100, 10 y 1Ω .

5.2.4 Cálculos

La densidad de potencia se calculó usando el voltaje y la corriente registrados para cada resistencia eléctrica externa aplicada y considerando el área plantada, es decir, el área geométrica del ánodo (0.0071 m^2). Con los valores obtenidos se hicieron las curvas de polarización y de potencia. Dado que la bio-celda C-2 tuvo la mayor producción eléctrica, se analizó su desempeño electroquímico. Para el análisis se establecieron tres periodos de acuerdo con el desempeño observado: el primero, días 1 a 30; el segundo, días 31 a 91 y, el tercero, días 92 a 116. Los parámetros estimados en el análisis fueron la resistencia interna, usando la curva de polarización y la caída de voltaje inicial.

El valor de la resistencia interna en una CCM se determina con la ley de Ohm utilizando el voltaje y la intensidad de corriente registrados en el máximo punto de densidad de potencia [45]. Se calculó la resistencia interna de la bio-celda C-2 bajo esta consideración, para

los puntos máximos de densidad de potencia en los tres periodos mencionados. Debido a la proporcionalidad entre la caída de voltaje y el incremento de la densidad de corriente y a la linealización resultante en la curva de polarización, la pendiente de la polarización óhmica es reconocida como la resistencia interna óhmica [44, 74]. Por tanto, la polarización óhmica obedece la ley de Ohm y es considerada como la resistencia interna total de la celda, incluyendo la resistencia iónica, eléctrica y las resistencias de contacto [74]. En este trabajo, la pendiente de polarización óhmica fue considerada como la resistencia interna óhmica ($R_{\text{int-ohm}}$) para los tres periodos especificados. Esta estimación se comparó con la calculada de acuerdo con Kim *et al.* [45] (R_{Kim}).

Se consideró como pérdida de energía a la caída de voltaje inicial entre el voltaje en circuito abierto y el voltaje resultante de la resistencia externa mayor aplicada para la polarización. También se estudiaron las pendientes correspondientes a la activación y a la transferencia de masa.

5.2.5 Análisis bioquímicos

Se realizaron dos pruebas de metabolismo microbiano con las que se demostró la presencia de aceptores alternos de electrones. Los análisis realizados se relacionan con el metabolismo de los microorganismos que utilizan como aceptor final de electrones sustancias diferentes del oxígeno (Anexo 5.1). Una de ellas analizó la reducción de nitratos a nitritos, alcanzado por organismos anaerobios facultativos y, la reducción de los nitritos a diferentes productos como NO, N₂O o N₂. Con la otra prueba se analizó la reducción de sulfatos a sulfuros, llevada a cabo por organismos anaerobios. Los análisis se realizaron de acuerdo con el Manual de bacteriología experimental [79].

5.3 Resultados

Los resultados mostrados a continuación provienen de los parámetros medidos, los análisis bioquímicos y los cálculos realizados derivados de la operación del sistema experimental.

5.3.1 Producción eléctrica y vitalidad de la planta

El periodo experimental se dividió en tres etapas de acuerdo con el desempeño eléctrico del reactor C-2. La Figura 5.1 muestra el comportamiento eléctrico (VCA y DP) en la bio-celda C-2. Inicialmente, la planta en este reactor tenía 5 tallos. Para el primer periodo el reactor C-2 generó un voltaje máximo de 353 mV en circuito abierto, el día 18. En los siguientes 34 días, tres de los cinco tallos murieron, mientras que el VCA permaneció en una etapa moderadamente estable de 252.06 ± 72.87 mV, después de mostrar una tendencia creciente en la primera etapa. Hubo un incremento de VCA al final de la segunda etapa y en toda la tercera etapa. El día 67 un nuevo tallo nació y creció 19 cm durante los siguientes 24

días (días 67 a 91), lo cual coincide con el periodo del incremento del VCA en el reactor. En la última etapa el reactor C-2 generó un VCA promedio de 554.31 ± 46.90 mV y un máximo de 633 mV.

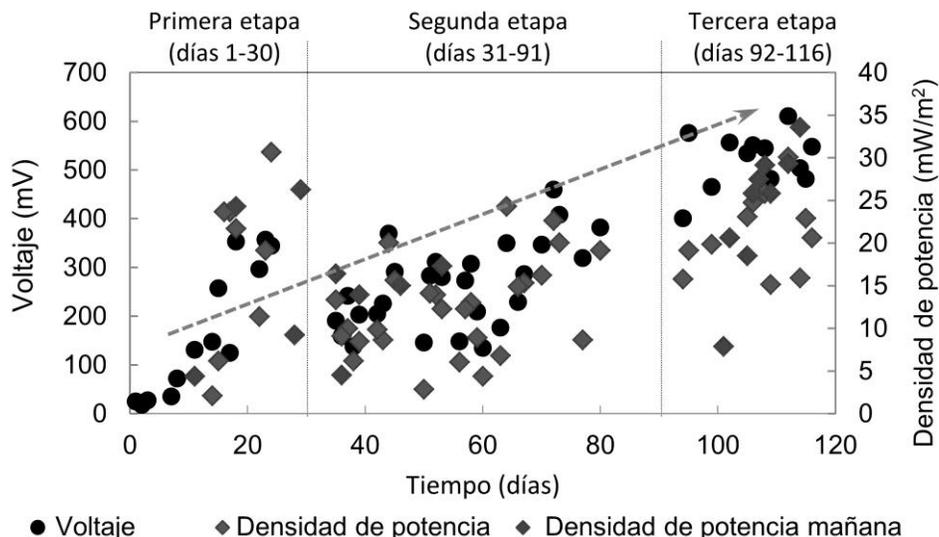


Figura 5.1 Voltaje en circuito abierto y densidad de potencia producidos en la bio-celda C-2

La densidad de potencia presentó un comportamiento similar al del VCA en la bio-celda C-2. Aunque en los primeros 20 días hubo un rápido crecimiento de densidad de potencia con valores de hasta 30.67 mW/m^2 , después de los primeros 30 días se observó un lapso de relativa estabilidad (días 30 a 90). En contraste, a partir del día 94 se observó un incremento, desde 15.83 mW/m^2 hasta alcanzar 33.56 mW/m^2 en el día 114.

La planta del reactor C-1 tuvo una mejor vitalidad que la planta en C-2, sin embargo, la producción eléctrica en C-1 fue menor. En el reactor C-1 la planta tenía inicialmente cuatro tallos con una altura de 68 cm. Finalmente el tallo más alto alcanzó los 107 cm y nacieron tres tallos más, aunque sólo uno de ellos sobrevivió. A pesar del crecimiento de la planta, la producción de corriente eléctrica fue baja e inestable. El reactor C-1 mostró un comportamiento creciente en VCA durante los primeros 48 días hasta alcanzar un valor máximo de 257.6 mV en el día 46; el voltaje promedio en esta etapa fue de 149.64 ± 64.26 mV. El día 50 se detectó una falla en la conexión del cátodo, que fue reparada pero, el VCA cayó con valores por debajo de los 70 mV; del día 50 al 80 la media del VCA fue de 22.95 ± 26.760 mV. Al final del experimento se registraron voltajes mayores nuevamente: del día 95 al 106 el promedio fue de 209.76 ± 110.64 mV. Después de la reparación de la conexión se produjo corriente eléctrica con valores bajos, la densidad de potencia generada tuvo un promedio de 0.24 mW/m^2 .

Las densidades de corriente y de potencia más estables se detectaron después del día 50, cuando la falla se reparó. Una potencia mayor se generó el día 70, 0.785 mW/m^2 , a partir

de 64.60 mV (VCA). El día 77 el cable del cátodo se rompió nuevamente y fue reemplazado. Después de este segundo reemplazo el VCA incrementó a 319.5 mV el día 94 y se mantuvo con fluctuaciones pero los valores más altos de VCA y potencia se registraron el día 102, con 10.26 mW/m² y 307.1 mV de VCA (Figura 5.2).

El reactor C-3 tuvo una tendencia creciente inicial tanto para VCA, como para potencia. Así como el VCA incrementó, la potencia tuvo un comportamiento creciente del día 15 al 29 con densidades de potencia máxima de 22.31 mW/m² el día 28 (244.60 mV, VCA) y 20.85 mW/m² el día 29 (Figura 5.3). Después de este pico, se generó una potencia estable en el reactor C-3 durante 9 días con potencias generadas por debajo de 1 mW/m².

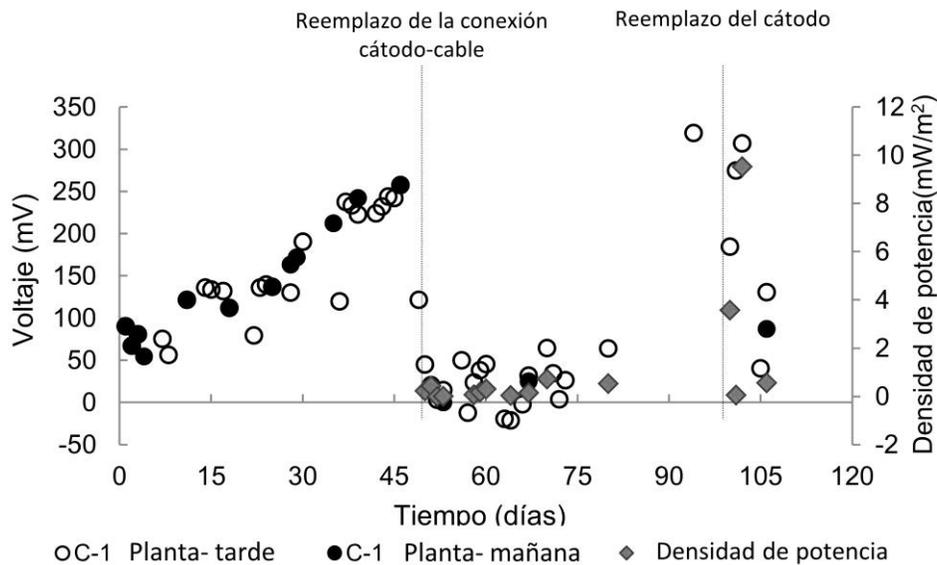


Figura 5.2 Voltaje en circuito abierto y densidad de potencia producidos en la bio-celda C-1

5.3.1.1 Factores operacionales

En este experimento la estabilidad en la temperatura pudo haber favorecido la generación eléctrica [16, 45], la cual se mantuvo en $20.65 \pm 0.83^\circ\text{C}$ (Figura 5.4a). Los valores de pH permanecieron constantes por debajo de 7, los promedios para las bio-celdas C-1, C-2 y C-3 fueron 6.79 ± 0.35 , 6.88 ± 0.45 y 6.79 ± 0.62 , respectivamente (Figura 5.4b). La solución nutritiva no contenía ninguna sustancia de amortización para el pH y el influente fue dependiente del agua de la llave con la que se preparaba la solución nutritiva. La conductividad eléctrica permaneció relativamente constante con $1124.49 \pm 114.9 \mu\text{S/cm}$, $963.03 \pm 101.08 \mu\text{S/cm}$ y $988.06 \pm 111.66 \mu\text{S/cm}$ para C-1, C-2, y C-3 respectivamente (Figura 5.4c).

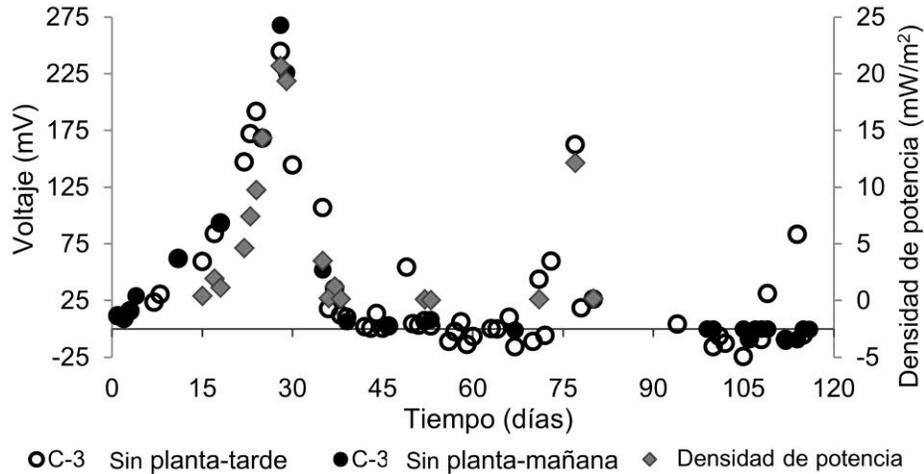


Figura 5.3 Voltaje en circuito abierto y densidad de potencia producidos en la bio-celda C-3

5.3.2 Presencia de nitratos y sulfatos en las bio-celdas

Como resultado de los análisis de metabolismo microbiano realizados, se encontraron bacterias nitrificantes, desnitrificantes y reductoras de sulfato en los reactores C-2 y C-3, indicando la existencia de aceptores alternos de electrones en los reactores (sulfatos y nitratos). Estas especies iónicas podrían captar los electrones en lugar del ánodo, disminuir y hasta inhibir la generación de electricidad; sin embargo, sí se produjo una corriente eléctrica en las bio-celdas.

5.3.3 Desempeño electroquímico

Los tres reactores generaron electricidad en diferentes proporciones y con un modelo distinto como resultado de sus características específicas. El reactor C-2 produjo VCA y potencia de manera creciente, durante todo el experimento; al final, la máxima potencia obtenida fue de 33.56 mW/m^2 . El reactor C-1 produjo la máxima densidad de potencia de 10.26 mW/m^2 y el reactor C-3 produjo 22.31 mW/m^2 . El reactor C-2 mostró el mejor desempeño produciendo voltaje y potencia constantemente; los otros dos reactores generaron electricidad sólo durante algunos días.

Los valores mayores de VCA y potencia en C-2 se registraron después del día 100, sin embargo, durante los primeros 30 días se registraron algunas de las densidades de potencia más altas. Los valores de VCA máximos proporcionaron una potencia similar comparada con los del primer periodo, en donde los voltajes fueron menores. Estos valores de generación eléctrica permanecieron variables.

5.3.3.1 Estimación de la resistencia interna y de las pérdidas de energía

La resistencia interna y las pérdidas de energía se evaluaron en la bio-celda C-2, siendo la celda con mejor desempeño eléctrico. Los resultados mostraron una diferencia variable entre

la resistencia interna estimada de acuerdo con Kim *et al.* [45] (R_{Kim}) y la estimada conforme a la pendiente de la curva de polarización ($R_{int-ohm}$) [44, 74, 75]. La diferencia entre las estimaciones no siguió un patrón en los puntos analizados.

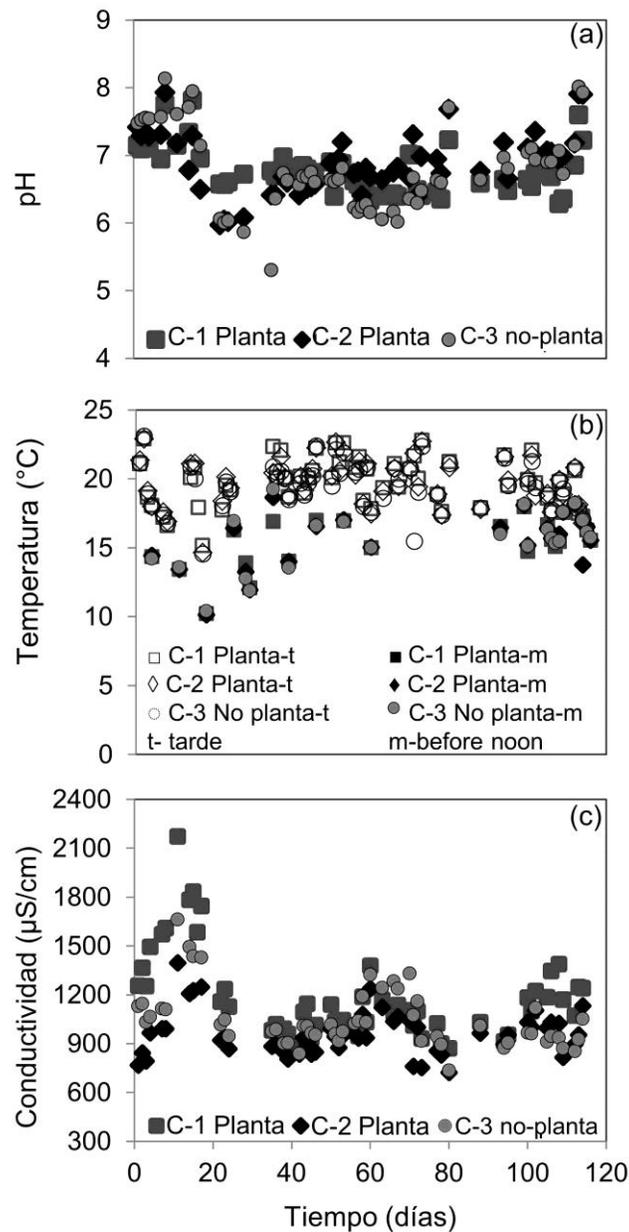


Figura 5.4 Temperatura, pH y conductividad eléctrica registrados en las bio-celdas

Durante las primeras etapas, el reactor C-2 mostró los valores mínimos para la $R_{int-ohm}$ y para la caída de voltaje inicial y algunos de los valores menores de R_{Kim} ; adicionalmente, se observó una proporcionalidad entre la caída de voltaje y el incremento de corriente en la polarización óhmica durante estas etapas (Figura 5.5). La bio-celda C-2 generó un pico de

densidad de potencia de 30.67 mW/m^2 con un VCA de 344.5 mV , el día 24. En contraste, el reactor alcanzó la máxima generación de potencia y voltaje el día 114, produciendo 33.56 mW/m^2 con un VCA de 633 mV . A pesar de que los tres primeros valores reportados de la Tabla 5.1 no fueron los máximos en potencia y voltaje, éstos presentaron menores pérdidas de energía que los obtenidos el día 114. La caída de voltaje inicial fue $29, 34$ y 40 mV , para los días 24, 29 y 64, respectivamente pero, para el día 114, la caída de voltaje inicial fue de 102 mV . La $R_{\text{int-ohm}}$ para los tres días de la primera esta fue menor a 140Ω , específicamente, 121.9Ω el día 24. Para el día 114 fue de 468.53Ω . R_{Kim} resultando ligeramente sobre 100Ω , en la etapa inicial, para el día 24, R_{Kim} se estimó en 103.29Ω , mientras que para el día 114, se estimó en 699.28Ω . Este resultado fue casi siete veces mayor que el valor inicial. La principal diferencia entre el desempeño de estos periodos fue la densidad de corriente registrada: en el inicio, se registraron 212.41 mA/m^2 , mientras que para el final, 90.24 mA/m^2 . El último valor fue menor que la mitad del máximo obtenido, aún con el máximo VCA obtenido (Tabla 5.1).

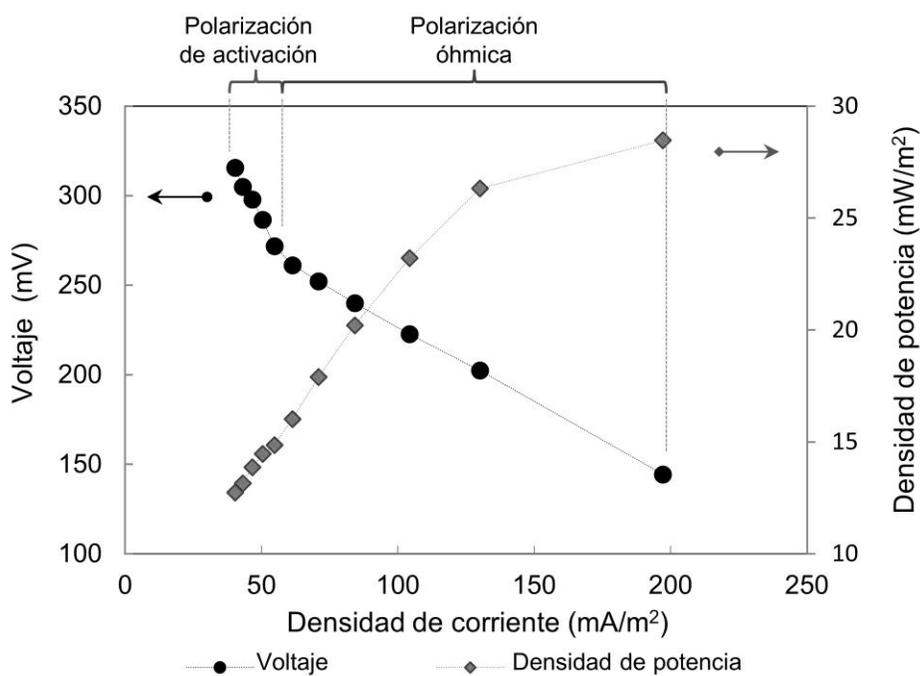


Figura 5.5 Curva de polarización y de potencia en la celda C-2, día 24

En la segunda mitad del experimento, la tendencia eléctrica cambió. Los dos valores mayores de voltaje en el segundo periodo fueron similares a los primeros pero con una potencia menor. Desde el día 95 hasta el final del experimento, la bio-celda C-2 mostró las mayores caídas de voltaje inicial. Los valores del último periodo y los puntos con la densidad de potencia menores tuvieron la mayor $R_{\text{int-ohm}}$ evaluada (Tabla 5.1). Los días 107 y 114 (tarde) tuvieron un OCV similar, 525 y 504 mV , respectivamente, la potencia y la densidad de corriente fueron mayores el día 107 (27.53 mW/m^2 y 91.47 mA/m^2) que el día 114 (16.01 mW/m^2 y 69.59 mA/m^2). Sin embargo, la resistencia interna y las pérdidas fueron mayores

para el día 114 (Tabla 5.1). La $R_{\text{int-ohm}}$ fue casi el doble para el día 112, comparada con la estimada para el día 107; el voltaje del día 112 (611 mV) pudo haber generado una potencia mayor con una $R_{\text{int-ohm}}$ menor (Tabla 5.1).

Tabla 5.1 Valores máximos de producción de electricidad en la bio-celda C-2*

Día	j (mA/m ²)	PD (mW/m ²)	VCC (mV)	VCA (mV)	Caída de voltaje inicial (mV)	$R_{\text{int-ohm}}$ (Ω)	R_{Kim} (Ω)
24	212.41	30.67	144.4	345	29	121.29	103.29
29	204.06	27.96	186.6	337	34	134.21	102.01
64	188.1	24.3	129.2	350	40	138.92	104.36
72	183.39	22.67	123.6	460	81	267.42	102.40
18	179.29	21.8	170	353	66	160.36	201.42
73	120.34	20.05	166.6	408	53	413.33	210.35
77	99.52	8.65	130.9	320	83	350.52	300.92
112	94.51	30.15	319	611	150	529.23	512.86
114	90.25	33.56	393	633	102	468.53	699.28
95	84.93	23.87	281	576	180	206.71	502.68
102	73.54	20.74	282	557	132	522.09	500.93
105	83.94	24.34	290	611	168	496.42	560.92
114	69.59	16.01	230	504	223	561.06	600.96
50	62.3	2.92	76	146	42	150.35	300.27
101	48.77	7.85	161	585	360	309.60	501.56
107	91.47	27.53	301	525	98	382.11	500.00

j : Densidad de corriente

DP: Densidad de potencia

VCC: Voltaje en circuito cerrado

VCA: Voltaje en circuito abierto

$R_{\text{int-ohm}}$ Resistencia interna a partir de la curva de polarización

R_{Kim} Resistencia interna calculada de acuerdo con Kim et al. [44]

*Los resultados en la Tabla se ordenaron considerando el valor de la densidad de corriente (j), del valor mayor al menor, no conforme al orden progresivo de los días

5.4 Discusión

5.4.1 Influencia de la vitalidad de la planta en la generación de electricidad

La vitalidad de la planta en el reactor C-2 pudo haber conducido a un incremento rápido en la densidad de corriente al inicio del experimento. Durante la segunda etapa, el sustrato debió ser limitado debido a la muerte de tres tallos, sin embargo, el sustrato fue

suficiente para mantener el VCA estable. Probablemente la rizodeposición continuó desde los dos tallos vivos y los tallos muertos proveyeron compuestos biodegradables y biodisponibles a la comunidad microbiana beneficiando la producción de corriente [14]. Es posible también que en diferentes puntos de la rizosfera la actividad microbiana y la liberación de exudados condujeran a una mayor disponibilidad de sustrato [36].

El incremento de VCA y de potencia observados en la última etapa experimental se atribuyen a la disponibilidad de sustrato por el material muerto y por los exudados liberados de la parte viva de la planta [14, 36]. El nacimiento y crecimiento del tallo nuevo el día 67 parece haber beneficiado el incremento de VCA hasta el fin del experimento. Los dos tallos sobrevivientes pudieron haber favorecido el crecimiento de la raíz, pues entre mayor es el volumen de la raíz en el interior del reactor, mayor es la electricidad producida [36]. Se ha comprobado además, una influencia directa entre el crecimiento de la planta y la producción de electricidad [13, 35, 38]. En este capítulo se observa cómo la vitalidad de la planta dirige el comportamiento de la producción eléctrica a lo largo del tiempo.

La densidad de potencia presenta un comportamiento similar al del VCA en la bio-celda C-2. La vitalidad de la planta alimentando a las comunidades microbianas favoreció a la potencia generada. El día 24 se produjo una densidad de potencia de 30.67 mW/m^2 con un VCA inicial de 344.50 mV, mientras que el día 114, se generó una potencia de 33.56 mW/m^2 con 633 mV de VCA inicialmente, esto indica que la resistencia interna fue mayor en el último periodo que en el primero.

A pesar del crecimiento de la planta del reactor C-1, la producción de corriente eléctrica fue baja e inestable debido a las fallas en la conexión entre el electrodo y el cable. Las fallas en la conexión del cátodo evitaron el flujo de corriente desde el ánodo hasta el cátodo, a pesar de que haya existido la actividad microbiana generando cargas eléctricas.

La producción eléctrica en el reactor C-3 no fue constante, ocurrió sólo durante algunos días y con valores muy bajos, esto pudo haber sido el resultado del desarrollo de microorganismos provenientes del ambiente o del agua de alimentación, ya que los reactores estaban expuestos al aire libre y la solución nutritiva se preparaba con agua de la llave. Probablemente la falta de sustrato para los microorganismos en el reactor detuvo la producción de corriente, lo que de hecho se esperaba que sucediera [34, 36].

El VCA así como la DP presentaron variabilidad en los reactores con planta. La inestabilidad pudo tener su origen en la necesidad de un estado estacionario en la bio-celda, que proporcionara las condiciones estables que las reacciones bio-electroquímicas requieren [44]. Como sistema biológico las plantas producen el sustrato para los microorganismos a través de la raíz, la cual libera exudados de acuerdo con las condiciones ambientales a las que es sometida la planta, como la iluminación, la temperatura y la disponibilidad de nutrientes. Más aún, los microorganismos reaccionan a la disponibilidad de sustrato, temperatura, pH, aceptores de electrones y condiciones de salinidad. En los reactores de este experimento las

condiciones de estado estacionario dependían de la actividad microbiana y de la vitalidad de la planta. Estas condiciones permitieron la producción de voltaje y potencia en valores comparables con otros reportados previamente. Sin embargo, se presentaron las variaciones ya mencionadas. Por otro lado, la composición química del sistema reaccionante, es decir la actividad de las especies involucradas y la temperatura, pudieron ocasionar la variación en el VCA. Otra causa de la variabilidad del voltaje pudo ser la formación de potenciales mixtos en el ánodo y/o en el cátodo ocasionados por la rizodeposición cercana al cátodo o bien, por la transferencia de oxígeno al ánodo [34].

5.4.1.1 Factores operacionales afectando los componentes biológicos

La temperatura, el pH y la conductividad eléctrica contribuyeron a la aclimatación y a la proliferación microbiana. La aclimatación del sistema se alcanzó el día 16, considerando que fue entonces cuando se produjeron 174.61 mW/m^2 en el reactor C-2 [57]; en contraste, la etapa de maduración en otras investigaciones se ha reportado entre tres semanas y 100 días [13, 14, 16]. La estabilidad de temperatura y de pH pudo haber favorecido la generación eléctrica [16, 45], especialmente el incremento de voltaje en el reactor C-2 [80, 81]. Con respecto a la conductividad eléctrica, inicialmente se presentaron los valores mayores, hasta el día 30, lo que pudo haber contribuido al VCA inicial en el reactor C-2. Igualmente, el siguiente periodo estable en la conductividad eléctrica pudo influenciar el crecimiento del VCA (Figura 5.4c). Ya que una conductividad iónica alta puede mejorar la reactividad en los electrodos [16, 80], podría ser favorable incrementar la conductividad eléctrica del electrolito para alcanzar un mejor desempeño eléctrico teniendo cuidado de no afectar las condiciones de crecimiento de la planta y de las bacterias [45]. El experimento se llevó a cabo durante primavera, cuando se registran las temperaturas más altas en la Ciudad de México. La vitalidad de la planta, favorecida por las condiciones ambientales durante la primavera, influyó en el incremento del VCA en C-2, desde 450 hasta 633 mV, que fue el máximo registrado en el sistema experimental.

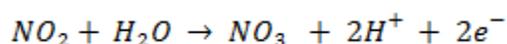
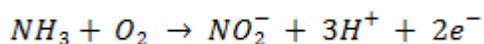
5.4.2 Producción de corriente eléctrica en presencia de nitratos y sulfatos

Los aceptores alternos de electrones en los reactores, los nitratos, nitritos y sulfatos, podrían consumir los electrones disponibles antes de que lleguen al ánodo. Esto disminuiría o inhibiría la generación de electricidad; sin embargo, a pesar de estar presentes, en este experimento sí se generó electricidad. La producción de una corriente eléctrica en presencia de los aceptores alternos se atribuye a una o más de las siguientes razones: (1) la producción de sustrato fue suficiente para alimentar a las bacterias electroquímicamente activas y a las comunidades nitrificantes y desnitrificantes; (2) el crecimiento de consorcios nitrificantes y desnitrificantes se desarrollaron de forma separada o independiente al crecimiento de las bacterias electroquímicamente activas [34, 82] y, (3) el ánodo tuvo un potencial mayor que los aceptores alternos de electrones y, por lo tanto, el ánodo fue el aceptor elegido por las bacterias electrógenas [34, 48, 83].

La disponibilidad de sustrato podría ser suficiente en C-2 para alimentar a las bacterias electrógenas y a las comunidades desnitrificantes. Las condiciones ambientales beneficiaron el crecimiento de la planta y consecuentemente la expansión de la raíz. Con el desarrollo de las raíces, la concentración de sustrato fue bastante para alimentar a todos los consorcios microbianos presentes en la celda. Además, las comunidades desnitrificantes pudieron haber crecido de manera independiente y no interfirieron con la producción de corriente eléctrica, probablemente por la disponibilidad de sustrato [34]. Adicionalmente, el consumo de sustrato por un consorcio independiente pudo contribuir con la variación en el voltaje y corriente generados (Figuras 5.2 y 5.3) [34]. Es decir, la densidad de corriente decreció en algunos momentos pero no desapareció, probablemente porque la comunidad microbiana independiente consumió una parte del sustrato disponible, con el que las bacterias electrógenas pudieron generar electricidad.

Finalmente, el ánodo pudo tener un potencial mayor que los nitratos y sulfatos y, por lo tanto, el ánodo fue el aceptor de electrones elegido sobre los nitratos [34, 83]. También pudo suceder que, aunque los nitratos y sulfatos estuvieron presentes, el ánodo fue el aceptor final porque la comunidad microbiana desnitrificante creció cerca del ánodo pero no adherida al ánodo [82].

La demanda de nitrógeno por parte de los microorganismos y de la planta se suministró por medio de sulfato de amonio, por lo que se esperaba encontrar nitratos en los reactores. La fuente de nitrógeno en forma de amonio pudo conducir al proceso de nitrificación, en el cual el amonio se oxida para formar nitratos y nitritos de acuerdo con las siguientes reacciones:



Estas transformaciones no inhibieron la producción eléctrica, incluso, Helder *et al.* [34] obtuvieron una producción eléctrica mayor aplicando una solución nutritiva con amonio que cuando aplicaron la solución nutritiva con nitratos.

De acuerdo con el análisis microbiano, también hubo sulfatos en la cercanía del ánodo. Los sulfatos pudieron ser removidos por la oxidación de sulfuros para formar azufre elemental, si el potencial de óxido-reducción y las condiciones para la reacción existían. Estas reacciones no afectaron notablemente la generación de voltaje, al menos no más que las reacciones nitrificantes. La recuperación de energía comprendida en el sulfuro a través de su re-oxidación en el ánodo no afectó la generación eléctrica. La Figura 5.6 muestra los procesos de reducción de sulfatos produciendo sulfuro de hidrógeno y el proceso de re-oxidación del sulfuro de hidrógeno a azufre elemental o sulfatos, reacción que pudo aportar energía adicional a los microorganismos que intervienen. Los sulfuros pudieron ser oxidados y también se generó electricidad [34, 36, 84]. Los aceptores alternos de electrones estuvieron presentes en la bio-

celda C-2 y, aún así, hubo una generación de electricidad indicando que la energía en el sistema fue suficiente para oxidar los aceptores alternos de electrones y para producir una corriente eléctrica [57].

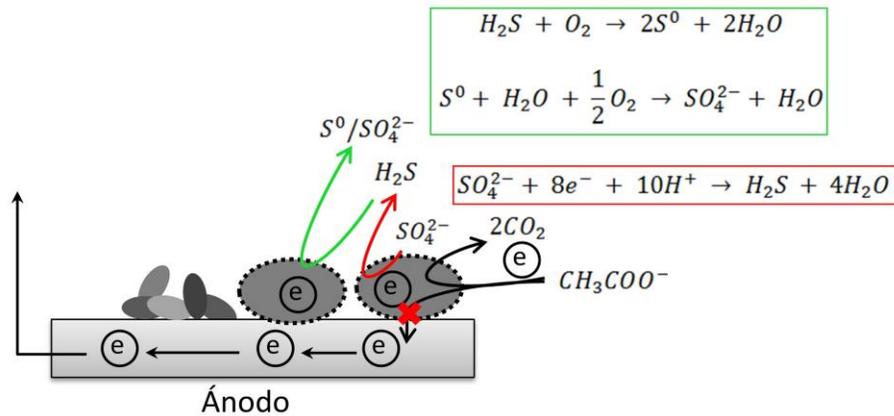


Figura 5.6 Proceso de reducción de sulfatos y re-oxidación del sulfuro de hidrógeno a azufre elemental (modificado de Helder *et al.*, [34])

5.4.3 Desempeño electroquímico

El reactor C-2 además de producir mayores valores de potencia eléctrica, lo hizo de manera constante; los otros dos reactores generaron electricidad con valores menores y durante un breve periodo (Figuras 5.1-5.3). De esta forma se concluye que las limitaciones para la producción eléctrica en los reactores C-1 y C-3 fueron mayores que para C-2.

En C-2 los voltajes máximos registrados al final del experimento tuvieron una eficiencia menor que los voltajes del primer periodo. Además, a lo largo del experimento se observó una variación en la potencia producida, haciendo notar el efecto de diversos factores sobre el desempeño bio-electroquímico de los reactores.

5.4.3.1 Resistencia interna y pérdidas de energía

Los valores de VCA, pérdidas de energía y la resistencia interna, incrementaron con el tiempo; en contraste, la densidad de corriente disminuyó. La densidad de potencia mostró valores altos en los primeros 30 días, en la segunda etapa decreció y finalmente incrementó nuevamente, aunque no incrementó significativamente comparado con los valores de la primera etapa. Las pérdidas de energía y la resistencia interna incrementaron, alcanzando los valores máximos al final del experimento, a pesar de los altos VCA registrados. Pudieron haberse obtenido mayores potencias con una resistencia interna menor al final del experimento. El incremento de la resistencia interna podría ser atribuido al desgaste del material en los electrodos y cables, por lo que el voltaje fue más eficientemente usado por el sistema bio-electroquímico durante la primera etapa experimental.

Helder *et al.* [36] analizaron cómo diversos factores como el diseño del reactor y el medio de crecimiento de la planta influyen la resistencia interna. Ellos encontraron que la producción de electricidad está relacionada con el crecimiento de la raíz y con una resistencia interna menor. Similarmente, en este capítulo, la máxima producción eléctrica es obtenida al final del experimento, cuando la raíz ha alcanzado el crecimiento máximo. Sin embargo, se encontró que, en la primera etapa experimental, la resistencia interna fue menor que al final, y se alcanzó una potencia casi tan alta como al final.

Strik *et al.* [13] encontraron una resistencia interna alta en su CCMV. Consecuentemente ellos propusieron minimizar la resistencia interna para tener una mayor generación eléctrica. Kaku *et al.* [15] sugieren que la reducción de la resistencia interna observada en su experimento, fue el resultado del enriquecimiento microbiano. Doherty *et al.* [77], redujeron la resistencia interna en su reactor desde 500 hasta 300 Ω con un arreglo de flujo ascendente-descendente. En el presente trabajo de tesis se comprobó que la resistencia interna es el resultado de diversos factores, como las condiciones operacionales [73], de modo que la resistencia interna cambiará de acuerdo con la intervención de estos factores.

5.5 Conclusiones

Los reactores produjeron electricidad con diferentes tendencias, como resultado de sus características particulares, aún en presencia de nitratos y sulfatos. La producción eléctrica se atribuye a que hubo suficiente producción de sustrato para alimentar a todas las especies bacterianas contenidas en el reactor. También se considera que pudo existir el crecimiento independiente de comunidades nitrificantes/desnitrificantes/sulfato-reductoras y electrógenas. Una tercera posible explicación sería que el ánodo fue el aceptor de electrones elegido por las bacterias sobre los aceptores alternos. El reactor C-2 generó voltaje y potencia constantemente con una tendencia creciente. La vitalidad de la planta pudo haber dirigido este incremento, sin embargo, el voltaje generado los primeros días fue usado más eficientemente debido a que la resistencia interna y a las pérdidas de potencia fueron menores, las cuales incrementaron hasta valores máximos al final del experimento.

Capítulo 6

Efecto de una fuente externa de carbono y del inóculo en un humedal artificial asistido electroquímicamente, HA-AEQ

Existe poca información sobre los efectos resultantes de usar una fuente externa de carbono y de la adición de microorganismos, como inóculo, en un HA-AEQ. El propósito de este capítulo es describir los efectos de una fuente externa de carbono y de la inclusión de microorganismos anaerobios en la generación de electricidad y en la remoción de materia orgánica en un HA-AEQ, por medio de la comparación del desempeño obtenido con diferentes arreglos de celda electroquímica. Los resultados demuestran que la fuente de carbono y la presencia de la planta son factores que influyen en el tipo de microorganismos en el interior de las celdas. Para remover mejor la materia orgánica, se requiere suministrar una fuente externa de carbono, además de que los microorganismos son necesarios tanto para la generación de electricidad como para la remoción de contaminantes, ya sea provenientes de las raíces de la planta o del inóculo, aunque el inóculo no es estrictamente necesario para la generación de electricidad.

6.1 Introducción

En sus inicios, las CCMV se desarrollaron sólo para ser estimuladas por la rizodeposición. En investigaciones posteriores se introdujo un influente de agua residual con el objetivo de remover los contaminantes del agua por medio de los procesos biológicos y bioquímicos que tienen lugar en la CCM. De esta forma surgieron los HA-AEQ, como una herramienta sustentable para tratar AR y generar electricidad a partir de la biodegradación de sustancias químicas orgánicas. La inclusión de una planta en un sistema electroquímico y adicionalmente, agua residual, introducen variables adicionales que alteran el desempeño eléctrico del sistema bio-electroquímico. El AR provee una fuente adicional de carbono y nutrientes y, teniendo los consorcios microbianos adecuados en el ánodo, se lograrán buenos resultados eléctricos.

En los HA-AEQ, los factores operacionales y ambientales impactan directa e indirectamente la actividad biológica de la planta y de los microorganismos, afectando la producción de electricidad y también la remoción de contaminantes [49, 38]. La temperatura, iluminación, el contenido de electrolito o el medio de crecimiento afectan la liberación de exudados y los consorcios bacterianos. De Schamphelaire *et al.* [16] observaron la correlación entre la DQO resultante de la exudación y la corriente generada; ellos notaron un mejor desempeño eléctrico en los reactores con una concentración mayor de DQO. Timmers *et al.* [14] sugieren que la DQO de la rizodeposición podría limitar la generación de corriente eléctrica si los exudados de las raíces no fueran biodegradables. De esta forma, el sustrato usado en el sistema bio-electroquímico podría ser considerado como un factor limitante para la generación de electricidad. En otro estudio se analizaron las poblaciones bacterianas y su influencia en la generación de electricidad. Se encontró una diversidad de microorganismos durante la producción eléctrica y los consorcios bacterianos fueron el resultado del sustrato suministrado, por lo que el tipo de sustrato influyó la corriente y el voltaje producidos [15]. En estudios posteriores, integrando los HA con las CCM, se adicionaron diferentes cargas orgánicas al SBE con el propósito de observar si la degradación de materia orgánica era posible y si el sistema podría funcionar como un humedal artificial y como una CCM simultáneamente. Los resultados mostraron un límite de materia orgánica suministrada después del cual la generación de electricidad y la remoción de contaminantes decae [76]. En una investigación reciente, adicional a la fuente externa de carbono, se introdujo un colorante azo para analizar la decoloración y la producción de electricidad. Una de las conclusiones fue que la proporción de DQO combinada con la concentración de colorante afecta a la generación eléctrica y a la remoción de contaminantes [42].

Se han llevado a cabo estudios para observar la participación microbiana en la generación de electricidad. Se concluyó que no todos los microorganismos en una CCM participaron en la producción de electricidad, bacterias anaerobias, fermentativas o facultativas tomaron parte en la degradación orgánica para su propio crecimiento y metabolismo [28, 42] y algunos microorganismos diferentes de los electrogénicos interfirieron con la producción

eléctrica, por ejemplo, las bacterias nitrificantes reducen la densidad de corriente [71]. Sin embargo, algunos de estos microorganismos son necesarios para producir electricidad porque ayudan a metabolizar sustratos más complejos y los transforman en compuestos fácilmente degradables; más aún, estos microorganismos están involucrados con la remoción de materia orgánica medida como DQO [28]. Kaku *et al.* [15] y Deng *et al.* [49] encontraron que microorganismos diferentes de los que aporta la planta de arroz no asimilaron los exudados liberados en la rizodeposición y que hay otros microorganismos que participan en la generación de electricidad. Otros estudios en HA-AEQ han demostrado que el principal mecanismo para la remoción de DQO es la actividad biológica de los microorganismos anaerobios, con el tiempo de residencia hidráulico adecuado. Además, la actividad anódica podría beneficiar la remoción de DQO por medio de la degradación de contaminantes presentes [28, 42].

Es importante saber acerca de las implicaciones de los factores en el SBE para mejorar la generación de electricidad. Sin embargo, existe poca información sobre los efectos resultantes de usar una fuente externa de carbono y de la adición de microorganismos en un HA-AEQ. El propósito de este capítulo es describir los efectos de una fuente externa de carbono y la inclusión de microorganismos anaerobios en la generación de electricidad y en la remoción de materia orgánica en un HA-AEQ, por medio de la comparación del desempeño de diferentes arreglos de celda electroquímica.

6.2 Metodología

Para determinar los efectos de una fuente externa de carbono y la inclusión de microorganismos anaerobios en la generación de electricidad y la remoción de materia orgánica en un HA-AEQ, se construyó un sistema experimental con 10 reactores ensamblados con diferentes componentes. Se preparó un agua residual sintética y una solución nutritiva para alimentar a los reactores. Se establecieron las condiciones de operación y se midieron los factores variables. El VCA, la corriente y potencia eléctrica se registraron como las variables de respuesta, así como la DQO, considerada como una medida de la materia orgánica. Se realizaron análisis bio-químicos y micrografías para obtener información acerca de los microorganismos en las bio-celdas.

6.2.1 Sistema experimental

El sistema experimental consistió de 10 reactores construidos con diferentes arreglos. Seis se alimentaron con AR sintética, tres con solución nutritiva y uno con agua de la llave. Se adicionó un inóculo a cuatro de los alimentados con AR sintética, tres de ellos contenían planta (PARSI I, PARSII, PARSIII), el cuarto permaneció sin planta (ARSI). Uno de los dos reactores alimentados con AR sintética tenía planta y el segundo no contenía planta (PARS y ARS). Uno de los reactores con SN tenía planta y otro no (PSN y SN); el tercero con SN tenía

planta pero no tenía electrodos ni soporte de grafito (PFA). El reactor control, no tenía planta, no tenía inóculo y no contenía fuente de carbono, se alimentó con agua de la llave (ALL) (Tabla 6.1). Adicionalmente, se construyó un reactor con planta y alimentado con SN, era igual a PSN pero con una conexión diferente en los electrodos; éste era el reactor 11.

Tabla 6.1 Reactores que conforman el sistema experimental

Planta (P)	Fuente externa de carbono (ARS)	Inóculo (I)	Denominación
✓	✓	✓	PARSI I
✓	✓	✓	PARSI II
✓	✓	✓	PARSI III
✗	✓	✓	ARSI
✓	✓	✗	PARS
✗	✓	✗	ARS
✓	✗	✗	PSN
✗	✗	✗	SN
✗	✗	✗	ALL
✓	✗	✗	PFA
✓	✗	✗	11

6.2.2 Construcción de los reactores

Los reactores consistieron en contenedores cilíndricos de cloruro de polivinilo (PVC) de 17.5 cm de altura y 15 cm de diámetro. Un tubo de PVC perforado de 2.54 cm de diámetro se colocó verticalmente en el cilindro y se forró con una malla para evitar la contaminación del electrolito al interior del tubo por los gránulos de grafito, este tubo sirvió para realizar las mediciones de pH, conductividad eléctrica y temperatura. La salida de agua del reactor se colocó 1 cm encima del fondo. Los electrodos se conformaron por fieltro de grafito: se utilizaron dos piezas de 15 cm de diámetro y 0.6 cm de espesor (Luken Tecnología Química, S.A., México). Los electrodos se conectaron al circuito externo con un cable de cobre por medio de una barra de grafito de 0.32 cm de diámetro (Grupo ROOE, México). El ánodo se colocó sobre la primera cama de grafito en el fondo del reactor, la cual contenía 450 gramos de gránulos de grafito que tenían un diámetro de 1-2 mm (Luken Tecnología Química, S.A., México). Enseguida se introdujo el inóculo en los reactores correspondientes (150 mL de lodo), sobre el ánodo, después del inóculo se colocó la planta y enseguida, 1450 gramos de gránulos de grafito. Finalmente, el fieltro del cátodo se colocó en la superficie del empaque de grafito. La especie vegetal empleada fue *Phragmites australis*. En este experimento los gránulos de grafito se utilizaron como medio de soporte. El reactor 11 tenía planta, no contenía inóculo y se alimentaba con SN, en sus componentes era igual al resto pero la conexión entre el cable de cobre y el fieltro no incluía la barra de grafito.

6.2.3 Inóculo y agua residual sintética

El inóculo consistía de lodo anaerobio proveniente de un reactor que trataba agua residual de una cervecera. El lodo contenía $60\ 975 \pm 1\ 142.58$ mg/L de sólidos totales; 42660 ± 742.46 mg/L de sólidos volátiles totales y 43412.5 ± 1113.69 mg/L de sólidos suspendidos volátiles. Se tomó una muestra del lodo y se realizaron pruebas de metabolismo microbiano, con lo que se determinó que contenía microorganismos anaerobios y bacterias reductoras de nitratos y de sulfatos [79]. El agua residual se formuló de acuerdo con lo establecido en la metodología general para la solución nutritiva (Capítulo 3). La fuente externa de carbono consistió en 300 mgDQO/L de carbono suministrado por medio de acetato de potasio.

6.2.4 Operación del sistema experimental

El sistema experimental estuvo en operación durante 430 días. Las bio-celdas se colocaron al aire libre, bajo la sombra, por lo que la temperatura y la iluminación no se controlaron. Desde el primer día los reactores se alimentaron de manera intermitente, con agua residual sintética, solución nutritiva o agua de la llave, según correspondiera. El TRH fue de 2 días.

6.2.5 Mediciones

Se inició la medición de parámetros como el pH, la temperatura y la conductividad eléctrica en las celdas, se determinaron con un equipo de campo multiparámetro Conductronic PC18 (México). La vitalidad de la planta se registró observando el nacimiento de nuevos brotes y el crecimiento de los ya existentes. El voltaje se midió en circuito abierto durante 430 días, con un multímetro BK Precision 390A (EE.UU.). Se evaluó el comportamiento eléctrico de la celda por medio de curvas de polarización y de potencia. Para ello se aplicó un decremento periódico de la resistencia eléctrica (cada 2 minutos), mientras que con un multímetro se medía el voltaje, con otro, la corriente eléctrica generada (Multímetros STEREN MUL-600). Las resistencias aplicadas variaban $100\ \Omega$ desde 1000 hasta $100\ \Omega$, después disminuían a 10 y $1\ \Omega$.

Se preservó una muestra del efluente de cada celda para determinar la demanda química de oxígeno por medio del método titulométrico en reflujo cerrado, de los Métodos estandarizados para el análisis de agua potable y agua residual [66].

6.2.6 Análisis bioquímicos y micrografías

Se realizaron dos pruebas de metabolismo microbiano para identificar la presencia de bacterias reductoras de nitratos y sulfatos. Los análisis están relacionados con el metabolismo de los microorganismos que utilizan como aceptor de electrones sustancias diferentes del oxígeno. Una de las pruebas determinó si existía la reducción de nitratos y nitritos, realizada por organismos anaerobios facultativos y la reducción de diferentes productos como óxido nitroso o nitrógeno molecular. Las otras pruebas analizaron la reducción de sulfatos a sulfuros,

realizado por organismos anaerobios [79]. Para observar la dispersión de los microorganismos en los electrodos se utilizó microscopía electrónica de barrido en una muestra de cada electrodo de cada reactor. Se empleó un microscopio electrónico de barrido de electrones de bajo vacío JEOL JSM-5900LV.

6.2.7 Cálculos

La densidad de potencia se calculó usando la corriente y el voltaje registrados para cada resistencia externa en cada celda. Con los valores obtenidos se construyeron curvas de polarización y de potencia. Las densidades de corriente y de potencia se calcularon considerando el área plantada, es decir, el área geométrica del ánodo (0.0165 m^2).

6.3 Resultados

6.3.1 Desempeño eléctrico de los reactores

6.3.1.1 PARSI I

Durante los primeros 50 días no hubo un incremento en el VCA, el promedio reportado fue $0.38 \pm 1.71 \text{ mV}$. Del día 51 al 160 el promedio de VCA incrementó a $35.06 \pm 69.34 \text{ mV}$. Posteriormente, se registraron $7.01 \pm 11.18 \text{ mV}$ entre los días 195 a 300, pero al final, en los últimos 130 días, la media alcanzó $45.16 \pm 103.50 \text{ mV}$ (Figura 6.1). El pico en el VCA de 436 mV produjo 17.65 mW/m^2 cerca del fin del experimento, el día 365 (Tabla 6.2).

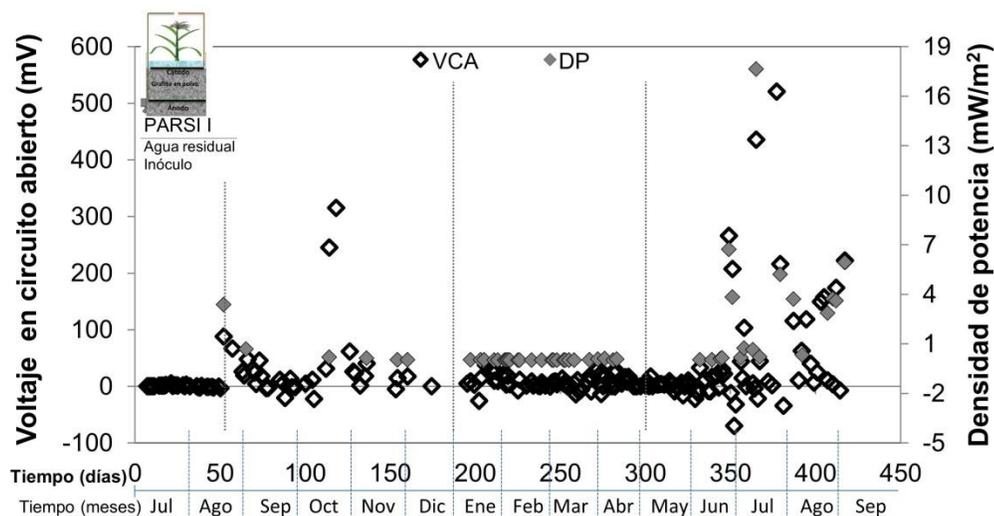


Figura 6.1 VCA y densidad de potencia registrados en la celda PARSI I

6.3.1.2 PARSI II

En el reactor PARSI II, el VCA medido fue muy bajo y, a partir de estos resultados, se determinaron dos periodos para su análisis: el primero del día 1 al 160 y el segundo, del día 195-430. Para el primer periodo, el VCA promedió 1.17 ± 4.46 mV y -1.36 ± 4.57 mV para el segundo periodo (Figura 6.2). Sin embargo, se produjeron 25.33 mW/m² el día 57 con 260 mV de VCA. Este valor fue uno de los más altos generados en el sistema experimental. Asimismo, se generó potencia eléctrica en otro periodo pero la producción fue menor a 0.1 mW/m².

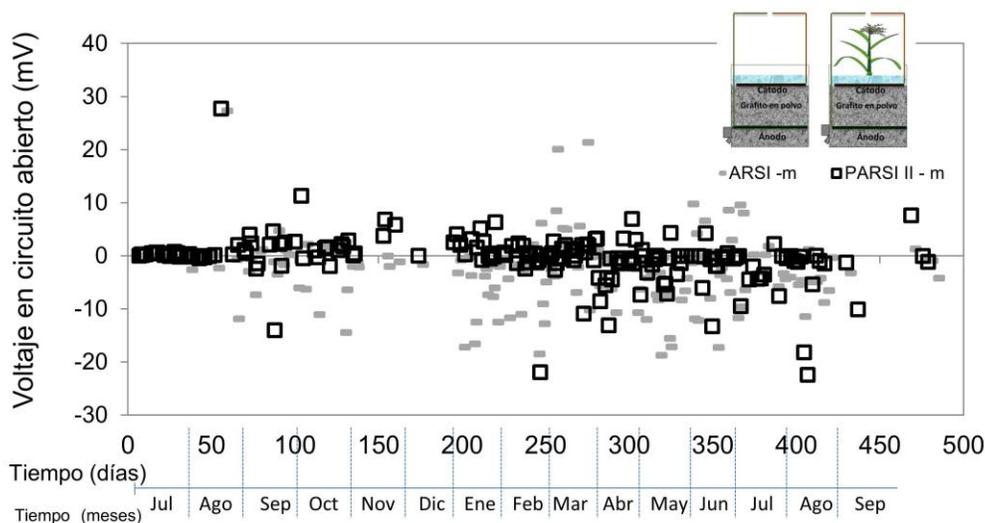


Figura 6.2 VCA registrado en las celdas PARSI II y ARSI

6.3.1.3 PARSI III

Durante los primeros 135 días el reactor PARSI III generó un VCA promedio de 9.31 ± 40.68 mV. Los valores de 198 y 211 mV se produjeron los días 57 y 64, respectivamente, aunque, la planta murió el día 35. Esta celda mostró un crecimiento de voltaje inicial, pero la muerte de la planta parece afectar el incremento. El material muerto permaneció en el reactor alimentando a los microorganismos y mantuvo al reactor produciendo voltaje en un promedio de 3.49 ± 6.65 mV en el período del día 195 al 270. Después de este tiempo el voltaje cayó hasta un promedio de 0.01 mV (días 271 a 350), pero en la última etapa, el VCA llegó a 2.83 ± 5.12 mV (días 350-420) (Figura 6.3). Una densidad de potencia máxima y la segunda densidad de corriente mayor en el experimento se produjeron el día 57 en este reactor, con 11.75 mW/m² y 174.55 mA/m² (Tabla 6.2).

6.3.1.4 PARS

Los resultados del reactor PARS mostraron tres etapas con diferentes patrones en la producción eléctrica (Figura 6.4). La primera etapa tuvo como promedio 12.53 ± 60.79 mV de VCA, con valores máximos de 314 y 296 mV los días 56 y 63, respectivamente. El día 56 se registró una densidad de potencia máxima de 6.58 mW/m². El día 58 con un VCA de 206 mV se registró la segunda densidad de potencia más alta en este reactor, equivalente a 10.30

mW/m² y la máxima densidad de corriente igual a 149.01 mA/m². Para la segunda etapa, días 195 a 290, el VCA promedio fue 34.77±166.25 mV y para la tercera etapa el VCA cayó a 4.44±16.53 mV. La máxima potencia generada se registró el día 260, con 12.78 mW/m² (Tabla 6.2). La potencia se produjo siguiendo la misma tendencia del VCA y tuvo una producción constante en la segunda etapa. Una amplia variabilidad se presentó a lo largo del experimento, especialmente cuando el VCA fue mayor.

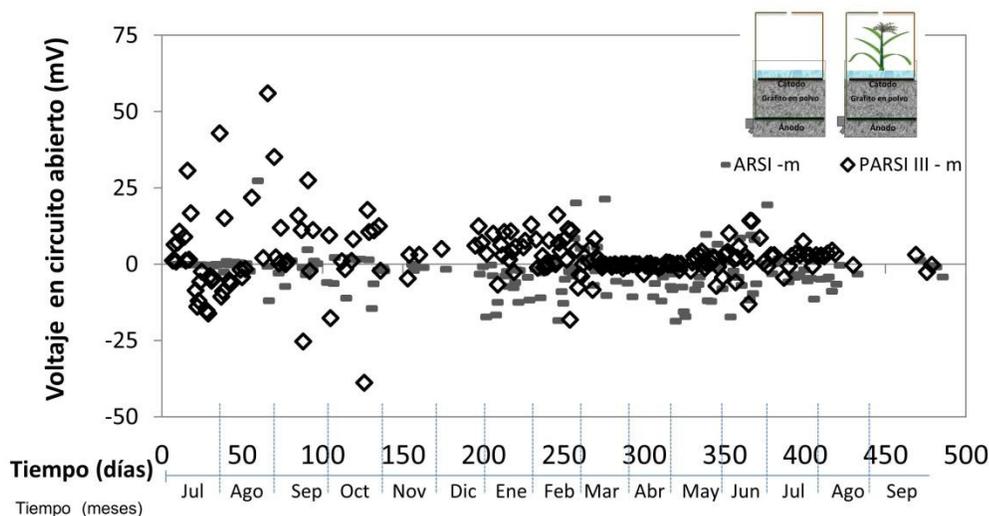


Figura 6.3 VCA registrado en las celdas PARSI III y ARSI

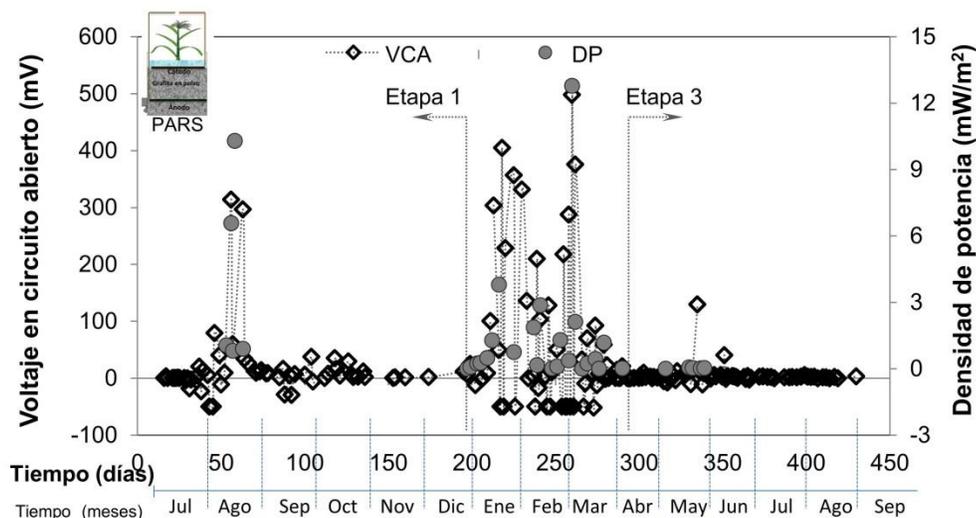


Figura 6.4 VCA y densidad de potencia generados en la celda PARS

6.3.1.5 Reactores ARSI, ARS and ALL

La producción eléctrica en los reactores sin planta fue prácticamente nula. La producción de voltaje promedio en el reactor ARSI (agua residual e inóculo) fue -2.29 ± 6.45 mV en todo el experimento. El reactor ARS tuvo un promedio de 1.82 ± 6.52 mV en circuito

abierto y la potencia registrada en este reactor presentó valores menores a 0.1 mW/m^2 . El reactor ALL produjo valores alrededor de 0 mV , en promedio, generó $-1.34 \pm 2.65 \text{ mV}$, lo que se esperaba por la ausencia de una fuente de carbono y de sales.

Tabla 6.2 Valores máximos de producción de electricidad en el sistema experimental

Reactor	Día	VCA (mV)	VCC (mV)	DP (mW/m^2)	j (mA/m^2)
PARSI I	349	266.20	236	6.74	28.55
	365	436.00	383	17.64	46.06
PARSI II	57	260.00	98	25.33	278.79
PARSI III	57	198.00	149	11.75	174.55
PARS	58	206.00	69	10.30	149.01
	260	498.00	330	12.78	38.79
PSN	53	474.00	505	30.79	60.97
SN	56	294.00	255	6.04	23.70
	64	383.70	164	5.96	35.36
11	63	455.00	217	19.08	136.36
	77	186.00	215	5.47	25.45

VCA: Voltaje en circuito abierto

VCC: Voltaje en circuito cerrado

DP: Densidad de potencia

j : Densidad de corriente

R_{ext}: Resistencia aplicada en el punto de máxima potencia

6.3.1.6 PSN

El reactor PSN tuvo un mal desempeño eléctrico a pesar de la buena vitalidad de la planta. Para el primer periodo establecido se generó un voltaje en circuito abierto de $7.18 \pm 63.12 \text{ mV}$ (Figura 6.5). Durante esta etapa, el día 53, se registró la densidad de potencia máxima de todo el experimento y de todos los reactores, igual a 30.79 mW/m^2 , con un VCA de 474 mV . Después de este resultado, el reactor generó potencia ocasionalmente y con valores menores a 1 mW/m^2 (0.009 mW/m^2). Durante el experimento el VCA promedio fue de $3.38 \pm 36.40 \text{ mV}$, éste fue inferior al voltaje obtenido en el reactor con SN, en el cual se produjeron $9.09 \pm 38.23 \text{ mV}$. En el reactor con SN el mayor promedio de VCA se registró en la primera etapa con $19.44 \pm 64.42 \text{ mV}$; el segundo y tercer periodos produjeron 2.42 ± 3.29 y $5.25 \pm 8.91 \text{ mV}$, correspondientemente (Figura 6.5). Las potencias máximas en el reactor SN se generaron los días 56 y 64 produciendo 6.04 y 5.96 mW/m^2 . En el primer periodo la potencia sólo se generó esporádicamente, pero en la segunda y tercera etapa hubo una generación de potencia constante, aunque en promedio resultó en $0.01 \pm 0.03 \text{ mW/m}^2$.

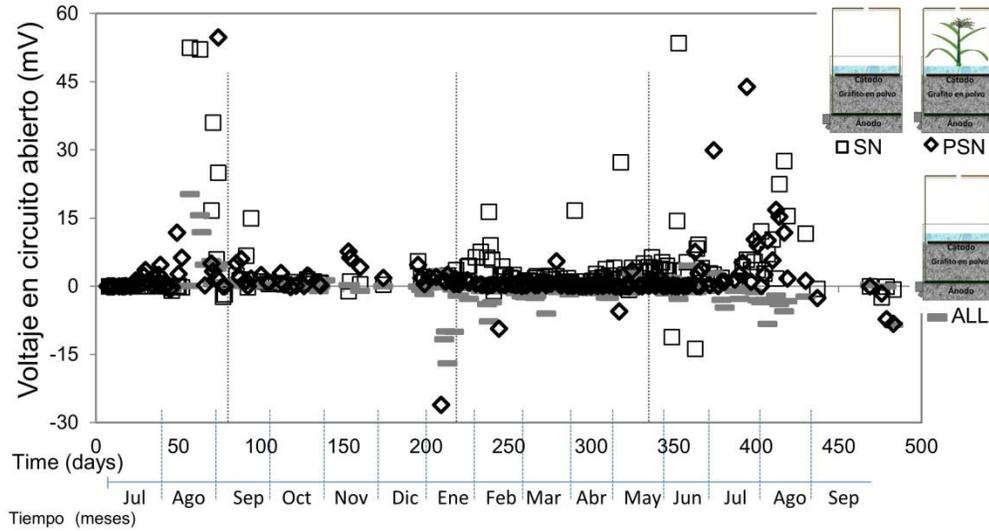


Figura 6.5 VCA registrado en las celdas PSN, SN y ALL

6.3.1.7 Celda 11

La celda 11 produjo voltaje y potencia durante los primeros 145 días (Figura 6.6). El VCA mostró una tendencia creciente inicial con variabilidad, mientras que la potencia permaneció menos inestable. El promedio total de VCA fue de 139.10 ± 145.75 mV. La máxima potencia generada ocurrió el día 63, con 19.08 mW/m². Después de este valor se presentó un promedio de 4.18 ± 0.91 mW/m². La causa del cese en la generación de electricidad fue el daño en la conexión entre el cátodo y el cable de cobre.

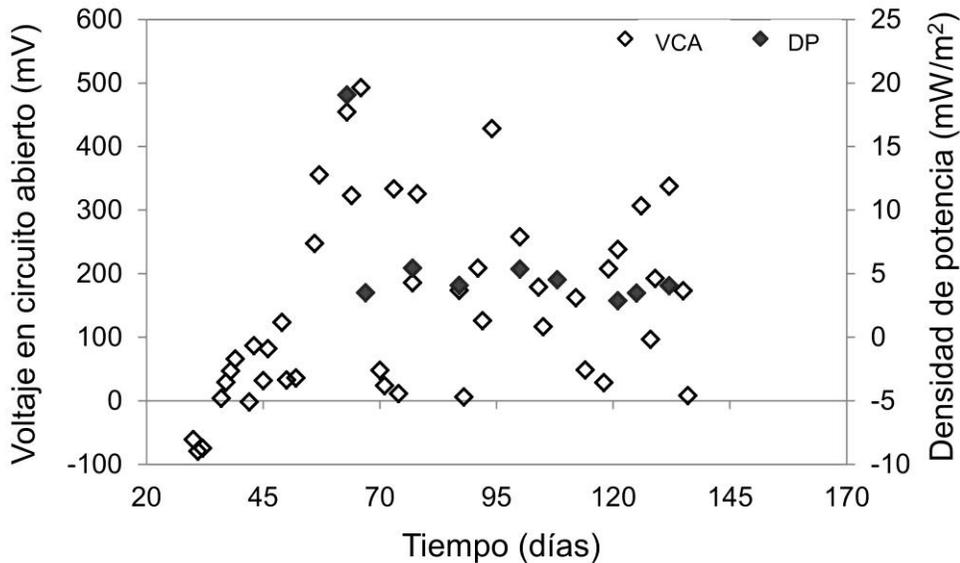


Figura 6.6 VCA y densidad de potencia generados en la celda 11

6.3.2 Remoción de materia orgánica

Del día 4 al día 102 (primer periodo), la concentración de materia orgánica medida como DQO en los efluentes fue mayor comparada con la del influente. El ARS en el influente tuvo 109.34 mgDQO/L y los efluentes tuvieron alrededor de 400 mg/L, sólo el efluente de la celda ARSI fue menor en el grupo de reactores alimentados con ARS e inóculo (Figura 6.7). En contraste, la medida de DQO en el reactor sin circuito eléctrico, PFA, también incrementó al interior del reactor: la medición de DQO del influente y efluente resultaron en 18.8 mg/L y 305.12 mg/L, respectivamente (Figura 6.9). Para el segundo y tercer periodos (días 106-239 y 241-472), se utilizó un filtro de fibra de vidrio para eliminar contaminantes sólidos de las muestras. Durante el segundo periodo en los reactores con plantas e inóculo el influente de la DQO se estimó en 158 ± 45 mg/L, y la remoción permaneció entre 28 y 58%, mientras que en el reactor que no contenía planta (ARSI) la remoción fue del 52% (Figura 6.7). El reactor sin inóculo (PARS) mostró una remoción mayor con planta, 77% y una remoción menor sin planta (ARS), 12% (Figura 6.7). La remoción máxima tuvo lugar en el tercer periodo, cuando la DQO incrementó en la entrada de los reactores, de 158 a 325 mgDQO/L. Los reactores PARSI I, PARSI II y PARSI III removieron 81, 75 y 83% correspondientemente y el reactor ARSI removió 82%. Las celdas PARS y ARS removieron 801% y 35%, respectivamente (Figura 6.7). Los valores de la concentración de materia orgánica se muestran en el Anexo 6.1.

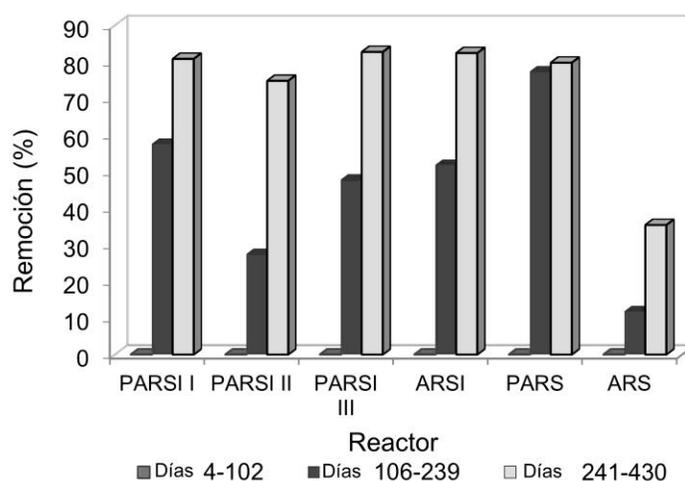


Figura 6.7 Remoción de materia orgánica medida como DQO obtenida en los reactores alimentados con ARS

Los reactores que no contenían fuente externa de carbono, PSN, SN, 11, PFA y ALL, presentaron resultados similares durante el primer periodo, días 4 a 102. En lugar de tener una remoción, se observó un incremento en la materia orgánica (Figuras 6.8 y 6.9). Para el siguiente periodo, del día 106 al 430, los reactores PSN, SN y 11 mostraron una remoción menor, de 15.17, 7.09 y 3.04%, correspondientemente. En el reactor ALL, que no contenía planta, fuente externa de carbono, ni sales y, en PFA, que no contenía circuito eléctrico, ni grafito como

soporte, la medida de DQO incrementó, aún utilizando el filtro, aunque en el último periodo el incremento fue menor (Figura 6.9).

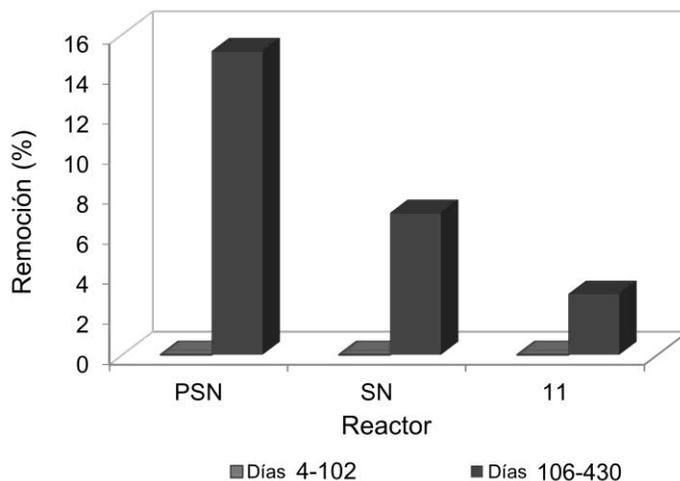


Figura 6.8 Remoción de materia orgánica medida como DQO obtenida en los reactores alimentados con SN

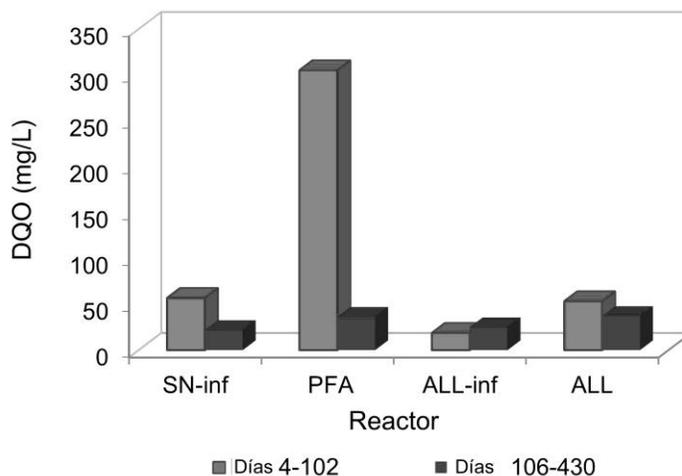


Figura 6.9 Concentración de materia orgánica medida como DQO obtenida en los reactores alimentados con SN y ALL

6.3.3 Análisis bioquímicos y micrografías

Se llevaron a cabo análisis bioquímicos y micrografías con muestras de los electrodos. Los análisis bioquímicos mostraron la presencia de microorganismos en todos los reactores, los microbios tenían características diferentes de acuerdo con la disponibilidad de oxígeno. Las micrografías mostraron la presencia de microorganismos no en todos los reactores, esto podría ser debido a la preparación de los fragmentos de grafito o debido a la exploración de las muestras al momento de tomar la micrografía.

Los reactores sin planta, que fueron alimentados con ARS, resultaron con microorganismos anaerobios en el ánodo y microorganismos facultativos en el cátodo. Sucedió algo similar en el reactor con ALL, que se alimentó con agua de la llave. En esta última celda los microorganismos facultativos se encontraron también en el ánodo, al igual que en el reactor con SN. En los reactores con planta se hallaron microorganismos anaerobios y facultativos en el ánodo, mientras que en el cátodo, se detectaron microorganismos aerobios. La presencia o ausencia de la planta y la fuente de carbono afectó el tipo de microorganismos en los reactores. En el cátodo de los reactores sin planta se descubrieron microorganismos facultativos. En el cátodo de las celdas ALL y SN no hubo una fuente de carbono pero los microorganismos facultativos crecieron, más que en otros reactores (Figura 6.10). En la mayoría de los reactores se encontraron microorganismos aerobios y facultativos en el cátodo.

Como se aprecia en las micrografías, el tipo de microorganismos y la forma en la que se encuentran distribuidos en el soporte de grafito, es diferente en cada reactor; por ejemplo, en el reactor PARSI I y PARSI III se observan bacilos dispersos, pero en la muestra del reactor ARS, los bacilos se observan aglomerados. En la muestra del ánodo de PARSI II existen diferentes microorganismos entre bacilos y lo que parecen ser algas. La prueba de metabolismo mostró que estos microorganismos son facultativos. En la celda PSN los microorganismos fueron diferentes entre ellos, con diferentes tamaños de bacilos y algunos cocos. Éstos aparecieron sin biopelícula como en PARSI II. Algunos microorganismos más largos estaban presentes en ARS, más largos que los observados en otros reactores (aproximadamente 9 μm más, de acuerdo con la escala de la micrografía observada en la Figura 6.10).

Los microorganismos encontrados en el cátodo de cada reactor, fueron diferentes. En particular, en la celda alimentada con agua de la llave, los microorganismos fueron diferentes de los otros reactores. Aquí, los microorganismos observados variaron entre cocos y bacilos sin una biopelícula cubriendo los consorcios, estos microorganismos eran facultativos. Las muestras del reactor con SN mostraron bacilos y algunos cocos, alojados en una especie de telaraña o biopelícula, éstos eran aerobios. En PSN, se observaron menos bacilos y algunos cocos y los restos de algas. En el cátodo de PARSI I y el de ARS se hallaron bacilos, que formaban comunidades cubiertos por una biopelícula. En el reactor PARSI III parece haber una mezcla de microorganismos entre bacilos y cocos, unidos por medio de exopolímeros en una especie de telaraña (Figura 6.10).

6.3.4 Registro de pH

El pH en los primeros 50 días fue de 6.75 en promedio para todos los reactores, excepto para el reactor ARSI y ARS, los cuales tuvieron 7.18 y 7, correspondientemente. Ambos reactores se alimentaron con AR sintética y no contenían planta. El pH en los siguientes 100 días fue menor que en la primera etapa. En promedio el pH se registró en 6.11. En ésta, como en la primera etapa, los reactores con PSN y SN tuvieron el pH más bajo, en SN cayó a 5.82 y en PSN a 5.87. En el reactor sin planta y alimentado con agua de la llave el pH cayó una unidad, estos resultados indican una disminución generalizada en todo el sistema.

La menor reducción ocurrió en el reactor control, el que no contenía electrodos y, en el reactor PARSI III, en el cual murió la planta. Los valores de pH en la tercera etapa continuaron disminuyendo y promediaron 5.90. Nuevamente, el reactor PSN presentó el pH más bajo, 5.61 y SN, 5.74. De los análisis bioquímicos se encontró que los microorganismos acidifican el medio, es decir, la actividad microbiana disminuye el pH. Al final del experimento, el pH incrementó hasta cerca de los valores registrados inicialmente. Todos los reactores disminuyeron en pH, aún el reactor sin electrodos, en donde la planta y los microorganismos también afectaron al pH. La disminución en PFA fue menor que en las otras bio-celdas. Finalmente, este reactor no incrementó el pH, como sí sucedió con el resto de los reactores (Figura 6.11). PSN y SN tuvieron el pH menor, por tanto, la ausencia de carbono extra y de inóculo se relaciona con diferentes consorcios microbianos, que podrían disminuir más el pH.

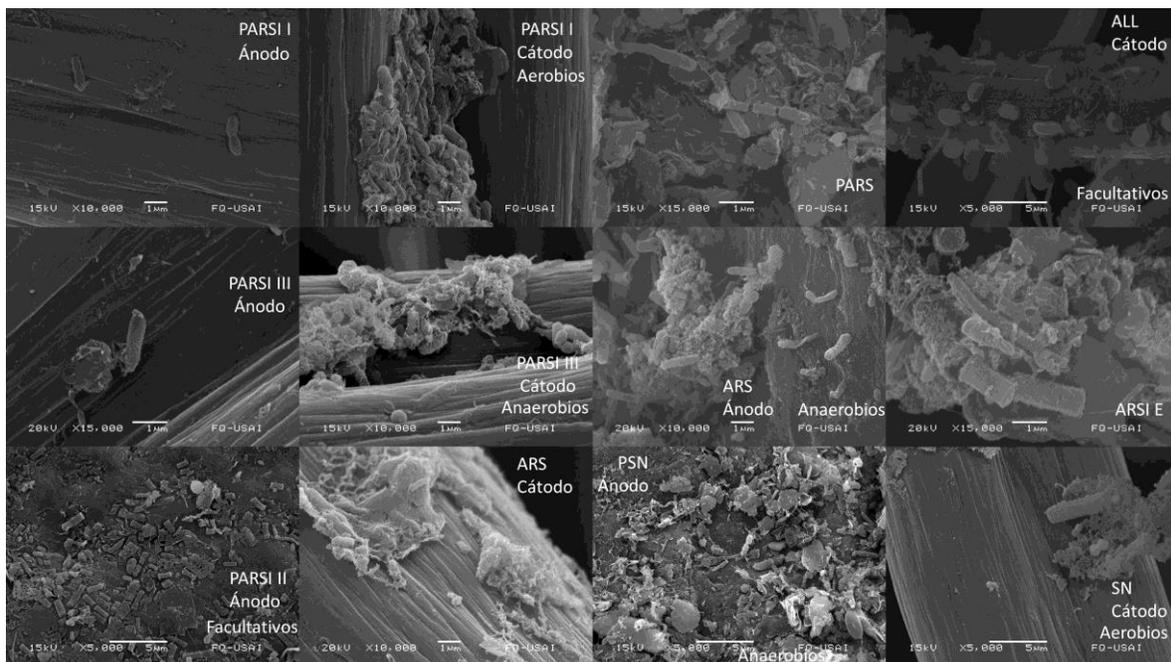


Figura 6.10 Micrografías de muestras de los electrodos en diferentes celdas

6.4 Discusión

6.4.1 Variabilidad del voltaje en circuito abierto (VCA)

El voltaje de celda en todos los reactores mostró amplias fluctuaciones durante el experimento. Esta variabilidad puede ser atribuida a tres causas de diferente naturaleza: (1) las condiciones ambientales; (2) las pérdidas termodinámicas o, (3) a reacciones electroquímicas secundarias derivadas de la mezcla de reactantes en el interior del reactor. En primer lugar, la temperatura, la iluminación, el pH y la etapa de crecimiento de las plantas impacta la liberación de oxígeno por la planta y la rizodeposición; el oxígeno y los compuestos orgánicos provenientes de la rizodeposición influyen las reacciones químicas, bio-químicas y

electroquímicas que originan el potencial de los electrodos en las celdas [15, 19, 38, 76]. Dado que los reactores se expusieron a las condiciones naturales de iluminación y temperatura, bajo la sombra, se sugiere que el desempeño eléctrico estuvo influenciado significativamente por las condiciones de temperatura e iluminación, resultando en un registro inestable de VCA.

Los resultados son compatibles con los de investigaciones reportadas previamente [14, 16], en donde el VCA permaneció variable entre cantidades negativas y positivas y difícilmente se estabilizó, aún en reactores con plantas [16]. Éstos y otros estudios atribuyen las fluctuaciones a los cambios de iluminación, aunque reportaron valores negativos en reactores con y sin planta [14, 16]. La segunda explicación para la variabilidad del VCA es el inevitable efecto de las pérdidas derivadas de las biotransformaciones del sustrato en electrones, aún estando el circuito abierto, las cuales resultan de las interacciones entre las bacterias y el ánodo y/o el cátodo en el cual las reacciones redox están involucradas (cascadas redox). Estas reacciones afectan el VCA producido en las celdas [86]; siendo las reacciones bioelectroquímicas el origen de estas pérdidas es muy difícil controlarlas. La tercera explicación es atribuida a las reacciones electroquímicas secundarias que producen potenciales mixtos en los electrodos reduciendo el VCA y la eficiencia coulombica. En los reactores, las reacciones secundarias pudieron resultar de la mezcla de los reactantes en el interior del reactor: la dispersión de la materia orgánica en la zona del cátodo y la difusión del oxígeno en el ánodo, produciendo reacciones que alteran el VCA registrado.

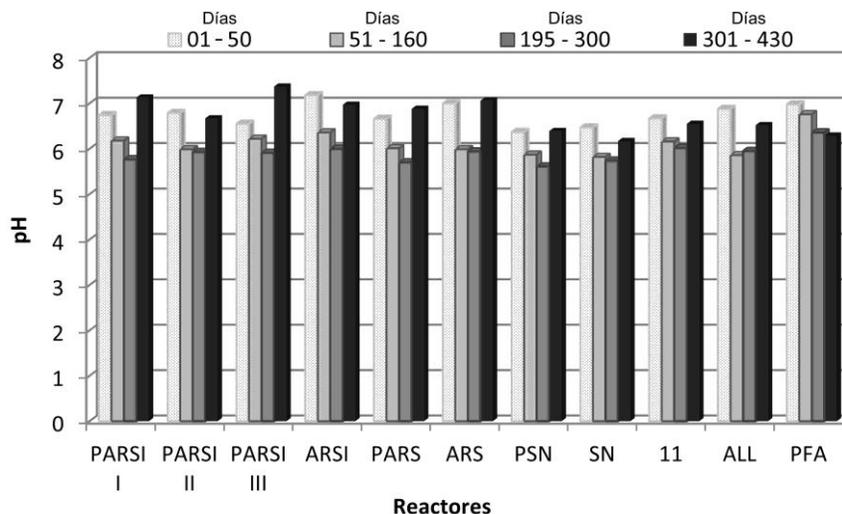


Figura 6.11 Valores de pH registrados durante el periodo experimental

6.4.2 Mezcla de reactantes en las celdas

Los resultados prueban que las semi-reacciones de oxidación y reducción se realizaron en los electrodos de las bio-celdas, produciendo una corriente eléctrica (Ver reacciones en el Capítulo 1, sección 1.2.12). Sin embargo, los reactantes involucrados, oxígeno y materia

orgánica, pudieron ser dirigidos hacia el electrodo contrario, es decir, se produjo la mezcla de reactantes, lo cual no debería suceder. Contrariamente se ha probado que, en la práctica, la transferencia de iones y la mezcla de reactivos causa pérdidas significantivas como podría haber ocurrido en este experimento [85]. Por lo tanto, se asocia la mezcla de reactantes a las pérdidas de energía en el sistema experimental, que impidieron una generación constante de corriente eléctrica, especialmente porque este fenómeno sucede con mayor frecuencia en CCM sin membrana de intercambio catiónico [85].

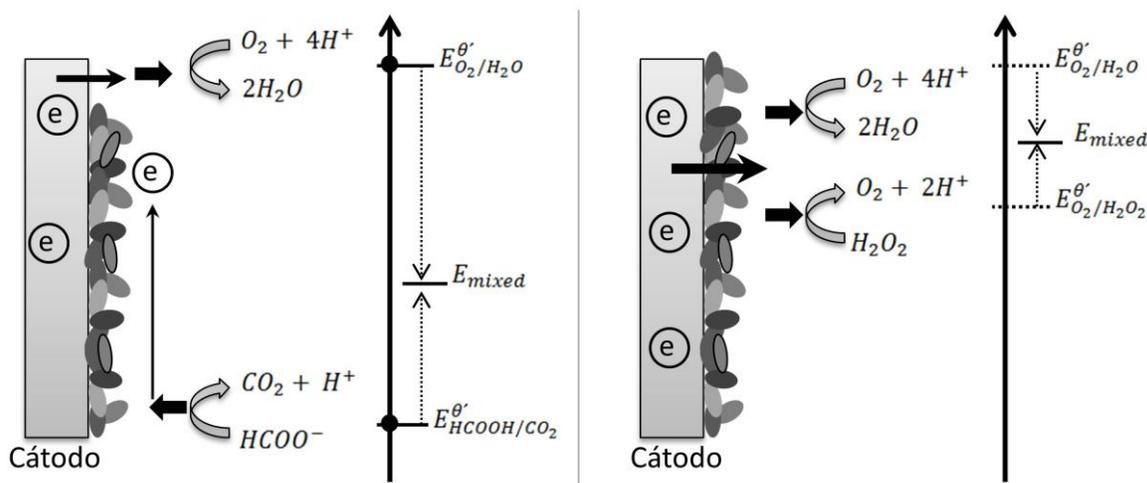
6.4.2.1 Presencia del oxígeno en el interior de las celdas

La vitalidad de la planta condujo al crecimiento de las raíces y consecuentemente al transporte de oxígeno en la zona cercana al ánodo. Como resultado, la presencia del oxígeno pudo haber alterado el potencial del ánodo. La difusión del oxígeno en las celdas se sugiere debido a que la mayoría de los reactores presentaron su mayor producción eléctrica en la primera etapa experimental, cuando las raíces permanecían más cortas y el transporte de oxígeno pudo ser menor. Como el crecimiento de la planta en PARSI I fue menor que el de las plantas de otros reactores, no hubo suficiente oxígeno que interfiriera con los procesos eléctricos en la celda y, al final del experimento, se registró el mejor desempeño. En este experimento la oxidación de la materia orgánica pudo haber suministrado electrones para la reacción de reducción del oxígeno, pero realizándose en el interior del reactor, en la zona de las raíces, como resultado del transporte de oxígeno a través de la parte aérea de la planta, causando una reacción de corto circuito [85]. El rizoma de *Phragmites australis* es capaz de suministrar 2 mgO₂/L en una profundidad de 12 cm en un humedal artificial [76]. Esta concentración representa un exceso de oxígeno en donde no debería existir, por lo tanto, la presencia de este reactante provocaría reacciones parasíticas y corriente internas [28]. En un reactor con una configuración similar que la del presente trabajo, se atribuyó parte de las pérdidas de energía a los potenciales mixtos, sugiriendo que estos potenciales fueron el resultado del oxígeno en la zona del ánodo [38]. Lo mismo pudo suceder en este experimento: potenciales mixtos debidos a los electrones liberados en la rizosfera y al oxígeno transportado por la raíz. Adicionalmente y comparando con esta suposición, se ha comprobado que en un HA el oxígeno presente es usado por los microorganismos para degradar materia orgánica con una contribución de 50 a 250 mgDQO/L [43]. La hipótesis de las reacciones secundarias debido a la difusión del oxígeno se ve reforzada, dado que en los reactores del presente trabajo, alimentados con AR sintética, la carga orgánica fue de 300 mgDQO/L, en promedio.

6.4.2.2 Mezcla de materia orgánica

La región en la cercanía del cátodo probablemente contenía sustratos orgánicos y/o metabolitos microbianos como formato, lactato, acetato o sulfuros [64, 86], afectando el desempeño del cátodo. El traslado de uno o más sustratos orgánicos hacia el cátodo en donde el oxígeno es el aceptor final de electrones causa reacciones parasíticas y/o reacciones incompletas, que producen corrientes internas derivadas de la oxidación del sustrato orgánico en el cátodo (Figura 6.12a y 6.12b). Las corrientes internas conducen a la formación de

potenciales mixtos, disminuyendo el potencial del cátodo y la densidad de corriente en las celdas, por el uso de los electrones en las corrientes internas y no en la corriente externa. Todos estos efectos reducen el voltaje de las celdas, aún en circuito abierto [43, 22, 86]. En este estudio se hipotetiza que las reacciones de oxidación y reducción tuvieron lugar en el mismo electrodo (cátodo), este fenómeno podría conducir a la despolarización del electrodo, aún en circuito abierto [64]. La materia orgánica en el cátodo limita la reducción del oxígeno, disminuyendo el desempeño del cátodo [22], de esta manera, si una variedad de microorganismos subsistieron en el cátodo, el exceso de materia orgánica podría conducir a una disminución en la disponibilidad de oxígeno que es necesario para la reacción de reducción catódica [28]. Dado que la contribución orgánica en las celdas llegó a ser mayor a 50 mgCOD/L, los microorganismos presentes podrían usar el oxígeno para degradar la materia orgánica y no para las reacciones catódicas [76]. Estimando que las sustancias liberadas por las raíces contienen en su mayoría acetato y glucosa [15] y, que éstos son considerados como fácilmente degradables [16], las reacciones secundarias en el cátodo pudieron ser favorecidas con el oxígeno proveniente de las raíces.



Modificado de Harnisch y Shröder [86]

Figura 6.12a Potenciales mixtos derivados de la presencia de materia orgánica en el cátodo, produciendo en el mismo electrodo las semi-reacciones de oxidación y reducción. Esto altera el potencial del electrodo

Figura 6.12b Potenciales mixtos derivados de reacciones incompletas: sólo se utilizan dos electrones para la reducción del oxígeno, formando peróxido de hidrógeno y afectando el potencial del cátodo

6.4.3 Influencia de la vitalidad de la planta

Los resultados implican que la producción de electricidad es influenciada por la vitalidad de la planta, por medio de la cual la disponibilidad de sustrato y el oxígeno disuelto pueden incrementar o ser reducidos en las bio-celdas. En este capítulo se sugiere que la vitalidad de la planta está ligada al desempeño eléctrico de las bio-celdas. En la celda PARSI I la vitalidad de la planta se evidenció con el nacimiento de dos tallos y el crecimiento del tallo

inicial en 31 cm de altura. Por un lado, el crecimiento pudo beneficiar la producción de potencia al final del experimento, debido a que las raíces pudieron haber suministrado suficiente sustrato al ánodo. Por otro lado, el reducido crecimiento de la planta, comparado con las plantas de los otros reactores, permitió una reducida difusión de oxígeno en el reactor a través de la raíz y permitió que la oxidación anódica de la materia orgánica se realizara con menos reacciones secundarias que en los otros reactores, en donde el crecimiento de la planta fue mayor. Los reactores PARSI II, PARS y PSN tuvieron más tallos nuevos y más altos, y con raíces más largas, por lo tanto estos reactores tuvieron un mayor transporte de oxígeno a la capa anódica. En PARSI I el crecimiento reducido de la planta justifica que en la primera etapa se presentó una generación alta y también al final del experimento; en la etapa intermedia hubo una potencia constante. Contrariamente, en PARSI II la planta tuvo un alto incremento del tallo inicial (30 cm) y el nacimiento de tres nuevos tallos que crecieron hasta 64 y 50 cm, el tercero se secó. Consecuentemente, una mayor transferencia de oxígeno pudo haberse originado en PARSI II, la cual condujo a reacciones secundarias y corrientes internas que disminuyeron el desempeño eléctrico durante todo el experimento en este reactor.

En PARSI III la vitalidad de la planta definitivamente afectó la producción eléctrica. La planta murió el día 35 pero el material muerto permaneció en el reactor. Por esta razón, posiblemente durante la primera etapa experimental los microorganismos se alimentaron con el material muerto y no hubo transferencia de oxígeno. Más tarde, con el agotamiento del sustrato el voltaje medido en la celda decayó. Los resultados implican que la densidad de corriente se produjo a partir del material muerto que podría haber suministrado compuestos orgánicos fácilmente degradables a los microorganismos [14]. La vitalidad de la planta en el reactor PSN exhibió el mayor crecimiento: un alargamiento de 102 cm y 2 nuevos tallos. Por lo tanto, el transporte de oxígeno pudo originar reacciones secundarias afectando la producción eléctrica. Mientras tanto, en el reactor SN, como no hubo transporte de oxígeno por la planta, las reacciones secundarias se evitaron y fue posible la generación de potencia, aunque esta generación fue muy baja dada la ausencia de una fuente de carbono y de inóculo. La vitalidad de la planta tuvo un importante efecto en el desempeño de las celdas, los resultados más altos en la generación de electricidad corresponden a los reactores que incluyen una planta viva.

6.4.4 Comparación del desempeño eléctrico de las celdas (análisis estadístico)

Los reactores alimentados con AR sintética y con inóculo produjeron potencias mayores que los reactores sin inóculo. Pero el reactor PARS (sin inóculo) generó potencia con mayor constancia. El mejor desempeño eléctrico sucedió entre los días 53 y 63 en los reactores PARSI II, PARSI III, PARS y PSN (Tabla 6.2). Sin embargo, el reactor PARSI I generó su potencia máxima en la última etapa, los días 349 y 365. Se realizó un análisis estadístico para hacer la comparación entre el desempeño de los reactores (Anexo 6.2). A partir del análisis se encontró que hubo una diferencia significativa entre el voltaje generado en el reactor PARSI I y el del resto de los reactores, excepto con el voltaje del reactor PARS. PARSI I y PARS

tuvieron medias estadísticamente iguales. Esto implica que el inóculo no es requerido para la generación de electricidad en este tipo de reactores, o bien, que el inóculo utilizado no mejoró la generación eléctrica. La misma media estadística se alcanzó en reactores similares con o sin la adición de microorganismos. De esta igualdad se establece que los reactores con planta y con una fuente externa de carbono (ARS) tienen un mejor desempeño eléctrico con o sin inóculo. Por lo tanto, se hipotetiza que la planta puede servir para el soporte microbiano, para alimentar a los microorganismos y la raíz contribuye a las poblaciones microbianas. Los reactores PARS y SN no presentan diferencia significativa entre sus medias estadísticas, pero SN no presenta una diferencia significativa con respecto al resto de los reactores. Por lo tanto, es probable que SN produjo electricidad por la existencia de microorganismos provenientes del ambiente pero, al no encontrar ellos soporte para su crecimiento o sustrato para alimentarse, el desempeño eléctrico fue reducido a valores cercanos a cero (potencias de 0.1 ± 0.03 mW/m², en promedio). En PSN y PARSI II que contenían planta mostraron medias estadísticas menores que PARSI I y PARS. Es probable que ocurrieran las reacciones secundarias y disminuyeran la generación de electricidad, como se mencionó en la sección anterior (6.4.2).

6.4.5 Remoción de materia orgánica (DQO)

El incremento inicial de la materia orgánica medida como DQO, entre el influente y el efluente de los reactores (del día 4 al 102), se asocia con los exudados de la planta y con la contaminación de las muestras con grafito. Esto se sugiere ya que el reactor PFA que no contenía empaque mostró un incremento de la medida de DQO (Figura 6.9), por lo que se estima que en los reactores con planta, los exudados pudieron haber incrementado la concentración de materia orgánica. Además, el incremento de los valores de DQO en las celdas PARSI se relacionó con la contaminación de las muestras con el polvo de grafito proveniente del empaque. En todos los reactores con grafito, este material pudo contribuir con la medida de DQO durante la etapa inicial del experimento.

En el transcurso de las siguientes etapas experimentales, las diferencias en la remoción de materia orgánica entre las celdas pudieron tener como causa el tipo u origen de los microorganismos, el sustrato que éstos recibieron o la presencia de la planta. La diferencia en la remoción de la materia orgánica entre los reactores con y sin inóculo (PARS y PARSI), del día 106 al 239, sugieren que los microorganismos que mejor removieron materia orgánica provinieron de la planta más que del inóculo. La diferencia en la remoción entre los reactores PARS y ARS implica que las raíces eran portadoras de los microorganismos que degradaron la materia orgánica. En el reactor ARS, la ausencia de microorganismos por parte de la planta y del inóculo ocasionó una remoción menor. El incremento de acetato en el influente, el día 241 benefició la remoción en todos los reactores, especialmente en los que contenían inóculo (Figura 6.7); los reactores sin inóculo (PARS y ARS) tuvieron un incremento menor en la remoción.

En los reactores que se alimentaron sólo con solución nutritiva, la remoción se presentó de forma distinta debido a la ausencia de una fuente externa de carbono. En más de

la mitad de las determinaciones de DQO en los reactores con SN hubo un incremento en lugar de una remoción entre el influente y el efluente. Comparando estos resultados con los reactores ARS, se sugiere que el acetato extra fue requerido para alimentar a los microorganismos que degradaron la materia orgánica (Figura 6.7). En el reactor PSN, el incremento de DQO se atribuye a la planta y a la posible interferencia del polvo de grafito, a pesar de usar el filtro de fibra de vidrio para cribar las muestras. En el reactor SN pudo haber una entrada de carbono por medio del polvo de grafito y de algún material orgánico que se pudieron infiltrar del ambiente.

Considerando que los reactores en el presente experimento operaron en circuito abierto la mayoría del tiempo, la remoción se atribuye a la actividad microbiana sin la intervención de reacciones electroquímicas. De hecho, desde muchos años atrás se ha demostrado la remoción de contaminantes en HA y en este experimento también se comprobó, usando grafito en polvo como soporte para las plantas. Aún en los estudios con HA-AEQ se ha demostrado que el principal mecanismo para la remoción de contaminantes es la actividad biológica anaerobia, con un TRH adecuado [42]. Consistente con estos estudios, la actividad microbiana podría estar más relacionada con la remoción de materia orgánica que con la generación eléctrica [42]. La actividad anódica podría beneficiar la remoción de contaminantes si el circuito eléctrico se mantiene cerrado [28, 42].

6.4.6 Actividad microbiana

En este estudio se comprueba nuevamente que existe una diversidad bacteriana en el ánodo. Similarmente al estudio realizado por Fang *et al.* [54], en este experimento se encontró una diversidad de microorganismos, aún en el cátodo. La variedad de compuestos orgánicos procedentes de los exudados de la planta podría originar diversas poblaciones microbianas, además de que la planta también aporta una diversidad de microorganismos [54]. Sin embargo, no todos los microorganismos existentes en el ánodo participan en la generación de electricidad. Además, la producción eléctrica podría no estar directamente relacionada con la rizodeposición, es posible que esté más vinculada con la existencia de microorganismos en el ánodo, especialmente aquellos que son capaces de oxidar la materia orgánica y transferir los electrones al ánodo. En un sembradío de arroz se comprobó que los microorganismos no asimilaron los exudados y que la adición de herbicida al campo experimental inhibió la producción de electricidad [15, 49]. Esto demuestra que hay microorganismos adicionales a los propios de la planta de arroz que participan en la generación de electricidad [49].

Las bacterias electrogénicas podrían tener un origen diferente de las bacterias que no son electrogénicas y ambos tipos de microorganismos podrían requerir un sustrato diferente. En este experimento, el reactor ARSI se alimentó con AR sintética proveyendo de sustrato a los microorganismos procedentes del inóculo; la producción de electricidad en este reactor fue baja, por lo que se hipotetiza que los microorganismos electrogénicos podrían provenir de la raíz de la planta más que del inóculo. Las bacterias electrogénicas podrían requerir materia orgánica de la rizodeposición preferiblemente sobre la materia orgánica del AR sintética. Por

ejemplo, en el reactor PARSI III, aunque hubo una fuente externa de carbono, el VCA fue bajo, probablemente se mantuvo por el remanente de la materia muerta de la planta. Los análisis bioquímicos y las micrografías sustentan la hipótesis de que los microorganismos electrogénicos en el ánodo podrían requerir una fuente de carbono específica, ya sea del AR sintética o de la planta.

La fuente de carbono es un factor significativo para el tipo de microorganismos que se encuentran en los reactores. En la celda ALL, que se alimentó con agua de la llave, los microorganismos observados en las micrografías y en las pruebas bioquímicas fueron diferentes de aquellos encontrados en otros reactores. Los microbios de ALL no recibieron carbono del AR sintética ni de los exudados de la planta (Figura 6.10), atribuyendo a esto la causa de su diferencia con otros microorganismos. En la mayoría de los reactores se esperaba encontrar bacterias anaerobias en el ánodo. En contraste, se encontraron microorganismos facultativos en el ánodo de la celda PARSI II, lo que sería lógico si ocurrió una transferencia de oxígeno por la raíz de la planta. La presencia de este tipo de bacterias podría ser una razón más para los valores bajos de VCA. También se encontraron algas en el cátodo de algunos reactores, pero según se ha reportado, las algas afectan el potencial del cátodo disminuyendo el desempeño de las celdas [38]. Es necesario realizar un análisis de metagenómica para la caracterización de los consorcios microbianos de las celdas. De esta forma se podrían comprobar las hipótesis planteadas con respecto a la intervención de los microorganismos en la generación de electricidad en este tipo de sistemas bio-electroquímicos.

La fuente de carbono y la presencia de la planta son factores que influyen en el tipo de microorganismos en el interior de las celdas. En los resultados obtenidos se observa que para remover mejor la materia orgánica, se requiere suministrar una fuente externa de carbono, además de que son necesarios los microorganismos, ya sea provenientes de las raíces de la planta o del inóculo. En contraste, el inóculo no es estrictamente necesario para la generación de electricidad.

6.4.7 Influencia de la actividad microbiana y de la vitalidad de la planta en el pH

Los valores de pH son influenciados por la actividad microbiana y la vitalidad de la planta. Las plantas acidifican el suelo o el medio que las soporta; análogamente a este estudio, Kaku *et al.* [15] registraron un pH de 5.48 ± 0.40 , con un sistema bio-electroquímico en un sembradío de arroz. Las plantas se encontraban en el suelo, los electrodos separados 5 cm y sin membrana. En el experimento del presente trabajo de investigación no se utilizó membrana entre los electrodos, la distancia entre ellos fue de 10 cm y el pH registrado en promedio fue similar, 5.61, aunque en este estudio se usó grafito como soporte para la planta. Strik *et al.* [17] reportaron la acidificación de sus reactores como un fenómeno normal causado por la actividad de la rizosfera con valores de pH entre 5 y 6. A partir de los resultados reportados se encuentra normal la acidificación derivada de la actividad de la planta.

La actividad microbiana y el pH están estrechamente relacionados, un pH ácido suprime el metabolismo microbiano, mientras que la actividad microbiana podría alterar el pH [64, 87]. Los análisis bio-químicos mostraron que los microbios de los reactores tienden a reducir el pH. Adicionalmente, el sistema se mantuvo en circuito abierto, por lo que es probable que en lugar de un consumo de protones existiera una acumulación, lo que contribuiría con la acidificación por la producción de protones en el ánodo [17]. El incremento de pH al final del experimento podría ser el resultado del mejoramiento de la actividad microbiana estimulada por el incremento de la temperatura durante ese periodo (Figura 6.10).

La tendencia del pH podría tener una relación con la producción de VCA. Los valores máximos de VCA y DP se detectaron en la etapa inicial del experimento (Tabla 6.2), cuando el pH en promedio se registró en 6.75. Para los valores máximos de potencia, del reactor PARSI I, que ocurrieron en la última etapa, el pH también estuvo cerca del valor neutral. La producción de electricidad más alta coincidió con valores de pH neutros, como lo reportan Strik *et al.* [17], la neutralidad del pH beneficia la transformación energética. Los valores de pH son influenciados por la actividad microbiana, la vitalidad de la planta y las reacciones electroquímicas.

6.5 Conclusiones

La generación de electricidad en las celdas mostró amplias fluctuaciones, que se atribuyen a la respuesta biológica de los microorganismos y de las plantas ante las condiciones ambientales a las cuales estuvieron expuestos; a las pérdidas derivadas de las reacciones metabólicas de los microorganismos y por último, a las posibles reacciones secundarias originadas por la mezcla de reactantes en los electrodos: la difusión de oxígeno en el ánodo por la raíz de la planta y la contaminación del cátodo por compuestos orgánicos. De este modo, la vitalidad de la planta tuvo un importante efecto en el desempeño eléctrico y en la remoción que se alcanzó en las celdas, los resultados más altos corresponden a los reactores que incluyen una planta viva.

El principal mecanismo para la remoción de materia orgánica se atribuye a la actividad biológica de los microorganismos, sin embargo, la actividad anódica podría beneficiar la remoción de contaminantes, si el circuito eléctrico se mantiene cerrado. La fuente de carbono y la presencia de la planta son factores que influyen en el tipo de microorganismos en el interior de las celdas. Para remover mejor la materia orgánica, se requiere suministrar una fuente externa de carbono, además de que los microorganismos son necesarios, tanto para la generación eléctrica como para la remoción de contaminantes, ya sea provenientes de las raíces de la planta o del inóculo, aunque el inóculo no es estrictamente necesario para la generación de electricidad.

Capítulo 7

Medios de soporte para las plantas y los microorganismos en celdas de combustible biológicas con hidrófitas que generan electricidad¹

El material del medio de soporte en una celda de combustible biológica con hidrófitas debe proveer las condiciones adecuadas para un crecimiento microbiano robusto y para su actividad metabólica degradando materia orgánica y otras sustancias y transfiriendo electrones al ánodo. Considerando la implementación de este tipo de sistemas bio-electroquímicos en humedales artificiales, en este capítulo se analiza el comportamiento electroquímico de cinco celdas de combustible microbianas con la especie vegetal *Phragmites australis*, usando dos materiales diferentes como medio de soporte: gránulos de grafito y escoria volcánica, comúnmente conocida como tezontle. Los resultados indican que ambos materiales tienen las características para ser usados como medios de soporte para plantas y microorganismos favoreciendo una densidad de potencia máxima de 26.78 mW/m² en los reactores con grafito y de 9.73 mW/m², en los reactores con tezontle. Este desempeño podría mejorarse con poblaciones microbianas más abundantes para asegurar el rápido consumo del sustrato.

¹ El contenido de este capítulo se publicó en el artículo “*Plant and microorganisms support media for electricity generation in biological fuel cells with living hydrophytes*” DOI: 10.1016/j.bioelechem.2016.02.007

7.1 Introducción

Factores como la configuración del reactor y los materiales utilizados en una CCM influyen de manera importante el desempeño bio-electroquímico del sistema [44, 45]. Particularmente, un material para el medio de soporte en una CCMV debe permitir el crecimiento y expansión de la raíz de la planta y favorecer el desarrollo de consorcios microbianos para la degradación de la materia orgánica y la transferencia de electrones [72]. La generación eléctrica depende de los procesos físicos y bioquímicos que tienen lugar en la bio-celda y en ellos interviene el lecho de soporte, el que contribuye positiva o negativamente en la producción de electricidad.

En las investigaciones realizadas con CCMV se han empleado diversos materiales como soporte para las plantas, desde el grafito granular [13, 14, 35], siendo éste parte del electrodo, hasta suelo natural, sedimentos [15, 40] o materiales inertes [16], que ayudan a la separación de las semi-reacciones electrónicas. Para estudiar la implementación de estos sistemas bio-electroquímicos en los HA, los materiales utilizados como medio de soporte generalmente varían entre grava, arena y/o lodo de alumbre [52-54, 77]. Todos estos estudios han proporcionado distintos valores de generación eléctrica, que han sido el resultado de la interacción de los componentes en las celdas, entre ellos, el medio de empaque se seleccionó por razones particulares de conductividad eléctrica o para la remoción de contaminantes específicos.

La escoria volcánica o tezontle (del náhuatl *tetzontli*, de *tel*, “piedra” y *tzontli*, “cabellera”, piedra ligera como los cabellos), es una roca porosa volcánica, roja o negra, se utiliza comúnmente como medio de soporte para las plantas en humedales artificiales. Su porosidad y permeabilidad hacen de ella un material excelente para la percolación del agua y el desarrollo microbiano en sus poros. El grafito es un material frecuentemente utilizado en celdas de combustible biológicas con plantas y se ha demostrado un buen desempeño eléctrico con su uso [13,14], así como una excelente capacidad de adherencia microbiana y para la transferencia de carga [88].

En los estudios realizados no se ha considerado específicamente la comparación de dos materiales de soporte, ni tampoco se ha incluido el tezontle. En este capítulo se analiza el comportamiento electroquímico de un grupo de CCMV usando dos medios de soporte diferentes: grafito granular y tezontle, para conocer y comparar su desempeño electroquímico y requerimientos. Con este objetivo se construyeron cinco reactores, tres de ellos con grafito granular y dos con tezontle; a partir de los resultados obtenidos se concluyó que es posible generar electricidad utilizando ambos materiales, aunque cada uno de ellos presenta un comportamiento electroquímico diferente, conocer ese comportamiento ayuda a tomar decisiones al momento de establecer el diseño para este tipo de sistemas.

7.2 Metodología

7.2.1 Sistema experimental

Se construyeron cinco reactores a escala de laboratorio con cilindros de acrílico de 9.5 cm de diámetro, 11 cm de altura y 0.75 L de volumen. Se introdujo un tubo de PVC perforado para las mediciones de pH, temperatura y conductividad eléctrica en las celdas. El ánodo y el cátodo se conformaron con dos piezas circulares (9.5 cm de diámetro) de fieltro de grafito (Grupo Rooe Mexico). El ánodo se colocó dos centímetros arriba del fondo del reactor, sobre una capa de grafito granular o tezontle, de acuerdo con el medio de soporte empleado. Tres reactores se empacaron con polvo de grafito (diámetro menor a 0.074 mm) (Luken Tecnología Química, Mexico) (1GrPl, 2GrPl, Gr), los otros dos reactores se empacaron con tezontle de 0.5 cm de diámetro (TzPl, Tz). El tezontle se obtuvo en un banco cercano; antes de introducirlo en las celdas se lavó para remover las partículas de materia orgánica u otros materiales que pudiera contener. Uno de los reactores con grafito y uno de los reactores con tezontle no contenían planta (Gr y Tz), los otros tres contenían la especie hidrófita *Phragmites australis*; la descripción y designación de los reactores estudiados se presenta en la Tabla 7.1. El cátodo se colocó en la superficie del lecho de soporte en contacto con la atmósfera. Ambos electrodos se conectaron con cable de cobre calibre No. 12 (AWG, del inglés *american wire gauge*).

Tabla 7.1 Reactores que conforman el sistema experimental

Designación	Medio de soporte	Planta o sin planta
1GrPl	Grafito	Planta
2GrPl	Grafito	Planta
Gr	Grafito	Sin planta
TzPl	Tezontle	Planta
Tz	Tezontle	Sin planta

7.2.2 Operación de los reactores

Los reactores se alimentaron diariamente con 120 mL de solución nutritiva debido a la evaporación y transpiración, en el caso de los reactores con planta. Los reactores se colocaron al aire libre, bajo la sombra, expuestos a la temperatura e iluminación natural. No se adicionó ningún inóculo. La conductividad eléctrica en la solución nutritiva fue de 671.04 ± 115.46 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y el pH de 6.84 ± 0.50 .

7.2.3 Mediciones y análisis realizados

Para evaluar el comportamiento eléctrico de los reactores, se midió el voltaje en circuito abierto durante 237 días con un multímetro digital (BK Precision 390A) y se realizaron

curvas de polarización por medio del cambio regular de la resistencia eléctrica externa conectada en lapsos de 2 minutos [89]. Para aplicar los diferentes valores de resistencia eléctrica se utilizó una caja de resistencias variables, sus valores variaron desde 1000 hasta 100 Ω en intervalos de 100, finalmente se aplicaron 10 y 1 Ω . Se utilizaron dos multímetros adicionales para registrar el voltaje y la intensidad de corriente (Multímetro STEREN MUL-600). Con las mediciones de voltaje y corriente eléctrica obtenidas se construyeron las curvas de polarización y potencia. Las densidades de potencia y de corriente se normalizaron con respecto al área geométrica del ánodo (0.0071 m^2). Se realizó el seguimiento de la temperatura, el pH y la conductividad eléctrica en las celdas con un potenciómetro Conductronic PC18; la vitalidad de la planta se registró midiendo su altura y contando las hojas y tallos verdes. Se tomaron micrografías de una muestra de los electrodos de los reactores, para eso se utilizó un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JEOL JSM-5900LV.

7.3 Resultados

7.3.1 Desempeño eléctrico

Para analizar el desempeño eléctrico de los reactores, el tiempo experimental se dividió en tres periodos, el primero comprendió 50 días, el segundo los siguientes 100 días y el último, los 87 días restantes.

Al inicio de la experimentación, los reactores con planta y con grafito mostraron un VCA en incremento, aunque con una amplia variación (Figuras 7.1a y 7.1b). El reactor 1GrPl empezó a producir corriente eléctrica a partir del día 23 y el reactor 2GrPl del día 15, pero la celda TzGr generó potencia desde el quinto día de operación. Los primeros 50 días el reactor 1GrPl alcanzó un valor máximo en circuito abierto de 320.47 mV después de un avance creciente de 37 días. El promedio para este periodo fue 70.93 ± 110.95 mV. El reactor 2GrPl alcanzó un máximo de 502 mV el día 28 y el promedio en esta etapa fue de 116.91 ± 176.68 mV. En este primer periodo el reactor 2GrPl presentó un VCA mayor que 1GrPl. Los máximos VCA en todo el experimento, en el reactor 2GrPl se registraron en la primera etapa, en los días 28 y 23, con 502 mV y 491 mV, respectivamente. Sin embargo, después de los valores máximos de VCA, hubo una caída hasta voltajes cercanos a cero.

En el segundo periodo, el reactor 1GrPl tuvo un promedio de 196.71 ± 160.92 mV en VCA. El voltaje permaneció más alto comparado con el del periodo previo y la variabilidad decreció, 1GrPl mejoró su desempeño. Los voltajes máximos de todo el experimento se obtuvieron el día 94 y 122 con 709 mV y 340.4 mV, respectivamente. El promedio estimado para 2GrPl en el segundo periodo fue de 63.55 ± 96.12 mV; el voltaje disminuyó y la variabilidad permaneció alta. En el último periodo ambos reactores, 1GrPl y 2GrPl presentaron su voltaje más bajo, en 1GrPl se registraron en promedio 23.92 ± 72.79 mV y en 2GrPl, 12.44 ± 38.7 mV.

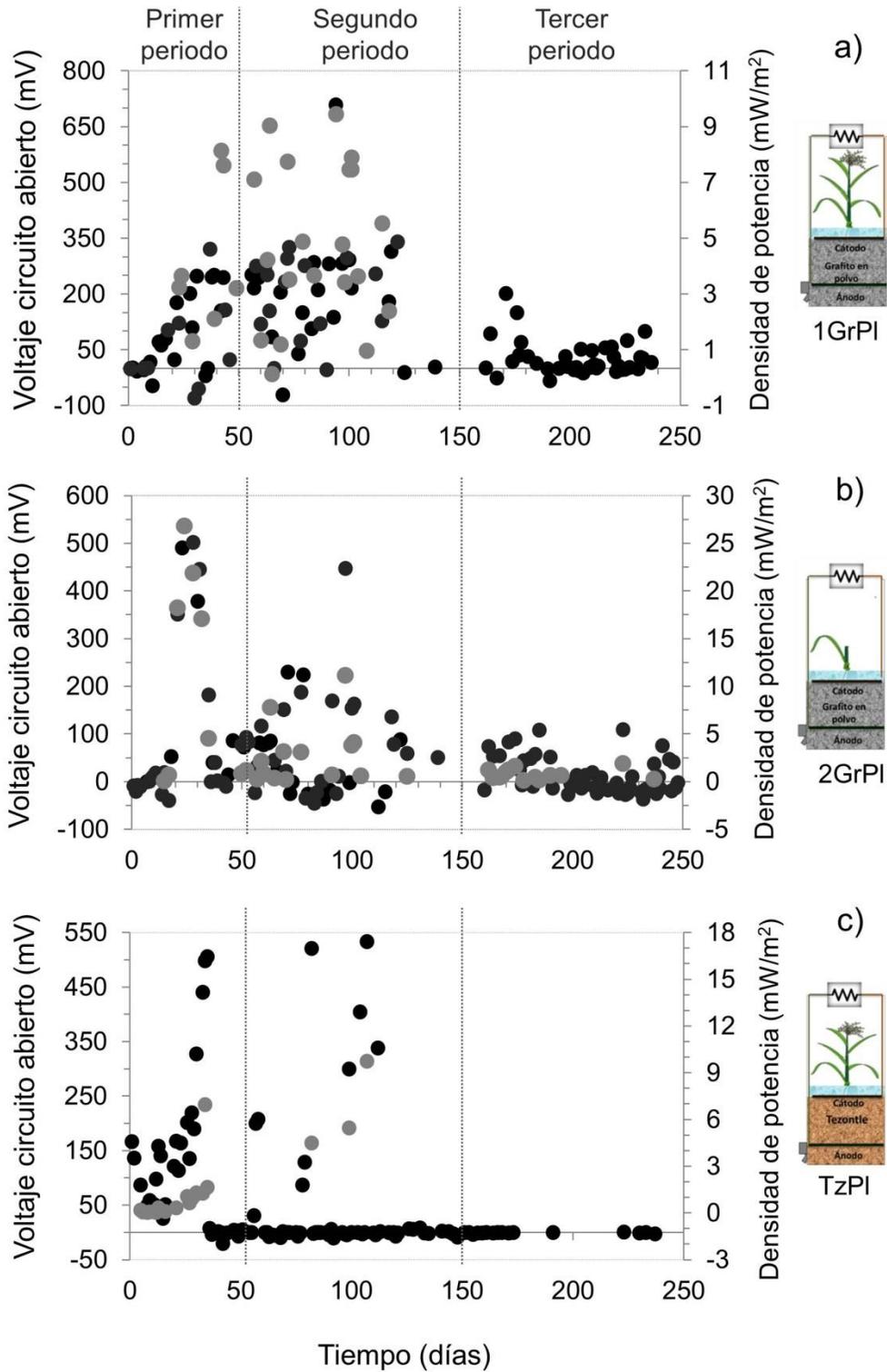


Figura 7.1 Desempeño eléctrico de las celdas. a) Reactor 1GrPI empacado con grafito y con planta, b) Reactor 2GrPI empacado con grafito y con planta, c) Reactor TzPI empacado con tezontle y planta

El reactor con tezontle TzPl mostró una tendencia inicial creciente de voltaje, pero fue diferente a la desarrollada en 1GrPl o 2GrPl. En el caso de TzPl se registraron voltajes de 166.5 mV en los dos primeros días de experimentación. El día 5 la planta murió y se reemplazó el día 12. Después de esto se observa un ligero incremento con valores de más de 506 mV; el día 40 el VCA decayó otra vez hasta cero mV. Otros valores altos aparecieron intermitentemente en los siguientes días pero, en general, el VCA se localizó cerca de cero (Figura 7.1c). No hubo una recuperación posterior, a pesar de que la planta conservó su vitalidad. El VCA promedio en los primeros 50 días fue de $121.30 \text{ mV} \pm 140.61 \text{ mV}$, con una amplia variabilidad por causa de las caídas de voltaje repentinas. Este promedio fue mayor que el obtenido con 1 GrPl y 2GrPl en la misma etapa. En los siguientes 100 días, el VCA promedio fue de $46.49 \pm 126.08 \text{ mV}$, con voltajes altos que se registraron de manera ocasional. El VCA máximo en todo el experimento se registró el día 107, con 533 mV y el promedio de los últimos 87 días fue el más bajo de los tres reactores con planta, $0.81 \pm 0.93 \text{ mV}$.

Los reactores Gr y Tz no incluían una especie vegetal, aunque sí se registraron algunos valores de VCA durante los primeros 50 días en el reactor con tezontle. El reactor Gr presentó algunos VCA altos pero esporádicamente (Figura 7.2). El reactor Gr produjo un promedio de $0.86 \pm 19.52 \text{ mV}$ durante todo el experimento y el reactor Tz proveyó $-0.82 \pm 22.38 \text{ mV}$, estos valores concuerdan con otros experimentos realizados sin planta [16].

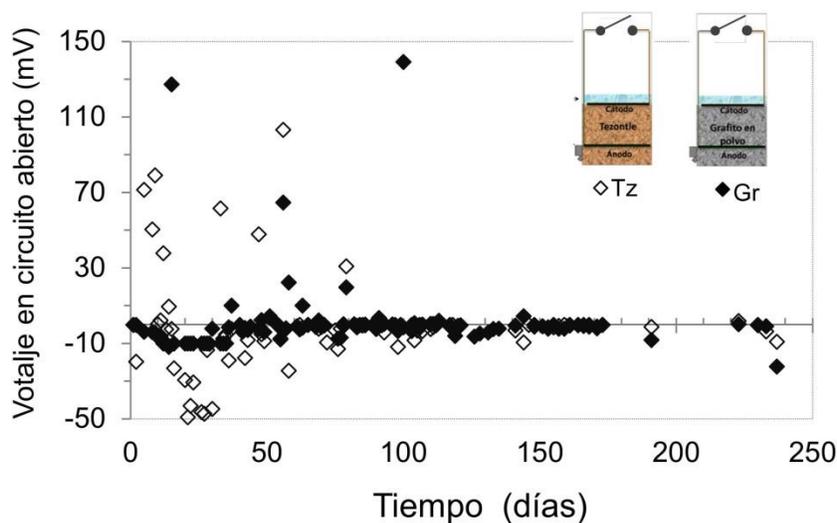


Figura 7.2 Voltaje en circuito abierto registrado en las celdas sin especie vegetal, Tz y Gr

A pesar de la variación observada en la diferencia de potencial en los tres reactores con planta, también se registró la generación de potencia eléctrica. En las celdas 1GrPl y TzPl se generó potencia hasta el día 120, mientras que en 2GrPl, la generación de potencia continuó hasta el final del experimento, aunque con valores inferiores. La potencia máxima generada en 1GrPl llegó a ser de 9.45 mW/m^2 el día 94, mientras que en 2GrPl se obtuvo la máxima potencia en todo sistema experimental, con 26.78 mW/m^2 el día 24. La celda TzPl produjo un máximo de potencia similar al de 1GrPl con 9.73 mW/m^2 , el día 107 de experimentación.

La potencia generada en las celdas con planta sigue una tendencia similar a la del VCA, aunque con algunas excepciones. Por ejemplo, en el reactor 1GrPI se presentaron potencias mayores al momento de registrar VCA medios, de esta forma, la densidad de potencia de 8.15 mW/m² tuvo un VCA de 155 mV. En contraste, uno de los mayores valores de VCA (325.10 mV) promovió una potencia menor de 3.53 mW/m² (Tabla 7.2). En el reactor 2GrPI algunos valores medios o bajos de potencia están relacionados con VCA altos. En la celda TzPI, mientras que el máximo VCA de 533 mV coincidió con la máxima potencia de 9.73 mW/m², con un VCA similar de 506 mV, se obtuvo una potencia menor de 1.65 mW/m² (Figura 7.1c, Tabla 7.2).

Tabla 7.2 Desempeño eléctrico de las celdas con planta

Reactor	Día	VCA (mV)	VCC (mV)	DP (mW/m ²)	<i>j</i> (mA/m ²)	R _{ext} (Ω)
1GrPI	42	155.00	172	8.15	47.38	10
	73	325.10	113	3.53	31.26	10
	94	709.00	185	9.45	51.21	10
2GrPI	21	352.00	257	18.20	70.54	10
	28	502.00	239	21.87	91.70	300
	32	341.20	246	17.07	69.13	1
	97	448.00	201	11.15	55.58	100
TzPI	34	498.00	272	6.95	25.54	1000
	35	506.00	130	1.65	12.71	1000
	82	521.00	207	4.50	19.54	1000
	107	533.00	321	9.73	30.31	1000

VCA: Voltaje en circuito abierto

VCC: Voltaje en circuito cerrado

j: Densidad de corriente

DP: Densidad de potencia

R_{ext}: Resistencia aplicada en el punto de máxima potencia

7.3.2 Comunidades microbianas

Al igual que en investigaciones realizadas con CCM de sedimentos, en las micrografías de este experimento no se observó la formación de una bio-película [57]. En su lugar se observa una escasa población de microorganismos en una fracción del electrodo, tanto para los reactores con tezontle, como para los reactores con grafito (Figura 7.3). En las micrografías se observan comunidades microbianas pequeñas y dispersas, que estuvieron influenciadas por los parámetros operacionales tales como temperatura, disponibilidad de sustrato, conductividad eléctrica y pH. Además, se observan diferentes especies de microorganismos pero se requieren estudios más específicos para identificar qué especie de microorganismos se presentan en la celda con *Phragmites australis*.

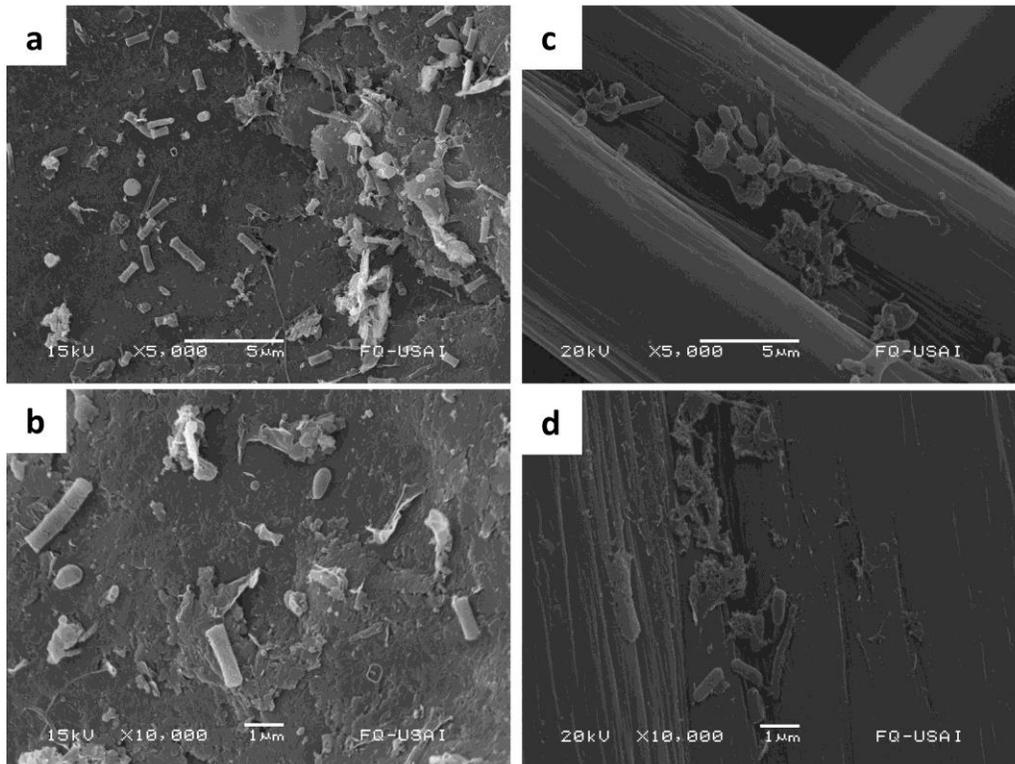


Figura 7.3 Micrografías del electrodo del reactor con tezontle (a y b). Micrografías del electrodo del reactor con grafito (c y d)

7.4 Discusión

7.4.1 Generación de electricidad en las bio-celdas

Los reactores con grafito empezaron a producir electricidad dentro de los primeros 25 días de operación, mientras que el que contenía tezontle inició el día 5. En estudios previos, la potencia se produjo desde el día 6 [88], aunque también se han reportado 23 días con la especie *Spartina anglica* y hasta más de 50 días para la incubación antes de observar una corriente eléctrica [13, 14, 35, 38, 46].

Durante la primera etapa la planta en el reactor 2GrPl se secó, por lo que la tendencia decreciente en el VCA en esta celda se atribuyó a la muerte de la planta el día 29. La planta muerta permaneció en el reactor durante el resto del experimento, así que el material orgánico muerto alimentó a las comunidades bacterianas y continuó produciendo voltaje y potencia en las siguientes semanas. Conforme pasó el tiempo la materia orgánica se consumió y la concentración de sustrato disminuyó. El consumo de materia orgánica originó la disminución en la diferencia de potencial y en la generación de potencia eléctrica. En la figura 7.1b se observa una reducción en el desempeño de esta celda. El decaimiento inició en el momento en el que la planta murió, cuando la concentración de sustrato cambió y, por lo tanto, también la actividad microbiana. Al inicio, cuando la planta en 2GrPl estaba viva, el comportamiento en

los dos reactores con grafito y con planta era similar (Figuras 7.1a, 7.1b). En las siguientes etapas el reactor 1GrPI demostró un mejor desempeño.

La amplia variabilidad en TzPI probablemente está relacionada con la baja conductividad eléctrica del tezontle. En el inicio, el reactor con tezontle tuvo un mejor comportamiento que los reactores con grafito, pero al final, presentó el voltaje más bajo (Figura 7.1c). Es probable que durante la primera etapa, la porosidad del tezontle haya beneficiado el desarrollo de comunidades microbianas que permitieron la generación de corriente rápida.

En el reactor 2GrPI que contenía los restos de la planta muerta, es probable que los compuestos orgánicos liberados por el material muerto fueron más fácilmente degradables que los compuestos provenientes de las raíces vivas. A pesar de lo anterior, el reactor 1GrPI mostró voltajes y potencia más estables y mayores que la celda 2GrPI. Esto se atribuye a la baja concentración de materia orgánica liberada por el material muerto en 2GrPI. En 1GrPI, aunque los exudados pudieron ser más difícilmente degradables, éstos fueron suministrados a lo largo del experimento en diferentes concentraciones de acuerdo con la vitalidad de la planta.

La potencia más alta obtenida en todo el sistema experimental fue de 26.78 mW/m^2 , en el reactor 2GrPI, el día 24. Este valor es comparable con la potencia alcanzada en los experimentos de De Schamphelaire *et al.* [16], en donde se probaron reactores usando grafito, suelo y vermiculita en una configuración similar a la de este experimento. La corriente que se produjo en este experimento es comparable con la obtenida en un reactor con vermiculita y grafito, en donde se obtuvieron $36 \pm 17 \text{ mA/m}^2$ y $14 \pm 17 \text{ mA/m}^2$ [16], respectivamente, mientras que en este estudio, en los reactores con tezontle se obtuvo un promedio de $14.01 \pm 11.94 \text{ mA/m}^2$ y, $39.83 \pm 9.44 \text{ mA/m}^2$ en los reactores con grafito.

A pesar de no contar con planta, los reactores Gr y Tz llegaron a generar voltaje y potencia, aunque con valores pequeños y en muy pocas ocasiones. Este comportamiento podría tener su origen en el hecho de que los reactores estuvieron al aire libre, expuestos a condiciones ambientales y algunos microorganismos podrían haberse introducido de los alrededores. En la literatura reportada se ha encontrado que reactores sin planta producen una pequeña cantidad de corriente y, en algunos casos, valores negativos [16].

7.4.2 Interrupción de la generación eléctrica en 1GrPI y TzPI

Los reactores 1GrPI y TzPI dejaron de producir electricidad después del día 120. Este desempeño podría tener diferentes causas: primero, el ánodo en operación requiere una biopelícula activa en su superficie [90]. Los reactores en este experimento no recibieron ningún inóculo, sabiendo que otros experimentos se ejecutaron sólo con los microorganismos originales de la raíz de la planta y mostraron buenos resultados [35]. Si las bacterias de la planta no encontraron las condiciones para un desarrollo robusto, el consorcio microbiano creció débil y disperso sobre el ánodo (Figura 7.3). Además del frágil consorcio microbiano algunas pérdidas adicionales podrían reultar de la propia construcción de biomasa y el potencial del

ánodo podría no ser mantenido tan negativo, propiciando el aumento de la resistencia interna [91].

Por otro lado, la comunidad anódica podría no producir corriente debido a que no tuvo la habilidad de ajustarse a los diferentes valores de resistencia aplicados durante la polarización. Las bacterias podrían llegar a ser lentas en los voltajes más bajos registrados, deteniendo el flujo de electrones y no pudiendo abastecer la creciente demanda electrónica en el momento de conectar los electrodos por medio de la resistencia eléctrica externa [89]. Por otra parte, aunque la conductividad eléctrica del electrolito permitió el transporte de los iones, el abastecimiento diario del electrolito pudo no ser suficiente para mantener la conductividad eléctrica en el interior de la bio-celda. El volumen de electrolito disminuyó rápidamente en algunos días como resultado de la evapotranspiración, este rápido consumo podría conducir al agotamiento de los iones por las reacciones en el electrolito y a la débil población de microorganismos en el ánodo y, como resultado, a la variación en el VCA medido [92]. La posibilidad de un sustrato limitado y un débil consorcio bacteriano pudo originar reacciones redox incompletas restringiendo el flujo eléctrico [72].

Otra posible razón para la interrupción de la producción eléctrica es la presencia de oxígeno en los reactores 1GrPl y TzPl. La parte aérea de la planta conduce oxígeno a las raíces y este oxígeno podría inhibir o disminuir la producción de corriente por la captura de electrones en lugar del ánodo. En TzPl el tezontle pudo favorecer la difusión del oxígeno proveniente de la planta y de la atmósfera. La hipótesis de la inclusión de oxígeno en las celdas se respalda con los resultados generados en 2GrPl, que al contener una planta muerta, la posibilidad del transporte de oxígeno fue reducida y al tener todavía sustrato de la materia muerta, la producción eléctrica continuó, aunque con valores cercanos a cero (Figura 7.1b).

En resumen, la resistencia eléctrica y las pérdidas de energía debidas a los factores mencionados inhibieron la transferencia de electrones de las bacterias al electrodo [90].

7.4.3 Relación entre el VCA y la potencia generada

El voltaje de la celda obtenido con una resistencia externa conectada, afecta a la corriente circulando, mientras que el VCA no es influenciado por una resistencia externa, dado que es el valor resultante con una resistencia eléctrica infinita en el circuito. En condiciones ideales y para sistemas redox rápidos, el VCA debe estar cerca del valor de la fuerza electromotriz, que es el máximo voltaje que una celda galvánica puede alcanzar. La potencia está influenciada por la resistencia externa conectada, por el VCA y está limitada por la resistencia interna de la celda. En el momento en el que el circuito se cierra con una resistencia eléctrica externa – conectando ánodo y cátodo –, la tensión de la celda decrece debido a la resistencia eléctrica total (con contribuciones de la cinética de reacción, la transferencia de masa y las resistencias óhmicas).

Una resistencia interna grande en los reactores conduce a una potencia baja, a pesar de valores de VCA relativamente altos. En este experimento la distancia entre los electrodos pudo

contribuir con la resistencia interna. La distancia establecida entre el ánodo y el cátodo era grande (7 cm), comparada con otros sistemas y considerando la transferencia de protones a través del electrolito y del material usado como medio de soporte para los microorganismos y la planta. El polvo de grafito y el tezontle indujeron pérdidas óhmicas debido al alto número de puntos de contacto entre los gránulos, especialmente el tezontle que tiene una conductividad eléctrica menor a la del grafito. La resistencia interna debe ser reducida, tomando en cuenta la distancia entre los electrodos y el material de soporte para mejorar la producción de la potencia eléctrica.

Para maximizar la potencia obtenida con cualquier valor de VCA es necesario también proveer un tiempo suficiente para que los microorganismos se adapten a las resistencias eléctricas externas y desarrollen comunidades microbianas activas [89]. El tiempo adecuado permite a los microorganismos capturar nutrientes y favorece el desarrollo de procesos metabólicos con sustratos más favorables [72, 91, 93]. En este trabajo, las resistencias aplicadas para medir la polarización cambiaron cada dos minutos y es posible que la variación rápida desvitalizara a las comunidades microbianas en los reactores afectando al potencial del ánodo. El consorcio microbiano pudo no ser lo suficientemente robusto para producir corrientes altas; por lo tanto, las comunidades pequeñas fueron ineficientes para afrontar el potencial del ánodo [94] y la tasa microbiana no fue tan abundante para suministrar electrones a la demanda en el circuito eléctrico [72].

7.4.4 Evaluación de la polarización en las celdas con planta

Las curvas de polarización se hicieron para determinar la potencia liberada por los reactores (Figuras 7.4, 7.5 y 7.6). A partir de la corriente y el voltaje derivados de la constante reducción de resistencias externas, se calcularon las densidades de potencia y de corriente. Las medidas de polarización demostraron que los reactores en este experimento funcionan como celdas de combustible galvánicas, aunque se presentaron algunas limitaciones [91]. Entre los pasos limitantes en las reacciones electroquímicas se pueden presentar la transferencia de carga, el transporte difusional de iones o moléculas, desde o hacia los electrodos o la migración de carga en el electrolito, la cual representa una contribución óhmica.

Una curva de potencia típica muestra una tendencia creciente para la densidad de potencia y de corriente, hasta un punto máximo después del cual la potencia cae con incrementos más cortos de corriente. El punto de potencia máxima muestra la proximidad del consumo efectivo del sustrato. La curva con forma asimétrica en la Figura 7.7 representa la curva ideal para celdas de combustible, en donde la densidad de potencia crece hasta que la transferencia de masa llega a ser el paso limitante y se produce una disminución del voltaje en la celda [48]. Dado que la corriente se produce cuando el circuito se cierra, la forma de la curva resultante está relacionada con los cambios en la resistencia externa y con los procesos electroquímicos que se originan en el interior de la celda, aunque la magnitud de la corriente en sí misma no sugiere una forma específica de la curva [89].

En este experimento, en los reactores de grafito, la forma de la curva de potencia siguió una tendencia creciente y alcanzó un punto máximo con una resistencia de 10Ω , esto sucedió aproximadamente en la mitad de las pruebas. En la otra mitad, no se observa un decaimiento después del punto máximo de potencia. Las curvas de potencia generadas en los reactores con grafito (1GrPl y 2GrPl) tomaron el lado izquierdo de una curva de potencia ideal, indicado en la Figura 7.7 con una línea completa de doble flecha. Las Figuras 7.4a y 7.5a muestran dos de estas curvas de potencia originadas en las celdas 1GrPl y 2GrPl. Las Figuras 7.4c y 7.5c ilustran las curvas de potencia de los reactores con grafito en función de las resistencias externas aplicadas a las celdas. Si la celda bio-electroquímica está bajo control difusional, el voltaje decae considerablemente para incrementar la corriente; por eso, la potencia decae (línea punteada en la Figura 7.7). Las Figuras 7.4 y 7.5 sugieren que los reactores con grafito operaron en un régimen de control mixto con limitaciones cinéticas y óhmicas de similar magnitud y en el cual el control difusional fue apenas alcanzado con resistencias externas de 10 o 1 ohm.

La Figura 7.6 presenta la respuesta de la polarización en el reactor con tezontle. En este reactor se obtuvieron valores de corriente y de potencia menores que en los reactores con grafito. Cuando el circuito se cierra en esta celda, una gran caída de tensión ocurre con respecto al VCA. Esto puede ser debido a una gran barrera de activación, la cual, probablemente, está más relacionada con el desempeño del ánodo. Como consecuencia, la potencia cae mientras que la corriente incrementa. El control cinético observado en este reactor podría tener la siguiente explicación: las bacterias no son altamente activas y no consumieron todo el sustrato disponible de la planta, de manera que no agotan el sustrato disponible en el electrolito. La causa del reducido consumo de sustrato podría estar en la baja densidad bacteriana.

Adicionalmente, la correcta selección de un rango adecuado de resistencias eléctricas externas es también sugerido. Como ya se mencionó, es necesario dar el tiempo suficiente para la adaptación del contingente microbiano a los cambios en el ambiente, causados por la variación en la resistencia externa aplicada, ya sea que este valor sea alto o bajo [91-93]. Un minuto puede ser suficiente para el ajuste de los microorganismos a la polarización, pero en algunos sistemas podría tomar varios días. Este parámetro tiene que seleccionarse en función de las condiciones del reactor, para permitir la adaptación de los microorganismos a la variación de la tensión y al incremento de la demanda de electrones [91, 92]. Así, es más fácil determinar el punto de potencia máximo sostenible, que es la potencia máxima ofrecida durante un largo tiempo [73].

En la evaluación de una CCM, el punto de la potencia máxima sostenible se encuentra con la resistencia eléctrica externa adecuada. Aplicando una resistencia alta al circuito externo se generará una corriente menor que la máxima corriente sostenible. Aplicando valores bajos de resistencia eléctrica se origina una corriente alta y no durable. Además, la celda se descarga rápidamente, por eso la potencia obtenida con una resistencia baja no es el valor máximo que la celda pueda ofrecer por un periodo largo [73].

La determinación óptima de las condiciones para cada diseño y configuración de bio-celda, considerando factores como el inóculo y el sustrato, para el enriquecimiento microbiano; el diseño del reactor, con la adecuada selección de sus componentes, como la resistencia externa [90], ayudará a alcanzar un buen desempeño en CCM con hidrófitas.

7.5 Conclusiones

Se encontró que tanto el grafito, como el tezontle, son materiales con posible aplicación como medio de soporte en CCMV o bien, en HA-AEQ, dado que ambos tipos de bio-celdas presentaron una fuerza electromotriz positiva y valores de voltaje relativamente altos. Los reactores con grafito mostraron una producción eléctrica prometedora con potencias comparables con las reportadas previamente en estudios similares. Los reactores con cada material presentaron un desempeño electroquímico diferente: el sistema con grafito trabajó en un régimen de control mixto en un dominio amplio de voltaje, logrando el control difusional sólo con resistencias externas bajas. El sistema de tezontle operó en control cinético con una gran barrera de activación. En ambos casos, las poblaciones bacterianas fueron pobres y el consumo de sustrato por los microorganismos fue bajo. Una población bacteriana abundante debiera considerablemente mejorar el desempeño de ambos tipos de reactores, con grafito y con tezontle, aunque las limitantes asociadas con cada uno de ellos no son del mismo tipo.

El reactor 2GrPl continuó produciendo potencia eléctrica por unos días después de que la planta murió, debido a los gradientes de potencial químico creados por la descomposición de la materia orgánica. Finalmente, la corriente eléctrica disminuyó demostrando, por tanto, la necesidad de una planta viva en estos dispositivos, para mantener los mencionados gradientes químicos en el reactor. Los reactores sin planta no produjeron una generación de eléctrica significativa y sus valores de VCA se mantuvieron cercanos a cero durante la mayor parte del experimento, en general, oscilaron entre valores negativos y positivos.

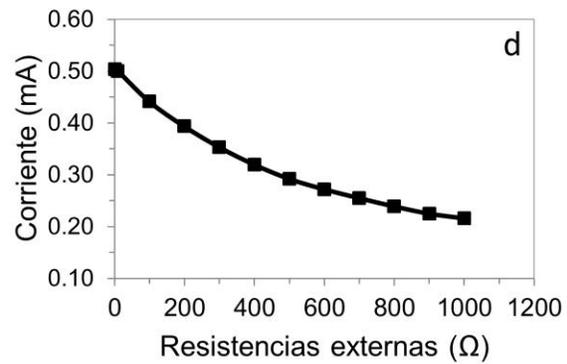
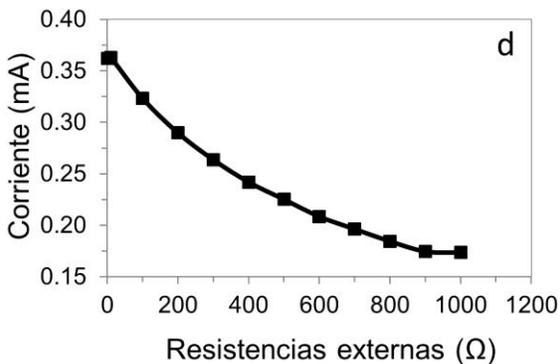
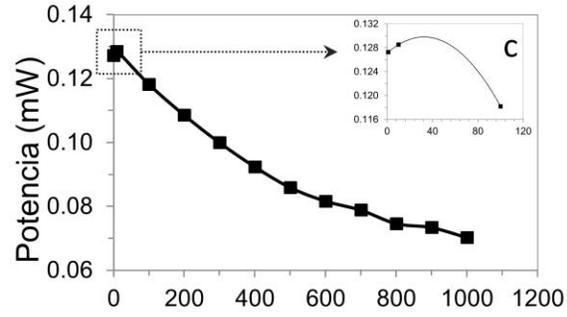
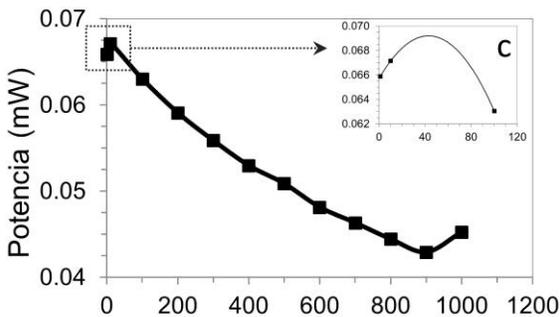
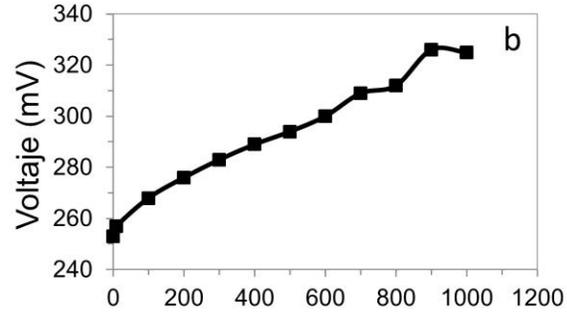
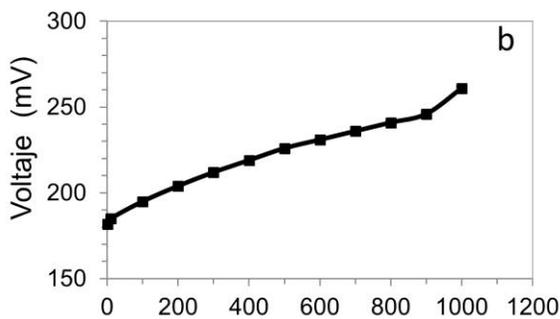
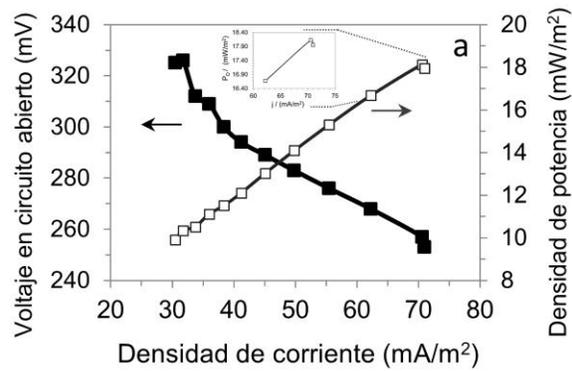
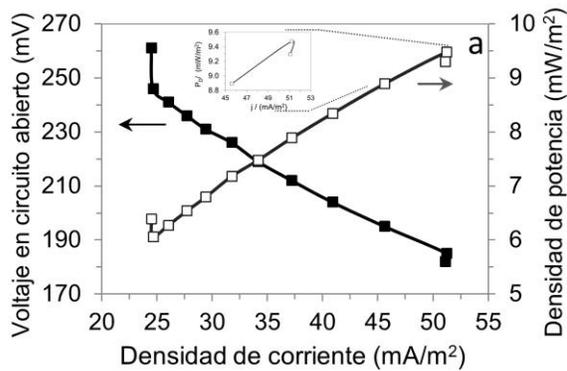


Figura 7.4 Resultados de la polarización en la celda 1GrPI; a) Curva de polarización (■) y curva de potencia (□); b), c), d) Voltaje, potencia y corriente en función de las resistencias eléctricas externas

Figura 7.5 Resultados de la polarización en la celda 2GrPI; a) Curva de polarización (■) y curva de potencia (□); b), c), d) Voltaje, potencia y corriente en función de las resistencias eléctricas externas

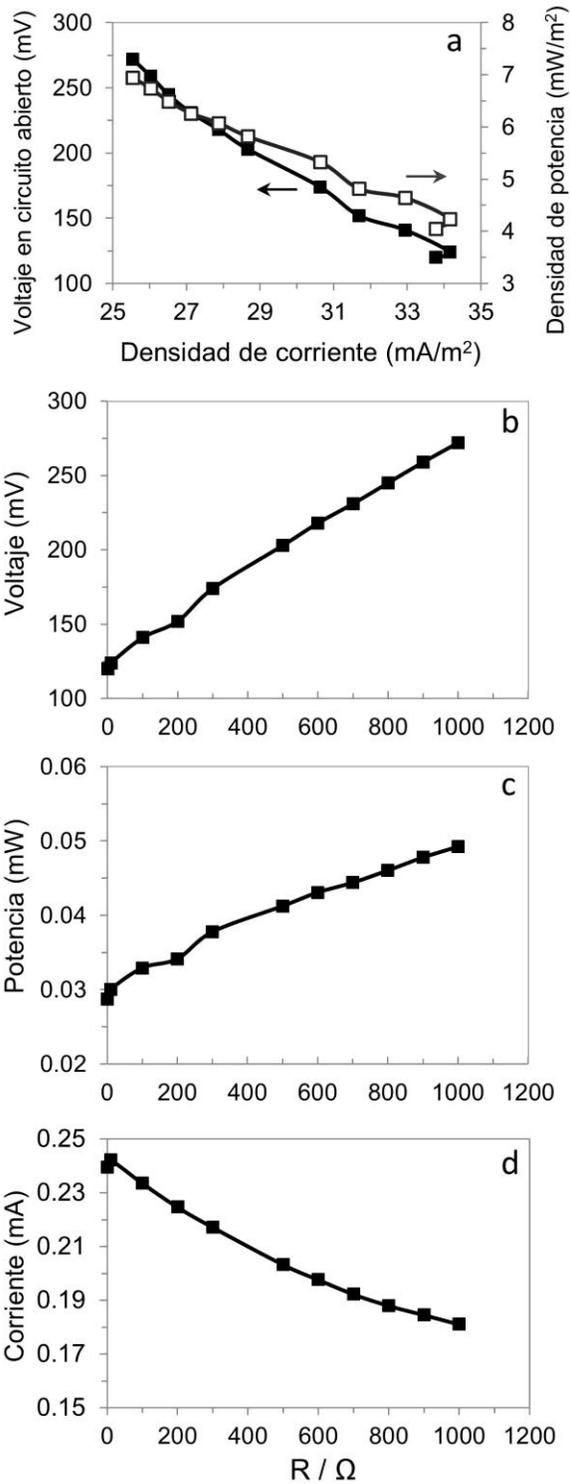


Figura 7.6 Resultados de la polarización en la celda TzPI; a) Curva de polarización (■) y curva de potencia (□); b), c), d) Voltaje, potencia y corriente en función de las resistencias eléctricas externas

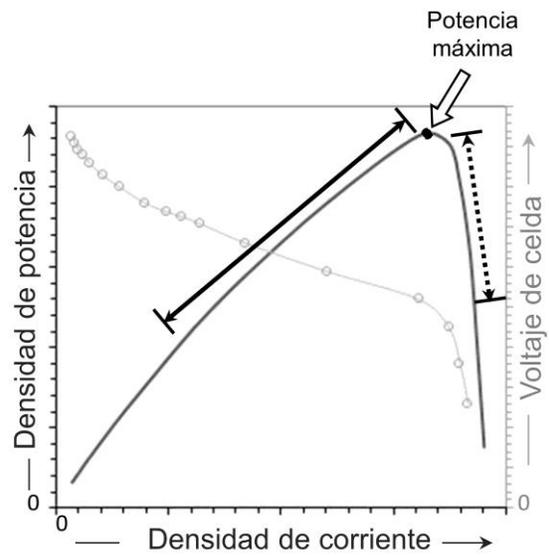


Figura 7.7 Curva de polarización y de potencia ideales en una CCM

Capítulo 8

Efecto de la configuración anódica en la generación de electricidad de un HA-AEQ

Considerando que, en los experimentos previos de este trabajo de tesis, los reactores con medio de soporte de tezontle y grafito al 100% cada uno, presentaron desventajas e inestabilidad en la producción de corriente eléctrica, en este capítulo se muestra la propuesta de la combinación de estos materiales y la inclusión de una capa de tezontle como separación entre los electrodos. El objetivo de este experimento en particular, fue comparar el efecto del empaque anódico y el tipo de conexión en el ánodo sobre la producción de electricidad en un HA-AEQ por medio de diferentes combinaciones anódicas. Se probaron diferentes arreglos combinando tres medios de empaque sólo para el ánodo, así como tres diferentes tipos de conexión en el mismo electrodo. Al final del experimento se observó que el factor que más afecta a la generación de electricidad es el empaque anódico y en segundo lugar, la conexión del electrodo, aunque la interacción entre estos factores también tienen influencia en la variable de respuesta.

8.1 Introducción

Se han estudiado diversos materiales y composiciones anódicas con el objetivo de optimizar la transferencia de electrones desde los microorganismos electrogénicos hasta el ánodo y de ahí al resto del circuito. La resistencia y la conductividad eléctricas son características de gran importancia al momento de decidir qué materiales utilizar y cómo establecer las conexiones entre los componentes, de manera que la resistencia eléctrica se minimice.

Se han estudiado las CCM empleando materiales a base de carbón en experimentos con SBE sin plantas, en bio-celdas de combustible con sedimentos y en celdas que contienen plantas. En estas investigaciones se ha realizado la comparación del desempeño eléctrico con distintos materiales como material anódico. Estos materiales se eligen considerando su área superficial, de manera que sirva de soporte para que los microorganismos desarrollen una mayor densidad microbiana.

El fieltro de grafito ha resultado ser uno de los materiales que favorece una mayor producción de corriente y potencia eléctrica. El lecho empacado con gránulos de grafito presenta una producción eléctrica menor, aunque puede variar dependiendo de su tamaño y estructura superficial [88].

En celdas de combustible microbianas con sedimentos también se han probado varios materiales como gránulos, fieltros y fibras de carbono y de grafito. De entre los materiales estudiados, el fieltro ha contribuido con densidades de corriente superiores a las generadas con otros materiales como los gránulos. Tanto los gránulos como el fieltro y otros materiales se han combinado en diferentes proporciones con arena, considerando que ésta podría incrementar el área superficial para la interacción con las raíces de la planta y las bacterias electrogénicas [57]. Estudios previos han demostrado la generación eléctrica empleando suelo como material anódico, incluyendo una especie vegetal superior en la celda electroquímica [15, 49]. El suelo aporta materia orgánica y, por tanto, beneficia el flujo de electrones en el sistema. Materiales minerales como la vermiculita o materiales como los gránulos de grafito también son aptos para ser empleados en este tipo de celdas [16].

Los estudios realizados en CCMV han demostrado que es posible generar electricidad en este tipo de celdas, expuestas al aire libre, utilizando un cátodo reductor de oxígeno y usando como separador entre los electrodos una matriz de material de plástico [38]; en el ánodo se utilizaron gránulos de grafito, aunque los resultados obtenidos mostraron inestabilidad. En otros estudios con plantas, se han variado diferentes factores como los valores de la resistencia eléctrica, la separación entre los electrodos y la profundidad del ánodo o el volumen de material anódico utilizado. La variación de la resistencia eléctrica, el tipo de material anódico y la ubicación de los electrodos han mostrado tener una influencia en la corriente eléctrica producida [49].

Los estudios más recientes incluyen el acoplamiento del SBE con humedales artificiales para el tratamiento del agua residual simultáneo a la generación de electricidad. En uno de estos estudios se incluye agua con colorantes azo en reactores que contienen grafito granular como soporte anódico y grava como material de separación entre el ánodo y el cátodo. La decoloración de este tipo de colorantes es posible así como la generación de electricidad en proporciones similares a las obtenidas en otras investigaciones [54].

Se han llevado a cabo pocos estudios, enfocados en determinar la mejor configuración anódica para obtener mayor generación eléctrica en HA-AEQ. El objetivo de este experimento en particular, fue comparar el efecto del empaque anódico y el tipo de conexión en el ánodo sobre la producción de electricidad en un HA-AEQ por medio de diferentes combinaciones anódicas. Considerando que los reactores con medio de soporte de tezontle y grafito al 100% cada uno, presentaron desventajas e inestabilidad en la producción de corriente eléctrica, se propone la combinación de estos materiales y la inclusión de una capa de tezontle como separación entre los electrodos. En esta parte de la investigación se probaron diferentes arreglos anódicos, combinando tres medios de empaque sólo para el ánodo, así como tres diferentes tipos de conexión en el ánodo. Al final del experimento se observó que el factor que más afecta a la generación de electricidad es el empaque anódico y en segundo lugar, la conexión del electrodo, aunque la interacción entre estos factores también tienen influencia en la variable de respuesta.

8.2 Metodología

8.2.1 Conformación del sistema experimental

Se construyeron catorce celdas de combustible biológicas usando materiales comunes en humedales artificiales; las celdas se mantuvieron en operación durante 96 días. Diez de las celdas o reactores se construyeron con el objetivo de probar y comparar distintas configuraciones del ánodo y otras cuatro se construyeron variando la proporción del medio de empaque entre los electrodos. Las primeras nueve celdas se conformaron de la siguiente manera: tres celdas contenían como ánodo fibra (fieltro) de carbono conectada directamente a un cable de cobre, el ánodo de otras tres celdas se conformaba por fibra de carbono con una barra de grafito unida a un cable de cobre. Las últimas tres celdas contenían un ánodo de barra de grafito. El empaque anódico fue diferente en cada celda de acuerdo con lo que se establece en la Tabla 8.1. El cátodo en todas las celdas consistió en fibra y barra de carbono conectados a un cable de cobre. También se ensambló una décima celda que funcionó como reactor control, con electrodos de fibra y barra de carbono sin planta y sin inóculo.

Las otras 4 celdas se construyeron utilizando un fieltro de grafito para cada electrodo unido directamente al cable de cobre que formaba el circuito eléctrico externo. La constitución del medio de soporte entre los electrodos se muestra en la Tabla 8.2.

Tabla 8.1 Conformación de los reactores con variación en la configuración anódica

Conformación del ánodo	Empaque anódico	Denominación del reactor
Filtro de grafito en conexión directa con el cable de cobre	Tezontle+grafito	ATGFd
Filtro de grafito en conexión directa con el cable de cobre	Tezontle	ATFd
Filtro de grafito en conexión directa con el cable de cobre	Grafito	AGFd
Filtro con barra de grafito	Tezontle+grafito	ATGFB
Filtro con barra de grafito	Tezontle	ATFB
Filtro con barra de grafito	Grafito	AGFB
Barra de grafito	Tezontle+grafito	ATGB
Barra de grafito	Tezontle	ATB
Barra de grafito	Grafito	AGB
Filtro con barra de grafito		Control

Tabla 8.2 Reactores con variación del medio de empaque entre los electrodos

Reactor	Características del medio de soporte
15G85T	15% grafito en polvo, 85% tezontle
25G75T	25% grafito en polvo, 75% tezontle
50G50T	50% grafito en polvo, 50% tezontle
50T50T	40%tezontle triturado, 60% tezontle

Nota: el porcentaje del medio de soporte considera la masa del mismo

8.2.2 Construcción de los reactores

Se utilizaron recipientes de PVC (cloruro de polivinilo) de 10.16 cm de diámetro y 15 cm de altura. Para llevar a cabo la medición de conductividad eléctrica y de pH se colocó un tubo de PVC con perforaciones sobre su superficie en el interior del recipiente; el diámetro del tubo perforado era 1.27 cm de diámetro y su altura de 15 cm. El llenado de los reactores se llevó a cabo de la siguiente manera: en la base se colocó un soporte de tezontle seguido del empaque anódico; a continuación se colocó el ánodo que se conformó de acuerdo con la Tabla 8.1, para los diez reactores con variación en la configuración anódica y, conforme a lo mencionado previamente para los reactores con variación en el empaque entre los electrodos (Tabla 8.2). El filtro o fibra de grafito tenía forma circular con el diámetro del recipiente (10.16 cm) y un espesor de 0.6 cm (Luken Tecnología, México). Las barras de grafito cilíndricas tenían un diámetro de 0.55 cm y longitud de 5 cm. El cable de cobre al que se conectaban era calibre No. 12 AWG. Enseguida se depositó el inóculo y en la parte posterior se colocó una capa de tezontle que sirvió de soporte para la planta y permitió la separación de

los electrodos, en los diez reactores con diferente configuración anódica. La composición de las cuatro celdas con diferente empaque entre electrodos, se muestra en la Tabla 8.2. En todos los reactores, excepto en el reactor control se plantó la especie vegetal *Phragmites australis*, proveniente del humedal artificial ubicado en el Colegio de Ciencias y Humanidades de la UNAM, al Sur de la Ciudad de México. Finalmente, en los diez primeros reactores se colocó el cátodo que consistió en una fibra de grafito con las mismas características que el fieltro del ánodo y una barra cilíndrica de grafito con las mismas características que las ya mencionadas. El cátodo en los cuatro reactores con variación en el empaque consistió en un fieltro de grafito circular unido directamente al cable de cobre de calibre No. 12 AWG. Los electrodos (ánodo y cátodo) en cada reactor tenían una separación de 10 cm entre sí.

8.2.3 Condiciones experimentales

Se utilizó como inóculo el lodo proveniente de un reactor anaerobio que trata agua residual de una cervecera y se colocó en la superficie del ánodo (50 mL) en cada reactor. Las celdas se llenaron con agua residual sintética (ARS) que tenía una composición teórica de 20 mgN/L, utilizando como fuente de nitrógeno sulfato de amonio; 10 mgK/L y 7.8 mgP/L con fosfato monobásico de potasio como fuente de potasio y fósforo; 300 mgC/L, usando acetato de potasio como fuente de materia orgánica (Capítulo 3, Tabla 3.5). Debido a la evapotranspiración los reactores se alimentaban o se rellenaban a diario con 79 ± 40 mL de AR sintética. Los reactores se mantuvieron expuestos al aire libre, bajo la sombra a partir del último mes del invierno y durante el periodo primaveral. La temperatura en los reactores se mantuvo entre 16 y 22°C y la conductividad eléctrica entre 1911 y 2785 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Al inicio del experimento se conectó una resistencia eléctrica de 560 Ω a cada celda durante un día para estimular la actividad metabólica de los microorganismos y, posteriormente, el día 23 se conectó una resistencia eléctrica de 56 Ω con el mismo objetivo.

8.2.4 Mediciones y cálculos

El cálculo de la remoción de contaminantes disueltos (materia orgánica) en cada reactor se hizo a partir de los resultados del análisis de la demanda química de oxígeno. Por lo tanto, se realizó el análisis de la DQO para determinar la concentración de materia orgánica disuelta en el agua del influente y del efluente en cada reactor. Se tomó una muestra de cada reactor una vez por semana, considerando que las celdas no se vaciaban, únicamente se rellenaban. La determinación se realizó de acuerdo con el método titulométrico de los métodos estandarizados para el análisis de aguas APHA-WEF-AWWA [66]. La medición de la conductividad eléctrica del electrolito en la celda (ARS), el pH y la temperatura de las celdas se hizo tres veces por semana con un potenciómetro de campo (Conductronic modelo PC18, México). Diariamente se midió el voltaje en circuito abierto con un multímetro digital (Stereon MUL-600). Para la determinación de las curvas de descarga se utilizó un potenciómetro fabricado en el laboratorio que comprendía resistencias eléctricas de 1, 10, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 y 1000 Ω , así como dos multímetros Stereon MUL-600 y BK Precision modelo 390A. Con los multímetros se hizo la medición del voltaje y de la corriente eléctrica

para cada resistencia eléctrica aplicada. El tiempo entre cada resistencia externa aplicada fue de 2 minutos. La potencia de la celda se calculó conforme a la ecuación $P=IV$ [44], en la que P es la potencia calculada en Watts, I es la intensidad de corriente, en amperes y V , es el voltaje de la celda en volts, registrados durante la aplicación de cada resistencia eléctrica externa. La densidad de corriente y de potencia se calcularon considerando el área geométrica del ánodo (0.0071 m^2).

8.2.5 Análisis estadístico

Se realizó la comparación de los voltajes en circuito abierto registrados para cada reactor, por medio de un diseño experimental factorial 3^2 , es decir, analizando dos factores: el empaque anódico y la conexión del ánodo; en tres niveles cada factor. Los tres niveles del empaque anódico fueron: tezontle, grafito granular y, mezcla de tezontle y grafito granular; los tres niveles para la conexión del ánodo fueron: barra de grafito, fieltro con barra de grafito y fieltro directo como ánodo. De esta manera se hizo la comparación de los efectos de los factores para determinar su influencia en el voltaje generado.

8.3 Resultados

8.3.1 Reactores con variación en la configuración anódica

8.3.1.1 Desempeño eléctrico – voltaje en circuito abierto (VCA)

Durante la primera etapa del experimento (días 1 al 23), el voltaje en las celdas mostró una tendencia creciente, similar entre las distintas celdas. De manera contrastante, los reactores con tezontle, ATB, ATFB, ATFd y AGTB, registraron voltajes altos el primer día (hasta 438 mV), al día siguiente el voltaje disminuyó hasta valores negativos (-140 mV). Se observa una caída el día 16 en los reactores AGB, AGFB y AGTFB y AGTB (Figuras 8.1b y 8.1c). En los cuatro reactores el soporte anódico contenía grafito y los cuatro ánodos incluían una barra de grafito, ya sea incrustada en el fieltro o sola.

El voltaje disminuyó en todas los reactores el día 23, después de conectar una resistencia eléctrica externa de 56Ω en cada celda. La caída ocurrió con mayor amplitud en AGB, AGFB Y AGTFB, AGTB, en donde se registraron -55 mV. El reactor AGTFd resultó menos afectado en la caída de voltaje, este último disminuyó hasta 229 mV. Cada celda se recuperó de forma diferente después del descenso de voltaje. Los tres reactores con barra como ánodo incrementaron su OCV hasta marcar un pico de 495 y 467 mV el día 40. AGB y AGTB incrementaron su voltaje de manera paulatina y ATB de manera súbita, desde -68.4 hasta 495 mV. Sin embargo, el reactor AGTB volvió a caer en los días siguientes, de 467 hasta 28.1 mV. En los días posteriores hasta el fin del experimento todos los reactores evidenciaron una amplia variación entre -130 y 748 mV. Después de la caída del día 23, los reactores con tezontle además de presentar una amplia fluctuación, mostraron diferentes tendencias: el

reactor control produjo voltaje bajo un patrón en descenso y algo similar sucedió con ATFd, ATFB y ATB. Análogamente, los reactores con grafito registraron una tendencia en descenso, a excepción de AGFB que siguió con valores de hasta 400 mV. La celda AGTFd generó voltaje con una tendencia creciente, incluyendo algunos altibajos. AGTFB y AGTB permanecieron en valores menores y con variación pero, en cierto rango, estables (entre 100 y 400 mV). El voltaje en circuito abierto generado por cada celda se muestra en la Figura 8.1.

8.3.1.2 Análisis estadístico – voltaje en circuito abierto (VCA)

A partir del análisis estadístico del diseño de experimentos se concluyó que hay un efecto significativo del empaque sobre el voltaje en circuito abierto generado pero no existe un efecto significativo de la conexión del ánodo (Anexo 8.1). En contraste, la interacción de los dos factores, empaque y conexión, sí produce un efecto significativo. Esto quiere decir que, aunque el empaque sí tiene un efecto significativo sobre la variable de respuesta y la conexión no, el efecto del empaque va a depender de la conexión del ánodo que se utilice en el reactor. Se obtienen los mejores resultados usando sólo una barra en el ánodo, primero, combinándolo con tezontle-grafito y, en segundo lugar, combinándolo con tezontle. La mejor tercer combinación resultó ser la mezcla tezontle-grafito con el fieltro en conexión directa al cable de cobre. El mejor empaque, ánodo y combinación de estos factores resultó como se muestra en la Tabla 8.3.

Tabla 8.3 Efecto de los factores estudiados sobre el VCA generado

Mejor empaque	Mejor conexión del ánodo	Mejores combinaciones
Tezontle-grafito	Barra	AGTB
Tezontle	Fieltro directo	ATB
Grafito	Fieltro barra	AGTFd
		ATFB

8.3.1.3 Densidad de potencia

La potencia generada en cada celda tuvo diferente comportamiento durante el experimento, ésta se registró del día 47 hasta el fin del experimento. El reactor que se construyó como control, produjo voltaje y potencia eléctrica, pero en un rango menor que el resto de las celdas. El reactor control generó dos picos: 10.6 mW/m² el día 47 y 13.51 mW/m² el día 54, después de estos días la producción eléctrica fue muy baja, como se esperaba (entre 0.40 y 4.29 mW/m²). Los otros reactores con tezontle en el empaque anódico tuvieron una generación de potencia variable, con picos de hasta 20.89 mW/m², en el caso de ATFd y de 23.77 mW/m², para ATFB. En promedio, estas dos celdas generaron una potencia similar, 7.64 y 7.61 mW/m² en ATFd y ATFB, respectivamente. En la Figura 8.2a. se observa la similitud entre los valores de estos dos reactores. El reactor con tezontle y con barra de grafito no generó potencia eléctrica de manera estable, por lo que no se reporta en la figura.

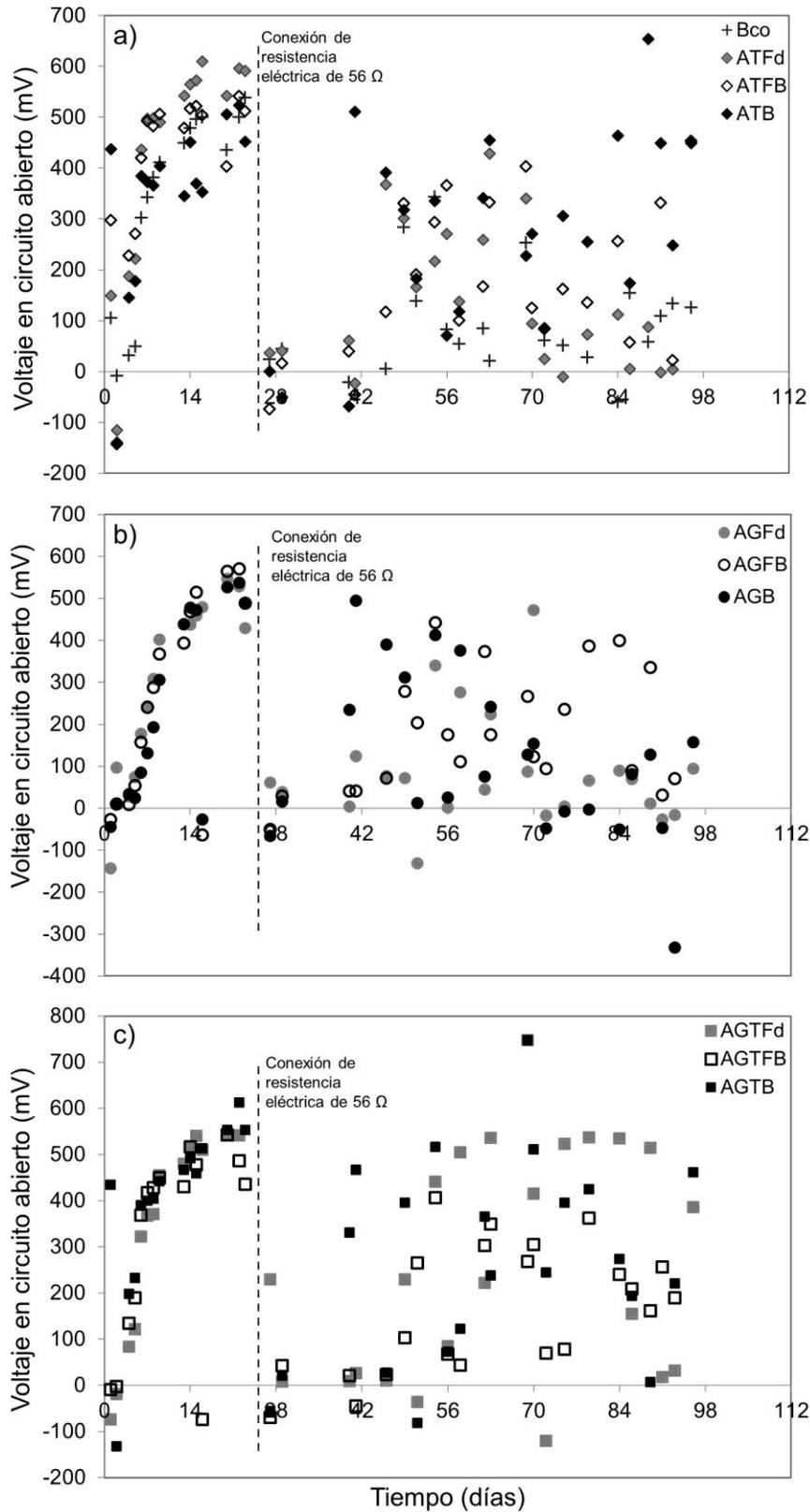


Figura 8.1 Voltaje en circuito abierto registrado en los reactores con variación en el empaque anódico: a)tezontle, b)grafito, c) mezcla de tezontle-grafito

La generación de potencia en los reactores que contenían grafito como empaque anódico muestra un decaimiento, aunque en la celda AGFB se alcanza una recuperación. Sin embargo, no se superaron los valores registrados en las primeras mediciones (Figura 8.2b). La celda AGFB tuvo en promedio una densidad de potencia mayor a la de los otros dos reactores con grafito: 8.75 mW/m², AGB promedió 7.58 mW/m² y AGFd, 3.34 mW/m². En los reactores con empaque anódico compuesto por la mezcla grafito-tezontle, sí se observa una diferencia mayor entre la potencia que generaron entre sí durante la experimentación (Figura 8.2c). El reactor que tenía barra, apenas generó potencia en tres ocasiones y el registro de la curva de potencia fue muy inestable. Su promedio fue de 3.07 mW/m², mientras que el promedio de AGTFB fue 7.00 mW/m² y AGTFd produjo la densidad de potencia mayor en todo el experimento con 22.38 mW/m², en promedio y un máximo de 39.66 mW/m² (Figura 8.3). La Tabla 8.4 muestra los valores de densidad de potencia máximos que se generaron en cada uno de los reactores, así como la densidad de corriente producida.

Tabla 8.4 Valores máximos de densidad de potencia y de corriente generados en los reactores con variación en la configuración anódica

Reactor	Día	VCA (mV)	VCC (mV)	DP (mW/m ²)	<i>j</i> (mA/m ²)
Control	54	343.20	235	13.51	57.40
ATFd	63	428.67	293	20.89	71.41
ATFB	69	403.00	312	21.14	76.16
AGFd	54	340.17	238	13.86	58.27
AGFB	47	321.90	348	29.03	83.41
AGB	54	412.33	282.5	19.47	69.03
AGTFd	84	535.00	403	39.66	98.42
AGTFd	69	748.00	353	30.48	86.41
AGTFB	54	407.00	298	21.71	72.78
AGTB*	85	274.00	127	3.93	30.9
AGTB	69	748.00	Inestabilidad en las mediciones		

VCA: Voltaje en circuito abierto
VCC: Voltaje en circuito cerrado
DP: Densidad de potencia
j: Densidad de corriente

8.3.1.4 Remoción de materia orgánica disuelta medida como DQO

La remoción de materia orgánica fue similar en los tres conjuntos de reactores con diferente empaque anódico. Los reactores con mayor remoción son los que tuvieron un empaque anódico combinado, tezontle-grafito con más del 70% de remoción, seguidos de las celdas que contenía grafito granular en el ánodo, la remoción de estos reactores se ubicó entre 65.56 y 75.32%. Por último, los reactores con tezontle removieron entre 54.73 y 66.55% de la materia orgánica en el AR sintética. El reactor control alcanzó 70.51% (Figura 8.4).

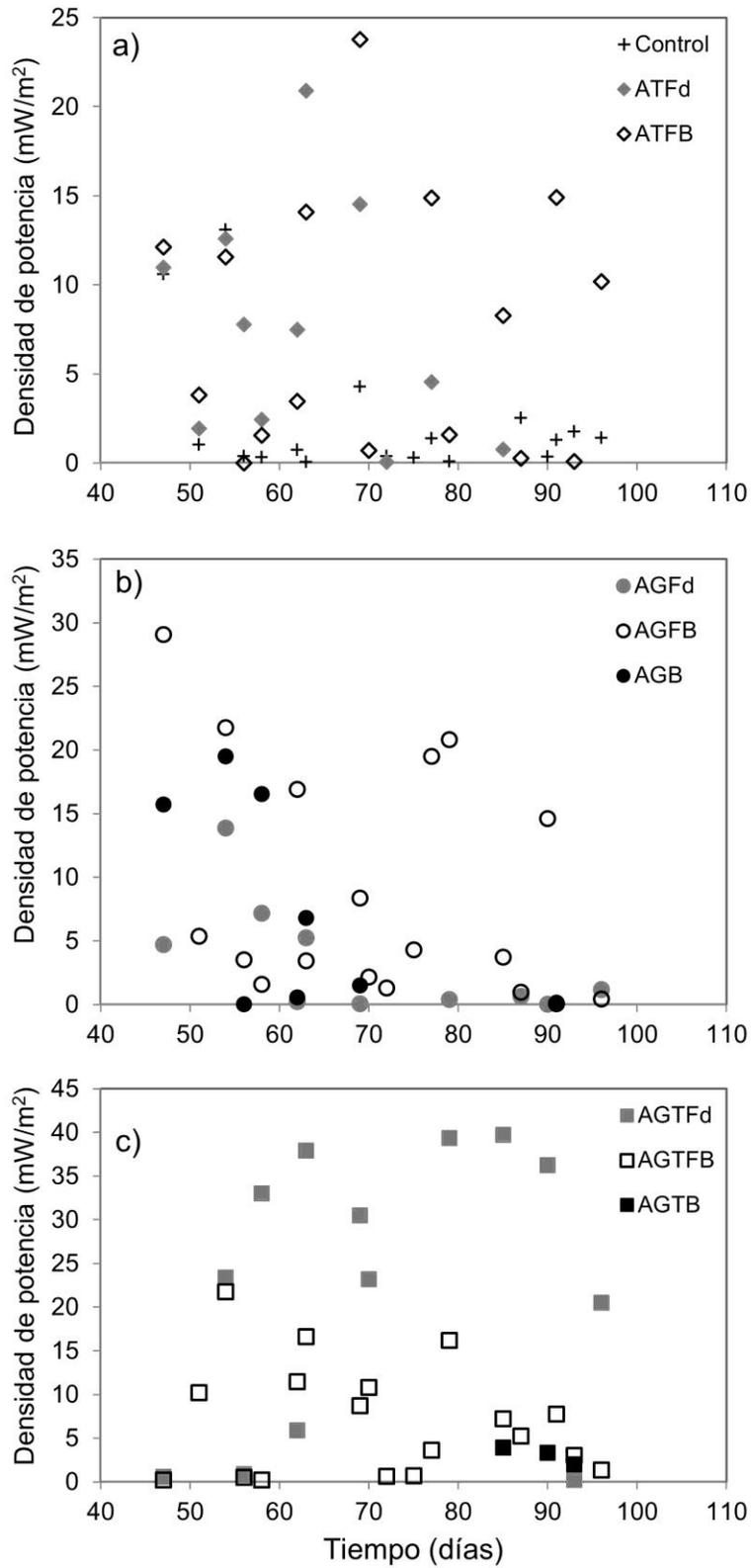


Figura 8.2 Densidad de potencia en los reactores con variación en el empaque anódico: a)tezontle, b)grafito, c)mezcla grafito-tezontle

Del análisis estadístico se determinó que hay una diferencia significativa entre el reactor con tezontle ATFd con los reactores con grafito AGFB, AGTFB y AGTB (Anexo 8.2). El reactor ATFd tiene una remoción menor (54.73%) que los otros tres reactores (75.32, 77.12, 74.15% para AGFB, AGTFB y AGTB, respectivamente).

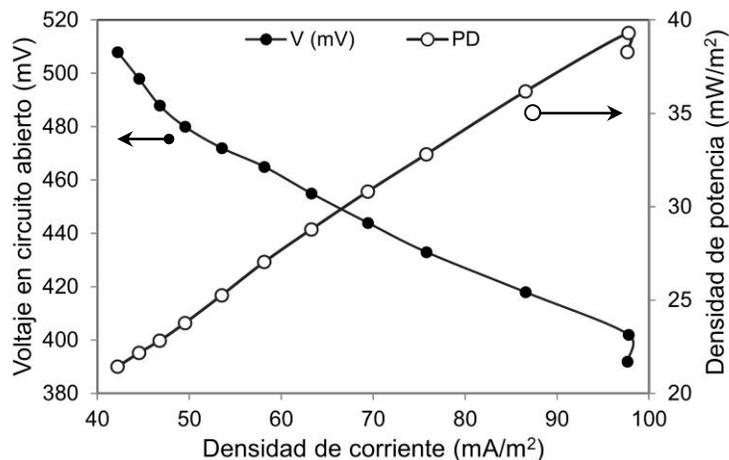


Figura 8.3 Curva de potencia generada en el reactor AGTFd el día 69

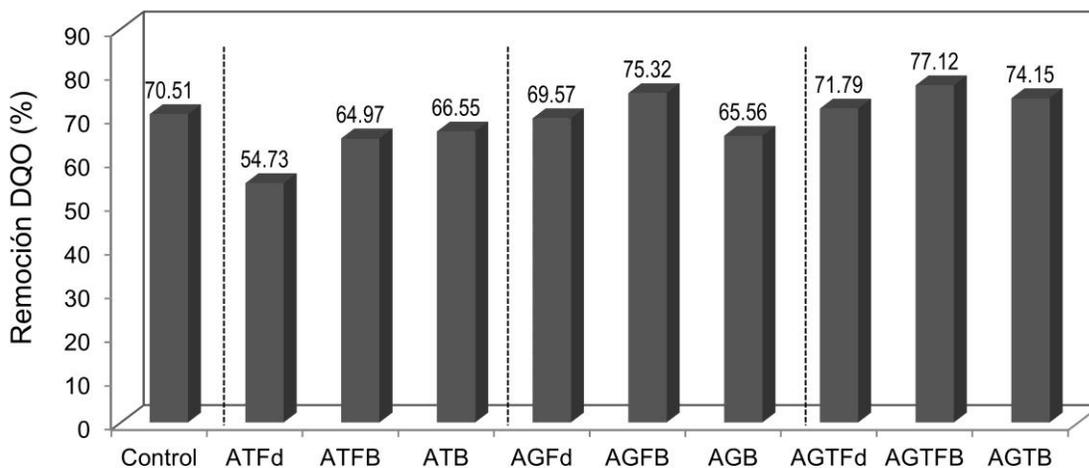


Figura 8.4 Remoción de materia orgánica medida como demanda química de oxígeno en los reactores con variación en la configuración anódica

8.3.2 Reactores con variación del medio de empaque

8.3.2.1 Desempeño eléctrico - voltaje en circuito abierto (VCA)

El voltaje en circuito abierto muestra un incremento inicial durante los primeros diez días de operación de los reactores. Después de este incremento el voltaje empieza a fluctuar en todos los reactores. En la última semana de operación se puede ver una caída hasta 30 mV, pero después hay un incremento. En promedio los reactores 15G85T, 25G75T, 50G50T y 50G50T generaron un voltaje en circuito abierto de: 302.45 ± 172.42 , 262.24 ± 182.35 ,

221.24±163.07 y 197.92±113.84 mV, respectivamente (Figura 8.5). Según el análisis estadístico no hay diferencia significativa entre los resultados de voltaje entre estas configuraciones de celda (Anexo 8.3).

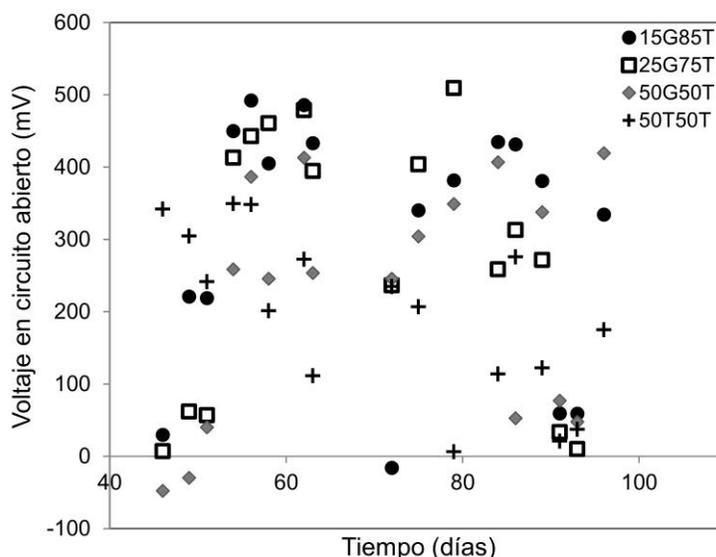


Figura 8.5 Voltaje en circuito abierto registrado en los reactores con variación en la proporción del medio de empaque

8.3.2.2 Desempeño eléctrico – densidad de potencia (Densidad de potencia)

En los cuatro reactores adicionales se obtuvieron densidades de potencia similares a los generados por las otras 10 celdas con las mismas dimensiones. Los reactores con la generación mayor eran los que contenían grafito en menor proporción que la del tezontle. El reactor 15G85T en promedio generó 14.04 mW/m², mientras que el reactor 25G75T generó 13.76 mW/m². Las densidades de potencia más altas las originó la celda 25G75T, con 29.70 mW/m². El reactor 50G50T generó potencia con valores menores promediando 11.09 mW/m² y finalmente, el reactor con menor producción fue el que únicamente contenía tezontle, con 4.05 mW/m², en promedio (Figura 8.6). Estos reactores permanecieron produciendo potencia y corriente eléctrica durante el tiempo en el que se operaron. Según el análisis de varianza (p<0.05) no existe una diferencia significativa entre las celdas que contienen grafito y tezontle pero sí hay una diferencia significativa entre estos tres reactores y el reactor que sólo contiene tezontle.

8.3.2.3 Remoción de materia orgánica disuelta medida como DQO

En los reactores adicionales en este experimento se registraron remociones menores que las obtenidas en los reactores operados desde el principio. Estas remociones se mantuvieron alrededor del 50% en 15G85T, 25G75T y 50T50T; en el reactor 50G50T se registró 60.64% de remoción (Figura 8.7). De acuerdo con el análisis estadístico se observa que

no hay una diferencia significativa en los resultados de remoción obtenidos para cada reactor (Anexo 8.4).

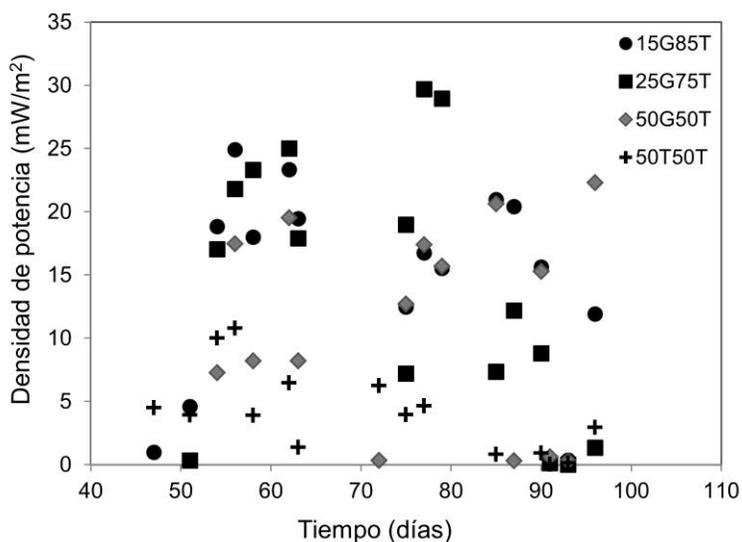


Figura 8.6 Densidad de potencia calculada en los reactores con variación en el medio de empaque

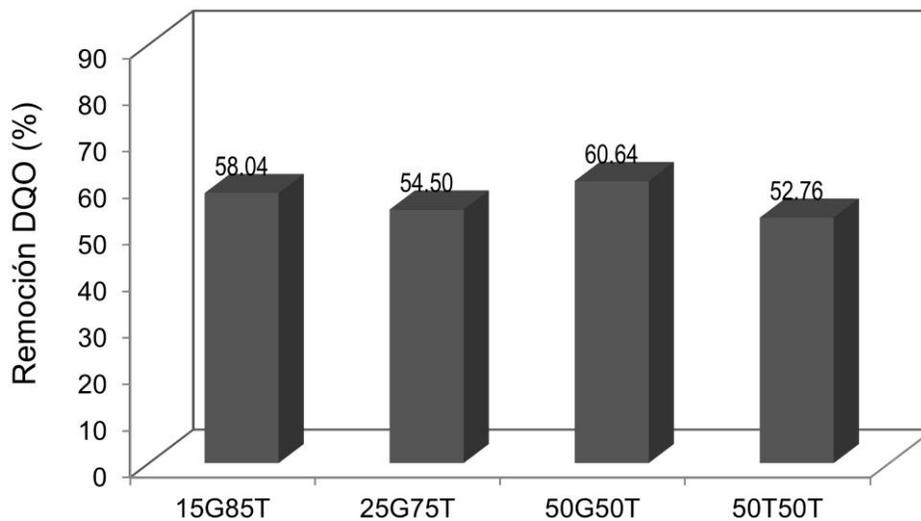


Figura 8.7 Remoción de materia orgánica medida como DQO en los reactores con variación en el medio de empaque

8.4 Discusión

8.4.1 Influencia de la configuración anódica en la generación eléctrica

El uso de diversos materiales como empaque anódico en SBE con plantas conduce a diversos hallazgos relacionados con la configuración de este tipo de sistemas. En investigaciones en las que se emplearon materiales como la vermiculita y el grafito, los resultados en generación de corriente eléctrica fueron menores a los obtenidos con el uso de suelo natural que incluía materia orgánica [16]. En otros estudios se ha empleado arena combinada con grafito o capas de grava y grafito, obteniendo resultados similares [54, 57]. En el presente trabajo de investigación se utilizaron dos materiales diferentes como empaque anódico, de manera individual y combinada: el grafito granular y el tezontle. Los resultados muestran que la opción más recomendable dependerá de la configuración completa del ánodo, es decir, de la utilización de fieltro conectado directamente al cable de cobre, del fieltro con barra o del uso de una barra de manera individual.

Los mejores resultados en densidad de potencia y de corriente se alcanzaron en el reactor AGTFd, que tuvo un desempeño inferior en generación de voltaje en circuito abierto. Esto puede explicarse considerando que para la potencia y la corriente, es necesario tener la mejor conductividad eléctrica posible; por tanto, el grafito granular contribuyó a la conducción de electrones al igual que la conexión directa del fieltro con el cable de cobre disminuyó la resistencia eléctrica al paso de los electrones. En este reactor se obtuvo un promedio de densidad de potencia y corriente de 22.38 mW/m^2 y 65.63 mA/m^2 , respectivamente. Los máximos valores registrados en todo el sistema experimental fueron 39.66 mW/m^2 y 98.42 mA/m^2 . Consecuentemente, ésta sería la configuración anódica recomendada para reactores en futuros experimentos. Sin embargo, la conexión directa entre el fieltro de grafito y el cable de cobre trae consigo problemas de corrosión en el cable lo que provoca que se rompa y tenga que cambiarse frecuentemente. Lo mismo sucedería con el reactor 25G75T, en donde se tiene un lecho anódico de grafito y una capa superior de tezontle en mayor proporción que la del grafito. En este reactor la conexión del fieltro de grafito con el cable de cobre es directa y se provocarían los problemas que se mencionan arriba.

Según el análisis estadístico realizado con los valores de VCA, las mejores combinaciones de factores serían las que incluyen tezontle y barra como ánodo (ATGB y ATB), sin embargo la configuración que mejor favoreció la generación de potencia y corriente después de AGTFd y 25G75T, fue AGFB, es decir, la que incluye grafito como soporte anódico y el fieltro con barra, seguida de ATFB, que es la conformación con tezontle que incluye el fieltro-barra. Esta configuración del ánodo resulta ser más práctica porque es más durable y no es necesario cambiar frecuentemente el fieltro de los electrodos. La recomendación más apropiada derivada de estos resultados sería utilizar una capa de la mezcla tezontle-grafito conformando el ánodo con un fieltro y una barra de grafito, además de una capa de tezontle que separe los electrodos. De los 4 reactores con variación de empaque se

puede determinar que no se recomienda tener tezontle al 100% así como tampoco la barra sola como ánodo. Por otro lado, los reactores ATFB, AGFB, AGTFd Y AGTFB no muestran un descenso en la potencia generada en la etapa final, como se ve en los otros reactores, sino que, a pesar de las fluctuaciones permanecen con valores altos (Figura 8.2). Estos reactores tienen fieltro como ánodo y tres de ellos cuentan con una barra de grafito.

Las características del material empleado en el empaque anódico influyen en el desempeño eléctrico del sistema bio-electroquímico. El tamaño de partícula, la estructura superficial y la porosidad de los materiales afectan el tipo de microorganismos que crecerán en el ánodo [57]. Al tener materiales con una superficie irregular y con mayor porosidad es posible tener microorganismos diferentes a los que se desarrollan en superficies más regulares, de esta forma, el tipo de microorganismo influirá en el potencial del ánodo y éste a su vez, en el voltaje de la celda. Además, la porosidad podría reservar oxígeno que intervendría en los procesos bio-electroquímicos y en el potencial del ánodo.

El tamaño y distribución de las partículas de los materiales utilizados favorece o entorpece la capacidad de transferencia de electrones en el lecho anódico. Arends *et al.* [57], afirman que los granos de arena mezclados con los gránulos de grafito en el ánodo causaron la interrupción en la conectividad eléctrica entre los gránulos de grafito. En cambio, Aelterman *et al.* [88], hipotetizan que el gran número de puntos de contacto entre los gránulos, originados por su tamaño pequeño (2 mm), incrementó las pérdidas óhmicas o la resistencia para el transporte de los electrones. En la presente investigación estos puntos de contacto parecen haber favorecido la transferencia de electrones. Es posible que las partículas de grafito hayan aumentado la conductividad eléctrica en el medio con tezontle y esto se ve reflejado en los resultados mencionados, en los que se observan valores mayores de corriente eléctrica con la mezcla grafito-tezontle con respecto de los materiales aplicados de manera individual. De manera similar, Arends *et al.* [60], determinaron como mejor configuración anódica una combinación con 67 y 100 % de gránulos de grafito con respecto a la proporción de arena usada.

El grafito en polvo o en forma granular es más recomendable cuando se incluye una planta en el sistema bio-electroquímico, a pesar de que se ha obtenido una producción de corriente eléctrica mayor usando únicamente fieltro de grafito, ya que el grafito granular permite el mejor desarrollo y expansión de la raíz de la planta. Por otro lado, cada material empleado como parte del ánodo (tezontle, grafito granular, fieltro y barras de grafito) podría permitir el desarrollo de un tipo de microorganismos diferentes entre sí. Para confirmar esta hipótesis se requeriría realizar un análisis de identificación microbiológica en un futuro experimento y evaluar su influencia en la generación eléctrica, así como medir posibles diferencias de oxígeno disuelto con cada material.

En configuraciones de celda similares a las de esta investigación se encontraron resultados de potencia y corriente comparables con los obtenidos en este experimento. Helder *et al.* [38], en su experimento al aire libre emplearon como empaque anódico únicamente

grafito granular, lo que permitió el crecimiento y expansión de las raíces. También colocaron una matriz de material de plástico como separador entre ánodo y cátodo y esto disminuyó las pérdidas por transporte de iones y cationes. Fang *et al.* [54] también utilizaron una capa de grava superior al ánodo que sirvió como separador entre los electrodos, siendo esto suficiente para mantener de manera aislada las reacciones anódicas y catódicas [95]. Los resultados obtenidos en esta investigación y los obtenidos por Fang *et al.* [54] muestran una generación de potencia y corriente eléctrica tanto en los reactores con planta como en los que no contenían planta pero, en estos últimos reactores, la producción fue menor. La configuración usada fue adecuada para la generación de electricidad en ambos experimentos.

Es posible utilizar diferentes materiales como empaque anódico y/o como soporte para la planta y entre ambos electrodos. Sin embargo, en diversas investigaciones como en esta se ha comprobado que además de tener los materiales adecuados, es importante disponerlos en la configuración física que permita las mejores condiciones para llevar a cabo las reacciones bio-electroquímicas que garanticen la generación eléctrica [38, 49].

8.4.2 Influencia de la resistencia externa aplicada

Se conectó una resistencia eléctrica al circuito externo de cada bio-celda para estimular el crecimiento de los microorganismos electrogénicos en el ánodo [54]. Durante los primeros seis días de operación se conectó una resistencia de 560 Ω . El patrón observado en el VCA coincidió con la tendencia inicial creciente observada en los experimentos anteriores, en los que no se conectó una resistencia externa al inicio de la experimentación. Aunque los reactores con tezontle presentaron voltajes positivos el primer día (reactor control, ATFd, ATFB, ATB y AGTB), estos voltajes cayeron hasta valores negativos el día siguiente y, en los posteriores, igualmente crecieron con el resto. Estos cambios, así como la tendencia creciente, se deben probablemente a la adaptación de los microorganismos a la resistencia eléctrica externa impuesta. El día 23 se conectó una resistencia eléctrica de 56 Ω al circuito en cada reactor, durante 24 horas. Después de esta conexión los valores de VCA decayeron y permanecieron inestables hasta el fin del experimento (Figura 8.1).

Se han realizado diversos estudios para demostrar y explicar la influencia de una resistencia eléctrica externa sobre la producción eléctrica en CCM [92, 96, 97]. La producción eléctrica disminuye cambiando el valor de la resistencia eléctrica externa al cual se acondicionó el sistema inicialmente, debido a la readaptación de los microorganismos en el ánodo. La disminución de la resistencia externa con respecto a la utilizada para la adaptación del sistema puede conducir a una disminución en el voltaje en circuito abierto [96]. Aún en experimentos con CCMV, se observó este efecto obteniendo como resultado la disminución en la potencia y la corriente generadas [38, 49]. En el presente experimento la resistencia aplicada inicialmente fue mayor que la conectada en días posteriores. Esta disminución en la resistencia influyó significativamente en el voltaje en circuito abierto y en su posterior inestabilidad.

La manipulación de la resistencia eléctrica externa en una CCM repercute en cambios en la morfología, la estructura y el tipo de comunidades de microorganismos en el ánodo, alterando los parámetros eléctricos observados. De esta forma, el tipo de microorganismos en las CCM son influenciados por el sustrato y por la resistencia eléctrica externa utilizada. Lyon *et al.* [97] aplicaron diferentes valores de resistencia a CCM y notaron el cambio en las comunidades microbianas, sin embargo, alcanzaron valores de potencia similares usando varias combinaciones de comunidades microbianas, que resultaron del cambio en la resistencia externa. Menicucci *et al.* [73] propusieron un método para determinar la resistencia externa óptima bajo la cual debe operar un sistema bio-electroquímico. Al no haber hecho estas consideraciones previamente, a partir de los resultados obtenidos se recomienda, para futuros experimentos, aplicar este método o alguno similar, para conectar las bio-celdas con una resistencia eléctrica bajo la cual se tenga una producción de potencia y de corriente estable durante el tiempo de experimentación.

8.4.3 Remoción de materia orgánica

Se obtuvieron valores de remoción de más del 60% en cuatro celdas y mayores al 70% en otras cinco, en el reactor ATFd se obtuvo una remoción del 54.73%. Al igual que en el estudio de Fang *et al.* [54], en el presente experimento no se encontró una diferencia significativa entre los reactores con planta y el que no contenía planta. En su investigación, Fang *et al.* [54] colocaron la raíz de la planta en la capa superior del reactor, usando sólo una capa de 2.5 cm de altura como medio de soporte para la planta. En este experimento se tenía una capa de 10 cm; en cualquiera de los casos el diseño no favoreció la remoción de DQO al 100%. En la presente investigación el reactor no fue diseñado específicamente para remover materia orgánica, además de que el agua no se retiraba del sistema sino que los reactores se rellenaban cada día debido a la evapotranspiración. La remoción alcanzada equivale a un efluente con aproximadamente 65 mg/L. Por lo tanto, para futuras investigaciones se requiere hacer un ajuste al diseño de los reactores para obtener una remoción mayor.

Por otro lado, si el sistema experimental se opera en circuito cerrado, la remoción es influenciada por la actividad bio-electroquímica y, por lo tanto, la remoción de DQO se ve influenciada por el lecho empacado [57]. En el presente estudio, los mecanismos de remoción no incluyeron a la actividad bio-electroquímica debido a la operación del sistema en circuito abierto; la remoción obtenida se debió principalmente a la actividad biológica de los microorganismos y de la planta estando el sistema en circuito abierto. Por lo tanto, se podría obtener una remoción mayor cerrando el circuito eléctrico a lo largo del tiempo de experimentación [54].

8.5 Conclusión

Se encontró que los materiales y, especialmente, la manera en cómo éstos se dispongan en los reactores influyen el desempeño eléctrico de un SBE con plantas. Se observó que el factor que más afecta a la generación de electricidad es el empaque anódico y, en segundo lugar, la conexión del electrodo, aunque la interacción entre estos factores también tienen influencia en la variable de respuesta.

La mejor opción para generar electricidad es la que combina tezontle y grafito en el medio de empaque que aloja al ánodo, así como la conexión entre el fieltro de grafito y el cable de cobre con una barra de grafito.

A pesar de las fluctuaciones ocasionadas por la conexión de la resistencia eléctrica el día 23, es necesario mantener el sistema en circuito cerrado con el objetivo de tener una remoción de materia orgánica mayor. Además, es importante determinar la resistencia eléctrica óptima a la cual se adaptará el sistema y que proporcionará la mejor generación de electricidad de manera constante.

Capítulo 9

Comparación del desempeño de un HA-AEQ con dos especies vegetales diferentes

Al momento de realizar este estudio, las investigaciones reportadas no habían analizado la generación de electricidad con *Typha latifolia* que es una de las especies más utilizadas en humedales artificiales. El objetivo de este experimento fue determinar qué especie vegetal, si *Phragmites australis* o *Typha latifolia*, proporciona los mejores resultados en tratamiento de agua y en generación de electricidad. Para ello se construyeron tres reactores que se alimentaron con agua residual sintética, uno contenía *Phragmites australis*, otro *Typha latifolia*, el tercero no contenía planta y un cuarto reactor funcionó como reactor control, sin planta y sin agua residual sintética. Los reactores con planta produjeron una densidad de potencia menor que la celda sin planta, de modo que la celda RA trabajó como CCM de sedimentos, teniendo como fuente de carbono al agua residual sintética. La especie vegetal *Typha latifolia* fue la que presentó mejores resultados tanto para generación de corriente eléctrica como para remoción de materia orgánica medida como DQO.

9.1 Introducción

En una CCMV la especie vegetal empleada tiene una función importante durante la generación de electricidad. La liberación de exudados así como el transporte de oxígeno hasta el rizoma depende en gran medida de la especie vegetal. La planta seleccionada debe ser una planta acuática o hidrófita, tolerante a un nivel elevado de humedad. Esta misma condición se considera al momento de elegir una especie vegetal para un humedal artificial, en donde la planta debe, además, ser tolerante a los contaminantes a los que se expone.

En estudios con CCMV se han incluido diversas especies vegetales acuáticas como *Glyceria máxima*, *Oryza sativa*, *Spartina anglica* o *Arundela anómala* [13-16, 35]. La producción de electricidad obtenida varía desde los 5.75 mW/m² [15] hasta los 222 mW/m² [35]. Las variaciones se atribuyen principalmente a la diversidad en el diseño de las celdas bio-electroquímicas en cada investigación. Los valores más altos se han obtenido en sistemas bio-electroquímicos que se conforman por dos compartimentos utilizando una membrana de intercambio catiónico o protónico [13, 14, 35]. Además en estos estudios, la determinación de la potencia máxima alcanzada se ve influenciada por el método de cálculo, en el que no se mide la corriente generada sino que se calcula de acuerdo con Logan *et al.* [44].

Específicamente se realizó la comparación de tres especies vegetales diferentes en un mismo diseño de reactor, encontrando una amplia diferencia en la potencia producida: 222 mW/m² generados con *Spartina anglica* y 22 mW/m² obtenidos con *Arundinella anómala* [35]. Esto indica que la especie vegetal tiene un efecto sobre la producción de electricidad debido a la cantidad y el tipo de exudados liberados al medio, así como sobre la concentración de oxígeno excretado por la raíz durante la fotosíntesis [98]. En reactores con un compartimento, también se realizaron estudios utilizando planta de arroz (*Oryza sativa*), obteniendo valores inferiores a los de reactores con dos compartimentos [15, 16, 49].

La especie vegetal *Phragmites australis* es ampliamente utilizada en humedales artificiales para el tratamiento de aguas residuales y ya se usó en estudios de humedales artificiales acoplados con una celda electroquímica para la remoción de materia orgánica y la producción de electricidad [42, 43, 76, 98]. También se ha empleado la especie *Ipomoea aquatica* en este tipo de sistemas acoplados [53, 54], originando buenos resultados tanto para generación de corriente eléctrica como para la remoción de contaminantes.

Al momento de realizar este estudio, las investigaciones reportadas no habían analizado la generación de electricidad con *Typha latifolia* que es una de las especies más utilizadas en humedales artificiales, así como tampoco el uso de tezontle como medio de empaque con esta especie y con *Phragmites australis*. El objetivo de este experimento fue determinar qué especie vegetal, si *Phragmites australis* o *Typha latifolia*, proporciona los mejores resultados en tratamiento de agua (remoción de materia orgánica media como DQO) y en generación de electricidad. Para ello se construyeron tres reactores que se alimentaron con agua

residual sintética, uno contenía *Phragmites australis*, otro *Typha latifolia*, el tercero no contenía planta y un cuarto reactor funcionó como reactor control, sin planta y sin agua residual sintética.

9.2 Metodología

9.2.1 Construcción del sistema experimental

Se construyeron 4 reactores a escala de laboratorio con recipientes cilíndricos de PVC de 16 cm de diámetro y 20 cm de altura. En el fondo de cada cilindro se formó una capa de 8 cm de altura con tezontle previamente lavado (0.5 cm de diámetro). En seguida se colocó una capa de grafito en polvo de 1cm de espesor (0.2 cm de diámetro, Luken Tecnología Química, S.A. de C.V., México), sobre el grafito en polvo se colocó el ánodo hecho con fieltro de carbón (0.6 cm de espesor y 20 cm de diámetro) y una barra de grafito (0.5 cm de diámetro por 5 cm de longitud) soldada a un cable de cobre (calibre no. 12 AWG). El ánodo se inoculó estando ya en el recipiente; el inóculo consistió de lodo proveniente de un reactor anaerobio que trataba agua residual de una planta cervecera. Por lo tanto se agregaron 50 mL del lodo anaerobio y en seguida una capa de grafito en polvo (1 cm de espesor). Después se introdujo un ejemplar de la especie vegetal *Phragmites australis* o *Typha latifolia*, según fuera el caso, se agregó tezontle que sirvió como medio de soporte hasta 5 cm arriba de la capa anterior. Encima se colocó una capa de grafito en polvo de 1cm de altura. El cátodo se construyó como el ánodo y se ubicó sobre la última capa de grafito en polvo. Las especies vegetales *Phragmites australis* (carizzo) y *Typha latifolia* (Tule) han demostrado coadyuvar en la remoción de contaminantes en humedales artificiales [25, 65]. Los ejemplares de *Phragmites australis* se obtuvieron de los experimentos previos realizados en este mismo proyecto. Los ejemplares de *Typha latifolia* se extrajeron de un semillero ubicado a un costado de los Laboratorios de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental de la Facultad de Química de la UNAM.

9.2.2 Operación del sistema experimental

Los cuatro reactores se construyeron y arrancaron su operación simultáneamente. Cada reactor tenía características distintas dado que dos contenían planta (uno carrizo y el otro tule) y dos no, su composición se detalla en la Tabla 9.1. Tres de los reactores se alimentaron con agua residual sintética preparada en el laboratorio con la misma composición empleada en los experimentos previos (Capítulo 3, sección 3.4.2). Los reactores instalados simulan un humedal del flujo vertical sub-superficial, operando de manera intermitente con un tiempo de residencia hidráulico de dos días.

La experimentación se llevó a cabo en dos etapas: la primera etapa fue de adaptación (una semana); en la que se observó la vitalidad de las especies vegetales. A partir de la segunda semana se midió el voltaje de las celdas, la conductividad eléctrica, el pH, la temperatura, así

como la determinación de los contaminantes carbonosos disueltos medidos con la demanda química de oxígeno en cada reactor. También se realizaron curvas de descarga para determinar la densidad de corriente y de potencia máximas.

Tabla 9.1 Composición de los reactores construidos

Reactor	Especie vegetal	Alimentación
RALL	Ninguna	Agua de la llave
RA	Ninguna	
TA	<i>Typha latifolia</i> (tule)	Agua residual sintética
PA	<i>Phragmites australis</i> (carrizo)	

9.2.3 Técnicas analíticas

La medición de pH, conductividad eléctrica y temperatura en cada reactor se realizó con un equipo multiparámetro Conductronic modelo PC18 (México), que se calibraba antes de ser utilizado. La determinación de la DQO se llevó a cabo por el método titulométrico de los Métodos Estandarizados para el análisis de aguas potables y residuales [66]. La medición del voltaje en circuito abierto se realizó con un multímetro digital Steren MUL-270. Este multímetro y otro con las mismas características se utilizaron para realizar las mediciones del voltaje y de intensidad de corriente eléctrica al cerrar el circuito aplicando una variación de resistencia eléctrica en periodos de dos minutos. Las resistencias eléctricas empleadas tenían valores de 1000, 900, 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200, 100, 10 y 1 Ω .

9.3 Resultados

9.3.1 Desempeño eléctrico

El voltaje en circuito abierto muestra una tendencia inicial creciente para el reactor sin planta (RA) y para el reactor (TA), que contenía *Typha latifolia*. En estos reactores se alcanzaron valores de hasta 517 y 443 mV para RA y TA, respectivamente (Figura 9.1). La celda PA llegó a generar 126.90 mV como voltaje máximo. El reactor control alimentado con agua de la llave (RALL) no contaba con suministro de materia orgánica ni se le adicionó ninguna comunidad microbiana. Los resultados de voltaje para esta celda fueron constantes y el voltaje en circuito abierto se mantuvo en -0.17 ± 1.62 mV. En promedio, las celdas RA, TA, PA produjeron 205.83 ± 172.52 , 166.05 ± 149.88 y 28.16 ± 30.21 mV, respectivamente. Del análisis estadístico se determinó que para los valores de VCA hay una diferencia significativa entre el reactor PA con respecto a los otros dos reactores RA y TA (Anexo 9.1). El reactor con menor desempeño fue el que contenía la especie *Phragmites australis*.

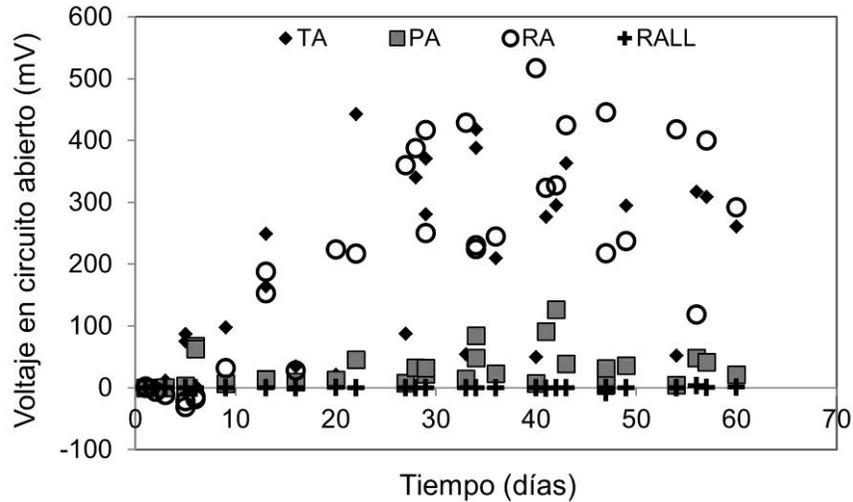


Figura 9.1 Valores promedio de voltaje en circuito abierto para cada reactor (TA, PA, RA, RALL)

Los reactores permanecieron produciendo electricidad durante la segunda mitad de la experimentación (30 días). Los resultados de potencia y corriente obtenidos en cada reactor, siguieron el mismo comportamiento que los observados en las mediciones de VCA. El reactor que no tenía planta fue el que mayor corriente y potencia generó, alcanzando un máximo de 18.27 mW/m^2 . La máxima densidad de potencia con *Typha latifolia* fue de 13.20 mW/m^2 y el reactor con *Phragmites australis* alcanzó un máximo de 1.02 mW/m^2 , que es un valor mucho menor al producido en otros reactores con la misma especie vegetal (Tabla 9.2). Los tres reactores presentaron inestabilidad en la densidad de potencia, especialmente en las celdas RA y TA, en las que se tuvo una generación mayor (Figuras 9.2 y 9.3).

9.3.2 Remoción de materia orgánica medida como DQO

La remoción de materia orgánica no sigue una tendencia constante y, a pesar de que hubo días en que se alcanzó casi el 100% en el reactor PA, en promedio alcanzó apenas el 58%, así como TA el 63% y RA el 56% (Figura 9.4). Del análisis estadístico realizado se determinó que no existe una diferencia significativa para los valores de remoción entre los reactores (Anexo 9.2).

El sistema experimental se operó bajo condiciones estables de temperatura, pH y conductividad eléctrica. El pH de las celdas se mantuvo en un rango entre 6.2 y 7.4. La conductividad eléctrica se detectó en $893.82 \pm 316.77 \text{ } \mu\text{S/cm}$ en el reactor RA, e $1121.37 \pm 493.15 \text{ } \mu\text{S/cm}$ en TA y, para el reactor PA en $1017.40 \pm 417.51 \text{ } \mu\text{S/cm}$. La temperatura se mantuvo entre los 13.9 y 22.6°C , siendo la temperatura ambiente, ésta variaba de acuerdo con el horario y el clima.

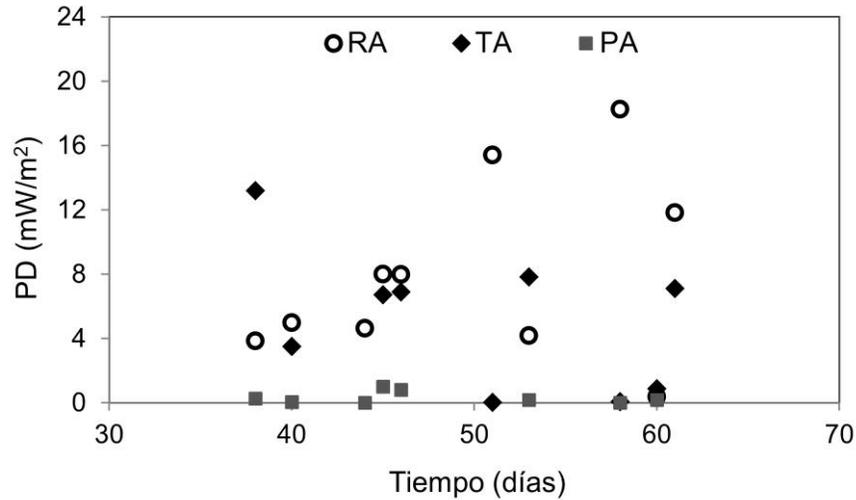


Figura 9.2 Densidad de potencia en los tres reactores RA, TA y PA

Tabla 9.2 Parámetros eléctricos máximos medidos en los reactores

Reactor	Día	VCA (mV)	VCC (mV)	PD (mW/m ²)	<i>j</i> (mA/m ²)
TA	38	418.00	264	13.20	38.25
	53	295.10	345	7.84	29.71
RA	51	446.00	370	15.41	41.65
	58	418.00	404	18.27	45.21
PA	45	91.20	95	1.02	10.75
	46	126.90	84	0.80	9.48

VCA: Voltaje en circuito abierto
VCC: Voltaje en circuito cerrado
j: Densidad de corriente
DP: Densidad de potencia

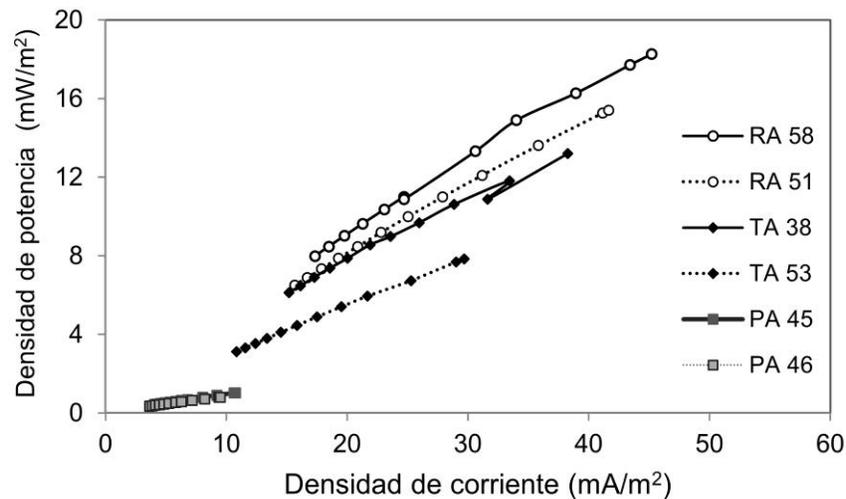


Figura 9.3 Comparación de la potencia generada en los reactores alimentados con ARS

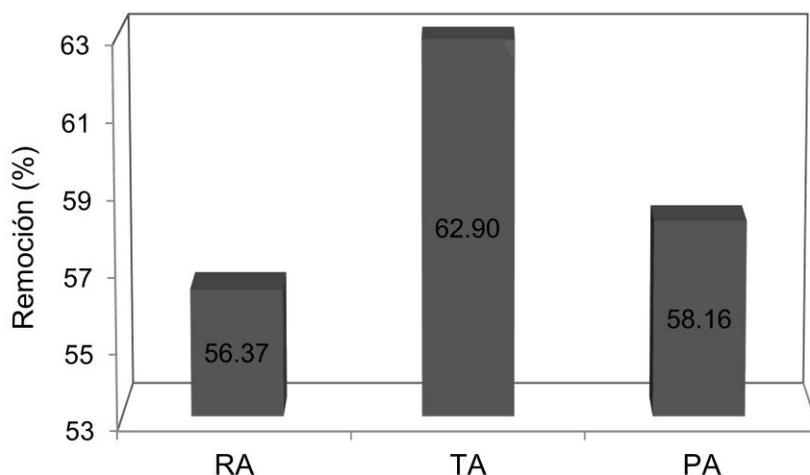


Figura 9.4 Promedio de remoción de materia orgánica medida como DQO

9.4 Discusión

En este experimento se esperaba que los reactores que contienen alguna especie vegetal proporcionaran una producción eléctrica mayor que el reactor sin planta, como se ha observado en estudios anteriores [13-16] y en los experimentos previos de este mismo proyecto (Capítulos 4-8) [99]. Sin embargo los mejores resultados de VCA, densidad de potencia y de corriente eléctrica se observaron en el reactor RA, el cual no contenía especie vegetal. Se infiere que los microorganismos del reactor RA provenientes del inóculo, al no recibir oxígeno por ninguna vía, pudieran haber sido los responsables de la generación eléctrica, siendo diferentes de los que crecieron en los reactores PA y TA, en los que la planta aportaba oxígeno a las zonas cercanas a su raíz [35, 98].

Con respecto al VCA el reactor con *Phragmites australis* es estadísticamente inferior a los otros dos reactores (con *Typha latifolia* y sin planta). Considerando la densidad de potencia, el reactor PA presenta una diferencia significativa con respecto a RA (sin planta), de modo que la potencia en la celda PA resulta ser menor que la producida por la celda RA.

En cuanto a remoción de materia orgánica, no se observó una diferencia significativa entre un reactor y otro. Aunque el reactor alimentado con AR sintética que no contiene planta presenta una remoción ligeramente menor (Figura 9.4), estadísticamente no existe una diferencia significativa entre la remoción en éste y los otros dos reactores con planta.

La celda PA tuvo la producción eléctrica menor. A diferencia de experimentos anteriores con *Phragmites australis* la generación eléctrica en este ensayo fue muy baja, obteniendo un máximo de 1.02 comparado con 39.66 mW/m², reportando en el Capítulo 8. Este bajo rendimiento se podría atribuir al diseño del reactor y a los componentes que variaron

con respecto al resto de los experimentos en esta investigación. La celda TA tuvo un desempeño mayor que PA, esto implica que un reactor con *Typha latifolia*, con una configuración similar a la de los experimentos anteriores, podría generar una potencia más alta. Lo anterior se infiere porque se ha demostrado que la disposición física de los componentes en la celda influye en la producción eléctrica generada [38, 49].

A partir de los resultados obtenidos en el reactor RA, se considera que RA trabajó como CCM de sedimentos, teniendo como fuente de carbono al agua residual sintética [57]. Es posible que la planta de los otros dos reactores introdujera oxígeno al interior de las celdas y que el grafito agregado en la capa superior de cada celda haya propiciado una mezcla de reactantes al interior del reactor, disminuyendo la potencia y corriente producidas [14, 38].

De acuerdo con la Tabla 9.2, los reactores TA y RA registraron 418 mV (VCA) en días diferentes, produciendo distintos valores de potencia y corriente eléctrica. La causa de esta diferencia se atribuye inicialmente a la resistencia interna en cada reactor, que fue mayor para TA (3.28Ω vs 1.90Ω). Sin embargo, el día 51 la celda RA presentó un VCA de 446 mV con una densidad de corriente y de potencia menores (Tabla 9.2) y una resistencia interna menor (1.72Ω). La densidad de corriente menor con un VCA mayor se atribuye a que la eficiencia coulombica pudo haber sido afectada por uno o diversos factores como la existencia de corrientes internas o potenciales mixtos resultantes de la mezcla de reactantes como el oxígeno o la materia orgánica. Por ejemplo, en el reactor RA, que no contenía planta, la remoción de materia orgánica fue en promedio de 56%, la materia orgánica remanente pudo haber provocado reacciones en el cátodo que afectaron el potencial de los electrodos [64, 86].

Las densidades de potencia generadas en esta estudio son comparables con las obtenidas en otras investigaciones. Comparados con los resultados obtenidos en CCMV, la potencia generada en este ensayo es menor que en los reactores con dos compartimentos separados por una membrana de intercambio catiónico, además de que la determinación de la potencia máxima alcanzada se ve influenciada por el método de cálculo, en el que no se mide la corriente generada sino que se calcula de acuerdo con Logan *et al.* [44], de esta forma no se considera la intensidad de corriente real que genera el sistema [13, 14, 35]. En este estudio, la corriente y voltaje generados son el resultado de las mediciones realizadas y con estos valores se calculó la potencia eléctrica. Los resultados de reactores con un compartimento y con planta de arroz (*Oryza sativa*) muestran valores menores y similares a los reportados en este trabajo de tesis [15, 16, 45].

En los estudios que incluyen la especie vegetal *Phragmites australis* en un humedal artificial acoplado con una celda electroquímica se obtuvieron resultados similares, aunque con una configuración de celda diferente [76]. Otras especies vegetales empleadas en este tipo de sistemas son *Ipomoea aquatica* [53, 54] originando resultados de generación de corriente eléctrica similares y también con configuraciones distintas a las de este experimento.

En una investigación futura se recomienda medir el potencial de óxido-reducción y los niveles de oxígeno disuelto en los reactores. Además, podría determinarse la concentración de especies químicas que son consideradas aceptores alternos de electrones, como los nitratos, nitritos y sulfatos y observar si existe una relación entre estas sustancias y la presencia de las especies vegetales. También sería de gran aporte realizar los análisis microbiológicos para determinar si prevalecen los microorganismos de la raíz de la planta o los del inóculo.

9.5 Conclusiones

Los reactores con planta produjeron una densidad de potencia menor que la celda sin planta, de modo que la celda RA trabajó como CCM de sedimentos, teniendo como fuente de carbono al agua residual sintética.

La especie vegetal *Typha latifolia* fue la que presentó mejores resultados tanto para generación de corriente eléctrica como para remoción de materia orgánica medida como DQO. Dado que en experimentos anteriores empleando *Phragmites australis*, con configuraciones distintas, se obtuvieron densidades de potencia y de corriente mayores, la especie *Typha latifolia* podría incrementar la generación de electricidad con tales configuraciones, siendo éste un hallazgo que guiará a nueva investigación sobre el efecto de la planta acuática.

El arreglo físico de los componentes en la celda bio-electroquímica influye en la producción eléctrica generada y en la remoción de contaminantes disueltos.

Capítulo 10

Discusión final y recomendaciones

En este capítulo se muestra el compendio y la discusión en torno a los resultados obtenidos en los experimentos de este trabajo de tesis; los resultados se contrastan con los generados en otros estudios y, finalmente, se exponen las recomendaciones derivadas de esta investigación.

10.1 Resumen de los valores máximos generados en los experimentos

Un HA-AEQ es un sistema complejo que involucra diversas variables las cuales influirán en el desempeño eléctrico que se obtenga. El material y disposición del empaque y de los electrodos, las dimensiones y volumen, así como las condiciones de operación con las que funcionen estos sistemas bio-electroquímicos tienen un efecto relevante en la variable de respuesta lograda.

A continuación se muestra el análisis de los resultados obtenidos con una perspectiva de conjunto para todas las pruebas realizadas en este proyecto. En todos los experimentos fue posible generar electricidad, utilizando una configuración de un compartimento individual. El ánodo se enterró en el fondo del reactor y el cátodo se colocó en la superficie, el fieltro de grafito fue un material común en los electrodos de todos los experimentos. La especie vegetal empleada fue *Phragmites australis*, excepto en el último ensayo en el que se probó la especie *Typha latifolia*.

De acuerdo con el compendio de las curvas de potencia con valores pico (Figura 10.1), los reactores con mejor producción eléctrica tanto para densidad de corriente, como para densidad de potencia se identifican en el lado superior derecho, enmarcados con el recuadro verde. Éstas son celdas que incluyeron como medio de empaque grafito en polvo, fino (0.074 mm) y con dimensiones de reactor menores (volumen de 0.63 L). Las celdas que alcanzaron mayor densidad de corriente, aunque con potencias menores, son también reactores con empaque de grafito granular, con un tamaño de partícula mayor (1-2 mm) y con dimensiones de reactor que proporcionaron un volumen de 2.65 L (recuadro rojo). En el lado superior izquierdo se ubican las curvas de potencia máxima para los reactores con variación en el empaque anódico y con empaque de tezontle entre los electrodos (Capítulo 8) y, también algunas de las curvas de reactores con empaque de grafito (recuadro azul). En el lado inferior izquierdo (recuadro amarillo) se ubican los máximos valores obtenidos en los reactores que utilizaron tezontle como empaque (Capítulo 9), en donde se probaron dos especies vegetales diferentes y del experimento en el que se compararon dos medios de empaque (Capítulo 7). En las celdas en las que se probaron diferentes proporciones grafito-tezontle, para el empaque de la celda, se obtuvieron resultados similares a los generados en los que se varió el empaque anódico (Capítulo 8). En los reactores que contenían tezontle conformando el empaque, la corriente eléctrica no rebasó los 100 mA/m²; aunque sí se alcanzaron potencias altas, las densidades de corrientes se mantuvieron menores a 100 mA/m² (Figura 10.1).

Los tres valores más altos registrados en DP se obtuvieron en los reactores pequeños, con volumen de 0.65 y 1.2 L. Dado su volumen, no era necesario el vaciado de los reactores, porque una parte del agua se evaporaba y la otra parte la consumía la planta, por lo que únicamente se reponía el agua perdida. En los experimentos de los Capítulos 6 y 9, con

reactores que tenían dimensiones mayores, éstos se vaciaban y se llenaban enseguida. Es posible que a partir del vaciado y llenado, sucediera un lavado del reactor o bien, el sistema se desestabilizaba. En cambio, en las celdas pequeñas, pudo haber una acumulación de sales en el empaque con una consecuente contribución a la conductividad eléctrica en el mismo.

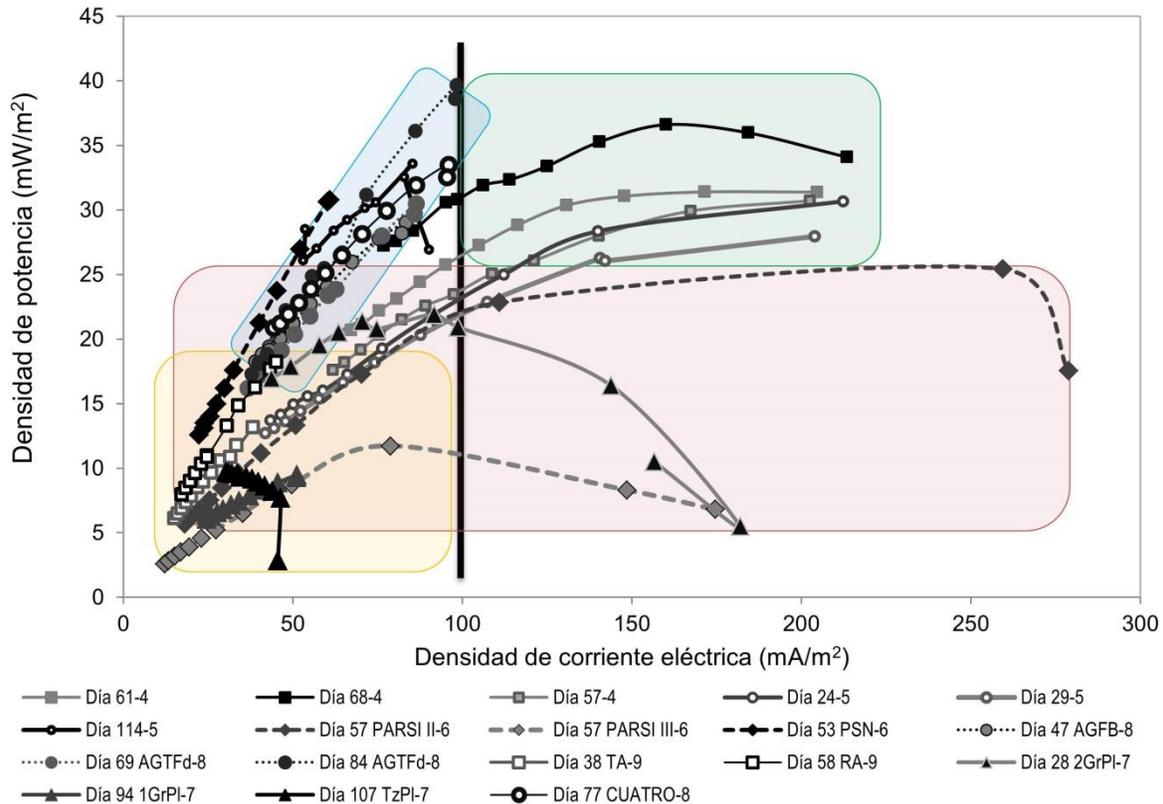


Figura 10.1 Máximos valores de potencia obtenidos en cada uno de los experimentos

Por otro lado, los mejores resultados se obtuvieron en reactores con y sin inóculo, por lo que el inóculo no sería estrictamente necesario tanto para la generación de potencia eléctrica como para la generación de corriente. Considerando la conexión entre el cable y el fieltro, la conexión directa permitió las densidades de potencia mayores, por encima de los 30 mW/m^2 , en cambio los reactores que incluían una barra de grafito en la conexión proporcionaron valores menores de densidad de potencia, aunque sí corrientes eléctricas mayores (Figura 10.1).

En contraste, la densidad de corriente máxima se obtuvo en un reactor de 3 L, en el PARSI II, produciendo 278 mA/m^2 , este valor se presentó de manera aislada, es decir, no hubo una producción constante de electricidad en el desempeño eléctrico del reactor PARSI II, sino que existieron fluctuaciones a lo largo del experimento.

La mayor densidad de potencia se logró en el reactor AGTFd, con 39.66 mW/m^2 , a pesar de proporcionar una potencia alta, su densidad de corriente fue baja comparada con la obtenida en la celda C2 del Capítulo 4, en la que se obtuvieron 36.60 mW/m^2 y 213.45 mA/m^2 (Tabla 10.1). El reactor AGTFd contenía una mezcla de tezontle y grafito como empaque

anódico y encima, tezontle como empaque para la planta; el medio de empaque en la celda C2 del Capítulo 4, consistía en grafito de granulometría fina (0.074 mm). En ambos reactores, el fieltro del ánodo se conectaba directamente al cable de cobre. En el caso del Capítulo 4, la celda se alimentó con solución nutritiva, sin adición de carbono. El reactor AGTFd se alimentaba con AR sintética, éste recibía los exudados de la planta y, además, el acetato del AR sintética, sin embargo, la densidad de corriente máxima que produjo fue menor a la mitad de la corriente de la celda C2, 98.42 mA/m² vs 213 mA/m² (Tabla 10.1).

Tabla 10.1 Compendio de los resultados pico de todos los reactores estudiados

Capítulo	Reactor	VCA (mV)	VCC (mV)	DP (mW/m ²)	<i>j</i> (mA/m ²)	R _{ext} (Ω)
4	Prim	464	229	36.60	213.45	100
5	2c	345	144	30.67	212.41	10
		633	393	33.56	90.25	100
6	PARSI II	260	98	25.33	278.79	10
	PSN	474	505	30.79	60.97	1
7	2GrPI	502	239	21.87	156.60	300
	TzPI	533	321	9.73	30.31	1000
8	AGTFd	535	403	39.66	98.42	10
	AGTFd	748	353	30.48	86.41	10
	Dos	521	349	30.06	86.08	10
9	RA	418	404	18.27	45.21	1
	TA	418	264	13.20	38.25	1

10.2 Contraste con resultados obtenidos en otras investigaciones

La Tabla 10.2 muestra las investigaciones realizadas hasta el momento acerca de los HA-AEQ. Se observa que los valores obtenidos varían desde 6.12 mW/m² hasta 179.78 mW/m². Las configuraciones empleadas son muy variadas, algunas de ellas se especifican con mayor detalle en el Capítulo 3. Los primeros experimentos se desarrollaron utilizando un pequeño estanque de 24 L, en el que se instalaron varios sistemas electroquímicos (pares de electrodos, ánodo y cátodo), asemejando un humedal artificial de flujo libre superficial, empleando más de una especie vegetal en un contenedor individual e inoculando el sistema con sedimentos de un lago [40, 56]. A pesar del espaciamiento de los electrodos y de las dimensiones del reactor, los resultados obtenidos en densidad de potencia son de los más altos conseguidos hasta el momento, aunque la densidad de corriente fue similar a la registrada en este trabajo de tesis, 224.93 mA/m² vs 278.79 mA/m² obtenidos en el presente proyecto.

Tabla 10.2 Investigaciones realizadas con HA-AEQ

Referencia	Densidad de potencia máxima (mW/m ²)	DQO inicial (mg/L)/ Remoción (%)	Tipo de humedal	Volumen (L)
Mohan <i>et al.</i> [56]	69.72	1350/86.67	CCM-S – HAFS	24
Yadav <i>et al.</i> [52]	15.73	1500/74.9	HAFV Intermitente	5.4
Chiranjeevi <i>et al.</i> [40]	179.78	121/82.88	CCM-S – HAFS	24
Zhao <i>et al.</i> [55]	9.40	1058/76.5	HAFV ascendente continuo	8.1
Fang <i>et al.</i> [54]	30.20	180/85.7	HAFV ascendente continuo	35.3
Liu <i>et al.</i> [53]	12.42	193-205/94.8	HAFV ascendente continuo	35.3
Villaseñor <i>et al.</i> [76]	43.00	250/80-100	HAFSSH	96
Liu <i>et al.</i> [43]	55.05	250/95	HAFV ascendente continuo	3.14
Doherty <i>et al.</i> [98]	48.71	411-854/64	HAFV ascendente-descendente	8.1
Fang <i>et al.</i> [42]	85.20	300/72.5	HAFV ascendente continuo	35.3
Oon <i>et al.</i> [102]	6.12	314.8/100	HAFV ascendente	12-19*
Corbella <i>et al.</i> [100]	36.00	323/60	HAFSSH	9.42*
Srivastava <i>et al.</i> [101]	76.99	770-887/84	HAFV	5.19
Oon <i>et al.</i> [103]	9.30	624/99	HAFV ascendente	12-19*
Xu <i>et al.</i> [41]	87.79	484/90	HAFV ascendente	5.65

En otra investigación se instaló un sistema de electrodos en una sección aislada (7.6 L) de un humedal instalado a escala piloto, obteniendo resultados similares a los de este trabajo de tesis, en aquel estudio se lograron 36 mW/m² y 219 mA/m² [100]. En otro humedal artificial a escala piloto (96 L), se instaló el sistema de electrodos separados por una capa de bentonita; el cátodo se colocó en contacto con las raíces de las plantas para obtener una mejor aireación. Sin embargo, notaron que con esta configuración la actividad microbiana se detenía al momento de incrementar la carga orgánica, provocando un excesivo consumo del oxígeno disuelto disponible y afectando la remoción de materia orgánica y la generación de electricidad [76].

En el resto de los estudios se han empleado reactores cilíndricos hechos de PVC, de vidrio o de algún material plástico. Liu *et al.* [43] instalaron un reactor de 3.9 L con una columna de 40 cm de altura y 10 cm de diámetro. Probaron 4 diferentes configuraciones de cátodo; produciendo 55.05 mW/m², con un cátodo conformado por carbón activado y una

malla de acero inoxidable, de esta forma se comprobó que el cátodo influye determinante en el desempeño eléctrico del reactor. En un reactor con flujo ascendente, del fondo del reactor hacia el ánodo y descendente, de la superficie hacia el cátodo (enterrado cerca del centro del reactor), se obtuvieron 48.71 mW/m^2 . Los electrodos estaban separados por una capa de lana de fibra de vidrio y el volumen del reactor fue de 8.1 L [98]. En cambio, en un reactor de 35 L, alimentado con AR y un colorante azo en flujo ascendente, se generaron 85.2 mW/m^2 ; los electrodos se conformaron con carbón activado y el cátodo estuvo en contacto con la raíz de la planta. La separación de los electrodos fue de 20 cm, con una capa de grava [42].

Probando más conformaciones de los electrodos, se investigó con diferentes materiales. Se evaluaron electrodos compuestos por camas de grafito granular o de carbón activado, separados por una capa de grava y fibra de vidrio, incluyendo platino en el cátodo. En un reactor en el que el ánodo consistió en grafito granular y el cátodo en fibra de carbón con platino se obtuvieron 76.99 mW/m^2 [101]. Recientemente, se reportó una mejora significativa en la potencia generada después de evaluar diferentes proporciones de material en el ánodo, combinando carbón activado con el medio de empaque (lodo de alumbre). La mejor producción se alcanzó con el uso de 10% de carbón activado en el ánodo y 90% del empaque que se utilizaba, la potencia resultó en 87.79 mW/m^2 [41].

Hubo otras investigaciones en las que se lograron valores de generación eléctrica menores a 10 mW/m^2 [102-104]. En una de ellas se reportó la remoción de cromo en el humedal, sin embargo, la generación eléctrica fue muy baja [104].

Las configuraciones de los reactores y los materiales empleados son muy diversos, haciendo complicada la comparación del desempeño reportado en cada caso. Se emplean distintos materiales en variadas proporciones de volumen y/o cantidad y se utilizan diferentes dimensiones de reactor. La disposición de los materiales cambia entre una investigación y otra, la composición del AR también varía con diferentes cargas orgánicas y se incluyen contaminantes distintos como los colorantes o el cromo. Finalmente, la interacción de los factores involucrados es la que determina el desempeño de cada sistema bio-electroquímico.

En algunos estudios se han aplicado materiales adicionales como platino [101] o bien, condiciones especiales de operación como el doble flujo (ascendente-descendente) en un reactor, sin embargo estas características particulares implican un costo adicional, por inversión extra de materiales o de energía.

Zhao *et al.* [55] consideran que para que se tenga un alto aprovechamiento de los electrones en el ánodo, es decir, para alcanzar una mejor eficiencia coulombica, es necesario contar con una proporción adecuada entre la superficie del ánodo y su volumen. Además, sugieren que las zonas que el medio de empaque del humedal ofrece para el crecimiento bacteriano restan electrones susceptibles de ser aprovechados para la generación de electricidad. En resumen, una tasa baja entre el área del electrodo con respecto al volumen del reactor podría afectar su desempeño eléctrico, proporcionando densidades de potencia bajas

[55]. Igualmente, Xu *et al.* [41] sugieren una relación similar entre la eficiencia coulombica y el volumen del reactor, indicando que reactores pequeños favorecen una eficiencia coulombica alta, promoviendo potencias eléctricas elevadas, sin embargo, esta potencia se reduce con el incremento de las dimensiones del reactor.

Es difícil determinar tales proporciones para cada una de las investigaciones, dada la diversidad de materiales empleados. Chiranjeevi *et al.* [40] utilizaron un reactor de 24 L y discos de grafito de 10 cm de diámetro que proporcionaba un área de 78.5 cm², generando una densidad de potencia alta, en cambio, Xu *et al.* [41] emplearon un reactor de 5.65 L y el ánodo consistió en una malla de acero inoxidable con área de 70 cm², además, el empaque anódico contenía una porción del 10% de carbón activado y el resto de lodo deshidratado de alumbre. Esta diversidad de materiales complica el establecimiento de una comparación entre el área del ánodo y el volumen del compartimento anódico o bien, el volumen del reactor. En la investigación de esta tesis, los mejores resultados de generación eléctrica se obtuvieron con los reactores más pequeños, que favorecían esta relación dimensional, con un área de ánodo de 71 cm² y un volumen de 0.65L (Capítulos 1 y 2). Los reactores con dimensiones mayores, produjeron la generación eléctrica más baja, el área anódica era de 182 cm² y el volumen del reactor, 3.65 L (Figura 10.1, Capítulo 9).

Es importante también, la estandarización de la forma en la que se reporta la generación eléctrica para establecer un análisis válido entre una investigación y otra. Para reportar las densidades de corriente y de potencia, en la mayoría de los estudios se utiliza el valor del área geométrica del ánodo que, en ocasiones, coincide con el área del reactor. En otros reportes se considera en lugar del área, el volumen que ocupa el ánodo o bien, el volumen total del reactor, probablemente porque la configuración y materiales utilizados para este electrodo, hace que éste sea un valor variable. En esta investigación se consideró el área geométrica del ánodo para reportar la densidad de corriente y de potencia logrados. De igual forma se procuró que los resultados mostrados en la Tabla 10.2 tomaran en cuenta el valor respectivo. Sin embargo, si se considerara el volumen del reactor se obtendrían resultados diferentes en comparación con el resto de los estudios, considerando que los reactores de este trabajo de tesis tenían un volumen menor a los expuestos en la Tabla 10.2.

Por otro lado, en algunas investigaciones la determinación de la corriente eléctrica generada se calcula a partir del voltaje medido con la respectiva resistencia eléctrica externa conectada. De esta forma existe el riesgo de que no se consideren pérdidas que sí se toman en cuenta cuando se mide directamente la corriente eléctrica que se está generando. En la presente investigación, la corriente eléctrica se midió directamente con un multímetro y a partir de su valor y el del voltaje se calculó la densidad de potencia eléctrica producida.

Con respecto a la remoción de la materia orgánica disuelta en el AR sintética, la mayoría de los experimentos realizados con HA-AEQ que aplicaron cargas orgánicas altas, no alcanzaron valores óptimos de remoción. En las investigaciones en las que se han logrado efluentes con menor contenido de materia orgánica, generalmente se han empleado

concentraciones iniciales bajas, entre 121 y 250 mgDQO/L [40, 43, 54, 76]. Sin embargo, existen investigaciones en las que se han suministrado influentes con 314.8 mgDQO/L y 624 mgDQO/L y se ha removido el 100 y 99%, respectivamente [41, 102]. Estas remociones resultan porque el influente atraviesa tres capas de carbón activado, por lo que el agua se va filtrando y los contaminantes degradando a través de las capas. En la investigación de Xu et al. [41] se consiguió una remoción del 90% de los 484 mgDQO/L del influente. La remoción se atribuyó al material empleado como material de empaque.

En los experimentos realizados en esta tesis se lograron remociones que derivan en efluentes con concentraciones de 50 a 56 mg/L en reactores de 2.65 L (Capítulo 6), de 65 mg/L en reactores de 1.2L (Capítulo 8) y, de 120 a 136 mgDQO/L en los reactores con tezontle de 3.65 L (Capítulo 9). Con estos resultados apenas se cumplirían los requerimientos para la descarga de AR tratada a en México, de acuerdo con la norma oficial mexicana correspondiente [105]. Para futuras investigaciones se recomienda determinar el diseño más adecuado que disminuya las concentraciones de materia orgánica.

10.3 Recomendaciones

En futuras investigaciones sería conveniente tomar en cuenta los resultados obtenidos con tezontle y grafito, además de involucrar variables como el flujo de operación, el tiempo de residencia y las dimensiones de los reactores, buscando superar la generación eléctrica obtenida. Aunque en los experimentos de esta tesis, las dimensiones con mejores resultados son menores, sería adecuado probar dimensiones mayores procurando la relación entre el área del ánodo y el volumen del mismo. Los mejores resultados reportados en la literatura, se han logrado en contenedores de 25 L o 35 L.

De acuerdo con la configuración que se utilizó en este proyecto es mejor utilizar grafito en el empaque anódico, dado que proporciona potencias y corrientes altas. Sin embargo, considerando que en las investigaciones de la literatura existía algún material aislante como separación, aquí se recomendaría también utilizar una separación entre los electrodos, por un material no conductor como un material pétreo o plástico.

Las conexiones recomendadas, consisten en un acoplamiento fieltro-barra-cable para evitar fracturas en la conexión con el electrodo. Finalmente, si se mantiene el circuito eléctrico cerrado se estimulará el crecimiento de bacterias electrogénicas, así como su actividad metabólica y la eficiencia coulombica del reactor.

Aunque se han logrado avances en el entendimiento de los procesos involucrados en este tipo de SBE, es necesario seguir investigando cómo incrementar el voltaje, la corriente y, por tanto, la potencia eléctrica generada, en especial con la visión de aplicarlo en una escala mayor para que resulten útiles, especialmente para comunidades alejadas.

Anexo 5.1

Pruebas microbiológicas

Se realizaron pruebas microbiológicas para la determinación del tipo de microorganismos presentes en las celdas en funcionamiento. También se tomó una muestra del inóculo que se utilizó en el experimento descrito en el Capítulo 6.

Las celdas de donde se tomaron las muestras tenían 4 meses en funcionamiento. También se tomó muestra del lodo que se utilizó como inóculo. Éste provenía de un reactor anaerobio, su caracterización consistió en la determinación de sólidos que contenía y se realizaron las mismas pruebas microbiológicas que para las celdas, con el objetivo de hacer una identificación general de los microorganismos presentes. La determinación de sólidos comprendió el análisis del lodo para cuantificar la cantidad de sólidos totales, sólidos volátiles totales, sólidos suspendidos totales y sólidos suspendidos volátiles [66]. Los microorganismos de interés en las celdas son los anaerobios. De este modo, las pruebas microbiológicas comprendieron una prueba para la determinación de bacterias de acuerdo con el tipo de metabolismo que llevan a cabo (caldo de tioglicolato). También se realizó la detección de microorganismos reductores de nitratos y sulfatos [79].

La prueba del caldo de tioglicolato se utilizó debido a su fácil interpretación. En este medio simplemente se observa el crecimiento de los organismos estrictamente aerobios (cuando hay), en la parte superior del tubo de cultivo, mientras que los anaerobios facultativos o anaerobios estrictos crecen en la profundidad del tubo y también son observables. Este medio permite el crecimiento de una amplia variedad de organismos estrictos y nutricionalmente exigentes sin necesidad de incubación en una atmósfera anaerobia.

Para confirmar la presencia de organismos anaerobios en el inóculo, se realizaron dos pruebas relacionada con microorganismos que pueden utilizar un compuesto diferente al oxígeno como último aceptor de electrones en la cadena respiratoria: la reducción de nitratos a nitritos, llevada a cabo por organismos anaerobios facultativos y la prueba de reducción de sulfatos a sulfuros, llevada a cabo por organismos anaerobios estrictos [79].

El lodo anaerobio utilizado como inóculo contenía $60\ 975 \pm 1142.58$ mg/L de sólidos totales; $42\ 660 \pm 742.46$ mg/L de sólidos volátiles totales; $61\ 712.50 \pm 1467.24$ mg/L de sólidos suspendidos totales y 43412.5 ± 1113.69 mg/L de sólidos suspendidos volátiles.

Las pruebas relacionadas con el metabolismo microbiano indicaron que, tanto en las celdas C1 y C2 como en el inóculo, había presentes organismos estrictamente anaerobios, al igual que reductores de nitratos y reductores de sulfatos.

Por medio de la prueba de caldo de tioglicolato se observó el desarrollo de microorganismos en el fondo del tubo como un sólido esponjoso. Esto fue un indicador de la presencia de organismos anaerobios en el medio inoculado después de dos días de incubación (**Figura A.5.1**).

En las pruebas siguientes se comprobó la presencia de organismos reductores de nitratos. A simple vista se observó desarrollo de turbiedad en el tubo de cultivo y, al aplicar el reactivo correspondiente, se dio el cambio de coloración esperado (de amarillo paja a anaranjado). El nitrito no es la única forma reducida del nitrato, puede haber reducción a especies como el óxido nítrico, el óxido nitroso o hasta el nitrógeno molecular, de manera que al observar la formación de una burbuja en la campana de Durham, se determina la posible formación de alguno de los compuestos mencionados (NO , N_2O o N_2) (**Figura A.5.2**).

En la prueba realizada para detectar a los organismos reductores de sulfato, se preparó un medio reductor de sulfato. El resultado de esta prueba es fácilmente observable y en la muestra del inóculo, el resultado fue positivo, a partir del ennegrecimiento de los tubos entre los 18 y 21 día de incubación (**Figura A.5.3**).

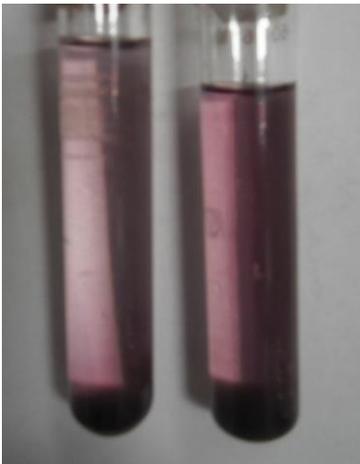


Figura A.5.1 Resultados de la prueba de caldo de tioglicolato



Figura A.5.2 Determinación de bacterias reductoras de nitratos

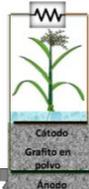


Figura A.5.3 Determinación de bacterias reductoras de sulfatos

Anexo 6.1

Concentración de materia orgánica medida como DQO en los reactores

Promedios de concentración de materia orgánica medida como DQO en los reactores alimentados con ARS

Reactor								
		ARS-inf	ARS Inóculo	ARS Inóculo	ARS Inóculo	ARS Inóculo	ARS Inóculo	ARS Inóculo
		ARS-inf	PARSI I	PARSI II	PARSI III	ARSI	PARS	ARS
Día 4-102	Promedio (mg/L)	109.34	393.52	447.11	438.68	223.43	130.04	422.41
	DE	106.76	129.37	117.42	131.24	78.45	92.94	123.39
Día 106-239	Promedio (mg/L)	157.67	75.38	166.68	88.71	110.38	37.77	350.05
	DE	44.88	74.70	107.41	58.77	144.78	93.19	159.13
Día 241-472	Promedio (mg/L)	324.84	55.71	79.54	50.49	53.10	64.51	239.97
	DE	66.38	40.23	79.23	38.17	38.27	117.48	151.10

Promedios de la concentración de materia orgánica medida como DQO registrada en los reactores sin fuente externa de carbono

Reactor								
		SN-inf	PSN	SN	11	PFA	ALL-inf	ALL
Día 4-102	Promedio (mg/L)	56.96	165.71	142.79	314.54	305.12	18.83	53.38
	DE	92.98	93.58	70.01	186.28	171.17	72.54	76.98
Día 106-472	Promedio (mg/L)	21.94	60.40	75.41	153.66	36.33	25.05	37.20
	DE	39.98	54.71	36.95	91.29	62.30	31.15	33.78

Anexo 6.2

Análisis estadístico – Análisis de varianza de un factor

Resumen

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>	<i>DE</i>
PARSI I	191	4541.22	23.78	4759.31	68.99
ARSI	191	-431.38	-2.26	40.81	6.39
PARSI III	191	792.68	4.15	534.19	23.11
PARS	191	3101.59	16.24	9610.87	98.04
ARS	191	364.73	1.91	42.69	6.53
ALL	191	-102.65	-0.54	10.36	3.22
PSN	191	175.30	0.92	138.17	11.75
SN	191	1656.95	8.68	1423.06	37.72
PARSI II	191	172.31	0.90	377.06	19.42

Análisis de varianza

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F_o</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	116678.12	8	14584.77	7.75028388	2.950E-10	1.94380869
Dentro de los grupos	3217939.99	1710	1881.84			
Total	3334618.11	1718				

Comparación de medias para determinar diferencias significativas entre los grupos

Valor de la diferencia significativa entre medias HSD (Prueba de Tukey) = 13.77966793

	PARSI I	ARSI	PARSI III	PARS	ARS	ALL	PSN	SN	PARSI II
PARSI I		26.03	19.63	7.54	21.87	24.31	22.86	15.10	22.87
ARSI			-6.41	-18.50	-4.17	-1.72	-1.34	-10.93	-3.16
PARSI III				-12.09	2.24	4.69	3.23	-4.52	3.25
PARS					14.33	16.78	15.32	7.56	15.34
ARS						2.45	0.99	-6.77	1.01
ALL							-1.46	-9.21	-1.44
PSN								-7.76	0.02
SN									7.77
PARSI II									

Diferencias significativas encontradas

Existe diferencia entre:		Existe diferencia entre:		No existe diferencia entre:	
PARSI I	ARSI	PARS	ARS	PARSI I	PARS
PARSI I	PARSI III	PARS	ALL	PARS	SN
PARSI I	ARS	PARS	PSN		
PARSI I	ALL	PARS	PARSI II		
PARSI I	PSN	PARS	ARSI		
PARSI I	SN				
PARSI I	PARSI II				

Anexo 8.1

Análisis estadístico para el voltaje en circuito abierto – Análisis de varianza 3²

Análisis de varianza

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo	Valor-p	Probabilidad	Valor crítico para F
A	654414.80	2	327207.40	7.744161	0.000518	3.0236026	Sí hay efecto significativo del factor A (empaquete anódico)
B	51006.43	2	25503.21	0.603595	0.547455	3.0236026	No hay efecto significativo del factor B (conexión)
AB	216489.92	4	54122.48	1.280940	0.277258	2.3995174	Sí hay efecto significativo de la interacción de ambos factores AB
Error	13689693.27	324	42252.14				
Total	14611604.41	332	44010.86				

Análisis de varianza desglosado

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Fo	Valor-p	Valor crítico para F
A _L	2421.10	1	2421.10	0.0573	0.81096474	3.87031954
A ²	651993.69	1	651993.69	15.4310	0.00010461	3.87031954
B _L	43022.45	1	43022.45	1.0182	0.3136919	3.87031954
B ²	7983.98	1	7983.98	0.1890	0.66407274	3.87031954
A _L B _L	39264.55	1	39264.55	0.9293	0.33576607	3.87031954
A _L B ²	27171.79	1	27171.79	0.6431	0.423183	3.87031954
A ² B _L	147535.63	1	147535.63	3.4918	0.06257606	3.87031954
A ² B ²	2517.945847	1	2517.95	0.0596	0.80729436	3.87031954
Error	13689693.27	324	42252.14			
Total	14611604.41	332	44010.86			

Anexo 8.2

Análisis estadístico para la remoción de materia orgánica (DQO) – Análisis de varianza de un factor

Resumen				
<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
Control	10	705.1257848	70.51257848	127.8322911
ATFd	10	547.3016425	54.73016425	143.937915
ATFB	10	649.6762768	64.96762768	174.1627425
ATB	10	665.54296	66.554296	110.4876914
AGFd	10	695.7351991	69.57351991	114.3719899
AGFB	10	753.2160056	75.32160056	138.4893601
AGB	10	655.6208606	65.56208606	160.6296494
AGTFd	10	717.8536361	71.78536361	221.4538647
AGTFB	10	771.1965804	77.11965804	31.08962985
AGTB	10	741.4768361	74.14768361	214.3220866

Análisis de varianza

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F_o</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	3804.466158	9	422.718462	2.942129	0.0041679	1.9855949
Dentro de los grupos	12930.99499	90	143.6777221			
Total	16735.46114	99				

Sí hay diferencia significativa

Comparación de medias para determinar diferencias significativas entre los grupos

Valor de la diferencia significativa entre medias HSD (Prueba de Tukey) =17.28

	Control	ATFd	ATFB	ATB	AGFd	AGFB	AGB	AGTFd	AGTFB	AGTB
Control		15.78	5.54	3.96	0.94	-4.81	4.95	-1.27	-6.61	-3.64
ATFd			-10.24	-11.82	-14.84	-20.59	-10.83	-17.06	-22.39	-19.42
ATFB				-1.59	-4.61	-10.35	-0.59	-6.82	-12.15	-9.18
ATB					-3.02	-8.77	0.99	-5.23	-10.57	-7.59
AGFd						-5.75	4.01	-2.21	-7.55	-4.57
AGFB							9.76	3.54	-1.80	1.17
AGB								-6.22	-11.56	-8.59
AGTFd									-5.33	-2.36
AGTFB										2.97

Anexo 8.3

Análisis estadístico para el voltaje en circuito abierto en los reactores con variación del empaque entre electrodos – Análisis de varianza de un factor

Resumen

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
15G85T	17	5141.6	302.4490196	29727.81043
25G75T	17	4458.1	262.2411765	33252.76507
50G50T	17	3761.1	221.2411765	26591.94313
50T50T	17	3364.7	197.9235294	12959.89733

Análisis de varianza

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F_o</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	108368.34	3	36122.78281	1.40922390	0.24822702	2.74819088
Dentro de los grupos	1640518.65	64	25633.10399			
Total	1748887.00	67				

No hay diferencia significativa

Anexo 8.4

Análisis estadístico para la remoción de materia orgánica (DQO) en los reactores con variación del empaque entre electrodos – Análisis de varianza de un factor

Resumen

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
15G85T	10	580.4405069	58.04405069	1081.91451
25G75T	10	544.9935363	54.49935363	831.871493
50G50T	10	606.3909917	60.63909917	642.758331
50T50T	10	527.6117202	52.76117202	1015.55833

Análisis de varianza

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F_o</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	374.9686	3	124.9895	0.1399	0.9354	2.866
Dentro de los grupos	32148.9240	36	893.0256			
Total	32523.8926	39				

No hay diferencia significativa

Anexo 9.1

Análisis de varianza de un factor para el voltaje en circuito abierto –

Análisis de varianza de un factor

Resumen

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
RA	10	2267.34	226.734	20773.42932
TA	10	1832.295	183.2295	9173.812353
PA	10	279.95	27.995	308.7605932

Análisis de varianza

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F_o</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	218291.9388	2	109145.9694	10.82224629	0.000353554	3.35413082
Dentro de los grupos	272304.0204	27	10085.33409			
Total	490595.9591	29				

Sí hay diferencia significativa

Comparación de medias para determinar diferencias significativas entre los grupos

Valor de la diferencia significativa entre medias HSD (Prueba de Tukey) = 110.83

	RA	TA	PA
RA		43.5045	198.739
TA			155.2345
PA			

Diferencias significativas encontradas

Existe diferencia entre:

PA RA

PA TA

No existe diferencia entre:

RA TA

Anexo 9.2

Análisis de varianza de un factor para la remoción de materia orgánica (DQO) – Análisis de varianza de un factor

Resumen

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
RA	14	789.1916487	56.37083205	405.214157
TA	14	880.6035068	62.90025049	231.574137
PA	14	814.2998664	58.16427617	715.907005

Análisis de varianza

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F₀</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	318.6362651	2	159.3181325	0.3533	0.7045	3.2380
Dentro de los grupos	17585.03889	39	450.8984331			
Total	17903.67516	41				

No hay diferencia significativa

Referencias bibliográficas

[1] Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, L.V. Alexander, S.K. Allen, N.L. Bindoff, F.-M. Bréon, J.A. Church, U. Cubasch, S. Emori, P. Forster, P. Friedlingstein, N. Gillett, J.M. Gregory, D.L. Hartmann, E. Jansen, B. Kirtman, R. Knutti, K. Krishna Kumar, P. Lemke, J. Marotzke, V. Masson-Delmotte, G.A. Meehl, I.I. Mokhov, S. Piao, V. Ramaswamy, D. Randall, M. Rhein, M. Rojas, C. Sabine, D. Shindell, L.D. Talley, D.G. Vaughan y S.-P. Xie. Resumen técnico. En: Cambio climático 2013. Bases físicas. Contribución del Grupo de trabajo I al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex y P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido y Nueva York, NY, Estados Unidos.

[2] Página electrónica de la Subsecretaría de Electricidad, del Sector Eléctrico Nacional, de la Secretaría de Energía. Consultada el 04 Julio **2016**, 21:36 horas.

<http://egob2.energia.gob.mx/portal/electricidad.html>

[3] Ramos-Gutiérrez y Montenegro-Fragoso, La generación de energía eléctrica en México. Tecnología y Ciencias del Agua, vol. III, núm. 4, octubre-diciembre de **2012**, pp. 197-211

[4] M.I. Augusto Sánchez Cifuentes, Dr. Rodolfo Alberto Herrera Toledo, Dra. Tanya Moreno Coronado, Fís. Gloria Victoria Salas Cisneros, Ing. Luis Alberto Conde Álvarez, Ing. Santa Paola Centeno Rosales. Actualización del Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero 1990 - 2010, para la Categoría de Energía. Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC); Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD). Estudio realizado en el marco del Proyecto de la Quinta Comunicación Nacional ante la Convención Marco de las Naciones Unidas para el Cambio Climático (UNFCCC), coordinado por el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) con recursos del Global Environmental Facility (GEF), a través del Programa de Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD). México D. F., **2012**.

[5] Secretaría de Energía. Estrategia Nacional De Energía 2013-2027.

[6] Cancino-Solórzano, Y., Villicaña-Ortiz, E., Gutiérrez-Trashorras, A.J., Xiberta-Bernat, J. Electricity sector in Mexico: Current status. Contribution of renewable energy sources, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2009**, 14, 454–461.

[7] García-Ochoa, R. El papel de las energías renovables en la política energética nacional. *Revista Legislativa de Estudios Sociales y de Opinión Pública*. **2008**, 1(2), 225-249.

[8] Huacuz, J. M. RE in Mexico Barriers and Strategies. *ReFocus Journal*, **2001**, February, 8-9.

[9] Gobierno de la República. Plan Nacional de Desarrollo **2013-2018**. México.

- [10] Cámara de Diputados del H. Congreso de la Unión. Ley para el Aprovechamiento de Energías Renovables y el Financiamiento de la Transición Energética LAERFTE. Diario Oficial de la Federación. **2013**.
- [11] García-Ochoa, R. Hacia una perspectiva de sustentabilidad energética. En *Los grandes problemas de México*; Lezama J.L., Graizbord, B., Eds.; Los grandes problemas de México; Colegio de México: México D.F., México, **2010**; pp 337–372.
- [12] Comisión Nacional del Agua. *Estadísticas del agua en México*, edición 2015. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales: México D.F., México, **2015**; pp 15, 128-129.
- [13] Strik, D.P.B.T.B., Bert, H.V.M.H., Snerl, J.F.H., Buisman, C.J.N. SHORT COMMUNICATION Green electricity production with living plants and bacteria in a fuel cell. *International Journal of Energy Research*. **2010**, 86 (3), 973-981.
- [14] Timmers, R., Strik, D., Hamelers, H., Buisman, C. Long-term performance of a plant microbial fuel cell with *Spartina anglica*. *Environmental Biotechnology*, **2010**, 86, 973-981.
- [15] Kaku, N., Yonezawa, N.; Kodama, Y., Watanabe, K.. Plant/microbe cooperation for electricity generation in a rice paddy field. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **2008**, 79(1), 43–49.
- [16] De Schampelaire, L., Bossche, L.V.D., Dang, H.S., Höfte, M., Boon N., Rabaey K., Verstraete, W. Microbial fuel cells generating electricity from rhizodeposits of rice plants. *Environmental Science and Technology*. **2008**, 42 (8), 3053–3058.
- [17] Strik, D., Timmers, R., Helder M., Steinbusch, K., Hamelers, H.; Buisman, C. Microbial solar cells: applying photosynthetic and electrochemically active organisms. *Trends in Biotechnology*, **2011**, 29(1), 41-49.
- [18] Rabaey, K., 2010. Bioelectrochemical systems a new approach towards environmental and industrial biotechnology. En *Systems: From Extracellular Electron Transfer to Biotechnological Application*; Rabaey, K., Angenent, L., Schröder, U., Keller, J., Eds.; Bioelectrochemical IWA publishing, London, UK, **2010**; pp 1–14.
- [19] Deng, H., Chen, Z., Zhao, Feng. Energy from plants and microorganisms: Progress in plant- microbial fuel cells. *CheSusChem*. **2011**, 5(6), 1006-1011.
- [20] Helder, M., Chen, W., Harst, E. J. M. V. D., Strik, D. P. B. T. B. Electricity production with living plants on a green roof: Environmental performance of the plant-microbial fuel cell. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. **2013**, 7, 52–64.

- [21] Helder, M. Design criteria for the Plant-Microbial Fuel Cell Electricity generation with living plants – from lab to application. PhD thesis, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands, **2012**. ISBN – 978-94-6173-351-1.
- [22] Rozendal, R.A., Harnisch, F., Jeremiasse, A.W., Schröder, U. Chemically catalyzed cathodes. En *Systems: From Extracellular Electron Transfer to Biotechnological Application*; Rabaey, K., Angenent, L., Schröder, U., Keller, J., Eds.; Bioelectrochemical IWA Publishing, Londres, Reino Unido, **2010**; pp 263–304.
- [23] Wu, H., Fan, J., Zhang, J., Ngo, H. H., Guo, W., Liang, S., Hu, Z., Liu, H. Strategies and techniques to enhance constructed wetland performance for sustainable wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*. **2015**, 22(19), 14637–14650.
- [24] Schröder, U. From wastewater to hydrogen: Biorefineries based on microbial fuel-cell technology. *ChemSusChem*. **2008**, 1(4), 281–282.
- [25] Salinas-Juárez, M.G. Evaluación de un sistema de biofiltración y humedal para el tratamiento de aguas residuales de la industria textil. Tesis de Maestría en Ingeniería, Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, Facultad de Ingeniería, UNAM, México D.F., Febrero de **2011**.
- [26] Vymazal, J. Constructed Wetlands for Wastewater Treatment: Five Decades of Experience *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, 61–69.
- [27] EPA. Folleto informativo de tecnología de aguas residuales, humedales de flujo libre superficial. US EPA 832-F-00-024.
- [28] Doherty, L., Zhao, Y., Zhao, X., Hu, Y., Hao, X., Xu, L., Liu, R. A review of a recently emerged technology: Constructed wetland – Microbial fuel cells. *Water Research*. **2015**, 85, 38–45.
- [29] Corbella, C., Garfí, M., Puigagut, J. Vertical redox profiles in treatment wetlands as function of hydraulic regime and macrophytes presence: Surveying the optimal scenario for microbial fuel cell implementation. *Science of the Total Environment*. **2014**, 470-471, 754–758.
- [30] Xu, L., Zhao, Y., Doherty, L., Hu, Y., Hao, X. The integrated processes for wastewater treatment based on the principle of microbial fuel cells: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **2015**, 46(1), 1–32.
- [31] Liu, H., Hu, Z., Zhang, J., Ngo, H. H., Guo, W., Liang, S., Fan J., Lu S., Wu, H. Optimizations on supply and distribution of dissolved oxygen in constructed wetlands: A review. *Bioresource Technology*. **2016**, 214, 797–805.
- [32] Kayombo, S.; Mbwette, T.S.A.; Katima, J.H.Y.; Ladegaard, N.; Jørgensen, S.E. Waste stabilization ponds and constructed wetlands design manual. Danish University of

Pharmaceutical Sciences, Section of Environmental Chemistry, Copenhagen Denmark; Prospective College of Engineering and Technology, University of Dar es Salaam. **2002**.

[33] Fan, Y., Han, S.-K., Liu, H. Improved performance of CEA microbial fuel cells with increased reactor size. *Energy & Environmental Science*. **2012**, 5(8), 8273–8280.

[34] Helder, M., Strik, D. P. B. T. B., Hamelers, H. V. M., Kuijken, R. C. P., Buisman, C. J. N. New plant-growth medium for increased power output of the Plant-Microbial Fuel Cell. *Bioresource Technology*. **2012**, 104, 417–23.

[35] Helder, M., Strik, D., Hamelers, H., Kuhn, J., Blok, C., Buisman, C. Concurrent bio-electricity and biomass production in three P-MFCs using *Spartina anglica*, *Arundinella anomala* and *Arundo donax*. *Bioresource Technology*. **2010**, 101(10), 3541-3547.

[36] Helder, M., Strik, D. P., Hamelers, H. V., Buisman, C. J. The flat-plate plant-microbial fuel cell: the effect of a new design on internal resistances. *Biotechnology for Biofuels*. **2012**, 5(1), 70.

[37] Wetser, K., Sudirjo, E., Buisman, C. J. N., Strik, D. P. B. T. B. Electricity generation by a plant microbial fuel cell with an integrated oxygen reducing biocathode. *Applied Energy*. **2015**, 137, 151–157.

[38] Helder, M., Strik, D. P. B. T. B., Timmers, R. A., Raes, S. M. T., Hamelers, H. V. M., Buisman, C. J. N. Resilience of roof-top Plant-Microbial Fuel Cells during Dutch winter. *Biomass and Bioenergy*. **2013**, 51(0), 1–7.

[39] Hubenova, Y., Mitov, M. Conversion of solar energy into electricity by using duckweed in Direct Photosynthetic Plant Fuel Cell. *Bioelectrochemistry*. **2012**, 87, 185–91.

[40] Chiranjeevi, P., Chandra, R., Mohan, S. V. Ecologically engineered submerged and emergent macrophyte based system: An integrated eco-electrogenic design for harnessing power with simultaneous wastewater treatment. *Ecological Engineering*. **2013**, 51, 181–190.

[41] Xu, L., Zhao, Y., Doherty, L., Hu, Y., Hao, X. Promoting the bio-cathode formation of a constructed wetland-microbial fuel cell by using powder activated carbon modified alum sludge in anode chamber. *Scientific Reports*. **2016**, 6(February), 26514.

[42] Fang, Z., Song, H., Cang, N., Li, X. Electricity production from Azo dye wastewater using a microbial fuel cell coupled constructed wetland operating under different operating conditions. *Biosensors & Bioelectronics*. **2015**, 68, 135–41.

[43] Liu, S., Song, H., Wei, S., Yang, F., Li, X. Bio-cathode materials evaluation and configuration optimization for power output of vertical subsurface flow constructed wetland - Microbial fuel cell systems. *Bioresource Technology*. **2014**, 166, 575–583.

- [44] Logan, B.E.; Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K. Critical Review Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology. *Environmental Science & Technology*. **2006**, 40, 5181 – 5192.
- [45] Kim I. S., Chae, K., Choi, M., Verstraete, W. Microbial Fuel Cells: Recent Advances, Bacterial Communities and Application Beyond Electricity Generation. *Environment Engineering Research*. **2008**, 13(2), 51-65.
- [46] Timmers, R. a., Strik, D. P. B. T. B., Hamelers, H. V. M., Buisman, C. J. N. Electricity generation by a novel design tubular plant microbial fuel cell. *Biomass and Bioenergy*. **2013**, 51, 60–67.
- [47] Timmers, R. A., Strik, D. P. B. T. B., Hamelers, H. V. M., Buisman, C. J. N. Increase of power output by change of ion transport direction in a plant microbial fuel cell. *International Journal of Energy Research*. **2013**, 37:1103–1111.
- [48] Bombelli, P., Iyer, D. M. R., Covshoff, S., McCormick, A. J., Yunus, K., Hibberd, J. M., Fisher, A. C., Howe, C. J. Comparison of power output by rice (*Oryza sativa*) and an associated weed (*Echinochloa glabrescens*) in vascular plant bio-photovoltaic (VP-BPV) systems. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **2013**, 97(1), 429–438.
- [49] Takanezawa, K., Nishio, K., Souichiro, K., Hashimoto, K., Watanabe, K. Factors affecting electric output from Rice-Paddy Microbial Fuel Cells. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*. **2010**, 74(6), 1271 -1273.
- [50] Chiranjeevi, P., Mohanakrishna, G., & Mohan, S. V. Rhizosphere mediated electrogenesis with the function of anode placement for harnessing bioenergy through CO₂ sequestration. *Bioresource Technology*. **2012**, 124, 364–70.
- [51] Timmers, R.A., Strik, D.P.B.T.B., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N. Characterization of the internal resistance of a plant microbial fuel cell. *Electrochimica Acta*. **2010**, 72, 165–171.
- [52] Yadav, A. K., Dash, P., Mohanty, A., Abbassi, R., Mishra, B. K. Performance assessment of innovative constructed wetland-microbial fuel cell for electricity production and dye removal. *Ecological Engineering*. **2012**, 47, 126–131.
- [53] Liu, S., Song, H., Li, X., Yang, F. Power generation enhancement by utilizing plant photosynthate in microbial fuel cell coupled constructed wetland system. *International Journal of Photoenergy*. **2013**, 2013, Article ID 172010, 10 pages.
- [54] Fang, Z., Song, H. L., Cang, N., Li, X. N.. Performance of microbial fuel cell coupled constructed wetland system for decolorization of azo dye and bioelectricity generation. *Bioresource Technology*. **2013**, 144, 165–171.

- [55] Zhao, Y., Collum, S., Phelan, M., Goodbody, T., Doherty, L., Hu, Y. Preliminary investigation of constructed wetland incorporating microbial fuel cell: Batch and continuous flow trials. *Chemical Engineering Journal*. **2013**, 229, 364–370.
- [56] Venkata M., S., Mohanakrishna, G., Chiranjeevi, P. Sustainable power generation from floating macrophytes based ecological microenvironment through embedded fuel cells along with simultaneous wastewater treatment. *Bioresource Technology*. **2011**, 102(14), 7036–42.
- [57] Arends, J. B., Blondeel, E., Tennison, S. R., Boon, N., Verstraete, W. Suitability of granular carbon as an anode material for sediment microbial fuel cells. *Journal of Soils and Sediments*. **2012**, 12(7), 1197–1206.
- [58] Min, B., Logan, B.E. Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology*. **2004**, 38(21), 5809 – 5814.
- [59] Ng, H.Y., Hermanowicz, S.W. Membrane bioreactor operation at short solids retention times: performance and biomass characteristic. *Water Research*. **2005**, 39, 981 – 992.
- [60] Arends, J.B.A., Blondeel, E., Tennison, S., Boon, N., Verstraete, W., Anode materials for sediment microbial fuel cells. *Communications in agricultural and applied biological sciences*, Ghent University. **2011**, 76(2), 47 – 50.
- [61] Logan, B.E., Reagan, J.M. Microbial Fuel Cells – Challenges and Applications. *Environmental Science & Technology*. **2006**, 40(17), 5172-5180.
- [62] Yang, F., Pitchumani, R. Transport and Electrochemical Phenomena. En *Fuel cell technology: reaching towards commercialization*; N. Sammes Ed.; Springer, Springer-Verlag Londres, Reino Unido, **2006**; pp 69-163.
- [63] Krieg, T., Sydow, A., Schröder, U., Schrader, J., Holtmann, D. Reactor concepts for bioelectrochemical syntheses and energy conversion. *Trends in Biotechnology*. **2014**, 32(12), 645–655.
- [64] Harnisch, F., Schröder, U. Selectivity versus Mobility: Separation of Anode and Cathode in Microbial Bioelectrochemical Systems. *ChemSusChem*. **2009**, 2(10), 921–926.
- [65] Orduña, B.M.A., Vaca, M.M., Escalante, E.J.A., Durán, D.C. Nitrogen and potassium variation on contaminant removal for a vertical subsurface flow lab scale constructed wetland. *Bioresource Technology*. **2011**, 102, 7745 – 7754.
- [66] APHA-AWWA-WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16a. edición. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. Washington, D.C. EEUU. **1985**.

- [67] Call, D., Logan, B. A method for high throughput bioelectrochemical research based on small scale microbial electrolysis cell. *Biosensors and Bioelectronics*. **2011**, 26, 4526 – 4531.
- [68] Cheng, S., Xing, D., Logan, B.E. Electricity generation of single-chamber microbial fuel cells at low temperatures. *Biosensors and Bioelectronics*. **2011**, 26, 1913–1917.
- [69] Chaudhuri, S.K., Lovley, D.R. Electricity generation by direct oxidation of glucose in mediatorless microbial fuel cells. *Nature Biotechnology*. **2003**, 21(10), 1229-1232.
- [68] Aelterman, P., Rabaey, K., Clauwaert, P., Verstraete, W. Microbial fuel cells for wastewater treatment. *Water Science & Technology*. **2006**, 54, 9-15.
- [71] Timmers, R. A, Rothballer, M., Strik, D. P. B. T. B., Engel, M., Schulz, S., Schloter, M., Hartmann, A., Hamelers, B., Buisman, C. Microbial community structure elucidates performance of *Glyceria maxima* plant microbial fuel cell. *Applied Microbiology and Biotechnology*. **2012**, 94(2), 537–48.
- [72] Ieropoulos, I., Winfield, J., Greenman, J. Effects of flow-rate, inoculum and time on the internal resistance of microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. **2010**, 101(10), 3520-3525.
- [73] Menicucci, J., Beyenal, H., Marsili, E., Veluchamy, R.A., Demir, G. , Lewandowski, Z. Procedure for determining maximum sustainable power generated by microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology*. **2006**, 40(3), 1062-1068.
- [74] Larminie, J., Dicks, A. Fuel cell systems explained, 2a. edición. John Wiley & Sons, Chichester, Reino Unido, **2003**; Pp 418.
- [75] Schröder, U., Harnisch, F. Electrochemical losses. En *Systems: From Extracellular Electron Transfer to Biotechnological Application*; Rabaey, K., Angenent, L., Schröder, U., Keller, J., Eds.; Bioelectrochemical. IWA Publishing, Londres, Reino Unido, **2010**; pp 119–134.
- [76] Villaseñor, J., Capilla, P., Rodrigo, M.A., Cañizares, P., Fernández, F.J. Operation of a horizontal subsurface flow constructed wetland – Microbial fuel cell treating wastewater under different organic loading rates. *Water Research*. **2013**, 47(17), 6731-6738.
- [77] Doherty, L., Zhao, Y., Zhao, X., Wang, W. Nutrient and organics removal from swine slurry with simultaneous electricity generation in an alum sludge-based constructed wetland incorporating microbial fuel cell technology. *Chemical Engineering Journal*. **2015**, 266(610), 74-81.
- [78] Fan, Y., Sharbrough, E., Liu, H. Quantification of the Internal Resistance Distribution of Microbial Fuel Cells. *Environmental Science & Technology*. **2008**, 42, 8101–8107.
- [79] Garza, R. Manual de bacteriología experimental. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química. ISBN en trámite. México, D.F. México; **2011**. pp. 55-62.

- [80] Hamelers, B., Sleutels, T.H.J.A, Jeremiasse, A.W., Post, J.W., Strik, D.P.B.T.B., Rozendal, R.A. Technological factor affecting BES performance and bottlenecks towards scale up. En *Systems: From Extracellular Electron Transfer to Biotechnological Application*; Rabaey, K., Angenent, L., Schröder, U., Keller, J., Eds.; Bioelectrochemical IWA publishing, Londres, Reino Unido, **2010**; pp 205–224.
- [81] Strik, D.P.B.T.B., Picot, M., Buisman, C.J.N., Barrière, F. pH and Temperature Determine Performance of Oxygen Reducing Biocathodes. *Electroanalysis*. **2013**, 25(3), 652–655.
- [82] Morris, J., Jin, S. Influence of NO₃ and SO₄ on power generation from microbial fuel cells. *Chemical Engineering Journal*. **2009**, 153(1-3), 127-130.
- [83] Rabaey, K., Verstrete, W. Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends Biotechnology*. **2005**, 23(6), 291-298.
- [84] Rabaey, K., Van De Sompel, K., Maignien, L., Boon, N., Aelterman, P., Clauwaert, P., De Schampelaire, L., Pham, H.T., Vermeulen, J., Verhaege, M., Lens, P., Verstraete, W. Microbial Fuel Cells for Sulfide Removal. *Environmental Science & Technology*. **2006**, 40, 5218-5224.
- [85] Harnisch, F., Wirth, S., Schröder, U. Effects of substrate and metabolite crossover on the cathodic oxygen reduction reaction in microbial fuel cells: Platinum vs. iron(II) phthalocyanine based electrodes. *Electrochemistry Communications*. **2009**, 11(11), 2253–2256.
- [86] Harnisch, F., Schröder, U. From MFC to MXC: chemical and biological cathodes and their potential for microbial bioelectrochemical systems. *Chemical Society Reviews*. 2010, 39(11), 4433–4448.
- [87] Torres, C. I., Marcus, A. K., Rittmann, B. E. Proton transport inside the biofilm limits electrical current generation by anode-respiring bacteria. *Biotechnology and Bioengineering*. **2008**, 100(5), 872–881.
- [88] Aelterman, P., Versichele, M., Marzorati, M., Boon, N., Verstraete, W. Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three-dimensional anodes. *Bioresource Technology*. **2008**, 99, 8895-8902.
- [89] Watson, V. J., Logan, B. E. Analysis of polarization methods for elimination of power overshoot in microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications*. **2011**, 13, 54-56.
- [90] Rabaey, K., Ossieur, W., Verhaege, M., Verstraete, W. Continuous microbial fuel cells convert carbohydrates to electricity. *Water Science and Technology*. **2005**, 52, 515-523.
- [91] Winfield, J., Ieropoulos, I., Greenman, J., Dennis, J. The overshoot phenomenon as a function of internal resistance in microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry*. **2011**, 81, 22-27.

- [92] Zhang, L., Zhu, X., Li, J., Liao, Q., Ye, D. Biofilm formation and electricity generation of a microbial fuel cell started up under different external resistances. *Journal of Power Sources*. **2011**, 196, 6029-6035.
- [93] Hong, Y., Call, D. F., Werner, C. M., Logan, B. E. Adaptation to high current using low external resistances eliminates power overshoot in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*. **2011**, 28, 71-76.
- [94] Zhu, X., Tokash, J. C., Hong, Y., Logan, B. E. Controlling the occurrence of power overshoot by adapting microbial fuel cells to high anode potentials. *Bioelectrochemistry*. **2013**, 90, 30-35.
- [95] Daud, S. M., Kim, B. H., Ghasemi, M., Daud, W. R. W. Separators used in microbial electrochemical technologies: Current status and future prospects. *Bioresource Technology*. **2015**, 195, 170–179.
- [96] Buitrón, G., Moreno-Andrade, I. Performance of a Single-Chamber Microbial Fuel Cell Degrading Phenol: Effect of Phenol Concentration and External Resistance. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. **2014**, 174(7), 2471–2481.
- [97] Lyon, D. Y., Buret, F., Vogel, T. M., Monier, J. M. Is resistance futile? Changing external resistance does not improve microbial fuel cell performance. *Bioelectrochemistry*. **2010**, 78(1), 2–7.
- [98] Doherty, L., Zhao, X., Zhao, Y., Wang, W. The effects of electrode spacing and flow direction on the performance of microbial fuel cell-constructed wetland. *Ecological Engineering*. **2015**, 79, 8–14.
- [99] Salinas-Juárez, M. G., Roquero, P., Durán-Domínguez-de-Bazúa, M. C. Plant and microorganisms support media for electricity generation in biological fuel cells with living hydrophytes. *Bioelectrochemistry*. **2016**, 112, 145-152.
- [100] Corbella, C., Guivernau, M., Viñas, M., Puigagut, J. Operational, design and microbial aspects related to power production with microbial fuel cells implemented in constructed wetlands. *Water Research*. **2015**, 84, 232–242.
- [101] Srivastava, P., Yadav, A. K., Mishra, B. K.. The effects of microbial fuel cell integration into constructed wetland on the performance of constructed wetland. *Bioresource Technology*. **2015**, 195, 223–230.
- [102] Oon, Y. L., Ong, S. A., Ho, L. N., Wong, Y. S., Oon, Y. S., Lehl, H. K., Thung, W. E. Hybrid system up-flow constructed wetland integrated with microbial fuel cell for simultaneous wastewater treatment and electricity generation. *Bioresource Technology*. **2015**, 186, 270–275.

[103] Oon, Y. L., Ong, S. A., Ho, L. N., Wong, Y. S., Dahalan, F. A., Oon, Y. S., Lehl, H. K., Thung, W. E. Synergistic effect of up-flow constructed wetland and microbial fuel cell for simultaneous wastewater treatment and energy recovery. *Bioresource Technology*. **2016**, 203, 190–197.

[104] Habibul, N., Hu, Y., Wang, Y. K., Chen, W., Yu, H. Q., Sheng, G. P. Bioelectrochemical Chromium(VI) Removal in Plant-Microbial Fuel Cells. *Environmental Science and Technology*. **2016**, 50(7), 3882–3889.

[105] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación. 24 de junio de 1996.