



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

INSTITUTO DE INGENIERÍA

BIODEGRADACIÓN DE AGUAS RESIDUALES Y
PRODUCCIÓN DE ELECTRICIDAD EN UNA CELDA
DE COMBUSTIBLE MICROBIANA

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA AMBIENTAL

P R E S E N T A:
CARLOS CERVANTES ASTORGA

TUTOR:
DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ

JURADO ASIGNADO

Presidente:	Dr. PEDRO ROQUERO TEJEDA
Secretario:	Dra. GEORGINA FERNÁNDEZ VILLAGÓMEZ
Vocal:	Dra. KATY JUÁREZ LÓPEZ
1 ^{er} . Suplente:	Dr. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ
2 ^{do} . Suplente:	Dr. ALEJANDRO VARGAS CASILLAS

Lugar donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, UNAM

Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados de Tratamientos de Aguas,
Unidad Académica del Instituto de Ingeniería. Campus Juriquilla, Qro.

TUTOR DE TESIS

Dr. Germán Buitrón Méndez



**INSTITUTO
DE INGENIERÍA
UNAM**

Esta investigación fue financiada a través del fondo DGAPA-UNAM (proyecto PAPIIT IN 104710).

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y del Instituto de Ingeniería de la UNAM.

DEDICATORIAS

A Dios por haberme dado la vida. Por habérmela llenado con padres, hermanos y amigos, todos ellos extraordinarios.

A mis padres Manuel y Emma por darme una preparación llena de amor. Por respetar mi individualidad. Por creer en mí.

A mis hermanos Manuel, Salvador y Emma por ser cómo son hacia mi persona.

A mis amigos. De manera especial para Xitlalli, Francisco, Rodolfo Palomo, Christian, Gamaliel, Katia Gabriela, Rodolfo Amaya, Carlos Eduardo, Eva y Julio Cesar por acompañarme, tolerar mis malos ratos y compartirme sus alegrías en estos 2 años.

La dedico a todos los que han contribuido a la formación de mi carácter.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Germán Buitrón Méndez por brindarme la oportunidad de recurrir a sus conocimientos, habilidades y aptitudes como investigador, indispensables para el logro de la calidad de esta tesis.

A la Dra. Georgina Fernández Villagómez, Dra. Katy Juárez López, Dr. Pedro Roquero Tejeda y Dr. Alejandro Vargas Casillas por sus valiosas sugerencias y acertados aportes para con la tesis.

Al M.B. Jaime Pérez Trevilla y a la M.C. Gloria Moreno Rodríguez por el apoyo técnico en el laboratorio.

Al I.B.Q. Rodolfo Palomo Briones por permitirme aprender de él, cuestionarme y ayudarme durante su estancia de verano y residencias profesionales.

A todos las personas con las que me topé antes y cuando estaba elaborando esta tesis.

Gracias a todos.

RESUMEN

Biodegradación de aguas residuales y producción de electricidad en una celda de combustible microbiana

Palabras clave: Celda de combustible microbiana, agua residual, fenol, resistencia externa e interna.

Las celdas de combustible microbianas (CCM) son consideradas como una tecnología prometedora para la producción de corriente eléctrica acoplada con la biodegradación de materia orgánica. En las CCM, el sustrato es considerado como uno de los factores biológicos más importantes que afectan la generación de corriente eléctrica. El objetivo de este trabajo fue evaluar la degradación de materia orgánica y generación de corriente eléctrica en una CCM alimentada con agua residual. Para ello se construyeron y operaron cuatro CCM con cátodo flotante (CCM-CF) y una con baffles y ánodo en forma de escobillón (CCM-BAE). Primero se comparó el efecto de la presencia de fenol y la resistencia externa fija (220, 460 y 1000 Ω) sobre el comportamiento de la CCM-CF. Posteriormente se evaluó el efecto de la resistencia externa variable sobre la degradación de fenol y el comportamiento electroquímico de dos CCM-CF previamente aclimatadas. Por último se operó, evaluó y comparó el comportamiento de una CCM construida con materiales de bajo costo (CCM-BAE) con el comportamiento de la CCM operada anteriormente (CCM-CF). Se encontró que la resistencia externa influye significativamente sobre el desempeño de una CCM que degrada fenol. Los mayores valores de degradación de fenol ($60.9 \pm 2.1\%$) y de densidad de potencia ($31.6 \pm 11.6 \text{ mW/m}^2$) se obtuvieron cuando la resistencia externa del circuito fue igual a la resistencia interna de la CCM (460 Ω). La CCM-BAE diseñada, construida y operada con materiales de bajo costo fue capaz de generar una potencia de 6 mW/m^2 y degradar materia orgánica ($302 \pm 32 \text{ mgO}_2/\text{L}$). La CCM-BAE generó por cada peso 1.53 veces más densidad de potencia que la generada por la CCM-CF, lo que la hace viable para un escalamiento.

SUMMARY

Wastewater biotreatment and electricity production in a microbial fuel cell

Key words: Microbial fuel cell, wastewater, phenol, external and internal resistance.

Microbial fuel cells (MFC) are considered to be a promising technology for the sustainable production of electric current, coupled with the biodegradation of organic matter. In the MFCs, the substrate is considered as one of the most important biological factors that affect the generation of electric current. The objective of this investigation was to evaluate the organic matter degradation and the generation of electric current in a microbial fuel cell fed with wastewater. Four MFCs with floating cathode (MFC-FC) and one MFC with baffles and a radial brush-shaped anode (MFC-BAE) were constructed and operated. First, the effects of the presence of phenol and the fixed external resistance (220, 460 and 1000 Ω) on the performance of the MFC-FC were analyzed. Secondly, the effect of the variable external resistance on the phenol degradation and on the electrochemical behaviour of two previously acclimated MFC-FCs was evaluated. Finally, a MFC was built with low cost materials (CCM-BAE) in order to evaluate its behaviour and compare it to the behaviour of the MFC operated previously (MFC-FC). Results show that the external resistance plays an important role over the MFC performance. The greatest values of phenol degradation ($60.9 \pm 2.1\%$) and power density ($31.6 \pm 11.6 \text{ mW/m}^2$) were obtained when the circuit's external resistance was equal to the internal resistance of the MFC (460 Ω). The MFC-BAE presented lower performances than the MFC-FCs. However, the MFC-BAE produced higher power densities by invested pesos (0.009 mW/m^2) than the MFC-FC, i.e., 1.53 times higher, allowing the system able to scaling-up.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	v
SUMMARY	vi
ÍNDICE GENERAL.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABLAS.....	xii
ABREVIATURAS.....	xiii
TÉRMINOS Y DEFINICIONES	xvi
INTRODUCCIÓN	xxi
CAPÍTULO 1	
ANTECEDENTES	1
1.1 Las celdas de combustible microbiana (CCM). Definición, partes y principio de operación.	1
1.2 Las CCM y los sistemas bioelectroquímicos	3
1.3 Diseños de CCM	3
1.4 Fundamentos de diferencias de voltaje.....	5
1.5 Sobrepotenciales en una CCM. Identificando los factores que afectan el voltaje.....	9
1.5.1 Pérdidas de activación.....	10
1.5.2 Pérdidas óhmicas.....	11
1.5.3 Pérdidas por transporte de masa o por concentración	11
1.6 Métodos para la transferencia de electrones	12
1.7 Clasificación de los microorganismos encontrados en las CCM.....	14
1.8 Sustratos empleados en las CCM	15
CAPÍTULO 2	
OBJETIVOS.....	24
2.1 Objetivo general.....	24
2.2 Objetivos específicos	24
CAPÍTULO 3	
METODOLOGÍA	25
3.1 Construcción de la CCM	25

3.1.1 CCM con cátodo flotante	25
3.1.2 CCM con baffles y ánodo en forma de escobillón	26
3.2 Inoculación y alimentación	27
3.3 Mediciones, cálculos y análisis	28
CAPÍTULO 4	
TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CON UNA CCM DE UNA SOLA CÁMARA, SIN MEMBRANA Y CON CÁTODO FLOTANTE	33
4.1 Introducción	33
4.2 Metodología.....	33
4.3 Resultados y discusión.....	36
4.4 Conclusiones parciales.....	41
CAPÍTULO 5	
IMPACTO DE LA PRESENCIA DE FENOL SOBRE EL DESEMPEÑO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA DE UNA SOLA CÁMARA, SIN MEMBRANA Y CON CÁTODO FLOTANTE	43
5.1 Introducción	43
5.2 Metodología.....	44
5.3 Resultados y discusión.....	44
5.4 Conclusiones parciales.....	48
CAPÍTULO 6	
INFLUENCIA DE LA RESISTENCIA EXTERNA FIJA SOBRE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA QUE DEGRADA FENOL.....	49
6.1 Introducción	49
6.2 Metodología.....	50
6.3 Resultados y discusión.....	50
6.4 Conclusiones parciales.....	60
CAPÍTULO 7	
INFLUENCIA DE LA RESISTENCIA EXTERNA SOBRE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA QUE DEGRADA FENOL.....	61
7.1 Introducción	61
7.2 Metodología.....	61
7.3 Resultados y discusión.....	62

7.4	Conclusiones parciales.....	68	
CAPÍTULO 8			
DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y OPERACIÓN DE LA CCM CON MATERIALES DE			
BAJO COSTO			69
8.1	Introducción	69	
8.2	Metodología.....	69	
8.3	Resultados y discusión.....	70	
8.4	Conclusiones parciales.....	75	
CAPÍTULO 9			
CONCLUSIONES			76
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....			78
ENTREGABLES			87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.- Esquema que muestra el funcionamiento de una celda de combustible microbiana.....	1
Figura 1.2.- Algunos tipos de CCM	4
Figura 1.3.- Diferentes tipos de pérdidas en una CCM.	10
Figura 1.4.- Mecanismos de transferencia de electrones	14
Figura 1.5.- Conversión de materia orgánica compleja a electricidad	16
Figura 3.1.- Metodología empleada en el trabajo experimental.	25
Figura 3.2.- Celda de combustible microbiano con cátodo flotante.....	26
Figura 3.3.- Celda de combustible microbiana de una sola cámara con baffles y con el ánodo en forma de escobillón.	27
Figura 3.4.- Montaje experimental empleado	32
Figura 4.1.- Diagrama de proceso del análisis del comportamiento de la CCM con cátodo flotante	35
Figura 4.2.- Voltajes registrados durante la operación de la CCM de una sola cámara y con cátodo flotante.	36
Figura 4.3.- Comportamiento del voltaje registrado durante el primer ciclo de operación de la CCM.	37
Figura 4.4.- Duración de la fase ascendente de los comportamientos del voltaje generado durante la operación de la CCM.....	38
Figura 4.5.- Degradación de materia orgánica.....	39
Figura 4.6.- Densidad de potencia y eficiencia coulombica a lo largo de la operación de la CCM..	39
Figura 4.7.- Ajuste de un modelo exponencial a los valores de densidad de potencia obtenidos con la CCM.....	40
Figura 4.8.- Curva de polarización y de potencia de la CCM	41
Figura 5.1.- Porcentaje de degradación de fenol en los primeros 18 ciclos.....	46
Figura 5.2.- Curvas de polarización y de potencia de las CCM-CF.....	47
Figura 6.1.- Comportamiento del pH del influente de las 3 CCM durante los 23 ciclos.	52
Figura 6.2.- Evolución de las pérdidas de voltaje en las CCM.	55

Figura 6.3.- Cambio de la resistencia interna de las 3 CCM durante su operación.	56
Figura 6.4.- Cambio de la resistencia de activación de las 3 CCM.	57
Figura 6.5.- Cambio de la resistencia óhmica de las 3 CCM.	58
Figura 6.6.- Cambio de la resistencia de concentración de las 3 CCM.	58
Figura 6.7.- Degradación de fenol durante la operación de las 3 CCM.	59
Figura 7.1.- Composición de las resistencias internas durante la operación de las CCM.....	64
Figura 7.2.- Evolución de la estructura de la biopelícula sobre los electrodos de ambas CCM.	66
Figura 7.3.- Porcentajes de degradación de fenol y materia orgánica (DQO) de la CCM-A220.....	67
Figura 7.4.- Porcentajes de degradación de fenol y materia orgánica (DQO) de la CCM-A1000.....	67
Figura 7.5.- Eficiencia Coulómbica alcanzada por ambas CCM.....	68
Figura 8.1.- Producción de voltaje por la CCM-BAE cuando se alimentó con 3 diferentes anolito. 70	
Figura 8.2.- Comportamiento del voltaje generado durante la operación de la CCM-BAE.	71
Figura 8.3.- Comportamiento de la DQO del influente y del efluente durante los 16 ciclos de operación de la CCM-BAE.....	71
Figura 8.4.- Curvas de polarización y de potencia del ciclo 11	72
Figura 8.5.- Comportamiento de la densidad de potencia de la CCM con bafles y ánodo en forma de escobillón.	73

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.- Potenciales estándar y potenciales teóricos para las condiciones típicas en CCM.....	2
Tabla 1.2.- Mayores ventajas e inconvenientes de los separadores empleados en las CCM	6
Tabla 5.1.- Resumen del comportamiento de las CCM	45
Tabla 6.1.- Corriente, potencia y voltaje a circuito abierto alcanzados por las CCM.	51
Tabla 6.2.- Coeficientes de correlación obtenidos de ajustar el modelo a los datos.	53
Tabla 6.3.- Parámetros del modelo.....	54
Tabla 7.1. Corriente, potencia, voltaje a circuito abierto y pH alcanzados por ambas CCM	63
Tabla 7.2.- Evolución de las resistencias internas durante la operación de las CCM.....	64
Tabla 8.1.- Comportamiento de la CCM-BAE (con baffles y ánodo en forma de escobillón).....	73
Tabla 8.2.- Comparación de los costos de dos CCM con diferentes materiales.....	74

ABREVIATURAS

ΔG_r	Energía libre de Gibbs
ΔG_r^0	Energía libre de Gibbs bajo condiciones estándar
$\Delta G^{0'}$	Energía libre de Gibbs bajo condiciones estándar biológicas
$\Delta G_{\text{oxidación}}$	Energía libre de Gibbs de oxidación
$\eta_{\text{parásitas}}$	Pérdidas parásitas de voltaje
η_{act}	Pérdidas de activación
$\eta_{\text{concentración}}$	Pérdidas de concentración o por transferencia de masa
η_{ohmicas}	Pérdidas óhmicas
η_{An}	Pérdidas anódicas
η_{Cat}	Pérdidas catódicas
π	Coeficiente de reacción
B	Número de moles recuperados en la CCM
CCE	Celdas de Combustible Enzimática
CCM	Celda de Combustible Microbiana
CCM-BAE	Celda de Combustible Microbiana con baffles y ánodo en forma de escobillón.
CCM-CF1	Celda de combustible microbiana con cátodo flotante
CCM-CF2	Celda de combustible microbiana con cátodo flotante y alimentada con fenol
CDM	Celda de Desalinización Microbiana
CEM	Celda de Electrólisis Microbiana
C_p	Número de Coulombs recuperados en forma de corriente
C_T	Número de Coulombs teóricos disponibles de la materia orgánica.

DC	Densidad de corriente
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DP	Densidad de potencia
E_{fem}	Fuerza electromotriz total o potencial de la CCM
E_{cn}	Ecuación
E_{fem}⁰	Fuerza electromotriz total o potencial de la CCM en condiciones estándar
E_{An}	Potencial del ánodo
E_{An}⁰	Potencial estándar del ánodo
E_{Cat}	Potencial del cátodo
E_{Cat}⁰	Potencial estándar del cátodo
E_{donador}^{0'}	Potencial estándar del donador
E_{aceptor}^{0'}	Potencial estándar del aceptor
E_C	Eficiencia coulombica
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
F	Constante de Faraday
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
I	Intensidad de corriente
I_L	Intensidad de corriente límite
M	Peso molecular del oxígeno
MTD	Mecanismos de transferencia directa de electrones
MTI	Mecanismos de transferencia indirecta de electrones
n	Número de electrones transferidos por mol de reacción.
P	Potencia
Q	Carga transferida en la reacción
R	Constante universal de los gases

R_L	Resistencia externa de operación
R_{act}	Resistencia interna de activación
R_{conc}	Resistencia interna de concentración
$R_{electrica}$	Resistencia eléctrica
R_{ext}	Resistencia externa
R_{ohm}	Resistencia interna óhmica
$R_{iónica}$	Resistencia iónica
$R_{interna}$	Resistencia interna
$R_{contacto}$	Resistencia de contacto
SBE	Sistema Bioelectroquímico
T	Temperatura absoluta
T	Tiempo
V_{An}	Volumen de la cámara anódica
V	Voltaje
V_{ca}	Voltaje a circuito abierto
V_{cc}	Voltaje a circuito cerrado
W	Trabajo producido por la CCM

TÉRMINOS Y DEFINICIONES

Ánodo. Es el electrodo en el que se lleva a cabo la oxidación (Chang, 2002).

Anión. Un ion cargado negativamente; un átomo o un grupo de átomos que han ganado uno o más electrones (Mortimer, 1985).

Actividad. Es una medida de una “concentración efectiva” de una especie. Surge debido a que las moléculas en un gas o solución no ideal interactúan unas con otras. La actividad no tiene dimensiones. Se hace adimensional utilizando la concentración estándar (para las soluciones, 1 mol/L), o presiones (para los gases, 1 atm, 101.325 kPa). La actividad depende de la temperatura, presión y composición. Para los gases, la presión efectiva parcial se suele referir como fugacidad (Skoog *et al.*, 2005).

Agente oxidante. Especie química que en un proceso redox acepta electrones y por lo tanto se reduce (Mortimer, 1985).

Agente reductor. Especie química que en un proceso redox pierde electrones y por lo tanto se oxida (Mortimer, 1985).

Biocátodo. Es el cátodo que contiene bacterias, las cuales cumplen un rol importante en las reacciones de reducción que se llevan a cabo en el electrodo. Las bacterias pueden catalizar la reducción del aceptor final de electrones o la oxidación de metales de transición presentes en el catolito (Rismani-Yazdi *et al.*, 2008).

Catalizador. Es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse (Chang, 2002).

Cátodo. Es el electrodo donde se efectúa la reducción (Mortimer, 1985).

Catión. Un ión cargado positivamente; un átomo o un grupo de átomos que han perdido uno o más electrones (Chang, 2002).

Celda de combustible. Es una celda electroquímica que requiere un aporte continuo de reactivos para su funcionamiento (Chang, 2002).

Celda de combustible microbiana. Son dispositivos que emplean bacterias como biotransformadores para oxidar materia orgánica o inorgánica y generar corriente eléctrica (Logan *et al.*, 2006).

Celda electroquímica. Es un dispositivo para generar corriente eléctrica mediante una reacción redox espontánea. Esta celda también se le conoce como celda galvánica o voltaica, en honor de los científicos Luigi Galvani y Alessandro Volta, quienes fabricaron las primeras celdas de este tipo (Chang, 2002).

Combustible. Sustancia oxidable que, bajo unas determinadas condiciones, produce la combustión. Por ejemplo, el carbón (Costa, 2005).

Combustión. Reacción química entre el oxígeno y un material oxidable con desprendimiento de energía (Costa, 2005).

Compuesto recalcitrante. Son aquellos compuestos que son difíciles de biodegradar (Castillo-Rodríguez *et al.*, 2005).

Corriente eléctrica. Flujo de cargas eléctricas. El sentido adoptado para una corriente es aquél en que aparentan moverse las cargas positivas; es decir, desde los puntos de potencial alto a los de potencial más bajo (Costa, 2005).

Densidad de corriente. Es la corriente eléctrica producida por unidad de área del ánodo (Logan *et al.*, 2006).

Densidad de corriente volumétrica. Es la corriente eléctrica producida por unidad de volumen de la CCM (Logan *et al.*, 2006).

Densidad de potencia. Es la potencia producida por unidad de área del ánodo (Logan *et al.*, 2006).

Densidad de potencia volumétrica. Es la corriente eléctrica producida por unidad de volumen de la CCM (Logan *et al.*, 2006).

Eficiencia coulombica. Es la relación entre los electrones recuperados como corriente eléctrica y los electrones disponibles de la materia biodegradable presente en la alimentación de una celda de combustible microbiana (Logan *et al.*, 2006).

Electrónica. Estudio de la cinética y mecanismos de las reacciones de transferencia de carga que tienen lugar en los electrodos (Costa, 2005).

Electrodo estándar de hidrógeno. Electrodo de referencia en el cual el hidrógeno, a 1 atm de presión, se hace burbujear sobre un electrodo de Pt que está sumergido en una solución ácida que contiene iones H^+ (ac) a una actividad de la unidad (Mortimer, 2002).

Electrolito. Soluteo que se disuelve en agua para producir una solución que es mejor conductora de electricidad que el agua pura (Mortimer, 2002).

Energía. Es la capacidad para efectuar un trabajo (Chang, 2002).

Energía de activación. Diferencia en energía entre la energía potencial de los reactivos de una reacción y la energía potencial del complejo activado (Mortimer, 1985).

Energía química. Es una forma de energía que se almacena en las unidades estructurales de las sustancias (Chang, 2002).

Energía libre (de Gibbs) (ΔG_r). Es una función de estado extensiva con unidades de energía, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química (a presión y temperatura constantes) (Laidler y Meiser, 2003).

Fuerza electromotriz (E_{fem}). Término empleado como sinónimo de voltaje de la celda. Mide la tendencia para que se realice una reacción de oxido-reducción (Mortimer, 1985; Chang, 2002).

Fuerza electromotriz estándar (E_{fem}^0). Fuerza electromotriz de una celda en la cual todos los reactivos y productos están en sus estados estándar; el estado estándar para un ión se aproxima a una concentración de 1 M y para un gas es aproximadamente 1 atm de presión (Mortimer, 1985; Chang, 2002).

Lanzaderas de electrones. Son moléculas orgánicas o inorgánicas empleadas en los mecanismos de transferencia indirectos de electrones (Schröder, 2007 y Rismani-Yazdi *et al.*, 2008)

Mecanismo de una reacción. Descripción detallada de la forma como ocurre una reacción con base en el comportamiento de los átomos, moléculas o iones; puede incluir más de una etapa (Mortimer, 1985).

Mecanismos de transferencia directa de electrones. Son los mecanismos de transferencia de electrones por medio de compuestos asociados a la membrana (Pham *et al.*, 2009; Lovley 2008; Schröder 2007).

Mecanismos de transferencia directa de electrones. Son los mecanismos de transferencia de electrones por medio de lanzaderas redox solubles (Pham *et al.*, 2009; Lovley 2008; Schröder 2007).

Microorganismos asociados al electrodo. Son aquellos que emplean al electrodo como material de soporte (Wall *et al.*, 2008).

Microorganismos plantónicos. Son aquellos que se encuentran en suspensión en el electrolito (Wall *et al.*, 2008).

Oxidación. Parte de una reacción de oxido-reducción caracterizada por el aumento algebraico del número de oxidación o por pérdida de electrones (Mortimer, 1985).

Polarización de un electrodo. Variación del potencial de un electrodo durante el paso de corriente; es decir, desplazamiento del potencial respecto al potencial de equilibrio. Se debe a causas que dificultan el proceso electrodo; por ejemplo, transferencia de carga, transporte de especies, reacción química, etc. El potencial de un ánodo se desplaza hacia valores más positivos y el de un cátodo hacia valores más negativos. La polarización aumenta con el aumento de la densidad de corriente; cuanto menor es la superficie del electrodo y menor es la concentración de especie electroactiva, mayor es la polarización. La polarización viene expresada como sobretensión. Cuando la sobretensión es despreciable, se dice que el electrodo no es polarizable. (Ver sobretensión) (Costa, 2005).

Potencial de la celda. Ver voltaje de la celda

Potenciostato. Dispositivo de laboratorio que controla automáticamente, dentro de ciertos límites, el potencial del electrodo de trabajo respecto a un electrodo de referencia durante una reacción electroquímica, mediante un circuito de retroalimentación, donde el amplificador operacional es el componente fundamental (Costa, 2005).

Reducción. La parte de una reacción de oxidación-reducción caracterizada por la disminución algebraica del número de oxidación o por ganancia electrónica (Mortimer, 1985).

Sobrepotencial. Desplazamiento del potencial de un electrodo de su valor de equilibrio cuando fluye corriente a través del mismo, de la forma

$$\eta = E - E_{eq}$$

donde E es el potencial del electrodo y E_{eq} el potencial de equilibrio. El sobrepotencial es una medida de la polarización del electrodo a consecuencia de los procesos que tienen lugar en él durante el paso de corriente. Su valor depende de la naturaleza del electrodo, incluido el estado de su superficie, de la densidad de corriente y también de la concentración de la disolución, presión y temperatura (Costa, 2005).

Sobretensión. Ver sobrepotencial.

Sobrevoltaje. Ver sobrepotencial.

Voltaje de la celda. Es la diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo (Chang, 2002).

INTRODUCCIÓN

El tratamiento de las aguas residuales por lodos activados presenta varios problemas como el consumo de considerables cantidades de energía eléctrica para los procesos de aireación y recirculación, el gran espacio ocupado por los reactores empleados, los costos derivados de la instalación de las dos tecnologías necesarias y los costos del almacenamiento de los lodos. Por otro lado, la nitrificación y la remoción de fósforo son problemas sensibles y la sedimentación de los lodos es un factor crítico.

Desde hace varios años se sabe de la presencia de microorganismos en las aguas residuales que son capaces de degradar materia orgánica y generar corriente eléctrica. Las celdas de combustible microbianas (CCM), el nombre que se le ha dado al sistema que aprovecha las características de los mencionados microorganismos, podría proporcionar una respuesta a varios de los problemas mencionados anteriormente. El propósito de este sistema no sería competir con las tecnologías existentes para generación de electricidad a gran escala, sino tratar el agua residual y obtener durante el proceso un producto de valor agregado. Es decir, ver el tratamiento de aguas residuales como un proceso que valoriza la materia orgánica presente. Bajo condiciones adecuadas de desarrollo tecnológico, este tipo de proceso podría no solamente ser empleado a gran escala para el tratamiento de las aguas residuales de una gran ciudad o industria, sino también sería factible para ser instalado en pequeñas comunidades habitacionales o incluso en comunidades dispersas o aisladas del país.

Este documento está estructurado en 8 capítulos. En el primero se presenta una revisión del tema donde se explica qué es una celda de combustible microbiana, cómo funciona y los principales sustratos empleados en las investigaciones llevadas hasta ese momento. En el segundo se dan a conocer los objetivos que se persiguen con la investigación, el tercero habla sobre la metodología empleada, mientras que del cuarto al séptimo se muestran y discuten los resultados obtenidos en la actividad experimental. Finalmente, en el capítulo ocho se resumen las conclusiones.

1 ANTECEDENTES

1.1 Las celdas de combustible microbiana (CCM). Definición, partes y principio de operación.

Las celdas de combustible microbianas (CCM) son dispositivos que utilizan bacterias para oxidar la materia orgánica e inorgánica y generar corriente eléctrica (Logan *et al.*, 2006) (Figura 1.1). Las partes elementales de una CCM son el ánodo, el cátodo y la cámara anódica. En otros diseños es posible también encontrar a los denominados separadores y a la cámara catódica (Figura 1.2).

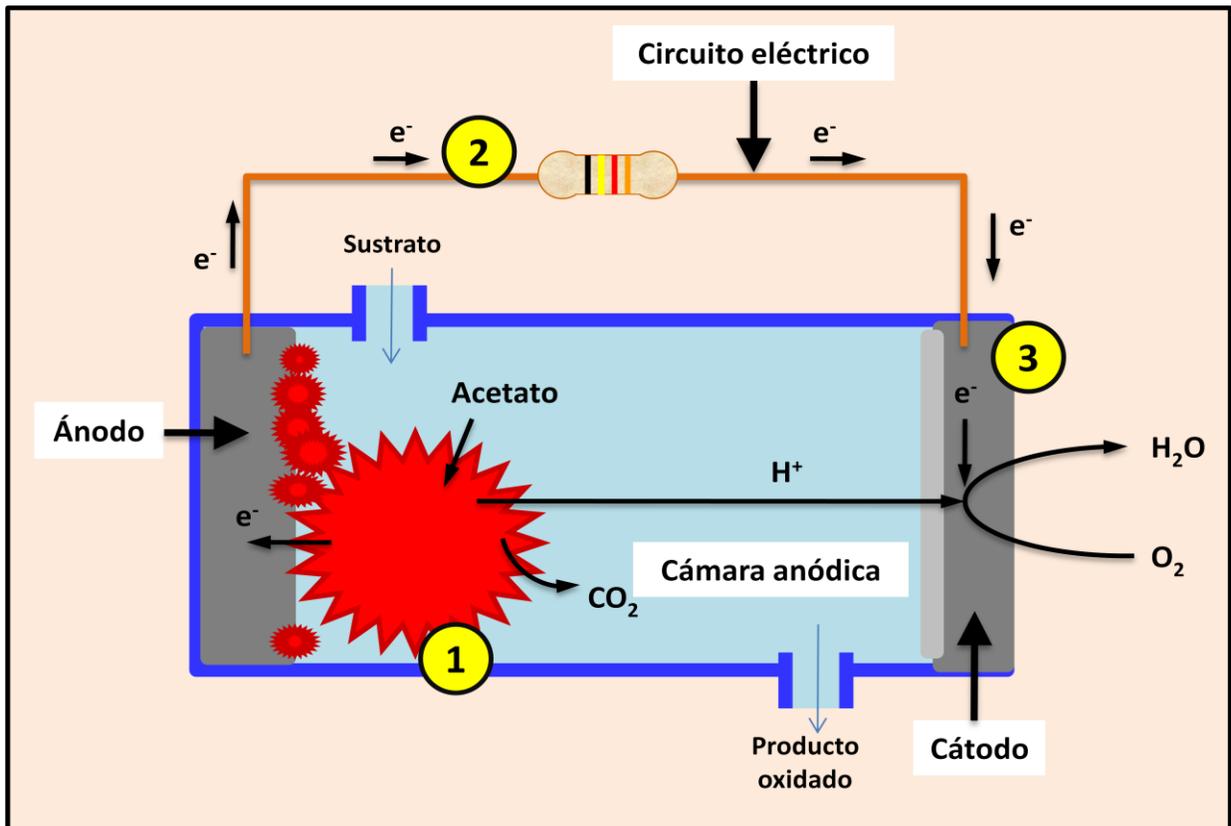


Figura 1.1.- Esquema que muestra el funcionamiento de una celda de combustible microbiana.

La Figura 1.1 muestra el principio de operación de una CCM y la Tabla 1.1 muestran las reacciones que pueden llevarse en el ánodo y el cátodo. La cámara anódica, la cual se encuentra en condiciones anaerobias, es el sitio de oxidación del combustible. Dentro de la cámara anódica se encuentran microorganismos, los cuales son los biotransformadores que oxidan la materia orgánica. Como producto de esta reacción

se liberan electrones y protones, los cuales fluyen y emigran hacia el ánodo y cátodo respectivamente (Tabla 1.1, ecuación 1.1).

Tabla 1.1.- Potenciales estándar E_{fem}^0 y potenciales teóricos para las condiciones típicas en CCM (E_{fem}) (Logan *et al.*, 2006).

Electrodo	Reacción	E_{fem}^0 (V)	Condiciones	E_{fem} (V)	Ecn
Ánodo	$CH_3COO^- + 4H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + 9H^+ + 8e^-$	0.187 ^a	$HCO_3^- = 5 \text{ mM}, CH_3COO^- = 5 \text{ mM}, pH = 7$	-0.296 ^b	1.1
Cátodo	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.229	$pO_2 = 0.2, pH = 7$	0.805 ^b	1.2
	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	0.695	$pO_2 = 0.2, [H_2O_2] = 5 \text{ mM}, pH = 7$	0.328	1.3
	$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23	$[Mn^{2+}] = 5 \text{ nM}, pH = 7$	0.470	1.4
	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0.361	$[Fe(CN)_6^{3-}] = [Fe(CN)_6^{4-}]$	0.361	1.5

^a Calculado de datos tabulados de la energía libre de Gibbs. ^bNote que una CCM con ánodo que oxida acetato ($HCO_3^- = 5 \text{ mM}, CH_3COO^- = 5 \text{ mM}, pH = 7$) y un cátodo que reduce oxígeno ($pO_2 = 0.2, pH = 7$) tienen una fem de $0.805 - 0.296 = 1.101 \text{ V}$.

Los electrones son transportados desde el ánodo hacia el cátodo por medio de un circuito exterior que contiene una resistencia o un dispositivo, generando corriente eléctrica. En el cátodo, los electrones reaccionan con el aceptor final de electrones del proceso global, y con los protones, que previamente atravesaron el electrolito, para producir agua (Tabla 1.1, ecuación 1.2).

La reducción catódica puede realizarse por medio de reacciones aerobias o anaerobias dependiendo de la fuente del aceptor final de electrones en el cátodo. En cátodos aerobios, el oxígeno es el aceptor final de electrones más empleado (Figura 1.1). La alta disponibilidad y alto potencial estándar de óxido-reducción hacen del oxígeno un aceptor de electrones excepcional. Sin embargo, dos reacciones pueden ocurrir durante la reducción catódica del oxígeno. La reacción deseada es la producción de agua (Tabla 1.1, ecuación 1.2), mientras que la que se desea evitar es la que produce peróxido de hidrógeno (Tabla 1.1, ecuación 1.3). La incompleta reducción del oxígeno conduce a una baja eficiencia de conversión de energía y produce intermediarios reactivos y especies de radicales libres que pueden ser destructivos. Es por ello que se ha probado al ferrocianuro ($[Fe(CN)_6]^{3-}$), al permanganato (MnO_4^-) (Tabla 1.1, ecuaciones 1.4 y 1.5) y a los iones metálicos Fe^{3+} y Mn^{4+} como aceptores de

electrones. Sin embargo, las aplicaciones prácticas se ven limitadas debido a la necesidad de reemplazar constantemente estos compuestos cuando se reducen y a las condiciones de operación necesarias para su óptimo desempeño (Rismani-Yazdi *et al.*, 2008). Por otro lado, en el caso de los iones metálicos, algunos investigadores han reportado el empleo de microorganismos en condiciones aerobias para reoxidarlos, con lo cual se evita el estar reemplazándolos (Rismani-Yazdi *et al.*, 2008).

La cámara catódica puede también estar en condiciones anaerobias. En este caso, los microorganismos transfieren electrones del cátodo al aceptor final de electrones (por ejemplo el nitrato) (Rismani-Yazdi *et al.*, 2008).

1.2 Las CCM y los sistemas bioelectroquímicos

Los sistemas bioelectroquímicos (SBE) son nuevas tecnologías que se basan en la capacidad de algunos microorganismos para catalizar una reacción de oxidación en el ánodo, o una de oxidación y/o reducción en el cátodo (Rabaey *et al.*, 2009). Dependiendo del modo de operación del reactor y del producto final que se forma, los SBE pueden clasificarse en celdas de combustible microbianas (CCM), celdas de electrólisis microbiana (CEM) y celdas de desalinización microbiana (CDM) (Pant *et al.*, 2011). Los SBE más conocidos son las CCM; en estas se emplean microorganismos para generar electricidad a partir de varios sustratos. Al SBE donde es necesaria la adición de energía eléctrica para que se lleven a cabo las reacciones electroquímicas se le llama CEM o CDM. La diferencia principal entre estos SBE es que las CEM son empleadas para la producción de hidrógeno, mientras que las CDM se emplean para la remoción de sal de aguas salobres (Cao *et al.*, 2009).

Los sistemas que utilizan enzimas que no son directamente producidas por la bacteria dentro de la celda son llamadas celdas de combustible enzimáticas (CCE) y no son consideradas SBE (Barton *et al.*, 2004).

1.3 Diseños de CCM

Las CCM se construyen usando una variedad de materiales, y en una diversidad cada vez mayor de configuraciones. Se puede encontrar aquellas con una o dos cámaras,

las que se operan por lotes o en continuo, con separadores o sin ellos y las que emplean electrodos simples o más avanzados (Figura 1.2).

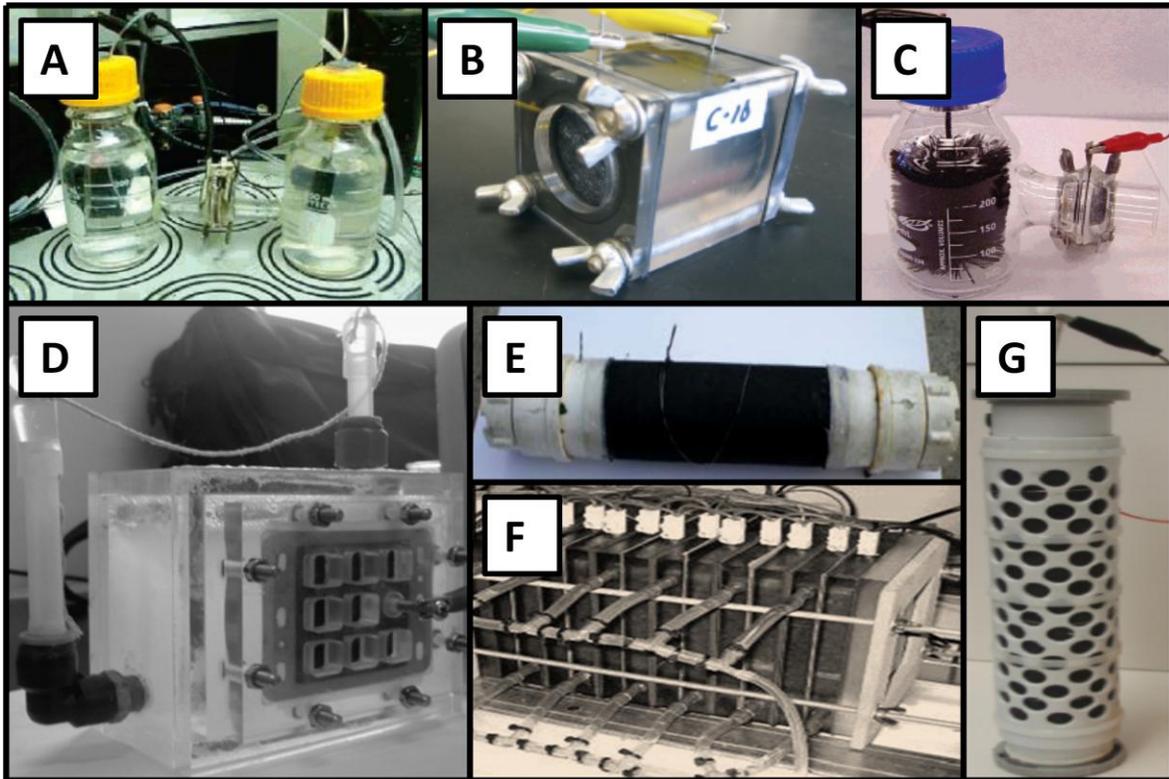


Figura 1.2.- Algunos tipos de CCM: (A) De dos cámaras, empleando como separador una membrana de intercambio de cationes (esta CCM es mejor conocida como CCM tipo H) (Logan *et al.*, 2005); (B) De una sola cámara y con electrodos de papel grafito, el cátodo es aireado de manera pasiva (Logan and Regan, 2006); (C) De una sola cámara con ánodo en forma de escobillón y con cátodo aireado de manera pasiva (Logan *et al.*, 2007); (D) Para ser operada en continuo y con un ensamble membrana-electrodo como cátodo (Lu *et al.*, 2009); (E) CCM tubular con un ensamble tela-electrodo como cátodo y una matriz de gránulos de grafito como ánodo (Zhuang *et al.*, 2009); (F) CCM apilada en la cual 6 CCM separadas son reunidas en un solo reactor en bloque (Aelterman *et al.*, 2006); (G) Similar que E pero con un ensamble membrana-electrodo como cátodo (Kim *et al.*, 2009).

Para la construcción de electrodos se emplean materiales conductores, biocompatibles y químicamente estables con la solución del reactor. El más versátil de los materiales para los electrodos es el carbón, disponible como grafito compacto (platos, barras y gránulos), como material fibroso (fieltro, tela, papel, fibra y espuma de carbón) y como carbón vítreo (Logan *et al.*, 2006). Aunque el grafito muestra excelentes propiedades como material para electrodo, su resistividad al flujo de electrones es 1000 veces mayor que la de un metal, por lo que se han estudiado también otros materiales. El acero inoxidable se ha desempeñado excelentemente cuando se ha empleado como

cátodo pero ha sido considerablemente menos efectivo como ánodo (Tanisho *et al.*, 1989 y Dumas *et al.*, 2007). Kargi y Eker (2007) sugieren el empleo de cobre y de aleaciones de cobre como materiales para ánodo, pero su desempeño ha resultado similar al del grafito, además de ser tóxico para las bacterias anódicas, aún a niveles traza (Pham *et al.*, 2009).

Las primeras CCM que se reportaron empleaban separadores, al aparecer las CCM de una sola cámara comenzaron a caer en desuso. Sin embargo, los inconvenientes que se presentan al no usarlos, aunado a la aparición de los llamados biocátodos, han hecho que se retomen y se emprenda la búsqueda de nuevos (Li *et al.*, 2011).

El separador ideal será aquel que evite la penetración de O_2 a la cámara anódica, tenga nula resistencia al transporte de protones, pero evite el cruce de otros iones y sustrato entre las cámaras. Los separadores empleados en las CCM han sido clasificados por Li *et al.*, (2011) en membranas de intercambio iónico, separadores de tamaño selectivo, puentes de sal y ensambles separador-electrodo. La Tabla 1.2 muestra las ventajas y desventajas que presentan estos.

1.4 Fundamentos de diferencias de voltaje

1.4.1 Termodinámica y fuerza electromotriz

La electricidad se genera en una CCM solo si la reacción global es termodinámicamente espontánea. La reacción puede ser evaluada en términos de la energía libre de Gibbs (expresada en Joules, J). Esta puede definirse como la medición del máximo trabajo que puede obtenerse de la reacción [(Bard *et al.*, 1985) y (Newman, 1973)].

Tabla 1.2.- Mayores ventajas e inconvenientes de los separadores empleados en las CCM (Li *et al.*, 2011).

Separador		Ventajas	Desventajas	
Ninguno		La tasa de transferencia de protones es alta, los costos son bajos y la configuración es simple.	La penetración del oxígeno a la cámara anódica es alta, la pérdida de sustrato es alta debido al crecimiento de biopelícula sobre el cátodo, la resistencia interna causada por la gran separación entre electrodos es alta, y ocurre un ensuciamiento y desactivación del cátodo.	
Membranas de intercambio de iones	De cationes	Evita la transferencia de cationes y sustrato entre las cámaras, la penetración del oxígeno a la cámara anódica es baja y la pérdida de sustrato es baja.	La resistencia a la transferencia de protones es alta, se genera una división del pH, se ensucia la membrana, y los costos son altos.	
	De aniones			
	Bipolar			
Separadores de tamaño selectivo	De microporos	De ultrafiltración	La resistencia a la transferencia de protones es baja y los costos son moderados.	La penetración del oxígeno a la cámara anódica es alta y la resistencia interna es alta.
		De microfiltración		
	De grandes poros	Fibra de vidrio	La resistencia a la transferencia de protones es baja y los costos son bajos.	La pérdida de sustrato es alta debido al crecimiento de biopelícula sobre el cátodo y el tiempo de vida útil es bajo.
		Telas porosas		
		Malla de nylon		
	Filtros de celulosa			
Puente de sal		La configuración es simple y los costos son bajos.	La resistencia interna es alta.	
Ensamble separador-electrodo		Varían dependiendo del tipo de separador y electrodo empleado.		

La energía libre de Gibbs se calcula como

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln(\Pi) \quad (1.6)$$

donde ΔG_r (J) es la energía libre de Gibbs para condiciones específicas, ΔG_r^0 (J) es la energía libre de Gibbs bajo condiciones estándar, generalmente definidas como 298.15 K, 1 bar de presión, y a concentraciones 1 M para todas las especies, R (8.31447 J mol⁻¹ K⁻¹) es la constante universal de los gases, T (K) es la temperatura absoluta, y π (adimensional) es la constante de equilibrio, calculado como el cociente de las actividades de los productos entre las actividades de los reactivos. La reacción estándar de la energía libre de Gibbs es calculada de las energías de formación tabuladas para compuestos orgánicos en agua, disponibles para muchas fuentes [(Alberty, 2003), (Amend y Shock, 2001) y (Thaurer *et al.*, 1977)].

Para cálculos en CCM, es más conveniente evaluar la reacción en términos de la fuerza electromotriz total de la celda (E_{em}), E_{em} (V), definida como la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo. Esta se relaciona con el trabajo máximo, W (J), recuperable por la celda, o

$$W = E_{emf} Q = -\Delta G_r \quad (1.7)$$

donde $Q = nF$ es la carga transferida en la reacción, expresada en Coulomb (C), el cual se determina por medio del número de electrones transferidos en la reacción, n es el número de electrones transferidos por mol de reacción, y F es la constante de Faraday (9.64853 x 10⁴ C/mol). Combinando estas dos ecuaciones, tenemos

$$E_{emf} = -\frac{\Delta G_r}{nF} \quad (1.8)$$

Sí todas las reacciones son evaluadas bajo condiciones en que $\pi = 1$, entonces

$$E_{emf}^0 = -\frac{\Delta G_r^0}{nF} \quad (1.9)$$

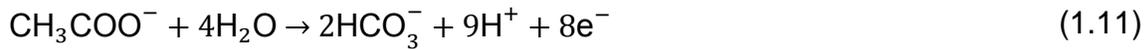
donde E_{emf}^0 (V) es la fuerza electromotriz estándar de la celda. Se puede por lo tanto emplear las ecuaciones de arriba para expresar la reacción global en términos del potencial como

$$E_{emf} = E_{emf}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(\Pi) \quad (1.10)$$

La ventaja de la ecuación (1.10) es que es positiva para una reacción espontánea, y directamente produce un valor de la fem para la reacción. Esta fem calculada proporciona un límite superior para el voltaje de la celda; el potencial real derivado de las CCM sería más bajo debido a varias pérdidas de potencial.

1.4.2 Potenciales de electrodo estándar

Las reacciones que ocurren en las CCM pueden ser analizadas en términos de las reacciones de media celda, o de las reacciones separadas que ocurren en el ánodo y el cátodo. De acuerdo a la convención de la IUPAC, los potenciales estándar (en 298 K, 1 bar, 1 M) son reportados como potenciales de reducción, es decir, la reacción escrita como electrones consumidos (Bard *et al.*, 1985). Por ejemplo, si el acetato es oxidado por la bacteria en el ánodo la reacción queda como



Los potenciales estándar se reportan tomando como referencia el electrodo normal de hidrógeno (ENH), el cual tiene un potencial igual a cero en condiciones estándar (298 K, $p_{\text{H}_2} = 1$ bar, $[\text{H}^+] = 1$ M). Para obtener el potencial de equilibrio del ánodo, E_{An} , bajo condiciones específicas, se emplea la ecuación (1.10), con las actividades de las diferentes especies que se supone son iguales a sus concentraciones. Para la oxidación del acetato (Tabla 1.1), por lo tanto se tiene

$$E_{An} = E_{An}^0 - \frac{RT}{8F} \ln \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HCO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^9} \right) \quad (1.12)$$

Para el potencial de equilibrio del cátodo, E_{cat} , si nosotros consideramos el caso donde el oxígeno es empleado como el aceptor de electrones para la reacción, se puede escribir



$$E_{cat} = E_{cat}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{1}{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4} \right) \quad (1.14)$$

Se ha empleado una amplia variedad de catolitos para los cuales el voltaje de la celda varía. Por ejemplo, el óxido de manganeso y el ferrocianuro se han empleado como alternativas para el oxígeno. El pH de la solución del cátodo puede también variar, afectando el potencial total del cátodo. Empleando la ecuación (1.13) y los potenciales estándar de reacción de las tablas disponibles para compuestos inorgánicos (Bard *et al.*, 1985) para varias condiciones, puede verse que el potencial de equilibrio del cátodo para estos catolitos diferentes varía entre 0.361 y 0.805 V.

La fem de la celda es calculada por medio de la ecuación

$$E_{fem} = E_{cat} - E_{an} \quad (1.15)$$

donde el signo menos es un resultado de la definición de la fuerza electromotriz y de la energía libre de Gibbs. Se observa que al emplear la ecuación (1.15) se obtienen el mismo resultado que al emplear las ecuaciones (1.8) y (1.10) si el pH en el ánodo y en el cátodo son iguales. La ecuación (1.15) muestra que empleando el mismo ánodo en un sistema con diferentes condiciones en el cátodo como las enlistadas en la Tabla 1.1 producirían de manera significativa diferentes voltajes de celda, y de esta manera diferentes niveles de potencia. La potencia, producida por medio de una CCM, por lo tanto depende de la elección del sistema redox en el cátodo y el ánodo, y esto debería tenerse en cuenta al comparar la densidad de potencia alcanzado por CCM diferentes.

1.5 Sobrepotenciales en una CCM. Identificando los factores que afectan el voltaje.

En la práctica, el voltaje medido a circuito abierto (V_{ca}) (el que se mide cuando la CCM no genera corriente; en caso contrario es llamado circuito cerrado) es menor que el voltaje teórico (E_{fem}) debido a las pérdidas parásitas ($\eta_{parásitas}$) (procesos que compiten por el sustrato, tales como fermentación, metanogénesis y respiración aerobia) y al inherente crecimiento de la biomasa (ecuación 1.16).

$$V_{ca} = E_{fem} - \eta_{parásitas} \quad (1.16)$$

Por otro lado, el voltaje medido a circuito cerrado es menor que el voltaje medido a circuito abierto (ecuación 1.16 y Figura 1.3). Estas diferencias son conocidas como sobrepotencial o sobrevoltaje (EG&G Technical Services, 2004) y son definidas como

el voltaje necesario para activar las reacciones electroquímicas, a los procesos de transferencia de masa que ocurren en las cámaras y al transporte de cargas en las CCM (Rismani-Yazdi *et al.*, 2008). El valor de estas pérdidas varía de un sistema a otro.

La ecuación (1.17) sirve para calcular el voltaje producido por una CCM cuando se genera corriente (voltaje a circuito cerrado).

$$V_{cc} = V_{ca} - [(\eta_{act} + \eta_{conc} + \eta_{\acute{o}hmicas})_{c\acute{a}t\acute{o}d\acute{o}} + (\eta_{act} + \eta_{conc} + \eta_{\acute{o}hmicas})_{\acute{a}n\acute{o}d\acute{o}}] \quad (1.17)$$

donde, V_{cc} es el voltaje a circuito cerrado o voltaje real de salida, η_{act} son las pérdidas de activación, η_{conc} son las pérdidas por concentración y $\eta_{\acute{o}hmicas}$ son las pérdidas óhmicas.

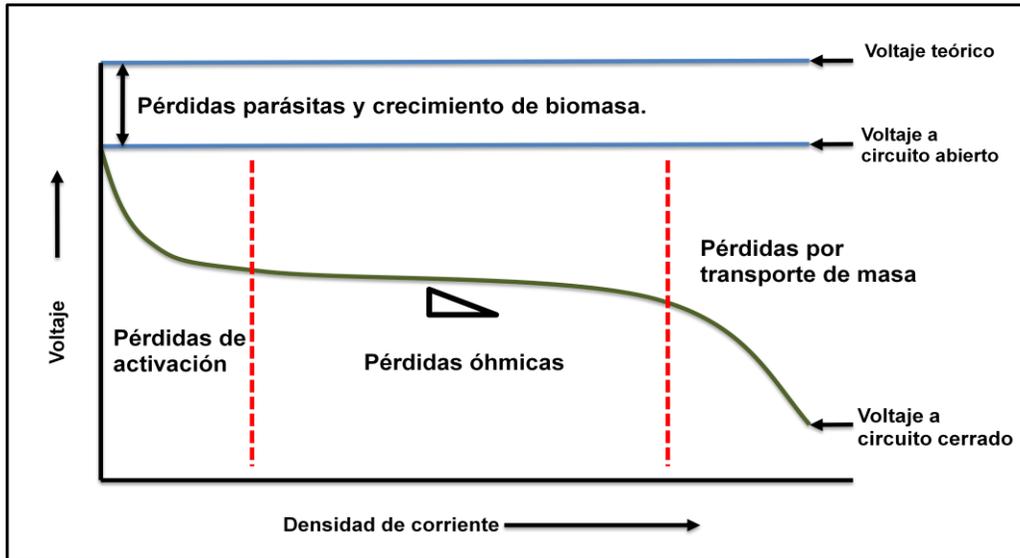


Figura 1.3.- Diferentes tipos de pérdidas en una CCM.

1.5.1 Pérdidas de activación

La cinética de las reacciones anódica y catódica está limitada por una barrera conocida como energía de activación, la cual impide que los sustratos reducidos se conviertan a productos oxidados, en el caso del ánodo; y que los sustratos oxidados se conviertan en productos reducidos, en el caso del cátodo (Tabla 1.1). El voltaje empleado para vencer esta barrera es conocido como pérdidas de activación η_{act} .

Las pérdidas de activación dominan a densidades de corriente bajas y presentan una forma exponencial característica en las curvas densidad de corriente-voltaje (Figura 1.3). La magnitud de las pérdidas de activación depende de la cinética de las reacciones anódica y catódica. La cinética de la reacción se puede mejorar incrementando la temperatura de operación y a través de la formación de una biopelícula adecuada en los electrodos (Logan *et al.*, 2006).

1.5.2 Pérdidas óhmicas

Las pérdidas óhmicas, η_{ohmica} , son causadas por la resistencia al transporte de iones a través del electrolito y membrana, y la resistencia al flujo de electrones a través de los electrodos, colectores de corriente e interconexiones, y la resistencia de contacto (EG&G Technical Services, 2004). Por lo tanto, las pérdidas óhmicas representan el voltaje que se pierde cuando se transportan las cargas (es decir, los electrones, aniones y cationes) (Rismani-Yazdi *et al.*, 2008). Las pérdidas óhmicas pueden ser reducidas disminuyendo el espacio entre los electrodos, empleando una membrana con una resistividad baja, disminuyendo la resistencia de contacto, e incrementando la conductividad de la solución al máximo tolerado por las bacterias (Logan *et al.*, 2006). Las pérdidas óhmicas pueden ser expresadas por la Ley de Ohm (ecuación 1.18).

$$\eta_{\text{ohmica}} = iR_{\text{ohmica}} \quad (1.18)$$

donde i es la corriente y R_{ohmica} es la resistencia óhmica de la CCM, la cual incluye las resistencias iónica, eléctrica y de contacto.

$$R_{\text{ohmica}} = R_{\text{iónica}} + R_{\text{eléctrica}} + R_{\text{contacto}} \quad (1.19)$$

Las pérdidas óhmicas son más pronunciadas a densidades medias de corriente (la porción lineal del centro de la curva densidad de corriente-voltaje), donde el voltaje de operación decrece linealmente cuando la corriente se incrementa.

1.5.3 Pérdidas por transporte de masa o por concentración

Las pérdidas por transporte de masa, η_{masa} , se presentan cuando se agotan los reactivos y se acumulan los productos en el sitio de reacción (se forma un gradiente de

concentración), lo que causa que el desempeño de la CCM baje. Las pérdidas por transporte de masa se manifiestan como la caída de voltaje debido al agotamiento de los reactivos y a la acumulación de los productos en el sitio de reacción. Las pérdidas por transporte de masa dominan a densidades de corriente altas y presentan una forma exponencial cóncava característica en las curvas densidad de corriente-voltaje (Figura 1.3).

1.6 Métodos para la transferencia de electrones

Los microorganismos heterótrofos obtienen la energía que necesitan para sus funciones metabólicas de la oxidación de compuestos orgánicos. La energía libre de Gibbs, ($\Delta G_{oxidación}$) representa la cantidad máxima de energía que pueden obtener de la oxidación de un determinado sustrato. Dependiendo del aceptor terminal de electrones, se puede hablar de respiración, cuando el aceptor terminal de electrones es exógeno, y de fermentación, cuando es endógeno.

Cuando se oxida el sustrato durante la respiración, los electrones liberados son transferidos al aceptor terminal de electrones por la llamada cadena respiratoria. La cantidad de energía que ganan los microorganismos, $\Delta G_{oxidación}$, se relaciona directamente con la diferencia de potencial que hay entre el donador y el aceptor de electrones.

$$\Delta G^{\theta'} = nF[E_{donador}^{\theta'} - E_{aceptor}^{\theta'}] \quad (1.20)$$

donde $\Delta G^{\theta'}$ denota el cambio de energía libre bajo condiciones estándar biológicas, $E_{donador}^{\theta'}$ y $E_{aceptor}^{\theta'}$ representan el potencial biológico estándar del donador y del aceptor respectivamente (los cuales se obtienen de tablas), n es el número de electrones que se transfieren y F es la constante de Faraday.

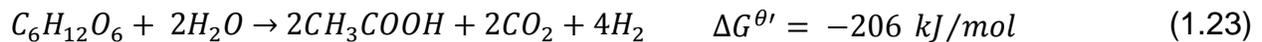
La respiración aerobia es la ruta con la ganancia energética más grande.



Bajo condiciones anóxicas los microorganismos anaerobios obligados y facultativos emplean otros compuestos exógenos orgánicos o inorgánicos como aceptores de

electrones para una respiración anaerobia. Como ejemplos de tales aceptores de electrones están los nitratos, sulfatos, dióxido de carbono (metanogénesis), iones metálicos (Fe^{3+}) y fumarato. Debido a los menores potenciales redox (son valores más cercanos al cero que el del oxígeno) la ganancia energética para los microorganismos son más bajas en comparación con la respiración aerobia.

En la ausencia de oxidantes exógenos, muchos microorganismos llevan a cabo fermentación, en la cual parte del sustrato orgánico sirve como aceptor de electrones y llega a ser reducido, al mismo tiempo que otras partes del sustrato son oxidadas. Como se observa en las reacciones (1.22) y (1.23) para la fermentación de la glucosa a butirato y acetato, la fermentación es la ruta con la ganancia energética más baja para el microorganismo. En estos casos, solo entre el 7 y el 8% del contenido de energía de la glucosa puede ser empleado por los microorganismos.



Esta baja obtención de energía es acompañada con una incompleta oxidación del sustrato, dejando el mayor contenido de energía (>90%) del sustrato sin emplear. Por lo tanto, los productos de la fermentación son ricos en energía (Schröder, 2007).

Debido a que los electrodos son entidades sólidas que no pueden penetrar a los microorganismos, los electrones salen del microorganismo en forma de compuestos reducidos o mediante el sistema de transporte de enzimas de su membrana. Independientemente del mecanismo, la transferencia de electrones fuera de la célula debe dar lugar a una especie redox activa (mediador) que es capaz de vincular electrónicamente la célula bacteriana con los electrodos.

Los mecanismos para transferir los electrones al ánodo pueden ser directos o indirectos. En los mecanismos de transferencia directa (MTD), los mecanismos más eficientes, los encargados de la transferencia de electrones son compuestos asociados a la membrana: En los mecanismos de transferencia indirecta (MTI), las lanzaderas redox solubles hacen el trabajo. La Figura 1.4 muestra los mecanismos de transferencia de electrones propuestos (Mecanismos de transferencia directa (I al IV):

transferencia de electrones por medio de citocromos de la membrana externa (I y II) y transferencia de electrones por medio de nanocables (III y IV). Mecanismos de transferencia indirecta (V al VII): transferencia de electrones por medio de lanzaderas producidas por la misma bacteria (V), transferencia de electrones por medio de lanzaderas producida por otras bacterias pero que se encuentran presentes en la comunidad microbiana (VI) y transferencia de electrones por medio de lanzaderas agregadas al electrolito(VII) (Pham *et al.*, 2009; Lovley 2008; Schröder 2007).

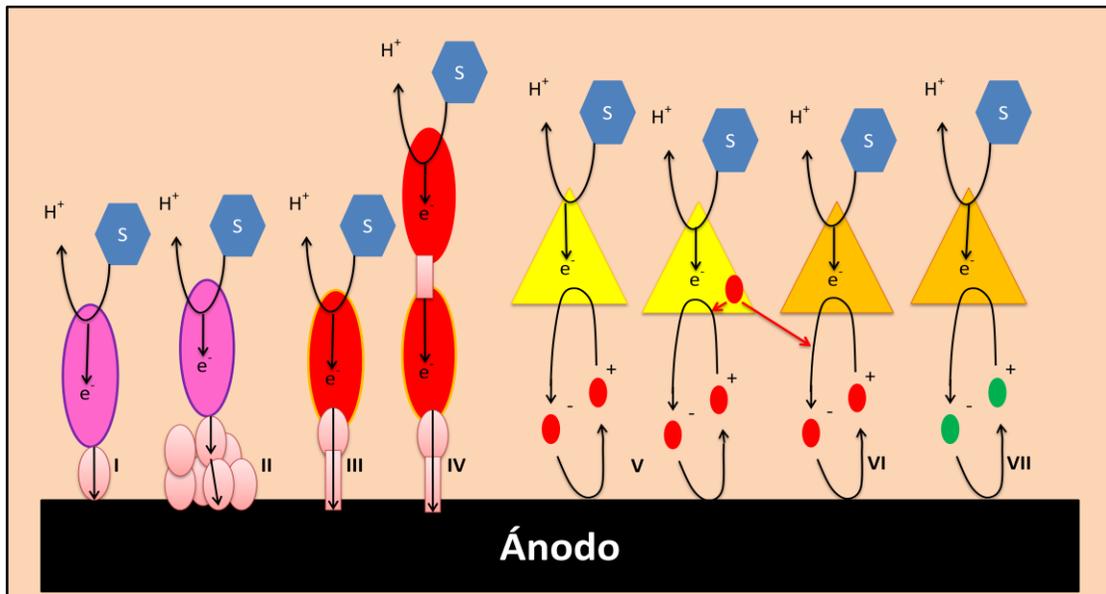


Figura 1.4.- Mecanismos de transferencia de electrones.

1.7 Clasificación de los microorganismos encontrados en las CCM

Los microorganismos que pueden encontrarse en una CCM pueden ser plantónicos o adheridos al electrodo. Los microorganismos plantónicos son aquellos que se encuentran en suspensión en el electrolito, mientras que los asociados al electrodo, como su nombre lo indica, son aquellos que emplean al electrodo como material de soporte. Es importante mencionar que los microorganismos que toman al ánodo como aceptor de electrones se encuentran en ambos grupos, la diferencia radica en el modo de transferir los electrones hacia el ánodo (Figura 1.4) (Wall *et al.*, 2008).

Se proponen varios términos para estos microorganismos: anodófilos (Park y Zeikus, 2003), exoelectrógenos (Logan y Regan, 2006), bacteria electroquímicamente activa

(Chang *et al.*, 2006), bacterias ánodo-respiratoria (Torres *et al.*, 2007), microorganismos electrogénicos (Debabov, 2008), microorganismos que reducen electrodos (Lovley, 2008) y electricígenos (Lovley, 2006). El término electricígenos se propuso para aquellos microorganismos que oxidan completamente los compuestos orgánicos a dióxido de carbono. De acuerdo a lo anterior, muchos de los microorganismos encontrados en las CCM no pertenecen a este grupo, debido a que necesitan de otros microorganismos para oxidar completamente el sustrato a dióxido de carbono. La Figura 1.5 muestra cómo se lleva a cabo la conversión de materia orgánica compleja a electricidad. Primero la materia orgánica compleja es hidrolizada por las exoenzimas de los microorganismos presentes en la cámara anódica. Parte de los productos de la hidrólisis son fermentados por microorganismos plantónicos o asociados al ánodo. La otra parte es oxidada a CO₂ (oxidación completa) o a ácidos grasos de cadena corta (oxidación incompleta) por bacterias ánodo-respiratorias. Los ácidos grasos de cadena corta y los productos del metabolismo de las bacterias fermentativas (incluyendo el hidrógeno producido) son oxidados completamente por bacterias ánodo-respiratorias.

1.8 Sustratos empleados en las CCM

En las CCM, el sustrato es considerado como uno de los factores biológicos más importantes que afectan la generación de electricidad (Liu *et al.*, 2009). Los sustratos empleados en las CCM para la producción de electricidad van desde los compuestos puros a las mezclas complejas de la materia orgánica presente en las aguas residuales.

1.8.1 Acetato

El acetato es comúnmente empleado como sustrato cuando se tiene como propósito comparar condiciones de operación, nuevos componentes y diseños de CCM, debido a que presenta una inercia hacia conversiones alternativas microbianas (fermentación y metanogénesis) a temperatura ambiente (Aelterman, 2009). El acetato es un sustrato simple y es ampliamente utilizado como fuente de carbono para inducir a las bacterias electroquímicamente activas para lleven a cabo sus reacciones metabólicas y se reduzca el tiempo de aclimatación (Bond *et al.*, 2002). Además, el acetato es el

producto final de varias rutas metabólicas para fuentes de carbono más complejas (Biffinger *et al.*, 2008). Por otro lado, la presencia de compuestos recalcitrantes en muchos tipos de aguas residuales, hace que su empleo para generar corriente eléctrica sea más difícil, en comparación con el acetato (Sun *et al.*, 2009). A nuestro mejor conocimiento, la mayor densidad de potencia reportada es de 1010 W/m³ y fue obtenida por Fan *et al.*, (2007) operando en continuo una CCM con dos ensambles tela-electrodo y alimentada con acetato de sodio.

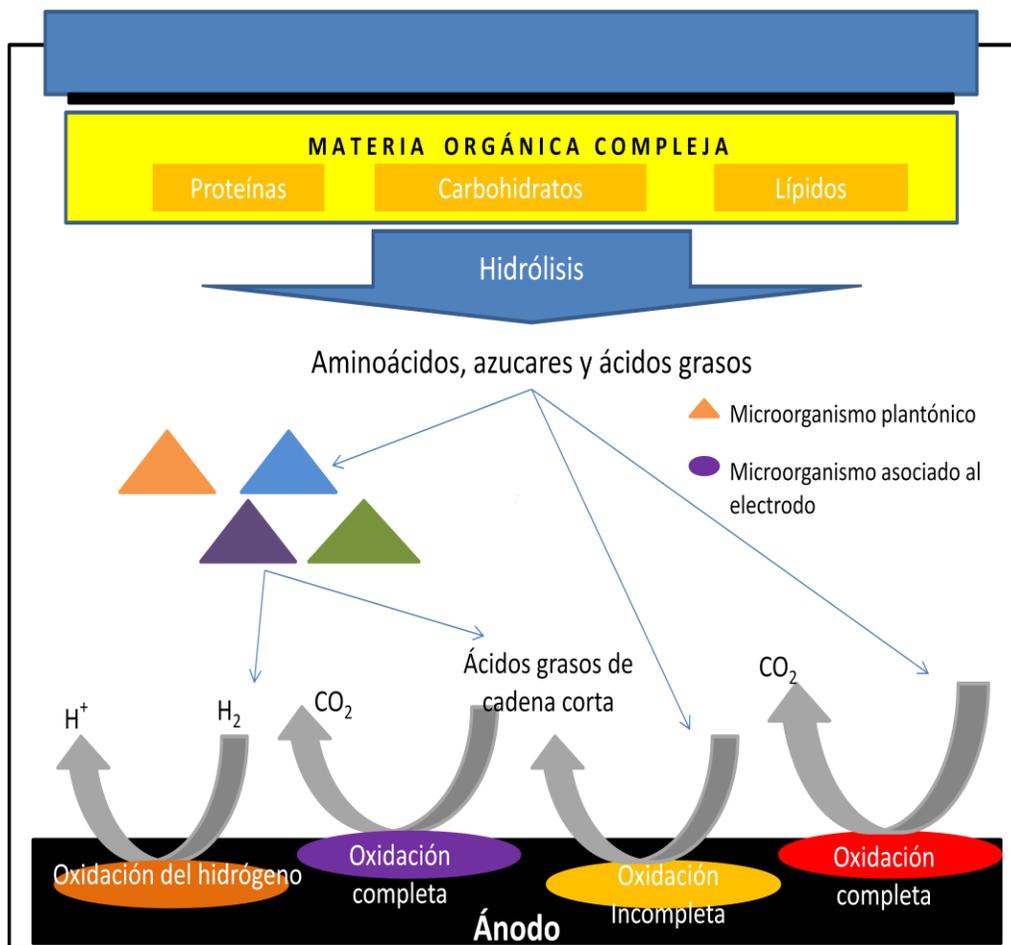


Figura 1.5.- Conversión de materia orgánica compleja a electricidad.

1.8.2 Glucosa

La glucosa es otro sustrato empleado en CCM. Kim *et al.*, (2000) reportaron que el rendimiento de una CCM con *Proteus vulgaris* dependía de la fuente de carbono en el medio y del contenido inicial de glucosa dentro de la célula en CCM que funcionan durante un corto periodo de tiempo en comparación con la galactosa. Rabaey *et al.*,

(2003) informaron que una densidad de potencia máxima igual a 216 W/m^3 se obtuvo con una CCM alimentada por lotes con glucosa empleando 100 mM de cianuro férrico como oxidante catódico.

Hu (2008) evaluó la viabilidad de los lodos anaerobios como combustible para la generación de electricidad en CCM y los comparó con la glucosa. En la CCM, sin membrana y con baffles, los lodos anaerobios proporcionaron poco sustrato, lo cual generó una densidad de potencia limitada (0.3 mW/m^2). Sin embargo, con la glucosa en el mismo sistema se generó una densidad de potencia máxima igual a 161 mW/m^2 . En un estudio reciente hecho por Chae *et al.*, (2009), la CCM alimentada con glucosa generó la más baja eficiencia coulombica como consecuencia de la pérdida de electrones por las bacterias competitivas, pero su estructura bacteriana relativamente diversa permitió que el sustrato se empleara de manera más amplia y se generara una densidad de potencia mayor. La eficiencia Coulombica baja se debió al hecho de que la glucosa es un sustrato de fermentación, lo que implica su consumo por otras vías metabólicas, como la fermentación y metanogénesis, que no pueden producir electricidad. Para explicar de manera más amplia la especificidad de sustrato en CCM con glucosa enriquecida, Chae *et al.*, (2009) propuso la presencia de un consorcio mixto más complejo de diversas bacterias electrogénicas o de sus sintróficas como resultado de la producción de diversos subproductos de la fermentación durante la degradación de la glucosa.

1.8.3 Biomasa lignocelulósica

La abundancia y la renovabilidad de los materiales lignocelulósicos de los residuos agrícolas hace de ellos una materia prima prometedora para la producción rentable de energía. Sin embargo, la biomasa lignocelulósica no puede ser directamente empleada por los microorganismos en las CCM para la generación de electricidad. Esta tiene que ser convertida a monosacáridos o a otros compuestos de bajo peso molecular para ser metabolizada (Ren *et al.*, 2007). Catal *et al.*, (2008) mostraron que todos los monosacáridos que pueden ser generados directamente de la hidrólisis de la biomasa lignocelulósica eran buenas fuentes para la generación de electricidad en CCM. Cuando se emplea celulosa como sustrato, la generación de electricidad requiere una

comunidad microbiana con actividades tanto celulolíticas como exoelectrogénicas (Rezaei *et al.*, 2009).

La generación de electricidad en CCM a partir de biomasa procedente de desechos de forraje de maíz empleando muestras preparadas por medio del proceso de hidrólisis a explosión de vapor ácida o neutra, la cual convierte la hemicelulosa en azúcares solubles, fue explorada por Zuo *et al.*, (2006). La densidad de potencia máxima que se alcanzó empleando un cátodo que contenía una capa permeable al aire y una solución que incrementa la conductividad (20 mS/cm) fueron 371 mW/m² y 367 mW/m² para los hidrolizados neutro y ácido respectivamente (1000 mg DQO/L, 250 Ω). Recientemente, se ha empleado forraje crudo de maíz como sustrato para la generación de electricidad en una CCM de una sola cámara (Wang *et al.*, 2009), aunque la potencia de salida fue mucho menor que con la glucosa como sustrato.

1.8.4 Agua residual sintética

Las aguas residuales sintéticas o químicas con una composición definida se emplean en estudios por los investigadores (Aelterman *et al.*, 2008; Ren *et al.*, 2011; Rismani-Yazdi *et al.*, 2010), debido a que su pH, conductividad y fuerza iónica son fáciles de controlar.

Muchos medios de cultivo empleados para el crecimiento bacteriano contienen gran cantidad de mediadores redox, como la cisteína, y las aguas residuales de alta resistencia contienen azufre reducido, el cual puede trabajar como donante abiótico de electrones e incrementar la producción de corriente eléctrica por un tiempo corto; por lo tanto no representan el verdadero rendimiento del sistema (Aldrovandi *et al.*, 2009). Esto puede evitarse mediante el uso de un medio con mínimo contenido de sales y con un solo donador de electrones, como la glucosa o el acetato. Para comprobar la influencia de la composición de las aguas residuales en el desempeño de CCM, Rodrigo *et al.*, (2009) alimentaron CCM con dos diferentes aguas residuales sintéticas con los mismos contaminantes orgánicos (glucosa y peptona) y la misma carga orgánica (315 mg/dm³), pero con diferente índice de facilidad/lentitud de biodegradación del sustrato. Las CCM alimentadas con residuos biodegradables lentamente eran más eficientes en términos de producción de electricidad,

probablemente debido a la producción de productos intermedios que favorecen la formación de electricidad.

1.8.5 Aguas residuales de la industria cervecera

Las aguas residuales de la industria cervecera han sido uno de los sustratos favoritos entre los investigadores que trabajan con CCM debido a la naturaleza de la materia orgánica y a la falta de concentraciones altas de sustancias inhibitoras (por ejemplo, el amoníaco en las aguas residuales de los animales) (Feng *et al.*, 2008). Aunque la concentración de las aguas residuales de la industria cervecera varía, está generalmente en el rango de 3000-5000 mg de DQO/L, la cual resulta aproximadamente 10 veces más concentrada que las aguas residuales domésticas (Vijayaraghavan *et al.*, 2006). También podría ser un sustrato ideal para CCM debido a su naturaleza de alto contenido en carbohidratos y baja concentración de nitrógeno amoniacal. El tratamiento de las aguas residuales de la industria cervecera empleando CCM con el cátodo aireado de manera pasiva fue investigado por Feng *et al.*, (2008) y se alcanzó una densidad de potencia máxima de 528 mW/m² cuando se le añadió 50 mM de una solución tampón de fosfato. En este caso la densidad de potencia máxima producida por las aguas residuales de la industria cervecera fue inferior a la alcanzada con aguas residuales domésticas, cuando ambas aguas residuales se compararon en condiciones similares. Esto puede deberse a la diferencia entre las conductividades de las dos aguas residuales.

Al diluir el agua residual de la industria cervecera con agua desionizada se disminuyó la conductividad de la solución de 3.23 mS/cm a 0.12 mS/cm. Wen *et al.*, (2009), empleando un modelo basado en curvas de polarización para CCM, reportaron que los factores más importantes que influyeron en el desempeño de una CCM con agua residual de la industria cervecera fueron las pérdidas por activación y las pérdidas por concentración o de transferencia de masa (ambas fueron 0.248 V cuando la densidad de corriente fue 1.79 A/m²). Estas pueden evitarse mediante el aumento de la concentración de las aguas residuales de la industria cervecera y mediante el aumento de la temperatura de reacción y el uso de un electrodo áspero para proporcionar más sitios de reacción.

1.8.6 Aguas residuales para la producción de almidón

Las aguas residuales de la producción de almidón (ARPA) contienen un contenido relativamente alto de carbohidratos (2300-3500 mg/L), azúcares (0.65-1.18%), proteínas (0.12-0.15%) y almidón (1500-2600 mg/L), representando un importante recurso rico en energía, que potencialmente puede convertirse a una amplia variedad de productos útiles (Jin *et al.*, 1998). Lu *et al.*, (2009) operaron una CCM con ARPA que contenía 4900 mg/L de DQO en cuatro ciclos y obtuvieron un voltaje máximo de salida de 490.8 mV y una densidad de potencia de 239.4 mW/m² en el tercer ciclo. Sin embargo, la eficiencia coulombica fue sólo 7%. Se atribuye esta baja eficiencia coulombica a la difusión de oxígeno hacia el compartimiento del ánodo dando como resultado la oxidación de los aceptores de electrones, la producción de biomasa y la fermentación.

1.8.7 Aguas residuales con colorantes

Los colorantes azoicos constituyen la clase química más grande de colorantes sintéticos y están ampliamente presentes en los efluentes de las industrias que producen tintes y en las industrias textiles. Su eliminación de estos efluentes antes de la descarga es de suma importancia a medida que el color intenso de estos tintes conduce a graves problemas ambientales como la obstrucción de la luz y la transferencia de oxígeno en cuerpos de agua, lo cual a su vez es perjudicial para la vida acuática (Pant *et al.*, 2008). Además, varios de estos colorantes son también tóxicos en la naturaleza. Muy recientemente, se han realizado esfuerzos para emplear estos colorantes como sustrato en CCM para remover el colorante que contienen las aguas residuales, así como la generación de electricidad. Sun *et al.*, (2009a) reportaron la decoloración acelerada del rojo brillante activo X-3B (ABRX3), un modelo de colorantes azoicos, en una CCM cuando la glucosa y las aguas residuales de una dulcería fueron empleados como cosustrato. Aunque concentraciones más elevadas de colorantes (incluso hasta 1500 mg/L) no inhiben su decoloración, la producción de electricidad a partir de glucosa se vio afectada por el aumento de las concentraciones de ABRX3 (> 300 mg/L). Esto se atribuyó a la competencia entre los colorantes azoicos y el ánodo para los electrones provenientes de fuentes de carbono. De esta manera, el

tratamiento simultáneo de aguas residuales que contienen colorantes y el agua residual que contienen materia orgánica fácilmente biodegradable se podría lograr mezclando los dos tipos de aguas residuales en la CCM, con la ventaja de ahorrar en costos y energía. Sin embargo, el sistema aún requiere mejoras considerables en términos de encontrar una comunidad bacteriana apropiada que sea capaz de emplear una mezcla de colorantes y otras fuentes de carbono simples a fin de hacer a las CCM una solución realista para este tipo de aguas residuales.

1.8.8 Lixiviados de los sitios de disposición final

Los lixiviados de los sitios de disposición final son efluentes altamente contaminadas con una composición compleja que contiene cuatro grandes grupos de contaminantes: materia orgánica disuelta, macrocomponentes inorgánicos, metales pesados y compuestos orgánicos xenobióticos (Kjeldsen *et al.*, 2002). Una CCM con flujo ascendente de aire en el cátodo que generaba electricidad de manera continua de los lixiviados por 50 h fue reportado por Zhang *et al.*, (2008) con una potencia volumétrica máxima de $12,8 \text{ W/m}^3$ obtenida en una densidad de corriente volumétrica de 41 A/m^3 .

1.8.9 Celulosa y quitina

Los sustratos particulados como la celulosa y la quitina son materiales biopoliméricos baratos y disponibles que pueden ser utilizados para la generación de electricidad. Estos sustratos también constituyen un componente importante de la materia orgánica en las aguas residuales industriales y municipales (Rezaei *et al.*, 2009). Ha habido pocos estudios sobre el empleo de sustratos particulados en CCM. Para la conversión directa de celulosa a electricidad en CCM, el microorganismo debe ser capaz de hidrolizar la celulosa anaeróbicamente y ser electroquímicamente activo, utilizando ánodos como aceptor de electrones, mientras que oxida los metabolitos de la hidrólisis de la celulosa. Risman-Yazdi *et al.*, (2007) reportaron una densidad de potencia de 55 mW/m^2 empleando como sustrato celulosa y microorganismos del rumen de ganado como catalizador. Más tarde, Ren *et al.*, (2008) informaron de una densidad de potencia de 153 mW/m^2 usando carboximetilcelulosa como sustrato. Rezaei *et al.*, (2009) evaluaron el efecto del tamaño de partícula sobre la potencia máxima, la duración de la fase donde la potencia fue estable y eficiencia coulombica empleando

quitina a diferentes tamaños de partícula. Estos autores reportaron que la densidad de potencia máxima era menor para las partículas mayores (0.78 mm) (176 mW/m²), y mayor para las partículas de tamaño 0.28 mm (272 mW/m²) y 0.46 mm (252 mW/m²). De esta manera, empleando un sustrato sólido como la celulosa o la quitina, la producción de corriente eléctrica es limitada debido a una baja tasa de hidrólisis del material particulado.

1.8.10 Luz del sol

La energía solar puede servir como una fuente de energía alternativa para la operación de CCM. Rosenbaum *et al.*, (2005) propusieron el concepto de una "celda solar vida" en la que el alga verde *Chlamydomonas reinhardtii* produce hidrógeno fotosintéticamente, el cual a su vez se oxida *in situ* para producir corriente. Las CCM fototróficas representan un modo de convertir la energía solar en energía eléctrica a través de microorganismos fotosintéticos (He *et al.*, 2009) o de plantas vivas (Strik *et al.*, 2008). Una CCM impulsada con energía solar fue descrita por Cho *et al.*, (2008) en la cual sólo *Rhodobacter sphaeroides* (alimentado con succinato) fue empleado como la bacteria anódica. La potencia de salida (790 mW/m²) en este caso era dependiente de la luz y de la naturaleza de la fuente de nitrógeno.

1.8.11 Sustratos inorgánicos y otros

Aparte de los soportes antes mencionados, algunos otros sustratos también han sido explorados. La generación de electricidad con la oxidación anódica de sulfuro se reportó con una densidad de potencia igual a 39 mW/L (Rabaey *et al.*, 2006). Luo *et al.*, (2009) reportaron la degradación de fenol y la generación de corriente en CCM. La generación de corriente eléctrica empleando fenol como sustrato único era más baja que la de la glucosa y la eficiencia coulombica menor al 10% indicaba una pérdida sustancial. Se ha demostrado el uso de CCM para eliminar los inhibidores de la fermentación en biorrefinerías celulósicas incluyendo furfural, 5-hidroximetilfurfural, ácido vanílico, 4-hidroxibenzaldehído y 4-hidroxiacetofenona al mismo tiempo que se produce electricidad (Borole *et al.*, 2009a). Kim y Chang (2009) reportaron una combinación de un fermentador de monóxido de carbono (CO) y una CCM como un proceso anaerobio continuo. El fermentador de CO se enriquecía para producir acetato

el cual se alimentaba a una CCM para generar electricidad. Aunque el rendimiento de la conversión era bajo, se demostró que el gas de síntesis (principalmente CO) puede convertirse en electricidad mediante el proceso microbiano. La degradación de 1,2-dicloroetano por bacterias anodofilas enriquecidas en CCM se reportó por Pham *et al.*, (2009). Además, la remoción de sulfato y tiosulfato en una CCM de una sola cámara inoculada con *Desulfovibrio desulfuricans* se investigó (Zhao *et al.*, 2009) y se observó una producción máxima de corriente de 0,115 mA/cm².

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Evaluar la degradación de materia orgánica y generación de corriente eléctrica en una celda de combustible microbiana alimentada con agua residual.

2.2 Objetivos específicos

1. Evaluar el desempeño de una celda de combustible microbiana de una sola cámara, con cátodo flotante en circuito cerrado y operada por lotes.
2. Determinar el impacto de la presencia de fenol sobre el desempeño de una CCM de una sola cámara, con cátodo flotante en circuito cerrado y operada por lotes.
3. Determinar el efecto de la resistencia externa fija y variable sobre el comportamiento electroquímico de la CCM y la degradación de fenol.
4. Determinar los valores de las resistencias internas (activación, óhmica y de concentración) mediante el ajuste de los datos experimentales a un modelo reportado en la literatura para celdas de combustible químico.
5. Diseñar, construir y operar una CCM con materiales de bajo costo.

3 METODOLOGÍA

El resumen de la metodología aparece en la Figura 3.1. Se construyeron cinco CCM de una sola cámara; cuatro con cátodo flotante y una con baffles y ánodo en forma de escobillón (Figuras 3.2 y 3.3).



Figura 3.1.- Metodología empleada en el trabajo experimental.

3.1 Construcción de la CCM

3.1.1 CCM con cátodo flotante

Para evaluar el impacto del fenol sobre el desempeño del reactor y el efecto de la resistencia externa (R_{ext}) sobre la degradación de fenol en la CCM se construyeron cuatro celdas de combustible microbiano con cátodo flotante (CCM-CF). Cada CCM-CF fue construida empleando un tubo de acrílico (0.3 cm de espesor, 7 cm de longitud y 5.8 cm de diámetro) y una placa de acrílico (0.5 cm de espesor y 6.5 cm de longitud). El tubo de acrílico sirvió como la cámara anódica mientras que la placa de acrílico fue la

base inferior de la CCM tubular. La base superior estuvo flotando. El ánodo y cátodo fueron colocados en lados opuestos, dentro de la cámara anódica sobre la base inferior y en la base superior respectivamente, a una distancia tal que el volumen de la cámara anódica fuese 120 mL (Figura 3.2). El ánodo (5.8 cm en diámetro) fue hecho de papel carbón (30% sin impermeabilizar; E-Tek, EUA). El cátodo (4.1 cm en diámetro) fue hecho de papel carbón tipo S (E-Tek, EUA), el cual contenía 0.5 mg cm^{-2} de Pt sobre el lado que estaba en contacto con el agua. La resistencia externa parte del circuito exterior varió dependiendo del objetivo del experimento.

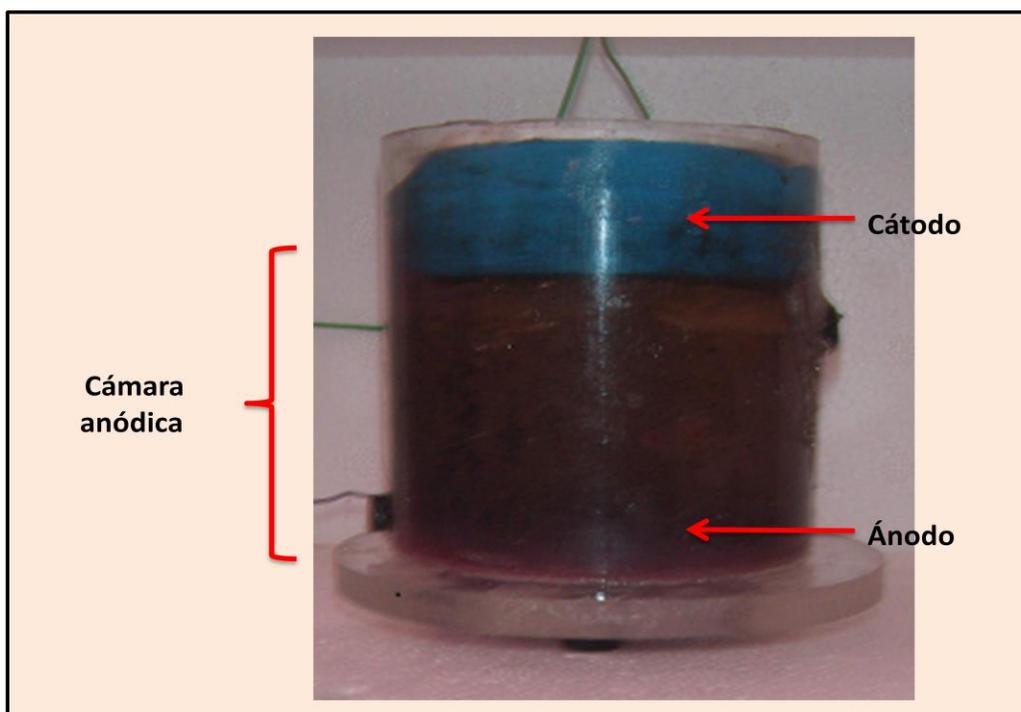


Figura 3.2.- Celda de combustible microbiano con cátodo flotante. Los electrodos se encontraban en lados opuestos de la cámara anódica; el ánodo en la base inferior de la cámara anódica y el cátodo flotando en la base superior. La distancia entre ellos era tal que la cámara anódica tenía un volumen igual a 120 ml.

3.1.2 CCM con baffles y ánodo en forma de escobillón

La CCM construida con materiales de bajo costo fue la denominada celda de combustible microbiano con baffles y ánodo en forma de escobillón (CCM-BAE) (Figura 3.3). La CCM-BAE (9 cm de largo por 6 cm de ancho por 6 cm de alto) fue construida empleando placas de acrílico de 0.5 cm de espesor. Los baffles (5 cm de largo por 4.5 cm de alto) fueron colocados a 1 cm de la entrada y salida respectivamente. El ánodo

fue colocado en la parte central de la cámara anódica, mientras que el cátodo se colocó en la parte central de cada una de las dos caras mayores del paralelepípedo. El ánodo fue hecho de fibras de carbón, obtenidas de una tela de carbón (no impermeabilizada, E-Tek, EUA), de 4.5 cm de longitud que se distribuyeron a lo largo de dos cables de titanio de 7 cm de longitud, los cuales fueron trenzados. El escobillón elaborado tenía 4.5 cm de diámetro exterior y 5 cm de largo (la parte que va inmersa en el anolito) con un volumen final de 22.5 cm³. Con base en las 114 fibras de grafito empleadas, y las medidas promedio de las fibras de grafito (4.5 cm de largo por 0.15 cm de ancho y 0.1 cm de alto) se estimó que el área superficial del electrodo es 7.695 cm² y que la relación entre el área y el volumen es igual a 0.342 cm²/cm³. Los cátodos fueron hechos de papel (30% impermeabilizado; E-Tek, EUA). Para cerrar el circuito se emplearon los mismos hilos de grafito que contenía el escobillón, alambre de cobre y una resistencia externa de 1000 Ω.

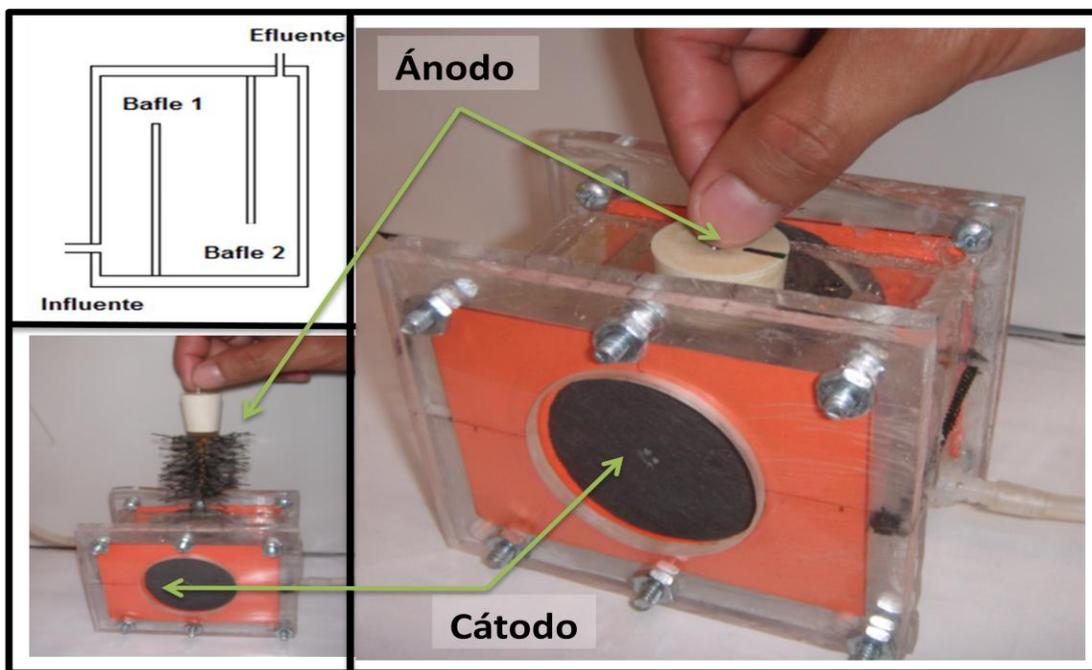


Figura 3.3.- Celda de combustible microbiana de una sola cámara con baffles y con el ánodo en forma de escobillón.

3.2 Inoculación y alimentación

Para la inoculación y alimentación de las cuatro CCM-CF se empleó una mezcla de agua residual (de la planta de tratamiento del campus universitario) y acetato de sodio

(100 mg/L). Para tres de los reactores, las denominadas CCM-CF2, CCM-CF3 y CCM-CF4 la solución de alimentación también contenía fenol. Las CCM fueron operadas de manera discontinua secuencial a temperatura ambiente. El anolito se cambió cada vez que el voltaje decreció a un valor de 50 mV (cuando se evaluó el efecto del fenol sobre el desempeño del reactor) y cada 48 horas (cuando se evaluó el efecto de la resistencia externa sobre la degradación de fenol en el reactor). Las concentraciones de fenol se incrementaron en el rango de 25 a 200 mg/L. Esto se hizo cuando en ciclos repetidos el 80% del fenol inicial fue degradado (cuando se evaluó el efecto del fenol sobre el desempeño del reactor) y cada 3 ciclos (cuando se evaluó el efecto de la resistencia externa sobre la degradación de fenol en el reactor).

Para el caso de la CCM-BAE se empleó una mezcla de agua residual (de la planta de tratamiento del campus universitario) (20%) y solución sintética (80%). La solución sintética contenía por litro: 0.25 g de NH_4Cl , 0.6 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.1 g de KCl , 10 mL de una mezcla de minerales (Lovley y Phillips, 1988), 15 mL de una mezcla de vitaminas (Lovley y Phillips, 1988) y 0.4 g de CH_3COONa . El pH del medio fue ajustado a 6.8 con NaHCO_3 .

3.3 Mediciones, cálculos y análisis

Voltaje

El voltaje fue registrado cada minuto empleando una tarjeta de adquisición de datos NI-USB-6009 de National Instruments (Austin, TX., USA) conectada a una computadora personal que contenía el programa LabView 7.1 y un software de registro de los voltajes medidos. La Figura 3.4 muestra los montajes experimentales empleados durante la experimentación.

Fenol

Las concentraciones de fenol (Aldrich, pureza $\geq 99.0\%$) se midieron mediante el método espectrofotométrico de la 4-aminoantipirina (APHA, 1992). Partiendo de que el fenol de la muestra reacciona con la 4-aminoantipirina en presencia de ferrocianuro de potasio en medio alcalino (pH de 7.9 ± 0.1) (se forma un complejo de color, que va del amarillo

al rojo intenso), a cada 50 mL de muestra filtrada (microfibra de vidrio GFA Whatman) se le adicionaron 1.25 mL de hidróxido de sodio, 0.25 mL de ferrocianuro de potasio y 0.25 mL de 4-aminoantipirina. La mezcla se agitó y después de 10 min se midió la absorbancia en un espectrofotómetro a 500 nm. El resultado dado por el instrumento es una concentración que se calculó empleando una curva de calibración. Es importante mencionar que fue necesario elaborar un blanco para cada lote de muestras. El blanco constó de 50 mL de agua destilada y recibió el mismo tratamiento que las muestras.

Demanda química de oxígeno

Para la determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) se empleó el método HACH. La DQO es empleada como una medición del oxígeno equivalente de la materia orgánica de una muestra que es susceptible a la oxidación por un oxidante químico fuerte. Para la determinación de la DQO se emplearon tubos con ácido sulfúrico y mezcla crómica para los rangos de 0-1 500 mg O₂/L, para los influentes, y de 0-150 mg O₂/L, para los efluentes. Se le adicionó a cada tubo HACH 2 mL de una dilución 1:4 de la muestra filtrada (microfibra de vidrio GFA Whatman). Posteriormente, los tubos fueron colocados durante dos horas en un digestor previamente calentado a 150°C. Después de que los tubos tuvieron la temperatura ambiente se midió la concentración en el espectrofotómetro a 620 nm con el programa 435 COD HR. Se elaboraron blancos para cada lote y rango de tubos.

Intensidad de corriente

Para calcular la intensidad de corriente o corriente (I) se empleó la fórmula $I = V/R_{ext}$, donde (R_{ext}) fue la resistencia externa que colocamos en el circuito externo (Logan et al., 2006).

Densidad de corriente

La densidad de corriente (DC) Es el resultado de dividir la intensidad de corriente generada entre el área de ánodo (Logan et al., 2006).

Potencia

La potencia (P) fue calculada mediante $P = IV$ (Logan *et al.*, 2006).

Densidad de potencia

La densidad de potencia (DP) es el resultado de dividir la potencia generada entre el área de ánodo (Logan *et al.*, 2006).

Eficiencia coulombica

La eficiencia coulombica (ϵ_C) se calculó mediante la formula $\epsilon_C = (C_P/C_T)100\%$, donde C_P es el número total de Coulombs calculados mediante la integración de la corriente a lo largo del tiempo ($C_P = \int_0^t I dt$), C_T es la cantidad teórica de Coulombs que están disponibles de la DQO, la cual fue calculada como ($C_T = FbV_{An}\Delta DQO / M$) donde I fue la intensidad de corriente, t fue el tiempo de duración del ciclo, F fue la constante de Faraday (96 485 C/mol de electrones), b fue el número de electrones intercambiados por mol de oxígeno (4), V_{An} fue el volumen que ocupó el líquido en la cámara anódica, M fue el peso molecular del oxígeno (32) y ΔDQO es el cambio de DQO durante el ciclo (Logan *et al.*, 2006).

Curvas de polarización

Las curvas de polarización se trazaron graficando los promedios de las densidades de corriente (eje de las abscisas) y de los voltajes (eje de las ordenadas) que se registraban en n minutos, cuando se variaba la resistencia externa en un rango (Logan *et al.*, 2006). El valor de n se especifica en cada experimento, así como el rango de resistencias empleadas y la forma en que se variaron estas.

Curvas de potencia

Las curvas de potencia se trazaron graficando los promedios de las densidades de corriente (eje de las abscisas) y de las densidades de potencia (eje de las ordenadas) que se registraban en n minutos, cuando se variaba la resistencia externa en un rango (Logan *et al.*, 2006). El valor de n se especifica en cada experimento, así como el rango de resistencias empleadas y la forma en que se variaron estas.

Resistencia interna

La resistencia interna óhmica fue calculada de las curvas de potencia y polarización de acuerdo a Logan *et al.*, (2006) y de acuerdo al método descrito por Ieropoulos *et al.*, (2010): $R_{interna} = (V_{O/C}/I_L) - R_L$, donde $V_{O/C}$ es el valor del voltaje a circuito abierto de la CCM, I_L es la corriente a la resistencia externa de operación y R_L es la resistencia externa de operación. Las resistencias internas de activación y de concentración se calcularon dividiendo cada una de los tipos de pérdidas entre la intensidad de corriente (Pei-Yuan y Zhong-Liang, 2010).

Pérdidas de polarización

Las pérdidas internas (de activación, óhmica y de concentración) se calcularon mediante el ajuste de los datos experimentales obtenidos de las curvas de polarización a un modelo empleado en celdas de combustible químico. El modelo empleado es $V_{cc} = V_{ca} - (a + b \ln I) - IR_{\text{óhmica}} - c \ln \left(\frac{I_L}{I_L - I} \right)$ donde $\eta_{\text{act}} = a + b \ln I$, representa las pérdidas de activación basadas en el logaritmo de la corriente y en las constantes a y b; $\eta_{\text{óhmicas}} = IR_{\text{óhmica}}$ son las pérdidas óhmicas basadas en la corriente I y la resistencia interna óhmica $R_{\text{óhmica}}$; $\eta_{\text{conc}} = c \ln \left(\frac{I_L}{I_L - I} \right)$ son las pérdidas de concentración, donde c es una constante empírica y I_L es la corriente límite (Wen *et al.*, 2009).

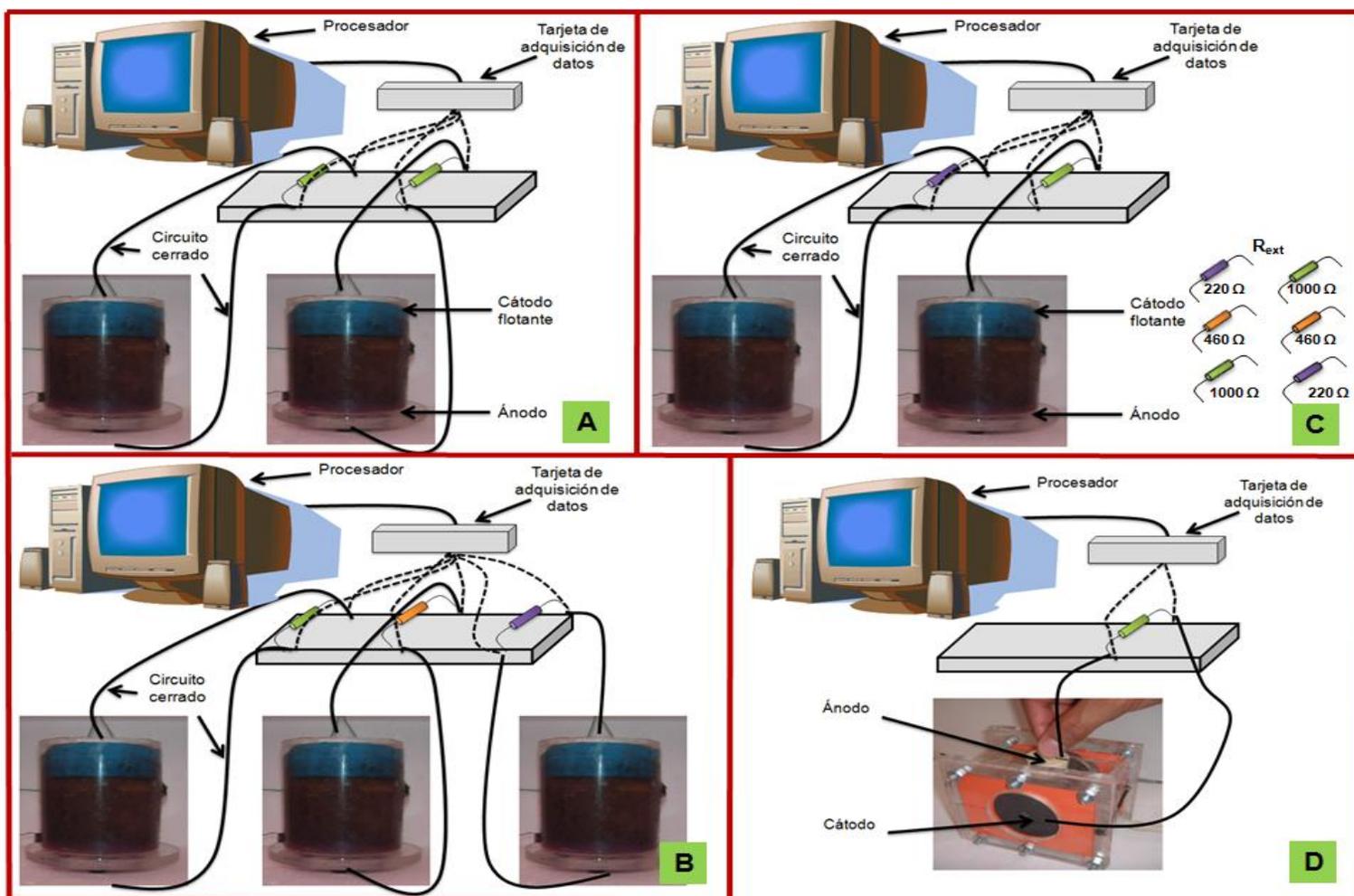


Figura 3.4.- Montaje experimental empleado durante la evaluación de: (A) el impacto del fenol sobre el desempeño de la CCM-CF (capítulos 4 y 5) (nótese que ambas CCM operaron con la misma R_{ext}); (B) la influencia de la R_{ext} fija sobre el desempeño de una CCM-CF que degrada fenol (capítulo 5) (nótese que se operaron 3 CCM con distinta R_{ext}); (C) la influencia de la R_{ext} variable sobre el desempeño de una CCM-CF que degrada fenol (capítulo 6) (nótese que el orden en que se varió la R_{ext} en ambas CCM no fue igual); y (D) operación de una CCM construida con materiales de bajo costo.

4 TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES CON UNA CCM DE UNA SOLA CÁMARA, SIN MEMBRANA Y CON CÁTODO FLOTANTE

4.1 Introducción

El tratamiento de aguas residuales por medio de lodos activados, el proceso biológico convencional más empleado, presenta dos grandes desventajas que incrementan sus costos de operación: (1) requiere el uso de energía eléctrica durante las etapas de aireación y recirculación (Rabaey y Verstraete, 2005), y (2) produce una gran cantidad de residuos sólidos, los cuales deben someterse a un tratamiento para posterior disposición (Ahn y Choi, 2004).

Se ha propuesto el empleo de las CCM como una alternativa debido a que durante su operación se obtiene corriente eléctrica y cantidades bajas de lodos (Oh *et al.*, 2010).

Para aplicaciones prácticas, de los diseños propuestos, la CCM de una sola cámara ofrece grandes ventajas sobre los dispositivos de dos cámaras (Fan *et al.*, 2007): (1) el cátodo es aireado de manera pasiva y por lo tanto se reducen los costos al evitarse el empleo de energía eléctrica, (2) no se reciclan o se regeneran químicos de la cámara catódica, por lo que se simplifica su operación, y (3) se reduce el espacio ocupado por la CCM, obteniéndose densidades volumétricas de potencia mayores. Por otro lado, las CCM de una sola cámara que carecen de membrana son una gran promesa debido a que se reducen los costos y su configuración se simplifica. Además, si se incluye un cátodo flotante a la CCM de una sola cámara se evita la pérdida de superficie activa del electrodo al no acumularse el gas producido durante la reacción anódica.

Con base en lo anterior se planteó el objetivo de construir y evaluar el desempeño de una celda de combustible microbiana de una sola cámara, sin membrana, con cátodo flotante y operada por lotes.

4.2 Metodología

La CCM de una sola cámara, sin membrana y con cátodo flotante (CCM-CF) fue construida como se especifica en la metodología general. La resistencia del circuito exterior se fijó en 1000 Ω , empleando una resistencia externa. El cátodo fue colocado

de tal manera que el Pt quedó sobre el lado que estuvo en contacto con el agua, con la intención de evitar el incremento de la resistencia del cátodo-electrodo (Yang *et al.*, 2009).

Durante la operación de la CCM-CF los microorganismos presentes en el agua residual sirvieron como inóculo. La temperatura ambiente fue la temperatura de operación. Se utilizó agua residual de la planta de tratamiento del campus universitario para la alimentación. La alimentación o reemplazo del anolito se realizó cada vez que el voltaje generado decrecía hasta llegar al valor de 50 mV.

La Figura 4.1 muestra el diagrama de la metodología que se siguió durante los 31 ciclos de operación. Las mediciones de voltaje, pH y DQO se llevaron a cabo un día después de haber alimentado la CCM, mientras que los tiempos para la estabilización y la duración de la estabilización se determinaron al final el ciclo.

En relación con el cálculo de la corriente, densidad superficial de potencia y eficiencia coulombica, estos se llevaron a cabo después de concluirse cada ciclo. Las curvas de polarización y de potencia se trazaron con el propósito de determinar la resistencia externa con la cual se deberá operar la CCM para lograr su potencia máxima (Logan *et al.*, 2006). Las curvas se trazaron después de que los ciclos 26 y 27 cumplieron un día de iniciados. Para ello se promediaron y graficaron los voltajes registrados cada 3 minutos cuando la resistencia externa se varió desde 6700 Ω hasta 1 Ω , pasando por varias resistencias externas intermedias.

La operación de la CCM se detuvo cuando los valores de la densidad superficial de potencia fueron estables. Para ello se ajustaron los valores obtenidos a un modelo exponencial. Se seleccionó a la densidad superficial de potencia como el indicador de la estabilidad, debido a que es la variable de respuesta que se busca maximizar durante la operación de las CCM (Ahn y Logan 2010).

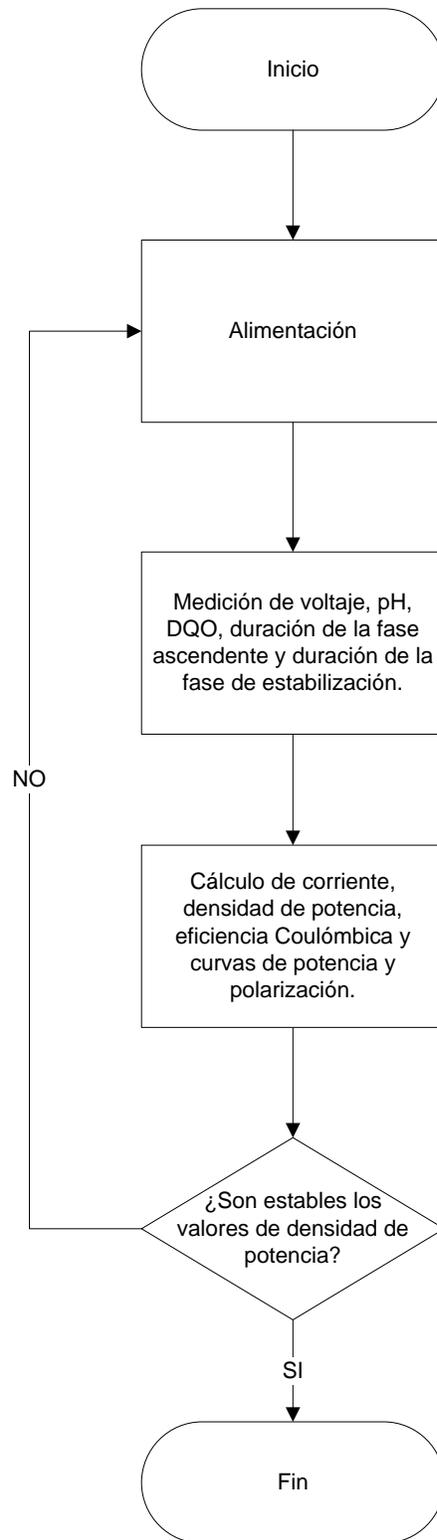


Figura 4.1.- Diagrama de proceso del análisis del comportamiento de la CCM con cátodo flotante.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Voltaje registrado durante la operación de la CCM

Los resultados experimentales muestran que la CCM puede generar electricidad empleando como sustrato una mezcla de agua residual y acetato, y las bacterias presentes en la misma como inóculo: La Figura 4.2 muestra los voltajes registrados durante los 31 ciclos de operación.

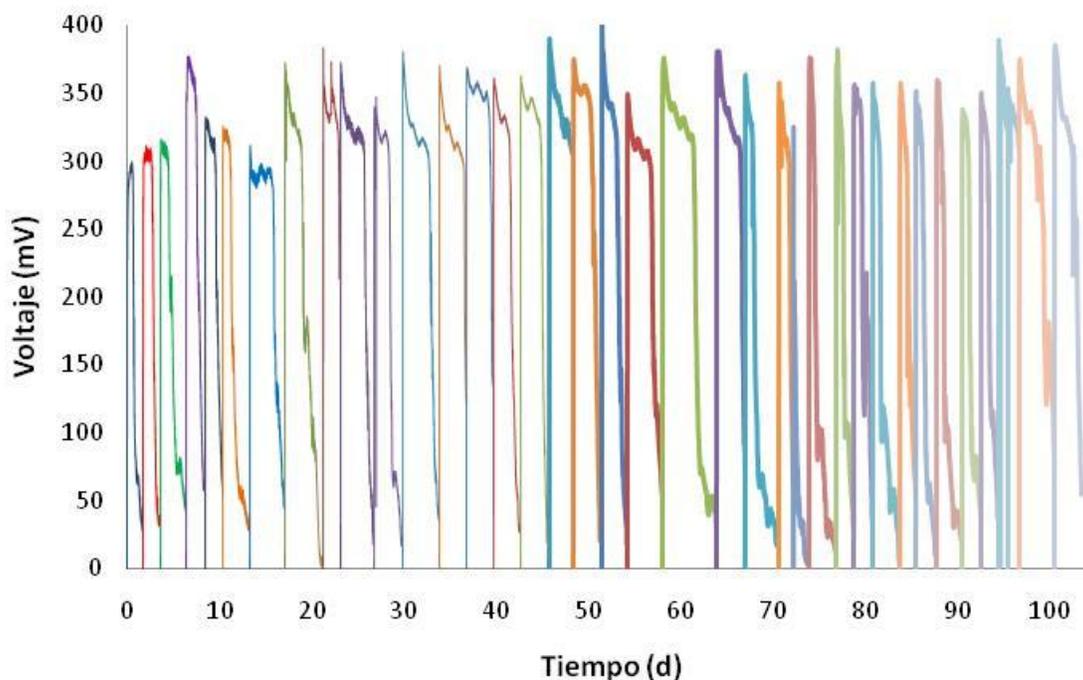


Figura 4.2.- Voltajes registrados durante la operación de la CCM de una sola cámara y con cátodo flotante.

Cuando la alimentación fue introducida por primera vez a la CCM con cátodo flotante, se midió inmediatamente un voltaje inicial de 169.8 mV. (Figura 4.3), el cual podría deberse a la diferencia de potencial entre los dos electrodos basada en factores químicos y biológicos (Min *et al.*, 2005). A partir de entonces, el voltaje empezó a incrementarse debido a la actividad biológica, y se estabilizó en valores cercanos a 290 mV durante un día. Después de la fase estable, el voltaje empezó a disminuir. Cuando éste llegó a un valor cercano a 50 mV, el sustrato en la cámara anódica fue reemplazado, iniciando un nuevo ciclo.

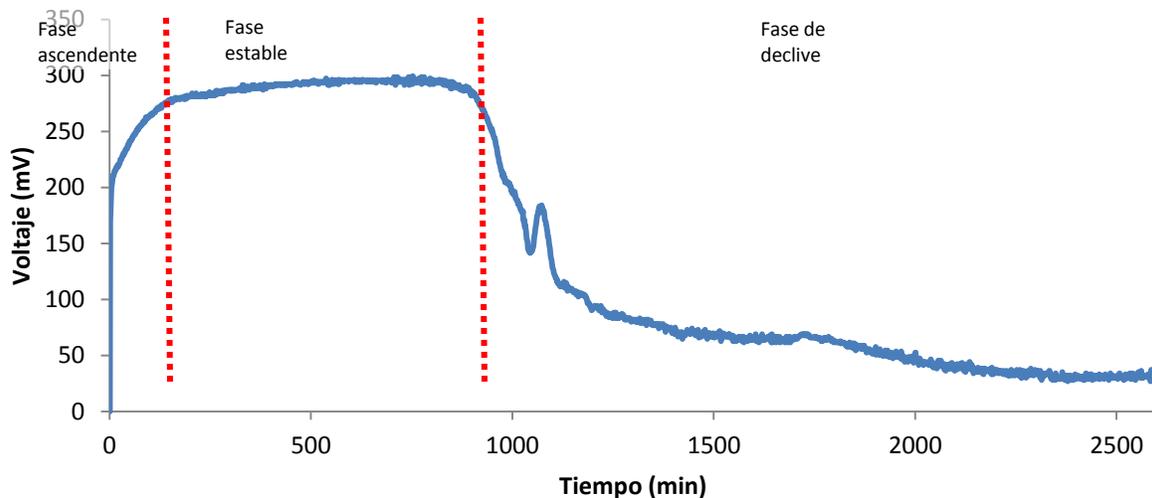


Figura 4.3.- Comportamiento del voltaje registrado durante el primer ciclo de operación de la CCM.

Se observó que la generación de electricidad de cada ciclo incluyó tres fases: fase ascendente, fase estable y fase de declive. Para cada ciclo, se daba por terminada la fase ascendente cuando el valor del voltaje registrado era mayor al 90% del valor máximo, mientras que la fase estable y la fase de descenso terminaban cuando el voltaje registrado era menor al 90% del valor máximo y cuando el voltaje registrado era menor a 50 mV respectivamente. El periodo de la fase ascendente en el primer ciclo fue mayor que en los siguientes ciclos, probablemente causado por los procesos de enriquecimiento y formación de la biopelícula de bacterias ánodo-respiratorias sobre el ánodo (Figuras 4.3 y 4.4). Los datos muestran que los voltajes de salida son mayores en los últimos ciclos que en el primero (un máximo de 401.4 mV en el tercer ciclo contra 299.4 mV en el primero) (Figura 4.2). Se observó que los tiempos para la alcanzar la fase estable disminuyeron a valores cercanos a 30 min a partir del ciclo 5 (Figura 4.4) lo que se tradujo en una rápida recuperación del voltaje de salida generado después de reemplazar el sustrato en los ciclos posteriores, demostrando que los microorganismos anclados a la superficie del ánodo contribuyen en mayor grado a la generación de corriente eléctrica que los microorganismos plantónicos (los que se encuentran suspendidos en el anolito). De lo contrario, el voltaje de salida debería disminuir debido a la remoción de la mayoría de las bacterias suspendidas con el reemplazo del anolito. Estos resultados son consistentes con la investigación hecha por Bond and Lovley (2003).

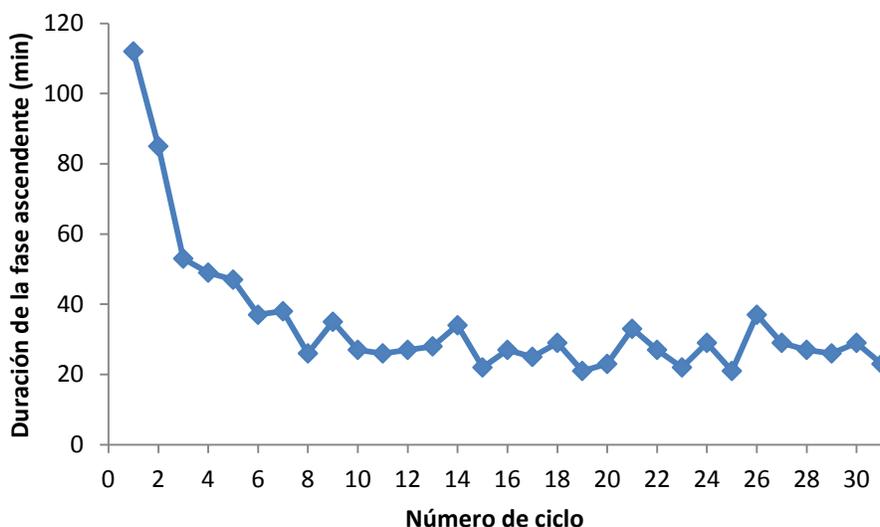


Figura 4.4.- Duración de la fase ascendente de los comportamientos del voltaje generado durante la operación de la CCM.

4.3.2 Eficiencia del proceso para disminuir la DQO del agua y generar corriente eléctrica

La CCM-CF desarrollada en este estudio fue capaz de llevar a cabo la generación de corriente eléctrica y el tratamiento de agua residual; debido a que durante los 31 ciclos de operación, se registró voltaje (Figura 4.3) y se obtuvieron porcentajes de remoción de materia orgánica que oscilaron entre 39 y 93% (los valores de remoción oscilaron entre 96 y 600 mgO₂/L) (Figura 4.5). Se observó que la DQO del efluente disminuyó a lo largo de la operación, desde valores de 200 mgO₂/L hasta valores cercanos a 50 mgO₂/L, probablemente debido a la estabilización de la comunidad de microorganismos de la biopelícula.

La densidad de potencia y la eficiencia coulombica variaron entre 33.9 y 61.0 mW/m², y entre 6 y 21% respectivamente. La densidad de potencia a lo largo de la operación de la celda se incrementó de un valor mínimo a un valor máximo, el cual se mantuvo constante después del ciclo 8 (Figura 4.6).

En cuanto a la eficiencia coulombica, ésta no mostró un comportamiento definido en los primeros 22 ciclos. Esto puede deberse a que la composición química del agua residual pudo no ser la misma.

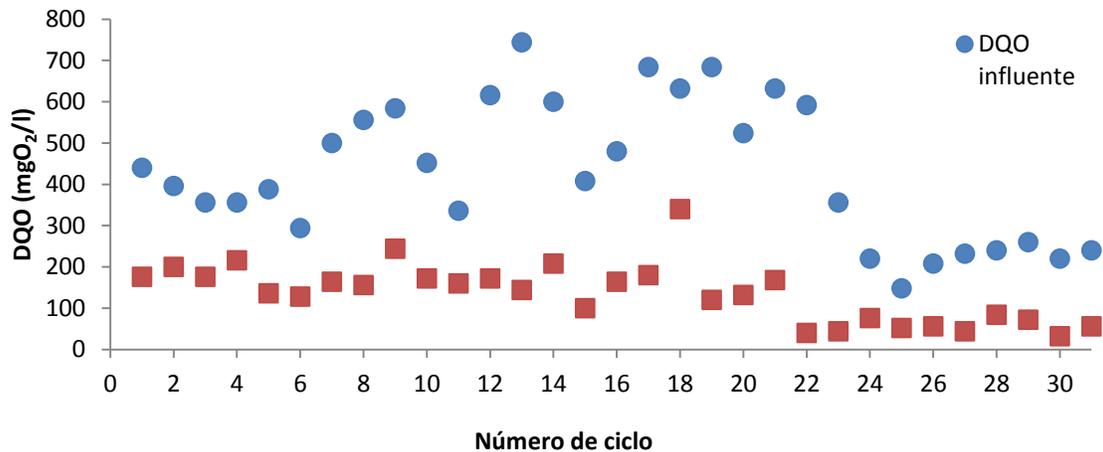


Figura 4.5.- Degradación de materia orgánica.

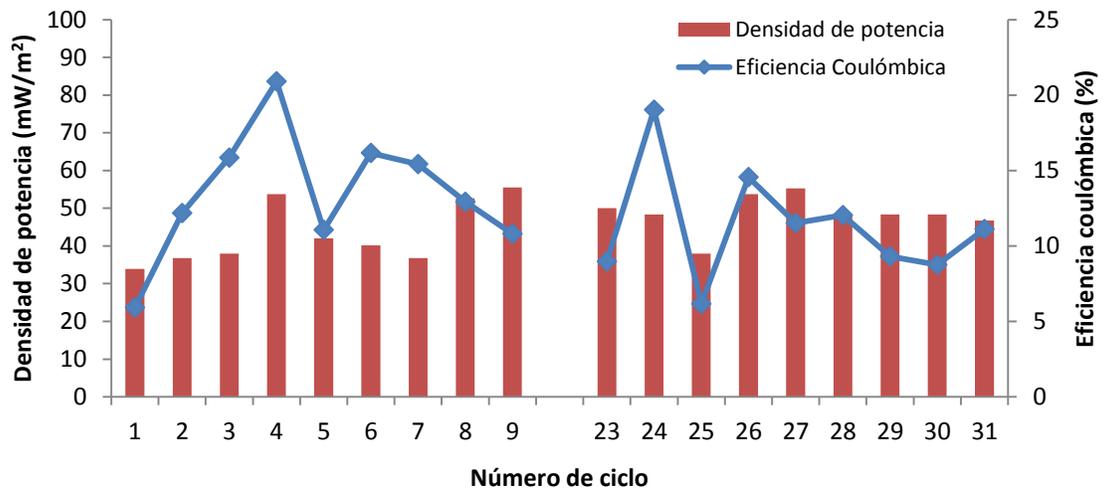


Figura 4.6.- Densidad de potencia y eficiencia coulombica a lo largo de la operación de la CCM.

Los valores de eficiencia coulombica alcanzados (un máximo de 21%) son valores bajos, en comparación con los alcanzados en otros estudios (se alcanzó una eficiencia coulombica de 55% en una CCM alimentada con glucosa) (Liu y Logan, 2004). Generalmente, la eficiencia coulombica se ve disminuida por el empleo de aceptores alternos de electrones, los cuales están presentes en el agua residual; los procesos competitivos como la fermentación y metanogénesis; y la difusión de oxígeno a través del cátodo (Li *et al.*, 2008). En nuestros experimentos no se descarta que los valores bajos se deban a lo mencionado anteriormente, debido a que se empleó agua residual real, el pH al cual se trabajó fue mayor a 6.5 y la cámara anódica, en la parte superior, no se encontraba en condiciones anaerobias.

4.3.3 Densidad de potencia y estabilidad de la CCM

Se tomó la estabilidad de los valores de la densidad de potencia como el indicador de que la CCM se encontraba estable. Para ello se ajustó un modelo exponencial por mínimos cuadrados a los datos experimentales.

$$y = y_0 + (y_f - y_0)(1 - e^{-n/k}) \quad (4.1)$$

donde n es el número de ciclo, k es una constante de tiempo, y_0 es el valor teórico que toma la variable en el antes de empezar la prueba ciclo y y_f es el valor que tomaría la variable si se hiciera un número infinito de ciclos. Se empleó el programa Excel 2007 para encontrar el valor de la constante k y para después determinar el correspondiente valor de y_f

La Figura 4.7 muestra los datos experimentales y la curva producida durante el ajuste del modelo a los mismos. En el modelo, cuando $n = 3k$ se alcanza prácticamente el valor final. Para los datos, esto corresponde al ciclo 11, por lo que podemos decir que los valores de potencia se estabilizaron después de este mismo ciclo y que la CCM-CF ya se encontraba estable.

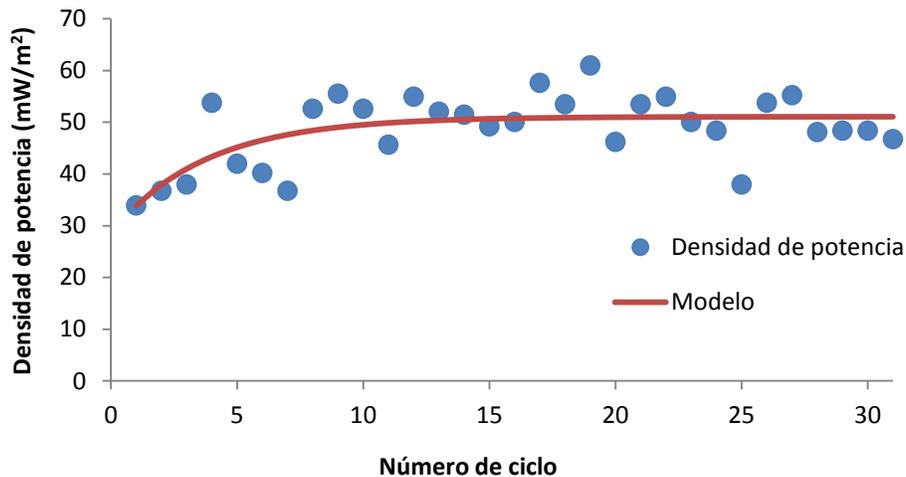


Figura 4.7.- Ajuste de un modelo exponencial a los valores de densidad de potencia obtenidos con la CCM.

4.3.4 Determinación de la resistencia externa óptima para el diseño.

Según Logan *et al.*, (2006), se obtendrá una potencia de salida mayor cuando la CCM se opere con la resistencia externa adecuada (la que corresponde al punto más alto de la curva de potencia). En el caso de la CCM empleada de éste estudio la resistencia mencionada es 460Ω que corresponde a 60 mW/m^2 de densidad de potencia y a 222 mA/m^2 de densidad de corriente (Figura 4.8).

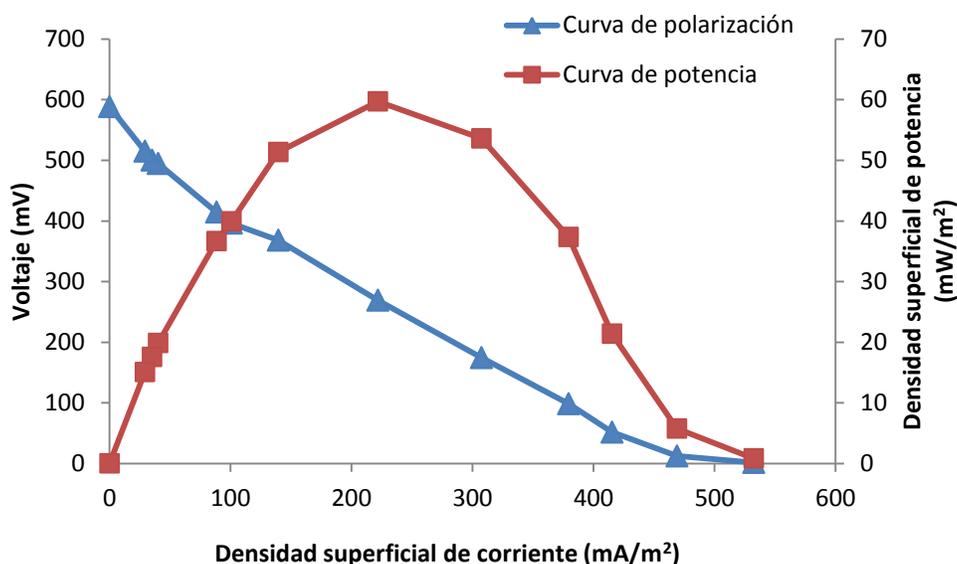


Figura 4.8.- Curva de polarización y de potencia de la CCM

4.4 Conclusiones parciales

La celda de combustible microbiana con cátodo flotante generó densidad de potencia eléctrica (estabilizándose en valores cercanos a 50 mW/m^2 en los últimos ciclos) mientras que removía materia orgánica (los valores oscilaron entre 140 y $600 \text{ mgO}_2/\text{L}$). Durante su operación se observó que el comportamiento del voltaje registrado presentó tres zonas definidas: fase de ascenso, fase estacionaria y fase de declive. Al mismo tiempo se notó que la duración de la fase de ascenso disminuyó conforme se incrementaban los ciclos de operación (pasó del valor máximo de 120 minutos en el primer ciclo a valores cercanos a 30 minutos en los últimos).

Se detectó que la tendencia de DQO del efluente fue a disminuir a lo largo de la operación; en los primeros ciclos los valores estuvieron cercanos a $200 \text{ mgO}_2/\text{L}$,

mientras que en los últimos ciclos disminuyeron hasta 50 mgO₂/L. Por otro lado, la eficiencia coulombica presentó valores de 13 ± 4%. Con base en los resultados obtenidos de la curva de potencia, se recomienda que, para lograr una potencia de salida máxima con este diseño, la CCM se opere con una resistencia externa igual a 460 Ω.

5 IMPACTO DE LA PRESENCIA DE FENOL SOBRE EL DESEMPEÑO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA DE UNA SOLA CÁMARA, SIN MEMBRANA Y CON CÁTODO FLOTANTE

5.1 Introducción

En las CCM, el sustrato es considerado como uno de los factores biológicos más importantes que afectan la generación de electricidad (Liu *et al.*, 2009). Los sustratos empleados en las CCM van desde los compuestos puros a las mezclas complejas de la materia orgánica presente en las aguas residuales.

El fenol ha sido detectado en efluentes de industrias, incluyendo la de gasificación de carbón, la farmacéutica, y la de producción de plaguicidas, fertilizantes, colorantes, y otros químicos. Aunque el fenol es biodegradable de manera aerobia y anaerobia, puede inhibir el crecimiento de los microorganismos a elevadas concentraciones, aún para las especies que lo emplean como sustrato.

En condiciones anaerobias, el fenol ha sido degradado por bacterias metanogénicas, desnitrificantes, sulfatorreductoras y reductoras de hierro. Sin embargo, los procesos que producen metano no han sido ampliamente utilizados debido a la baja recuperación energética del fenol y sus altos costos de operación. Por otro lado, bajo condiciones de desnitrificación, sulfatorreducción y reducción de Fe, el agotamiento de los aceptores de electrones puede prevenir la completa degradación de fenol (Luo *et al.*, 2009).

En una CCM, la degradación de la materia orgánica se lleva a cabo en la cámara anódica por microorganismos que emplean a la respiración anaerobia para obtener energía. Se sabe que las rutas de respiración anaerobia requieren de aceptores externos de electrones y que en una CCM los electrones pasan de los microorganismos al ánodo (el aceptor de electrones dentro de la cámara anódica), para después ser donados a otro aceptor de electrones que se encuentra en la cámara catódica por medio del circuito exterior que conecta los electrodos. La CCM de una sola cámara, sin membrana y con cátodo flotante ofrece una alternativa a la degradación de

fenol debido a que emplea al oxígeno contenido en el aire, como el aceptor final de electrones.

Este estudio determina el impacto de la presencia de fenol sobre el desempeño de una celda de combustible microbiana de una sola cámara, sin membrana y con cátodo flotante.

5.2 Metodología

Esta CCM fue operada en paralelo a la CCM mencionada anteriormente, por lo que se siguió la misma metodología.

La única diferencia que se aplicó fue que para alimentarla se preparó una mezcla de agua residual, acetato de sodio (con una concentración final de mezcla igual a 100 mg/L) y fenol. La concentración de fenol se fue incrementando de 25 a 200 mg/L (pasando por 50 y 100 mg/L), cuando en 3 ciclos repetidos se lograba degradar el 80%.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Comportamiento de las CCM

La CCM alimentada con agua residual, acetato de sodio y fenol (posteriormente se denomina CCM alimentada con fenol o CCM-CF2) fue capaz de producir electricidad y degradar la materia orgánica presente en el agua residual. La Tabla 5.1 muestra una comparación del comportamiento de la misma y lo compara con el obtenido por la CCM que se alimentó sin fenol (CCM-CF1). Se observa que los comportamientos de ambas son similares lo que quiere decir que el fenol parece no impactarle.

Los valores de eficiencia coulombica (13%) mayores que los reportados por Luo *et al.*, (2009) (2.7%) en una celda de combustible microbiana de dos cámaras con cátodo acuoso y que emplea al oxígeno como aceptor de electrones. Esto pudo deberse a que la concentración de oxígeno que ellos manejaron fue menor a la empleada en este trabajo (21%).

5.3.2 Eficiencia del proceso para remover fenol

La concentración de fenol se fue incrementando de 25 a 200 mg/L. Esto fue hecho cuando en ciclos repetidos, 80% del fenol inicial fue degradado. La Figura 5.1 muestra el porcentaje de degradación de fenol en los primeros 18 ciclos. Se observa que para las tres primeras concentraciones de fenol en el influente (25, 50 y 100 mg/L) los porcentajes de degradación van de un valor menor a uno mayor. Esto puede deberse al proceso de aclimatación al que están sujetos los microorganismos. Probablemente, los porcentajes de degradación de fenol para estas tres concentraciones se hubiesen estabilizado si la concentración de fenol en el influente se hubiese mantenido constante.

Tabla 5.1.- Resumen del comportamiento de las CCM¹

Medición o cálculo	Anolito de la CCM	
	Agua residual + acetato (CCM-CF1)	Agua residual + acetato + fenol (CCM-CF2)
Voltaje (mV)	349 ± 48	349 ± 40
Δ DQO (mgO ₂ /L)	315 ± 161	355 ± 186
pH	7.23 ± 0.34	7.20 ± 0.30
Densidad de potencia (mW/m ²)	46 ± 12	47 ± 11
Eficiencia coulombica (%)	12 ± 4	13 ± 7

¹ Se muestra a partir del ciclo 13 (cuando ambas CCM ya se encontraban estables en cuanto a los valores de las mediciones y cálculos reportados y cuando la concentración de fenol en la alimentación de la CCM-CF2 ya era igual a 200 mg/L).

Por otro lado, cuando el influente tuvo una concentración de 200 mg/L no se observó el mismo comportamiento en los porcentajes de degradación. Esto puede deberse a que la población de microorganismos que empleaba al fenol como fuente de carbono pudo no ser la misma que la que emplea a la materia fácilmente biodegradable y a que probablemente la mayor parte de estos microorganismos degradadores de fenol

podieron ser plantónicos y se veían disminuidos en número cada vez que se reemplaza el anolito. Por lo que el porcentaje de degradación de fenol probablemente fue una función de la cantidad inicial de estos microorganismos presentes en la cámara anódica durante cada ciclo (los que ingresaron con el agua residual y los que formaban parte de la biopelícula).

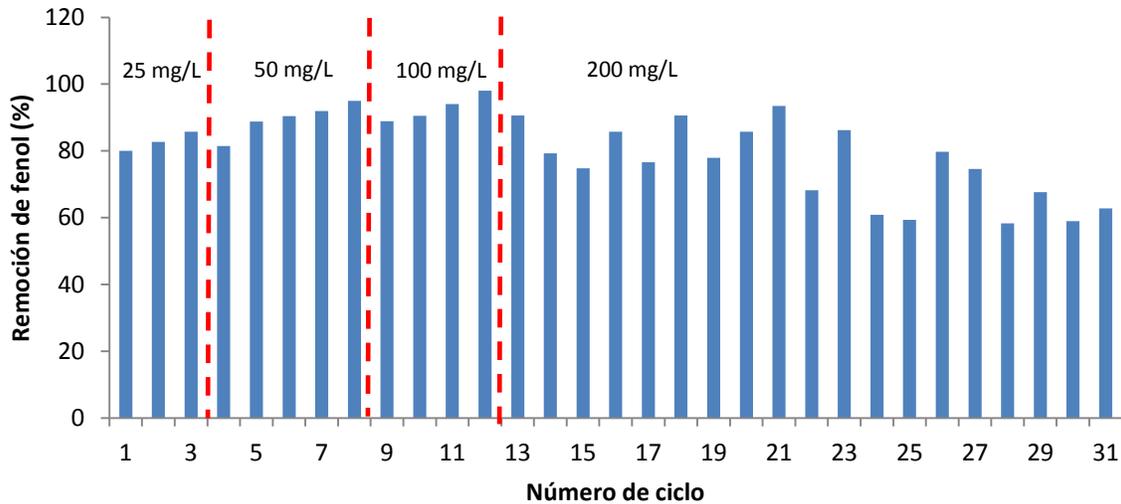


Figura 5.1.- Porcentaje de degradación de fenol en los primeros 18 ciclos

El porcentaje de degradación de fenol para 200 mg/L fue $75 \pm 12\%$.

5.3.3 La resistencia interna y las curvas de polarización y de potencia

La Figura 5.2 muestra las curvas de polarización y de potencia hechas con los promedios de los valores de las 2 curvas trazadas durante los ciclos 26 y 27. Se observó que las curvas presentaron comportamientos parecidos, con excepción del punto obtenido con la resistencia externa más pequeña (en la CCM alimentada con fenol se detectó un fenómeno conocido como sobrepaso; el cual es una disminución no esperada y repentina de la corriente eléctrica que ocurre cuando se cambia la resistencia externa del circuito por una menor).

Ieropoulos *et al.*, (2010) plantea que el fenómeno de sobrepaso puede deberse al resultado del agotamiento de electrones y iones como consecuencia del empleo de resistencias externas pequeñas. Al emplearse resistencias externas pequeñas, la demanda de electrones llega a exceder la velocidad con la cual los electrones pueden

ser suministrados por los microorganismos (debido que el circuito es más conductivo), y como consecuencia el anolito carece de electrones e iones. Por su parte Niel *et al.*, (2011), después de un análisis de la resistencia anódica, concluyen que el sobrepaso de voltaje se debe a la resistencia de los microorganismos ánodo-respiratorios al empleo de sustrato y a la resistencia a la transferencia de electrones hacia el ánodo. Considerando que ambas CCM removieron cantidades similares de materia orgánica (expresada como DQO) proponemos a la resistencia de transferencia de carga como la probable responsable de la aparición del sobrepaso de potencia en la CCM-CF2.

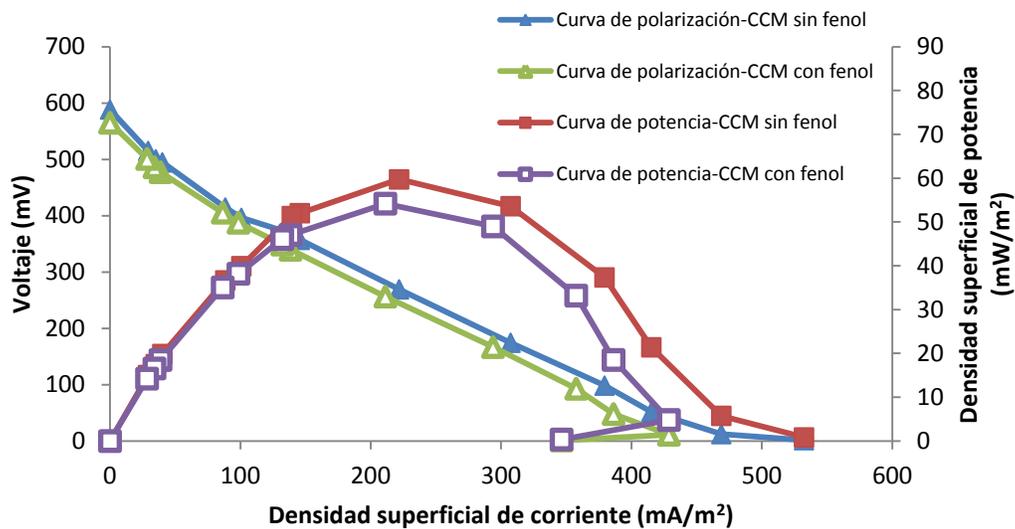


Figura 5.2.- Curvas de polarización y de potencia de las CCM-CF (alimentada con fenol y alimentada sin fenol)

Los valores de corriente y potencia generados con las resistencias externas no fueron los mismos en ambas CCM, la alimentada con fenol generó los valores menores; lo que demuestra que la resistencia externa y el fenol afectan el comportamiento de la CCM. Este comportamiento es más notorio cuando la resistencia externa es menor (lado derecho de las curvas) y tiende a desaparecer conforme se incrementa la resistencia externa (lado izquierdo de las curvas).

La resistencia externa óptima, aquella con la cual se logra el punto máximo en la curva de potencia, fue la misma para ambas CCM (460 Ω). Sin embargo, la potencia máxima, la que obtiene cuando la CCM es operada con la resistencia externa óptima, fueron distintas (60 mW/m² y 54 mW/m² para las CCM alimentada sin fenol y con fenol

respectivamente). Esto ya se esperaba debido a que la potencia máxima de salida se encuentra en la zona de desfase de los valores de las curvas.

5.4 Conclusiones parciales.

La celda de combustible microbiana con cátodo flotante alimentada con fenol, presentó un comportamiento parecido a la CCM alimentada sin fenol. El fenol no impactó el comportamiento de la CCM en cuanto a la generación de voltaje (346 ± 30 V), remoción de materia orgánica (329 ± 165 mgO₂/L), pH (7.2 ± 0.3), densidad de potencia (46 ± 9 mW/m²) y eficiencia coulombica (13 ± 7). Se presume que la resistencia externa con la cual se operaron las CCM podría ser la causa de que ambos reactores tuvieran comportamientos similares (se operaron con una resistencia externa igual a 1000 Ω, la cual está en la zona donde las curvas de polarización y de potencia de ambas CCM tienen valores similares de densidad de corriente, densidad de potencia y voltaje). Los porcentajes de degradación de fenol oscilaron entre 98 y 58%.

6 INFLUENCIA DE LA RESISTENCIA EXTERNA FIJA SOBRE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA QUE DEGRADA FENOL.

6.1 Introducción

La potencia máxima de salida es hasta el momento insuficiente para las aplicaciones prácticas de las CCM como sistema de transformación de energía. Con la intención de mejorarla, se han propuesto nuevos materiales para la construcción de la celda (Ieropoulos *et al.*, 2005), cambios en la configuración de la misma (Logan *et al.*, 2007) y la manipulación de los parámetros del proceso como lo son el tiempo de retención hidráulica (TRH) y el pH (Jadhav y Ghangrekar *et al.*, 2009), la temperatura (Ahn y Logan 2010), la presencia o ausencia de luz (Xing *et al.*, 2009) y la diferencia de potencial entre los electrodos (Jung y Regan *et al.*, 2011).

Se sabe que la tasa de transferencia de electrones es influenciada por la diferencia de potencial entre el donador y el aceptor final, debido a que los electrones deben transferirse de un potencial más negativo a un potencial menos negativo. La diferencia de potencial se ve afectado por factores intrínsecos, como el material del electrodo, la composición del electrolito, las reacciones electroquímicas, y los catalizadores (biopelícula en los SBE). La diferencia de potencial también se puede controlar externamente mediante un potencióstato o con resistencias externas (R_{ext}). Los potencióstatos permiten polarizar el electrodo de trabajo y su contraelectrodo, mientras que las resistencias externas simplemente regulan el potencial del ánodo (E_{an}) y la corriente sin aporte de energía (Jung *et al.*, 2011).

A nuestro conocimiento, los estudios con distinta resistencia externa en CCM se han limitado a influentes que no contienen sustancias inhibitorias y a conocer el efecto de la resistencia externa sobre la diversidad bacteriana y el metabolismo (Rismani-Yazdi *et al.*, 2010; Lyon *et al.*, 2010), la composición y formación de la biopelícula (Zhang *et al.*, 2011; Ren *et al.*, 2011) y el desempeño electroquímico de la misma (Jadhav y Ghangrekar, 2009; Liu *et al.*, 2005; Aelterman *et al.*, 2008). Por otro lado se sabe que el voltaje y la corriente producida por la CCM son afectadas por la resistencia interna (Ieropoulos *et al.*, 2010) y que para lograr una potencia de salida máxima es necesario

que la resistencia externa sea la misma que la resistencia interna (Logan *et al.*, 2006). Por lo anterior, el presente estudio tuvo como objetivo evaluar el efecto de la resistencia externa fija sobre la degradación de fenol y la resistencia interna de una CCM alimentada con una mezcla de agua residual y fenol.

6.2 Metodología

Se construyeron y operaron 3 CCM de una sola cámara, sin membrana y con cátodo flotante como se especifica en la metodología general. La única diferencia entre ellas fue el valor de la resistencia externa del circuito, la cual permaneció fija durante toda la operación (excepto cuando se trazaron las curvas de polarización y de potencia). Se denominó CCM-A220 a la CCM que contenía la resistencia externa de 220 Ω , y CCM-A460 y CCM-A1000 a las que contenían las resistencias de 460 y 1000 Ω respectivamente. Se siguió la metodología descrita en la Figura 4.1.

Se siguió una estrategia de tiempos fijos para aclimatar a las CCM a la degradación de fenol. La duración del ciclo se fijó en 2 días y la concentración de fenol se incrementó cada vez que se completaban tres ciclos, desde 25 mg/l hasta que se llegó a la concentración final de 200 mg/l (pasando por 50, 100 y 150).

Las curvas de polarización y de potencia se trazaron al cumplirse un día de que los ciclos 3, 6, 10, 16, 19 y 24 habían iniciado, variando la resistencia externa (de 1 a 6800 Ω) cada 4 minutos.

La composición de las resistencias internas (de activación, óhmica y concentración) fueron calculados mediante un modelo propuesto para celdas de combustible convencionales después de ajustar los datos empleando Excel 2007.

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Comportamiento de las CCM

Las CCM fueron aclimatadas a la degradación de 200 mg/L de fenol empleando una estrategia de tiempos fijos (la duración del tiempo de reacción fue de 48 horas). Para ello se incrementó la concentración de fenol en el influente desde una concentración de 25 hasta 200, pasando por 50, 100 y 150 mg/L. La concentración de fenol se

incrementó cada tercer ciclo hasta llegar a la concentración final deseada en el influente (en el ciclo 13). La Tabla 6.1 muestra las densidades de corriente y potencia y voltaje a circuito abierto alcanzadas por las CCM. Se observó que los valores mayores de la densidad de corriente se alcanzaron con las CCM operadas con las resistencias externas más bajas, mientras que la densidad de potencia fue más alta con las resistencias externas mayores. Esto se esperaba debido a que la resistencia externa controla el flujo de electrones del ánodo al cátodo, afectando la salida de potencial (V) y corriente (I) de acuerdo con la Ley de Ohm ($V = I R_{ext}$). La potencia de salida (P) es consecuentemente afectada por la resistencia externa, ($P = I^2 R_{ext}$).

Los valores de voltaje a circuito abierto, los cuales son el promedio de cuatro mediciones hechas después de que se trazaron las curvas de polarización, fueron mayores en las CCM que fueron operadas con las resistencias externas mayores. Se esperaba este resultado debido a que cuando una CCM se opera con una resistencia externa grande se afecta el potencial del ánodo haciéndolo más negativo, lo que provoca que las bacterias de la cámara anódica ganen menos energía para formación de biomasa y se registren los valores de voltaje mayores (Logan *et al.*, 2006).

Tabla 6.1.- Corriente, potencia y voltaje a circuito abierto alcanzados por las CCM.

CCM	Densidad de corriente (mA/m²)	Densidad de potencia (mW/m²)	Voltaje a circuito abierto* (mV)
CCM-A220	212.2 ± 71.1	29.0 ± 13.4	438.4 ± 15.1
CCM-A460	155.7 ± 43.1	31.6 ± 11.6	475.4 ± 9.2
CCM-A1000	111.9 ± 30.2	35.4 ± 12.0	511.5 ± 27.8

* Los voltajes a circuito abierto son el promedio de la sumatoria de los ciclos de operación 3, 6, 10, 16, 19 y 24.

La Figura 6.1 muestra el comportamiento del pH del influente de las 3 CCM durante los 23 ciclos. Se observa una correlación positiva entre el valor de la resistencia externa y el pH alcanzado y una tendencia del pH a estabilizarse después del ciclo 9, indicando

que después de este ciclo las CCM habían alcanzado su desempeño óptimo bajo esas condiciones de operación (Jadhav y Ghangrekar, 2009). Para los ciclos en los cuales la alimentación contenía 200 mg/L de fenol (a partir del ciclo 13) se obtuvieron valores promedio de 6.41 ± 0.12 , 6.67 ± 0.03 y 6.69 ± 0.11 para la CCM-A220, CCM-A460 y CCM-A1000 respectivamente. Los valores de pH fueron menores en las CCM operadas con las resistencias externas menores, lo cual probablemente se deba a que la rapidez de consumo de sustrato mayor y como consecuencia la rapidez de producción de protones fue mayor. Aunque no se midió el cambio de la concentración de la materia orgánica en las CCM, se puede emplear a las densidades de corriente alcanzadas como un indicador de la rapidez de consumo de sustrato (se consume más materia orgánica cuando la densidad de corriente es más alta Lee *et al.*, 2009).

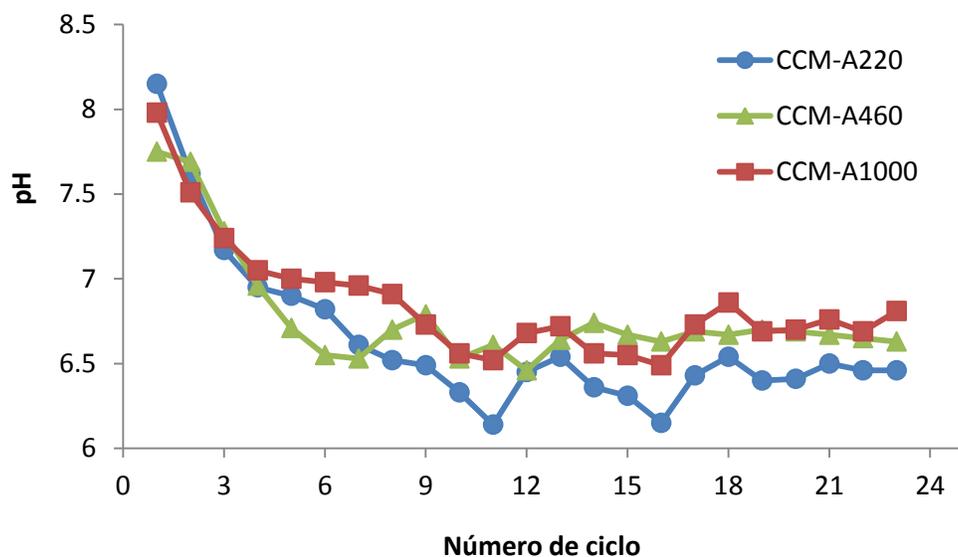


Figura 6.1.- Comportamiento del pH del influente de las 3 CCM durante los 23 ciclos.

6.3.2 Evaluación de la resistencia interna

Se trazaron curvas de polarización y se ajustó un modelo propuesto para celdas de combustible convencionales para determinar la composición y cambio de las pérdidas internas a lo largo de la operación de las CCM.

Los términos de la ecuación 1.17, la que se emplea para calcular el V_{cc} en CCM, pueden ser reordenados y reagrupados de acuerdo al tipo de pérdida (ecuación 6.1).

$$V_{cc} = V_{ca} - [\eta_{act} + \eta_{\acute{o}hmicas} + \eta_{conc}] \quad (6.1)$$

donde η_{act} , $\eta_{\acute{o}hmicas}$ y η_{conc} , representan la suma de las pérdidas de activación, óhmicas y de concentración del ánodo y del cátodo respectivamente.

El comportamiento de estas pérdidas, es consistente con el modelo de una dimensión que resulta para celdas de combustible convencionales.

$$V_{cc} = V_{ca} - (a + b \ln I) - IR_{\acute{o}hmica} - c \ln \left(\frac{I_L}{I_L - I} \right) \quad (6.2)$$

donde $\eta_{act} = a + b \ln I$, representa las pérdidas de activación basadas en el logaritmo de la corriente y en las constantes a y b; $\eta_{\acute{o}hmicas} = IR_{\acute{o}hmica}$ son las pérdidas óhmicas basadas en la corriente I y la resistencia interna  hmica $R_{\acute{o}hmica}$; $\eta_{conc} = c \ln \left(\frac{I_L}{I_L - I} \right)$ son las pérdidas de concentración, donde c es una constante empírica y I_L es la corriente límite.

De la Tabla 6.3 se observa que los parámetros denominados constantes empíricas son las que se deben buscar mediante el ajuste del modelo a los datos experimentales debido a que los otros parámetros se pueden obtener de la curva de polarización y de procesar los datos experimentales.

El modelo se ajustó a los datos experimentales obtenidos de las curvas de polarización de los ciclos 3, 6, 10, 16, 19 y 24; empleando Excel 2007 y obteniéndose coeficientes de correlación superiores al 0.97 (Tabla 6.2).

Tabla 6.2.- Coeficientes de correlación obtenidos de ajustar el modelo a los datos.

CELDA	CICLO					
	3	6	10	16	19	24
CCM-A220	0.9772	0.9957	0.9621	0.9781	0.9941	0.9945
CCM-A460	0.9875	0.9877	0.9895	0.9951	0.984	0.9852
CCM-A1000	0.9888	0.9918	0.9719	0.9893	0.9877	0.9963

Tabla 6.3.- Parámetros del modelo

Parámetro	Descripción	Cómo calcular el valor	Unidades
V_{ca}	Voltaje a circuito abierto	Promedio del voltaje registrado durante cinco minutos cuando la CCM no genera corriente	V
I	Corriente	Corriente generada por la CCM cuando opera bajo determinada resistencia	A
R_{ohmica}	Resistencia óhmica	Valor de la pendiente de la región lineal-central de la curva de polarización	Ω
I_L	Corriente límite	Valor que tiene la corriente cuando la curva de polarización cruza el eje de las abscisas	A
b	Constante empírica	Debe ser un valor cercano a 0.00822 debido a que $b = \left(\frac{-RT}{\alpha nF}\right)$, donde (R) es la constante universal de los gases, (T) es la temperatura, (F) es la constante de Faraday, (n) es el número de electrones que se transfieren al electrodo (8 e-) y (α) es el coeficiente de transferencia de carga, el cual se encuentra entre 0 y 1 (Ramirez-Raya, 1995; EG&G Technical Services, 2004)	n.a.
a	Constante empírica	Debe ser mayor o igual a b debido a que $a = -b \ln(i_0)$. Donde $\ln(i_0)$ es el logaritmo de la densidad de corriente de intercambio. Para los datos experimentales obtenidos, el logaritmo de la corriente intercambiada se encuentra en valores menores a -1 (EG&G Technical Services, 2004)	n.a.
c	Constante empírica	Depende de los valores de la región de la curva de polarización relacionada con la transferencia de masa. Es la región que presentó mucha variación.	n.a.

En la Figura 6.2 se observa que los sobrepotenciales de las CCM disminuyeron a lo largo de la operación. Del mismo modo se aprecia que las CCM se dividieron en dos grupos según los sobrepotenciales registrados y que las CCM que presentaron los promedios máximos fueron las operadas con las resistencias externas menores (0.3239 y 0.2959 V para las CCM-A220 y CCM-A460 respectivamente), mientras que el sobrepotencial promedio menor se registró con la CCM-A1000, la operada con la resistencia externa mayor (0.1969 V). Esto se debió al comportamiento de las resistencias internas como se explica más adelante.

Para incrementar la densidad de potencia de una CCM es necesario incrementar la densidad de corriente y disminuir las pérdidas de voltaje (sobrepotenciales) (Lee *et al.*, 2009). La Figura 6.2 y la Tabla 6.1, muestran que el sobrepotencial menor y la densidad de corriente mayor no se registraron en la misma CCM (del primero fue la CCM-A1000, mientras que del segundo fue la CCM-A220), y que la mayor densidad de potencia registrada fue por la CCM-A1000. Esto último pudo deberse a que la magnitud de los sobrepotenciales registrados tuvo un efecto mayor sobre la densidad de potencia que los valores de densidad de corriente alcanzada.

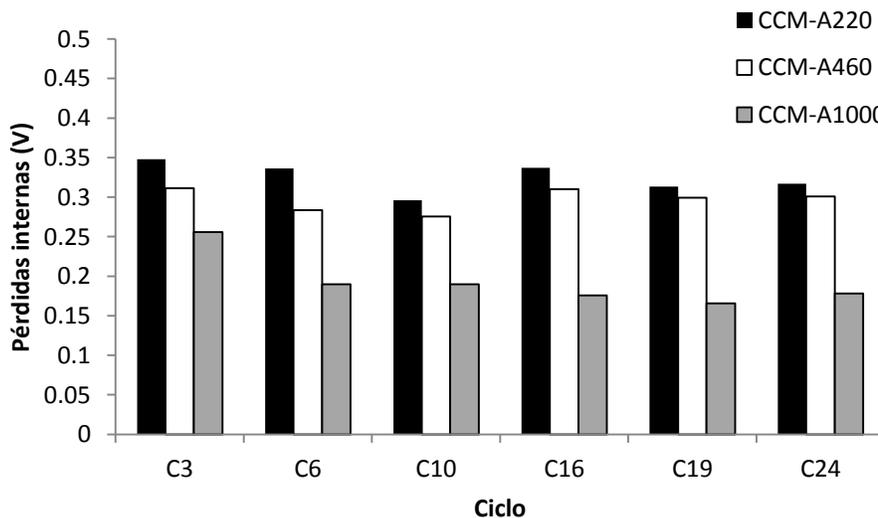


Figura 6.2.- Evolución de las pérdidas de voltaje en las CCM.

La resistencia interna relacionada con cada una de las pérdidas puede ser calculada dividiendo cada una de los tipos de pérdidas entre la intensidad de corriente (Véanse ecuaciones 6.3 y 6.4).

$$R_{interna} = \frac{\eta_{act} + \eta_{ohmicas} + \eta_{conc}}{I} \quad (6.3)$$

$$R_{interna} = R_{act} + R_{ohmicas} + R_{conc} \quad (6.4)$$

donde R_{act} es la resistencia interna causada por las pérdidas de activación, $R_{ohmicas}$ es la resistencia causada por las pérdidas óhmicas, y R_{conc} es la resistencia causada por las pérdidas de concentración.

El cambio de las resistencias internas de las CCM se muestra en la Figura 6.3. Se observa que la CCM que mostró menos resistencia interna y variación fue la CCM-A1000 (616.3 ± 98.2) seguido por las CCM-A460 y CCM-A220 (710 ± 124.2 Ω, 802.8 ± 226.8 Ω respectivamente). Se observó que la tendencia que mostraron las resistencias internas totales fue a estabilizarse en los últimos ciclos, lo que puede deberse a que las CCM ya se encontraban estables.

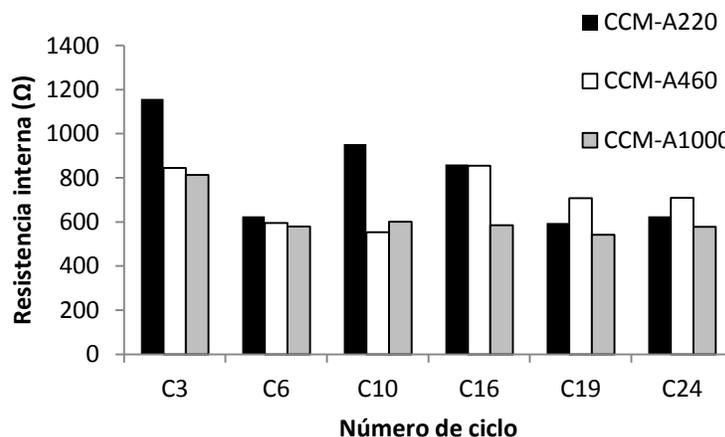


Figura 6.3.- Cambio de la resistencia interna de las 3 CCM durante su operación.

La CCM-A1000 mostró una mayor resistencia de activación. Esto es un indicativo de que esta CCM contiene la menor cantidad de bacterias ánodo-respiratorias, lo cual es

consistente con los resultados reportados por Zhang *et al.*, (2011), que observaron que a menor resistencia interna se incrementa el contenido de bacterias ánodo-respiratorias (Figura 6.4).

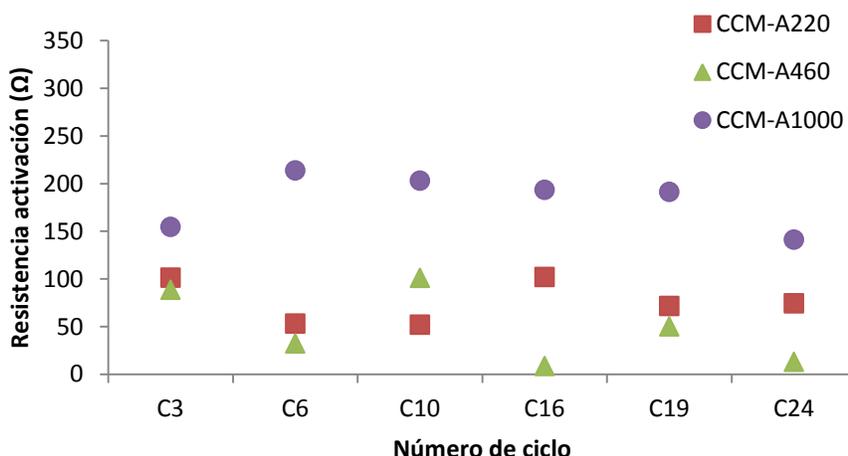


Figura 6.4.- Cambio de la resistencia de activación de las 3 CCM.

Las CCM-A220 y CCM-A460 mostraron la resistencia óhmica mayor (Figura 6.5). Lo que indica que estas dos CCM son las que ponen más resistencia al flujo de electrones y protones desde la cámara anódica a los electrodos. Los resultados obtenidos probablemente se deban a que las CCM-A220 y CCM-A460 hayan desarrollado una biopelícula con mayor grosor y con una estructura porosa (Zhang *et al.*, 2011) la que ofreció una mayor resistencia al flujo de electrones hacia el ánodo, como consecuencia de los distintos potenciales del ánodo producto del empleo de resistencias externas distintas. No se considera que la reacción catódica haya influenciado el cambio de la resistencia óhmica debido a que la reacción catódica fue la misma en todas las CCM (reducción del O_2) (Rismani-Yazdi *et al.*, 2010; Srikanth *et al.*, 2010; Ren *et al.*, 2011). Rismani-Yazdi *et al.*, (2010) reportan resistencias óhmicas similares en las CCM que trabajaron y mencionan que las pequeñas diferencias fueron predecibles debido a que emplearon reactores con las mismas dimensiones y la composición del electrolito. Sin embargo, ellos solo presentan los datos puntuales obtenidos después de operar las CCM por 10 semanas; no mencionan lo que pasó antes de este periodo.

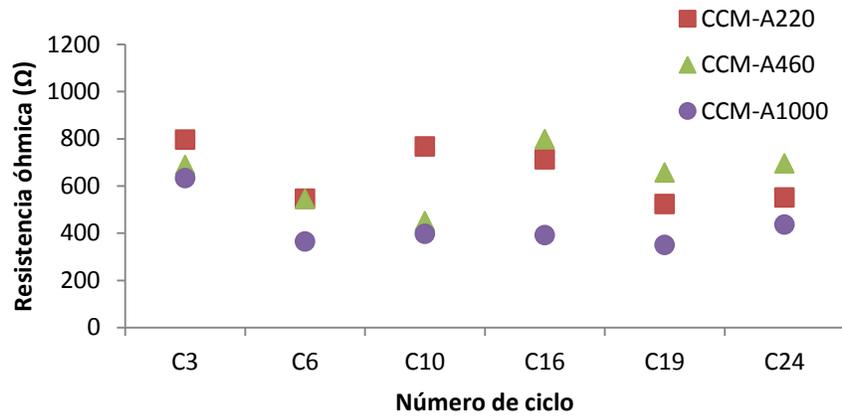


Figura 6.5.- Cambio de la resistencia óhmica de las 3 CCM.

De los tres tipos de resistencia interna, la que presentó mayor variación a lo largo de la operación de las CCM fue la resistencia interna de concentración (Figura 6.6). Los valores mayores se presentaron en los primeros ciclos y tendieron a desaparecer a lo largo de la operación, desapareciendo primero en las CCM que tenían la resistencia externa más grande. Zhang *et al.*, (2011) reportaron que las CCM que se operaron a menor resistencia interna contenían, en su estructura, poros que facilitaban los procesos de transferencia de masa entre la biopelícula y el electrolito.

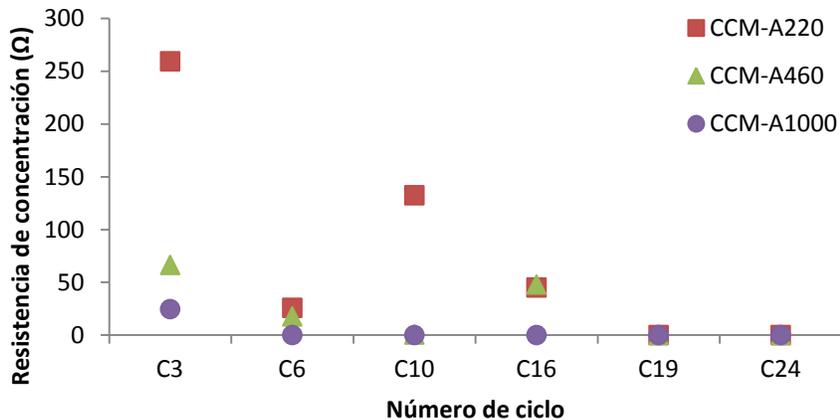


Figura 6.6.- Cambio de la resistencia de concentración de las 3 CCM.

6.3.3 Efecto de la resistencia externa fija sobre la degradación de fenol y materia orgánica

La Figura 6.7 muestra el comportamiento de la degradación de fenol durante los 23 ciclos de operación de las tres CCM. Se esperaba que los porcentajes de degradación de fenol tuviesen el mismo comportamiento que la densidad de corriente, es decir, que se incrementara al disminuir la resistencia externa. Sin embargo, la degradación de fenol fue mayor en la CCM operada con la resistencia igual a 460 Ω ($60.9 \pm 2.1\%$), seguida por las CCM operadas con las resistencias externas iguales a 220 y 1000 Ω ($56.6 \pm 3.5\%$ y $51.2 \pm 2.4\%$ respectivamente) (los valores presentados son el promedio de los ciclos en los cuales la alimentación contenía 200 mg/L de fenol). El análisis estadístico ANOVA, con un nivel de confianza del 95%, de los porcentajes de degradación de fenol reveló que sólo existe diferencia significativa entre los porcentajes obtenidos con las CCM-A460 y CCM-A1000. En cuanto a las densidades de corriente alcanzadas, el mismo análisis estadístico reveló que había diferencia significativa entre las tres CCM. Esto sugiere que la degradación de materia orgánica y de fenol se llevan a cabo por microorganismos diferentes.

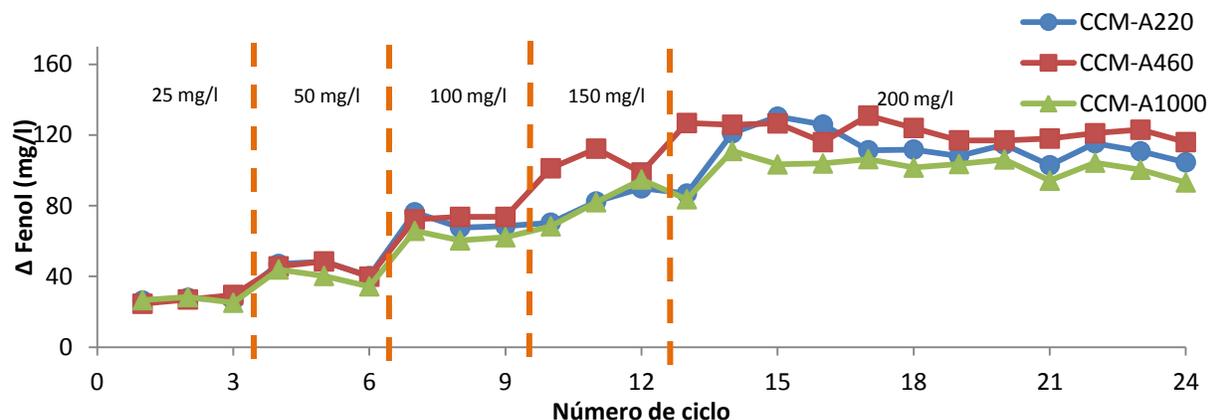


Figura 6.7.- Degradación de fenol durante la operación de las 3 CCM.

Es posible que en nuestro sistema las bacterias sulfato reductoras hayan estado presentes. Boophaty (1995) reportó que este tipo de microorganismos pueden degradar fenol.

6.4 Conclusiones parciales

La resistencia externa afectó la degradación de fenol; se logró una mayor degradación con la CCM-A460 ($60.9 \pm 2.1\%$), seguida por la CCM-A220 ($56.6 \pm 3.5\%$) y por la CCM-A1000 (51.2 ± 2.4). La densidad de corriente promedio, resistencia interna óhmica y resistencia interna de concentración presentaron los valores mayores en las CCM con menor resistencia externa. Por otro lado, la densidad de potencia, voltaje a circuito abierto y resistencia de activación fueron mayores en las CCM con resistencia externa mayores. El ajuste del modelo a los datos experimentales arrojó coeficientes de correlación superiores a 0.97.

7 INFLUENCIA DE LA RESISTENCIA EXTERNA SOBRE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA QUE DEGRADA FENOL

7.1 Introducción

Aelterman *et al.*, (2008) informó de una mejora en la potencia de salida cuando la resistencia externa de una CCM fue cambiada de 50 a 10.5 Ω , pasando por una de 25 Ω después de 9 y 11 días de operación. Dos estudios adicionales demostraron que el decremento gradual en la resistencia externa de una CCM mejoró la generación de corriente con el tiempo (Borole *et al.*, 2009; McLean *et al.*, 2010). De manera adicional, se notaron cambios cualitativos en la diversidad bacteriana. Lyon *et al.*, (2010) informó que los cambios en la resistencia externa no solo afectaron la generación de potencia, sino también la diversidad relativa de la comunidad microbiana. Por lo anterior, el presente estudio tuvo como objetivo evaluar el efecto de la resistencia externa variable sobre la degradación de fenol y la resistencia interna de una CCM.

7.2 Metodología

Las 2 CCM fueron construidas como se menciona en la metodología (Capítulo 3). Para la operación de las CCM se emplearon resistencias externas diferentes. Para la inoculación y alimentación de las CCM se empleó una mezcla de agua residual (del campus universitario), 100 mg/L de acetato de sodio y 200 mg/L de fenol como anolito. Las CCM fueron previamente aclimatadas durante 100 días a la degradación de 200 mg/l de fenol y operadas a temperatura ambiente (25 °C). El sustrato fue adicionado cada vez que el voltaje disminuía más de 80% (48 horas). Durante el proceso de aclimatación una de las CCM fue operada con una resistencia externa de 220 Ω (CCM-A220) mientras que la otra fue operada con una resistencia externa de 1000 Ω (CCM-A1000). Durante los experimentos las resistencias de las CCM se cambiaron cada tres ciclos: para la CCM-A220 la resistencia externa se incrementó en 220, 460 y 1000 Ω ; para la CCM-A1000 la resistencia externa disminuyó a 1000, 460 y 220 Ω .

De cada ciclo se obtuvieron: los valores de voltaje, mediante una tarjeta de adquisición de datos NI-USB-6009 de National Instruments (Austin TX., USA) conectada a una

computadora; concentración de fenol, con el método de la 4-aminoantipirina (APHA, 1999); DQO, por el método HACH; la corriente, potencia y eficiencia coulombica de acuerdo con Logan *et al.*, (2006).

Las curvas de polarización se trazaron graficando los promedios de las intensidades de corriente (eje de las abscisas) y voltajes (eje de las ordenadas) que se generaban en 3 minutos, cuando se variaba la resistencia externa de manera ascendente en un rango de 10 a 10000 Ω (Logan *et al.*, 2006). Para evaluar el funcionamiento de las CCM se calcularon las resistencias internas, de activación, óhmica y de concentración, mediante el ajuste de los datos experimentales obtenidos de las curvas de polarización de acuerdo a la metodología propuesta por (Pei-Yuan y Zhong-Liang, 2010).

7.3 Resultados y discusión

7.3.1 Comportamiento de las CCM

Una vez que las celdas se colonizaron y aclimataron, se evaluó el efecto de la resistencia. Ambas CCM fueron operadas durante 18 días (9 ciclos de 2 días de duración cada uno). La Tabla 7.1 muestra la densidad de corriente, densidad de potencia, voltaje a circuito abierto y pH promedios alcanzados por ambas CCM. Se encontró que la densidad de corriente en ambas CCM presentó el comportamiento esperado al registrarse los valores mayores con las resistencias externas menores. Estos resultados concuerdan con los reportados por Aelterman *et al.*, (2008), Borole *et al.*, (2009) y McLean *et al.*, (2010). Es importante mencionar que los valores mayores se alcanzaron con la CCM aclimatada con la resistencia externa menor. Por otro lado, los valores mayores del voltaje a circuito abierto se presentaron en la CCM aclimatada con la resistencia externa mayor y disminuyeron al disminuir la resistencia externa. Esto puede deberse a que el tipo de biomasa sobre el electrodo de la CCM aclimatada con la resistencia externa menor contenía mayor contenido de bacterias ánodo-respiratorias y polímeros extracelulares lo cual impedía que la biomasa se desprendiera con facilidad cuando se le cambia la resistencia externa (Zhang *et al.*, 2011). Los voltajes a circuito abierto para los dos celdas evaluadas se situaron entre 412 y 476 mV. Las densidades de potencia variaron entre 28 y 39 mW/m².

Tabla 7.1. Corriente, potencia, voltaje a circuito abierto y pH alcanzados por ambas CCM

R_{ext}	Densidad de corriente (mA/m ²)		Densidad de potencia (mW/m ²)		Voltaje a circuito abierto (mV)		pH	
	CCM-A-220	CCM-A-1000	CCM-A-220	CCM-A-1000	CCM-A-220	CCM-A-1000	CCM-A-220	CCM-A-1000
220	261.5 ± 1.9	222.5 ± 20.1	39.8 ± 0.6	28.9 ± 5.3	412.7 ± 1.8	461.4 ± 2.8	6.46 ± 0.03	6.30 ± 0,02
460	174.2 ± 4.6	177.0 ± 10,1	36.9 ± 2.0	38.2 ± 4.6	426.5 ± 1.2	478.7 ± 2.8	6.56 ± 0.05	6.59 ± 0.16
1000	103.9 ± 0.9	115.3 ± 3.90	28.5 ± 0,5	35.1 ± 2.4	431.9 ± 3.9	476.7 ± 1.2	6,64 ± 0.06	6.71 ± 0.03

Se observó una dependencia del pH a la resistencia externa empleada. Los valores menores de pH (6.46 y 6.30) se presentaron cuando ambas CCM fueron operadas a la menor resistencia externa. Esto se debe a que con esta resistencia externa, la rapidez de la reacción anódica es mayor que la rapidez de la reacción catódica y como consecuencia la producción de protones se incrementa, causando una disminución del pH.

En cuanto a la densidad de potencia, esta tuvo un comportamiento distinto en cada CCM. La CCM-A220 presentó los valores mayores cuando esta se operó con las resistencias externas menores, contrario a la CCM-A1000 que los presentó con las resistencias externas mayores. Se encontró una correlación negativa entre la resistencia interna y la densidad de potencia.

7.3.2 Evaluación de la resistencia interna

Después de que se trazaron las curvas de polarización de cada ciclo, los datos obtenidos fueron ajustados al modelo propuesto por Pei-Yuan y Zhong-Liang, (2010) empleando el programa Microsoft Excel 2007. El ajuste del modelo produjo coeficientes de correlación superiores a 0.985.

La Tabla 7.2 muestra la evolución de las resistencias internas durante la operación de las CCM. Nótese que los valores mayores se registran con la CCM-A1000.

Tabla 7.2.- Evolución de las resistencias internas durante la operación de las CCM.

Resistencia externa (Ω)	Resistencia interna (Ω)	
	CCM-A220	CCM-A1000
220	349 \pm 4,4	578 \pm 3,0
460	414 \pm 47,9	464 \pm 76,6
1000	527 \pm 23,2	510 \pm 40,4

La Figura 7.1 muestra la composición de las resistencias internas durante la operación de ambas CCM. Se observó que las resistencias internas de activación fueron menores en ambas CCM cuando la resistencia externa era la menor, probablemente debido a la presencia de mayor cantidad de bacterias ánodo-respiratorias (Ren *et al.*, 2011). Por otro lado, la resistencia óhmica y la de concentración sólo presentaron cambios significativos en la CCM-A1000 (se registraron los valores mayores de resistencia interna óhmica y la aparición de la resistencia interna de concentración cuando la CCM se operó con la resistencia externa menor).

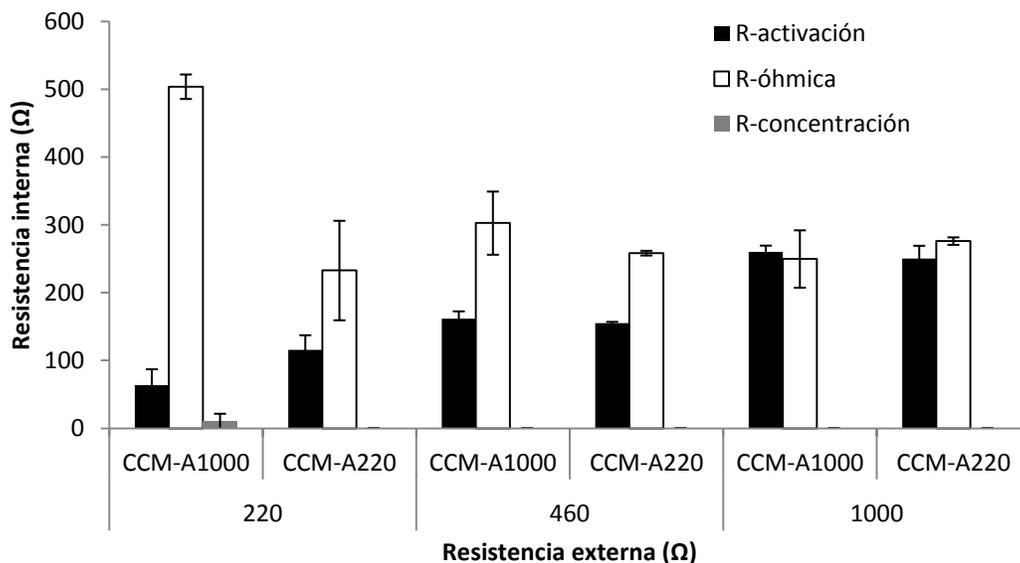


Figura 7.1.- Composición de las resistencias internas durante la operación de las CCM

Cuando se operó con la resistencia externa de 220 Ω , se observó un incremento de la resistencia interna óhmica y la aparición de la resistencia de concentración en la CCM-A1000, lo que indica que existe limitación en cuanto a la transferencia de sustrato en la biopelícula, por lo que las capas internas de la biopelícula no están recibiendo la cantidad de materia orgánica que necesitan (Zhang *et al.*, 2011). Con esto se obliga a que los microorganismos de las capas interiores tomen principalmente el papel de conductor de los electrones liberados por la biopelícula. Dicho material conductor tiene una resistencia al flujo de electrones, lo que provoca el aumento de la resistencia interna óhmica. En el caso de la CCM-A220, no se presentó un incremento notorio en la resistencia óhmica debido a que la biopelícula resultante tenía una estructura que facilitaba la remoción de protones del interior de la misma.

La Figura 7.2 presenta la evolución de la estructura de la biopelícula sobre los electrodos de ambas CCM de acuerdo con los resultados observados en nuestro estudio y el modelo propuesto por Zhang *et al.*, (2011). En un inicio la biomasa de la CCM-A1000 era compacta con pocos espacios entre los microorganismos (A), conforme se incrementó la resistencia externa la mayor parte de la biomasa se desprendió y fue sustituida por una biomasa menos compacta y con mayor cantidad de bacterias ánodo-respiratorias (B y C). La biomasa de la CCM-A220 tuvo un comportamiento diferente: en un inicio la biomasa con mayor contenido de bacterias ánodo respiratorias presentaba grandes espacios entre las células, lo que facilitaba la transferencia de masa entre el electrolito de la cámara anódica y el interior de la biopelícula (D), conforme se le incremento la resistencia externa la biopelícula sufrió cambios. A comparación de la otra CCM, una menor cantidad de biomasa se desprendió de la biopelícula debido a que esta contenía una mayor cantidad de polímeros extracelulares que le permitían a la biomasa estar unida, pero no compacta (E y F).

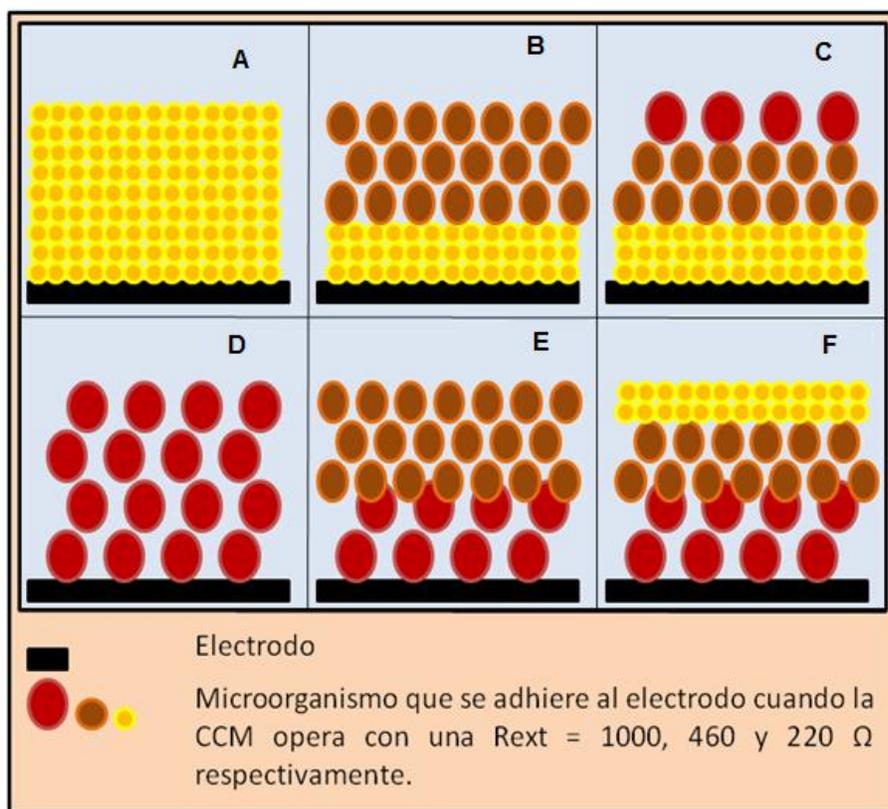


Figura 7.2.- Evolución de la estructura de la biopelícula sobre los electrodos de ambas CCM.

7.3.3 Efecto de la resistencia externa sobre la degradación de fenol y materia orgánica

Las CCM removieron entre $43.4 \pm 3.5\%$ y $48.5 \pm 2.6\%$ como fenoles y entre $36.2 \pm 5.3\%$ y $39.7 \pm 6.7\%$ como DQO para las celdas colonizadas a 1000 y 220Ω , respectivamente. Para el caso de la CCM-A220, a medida que se incrementó la resistencia externa, aumentó la degradación de fenol (Figura 7.3). Al contrario, cuando se redujo la resistencia en la celda CCM-A1000 se observó un incremento en la remoción de fenol (Figura 7.4).

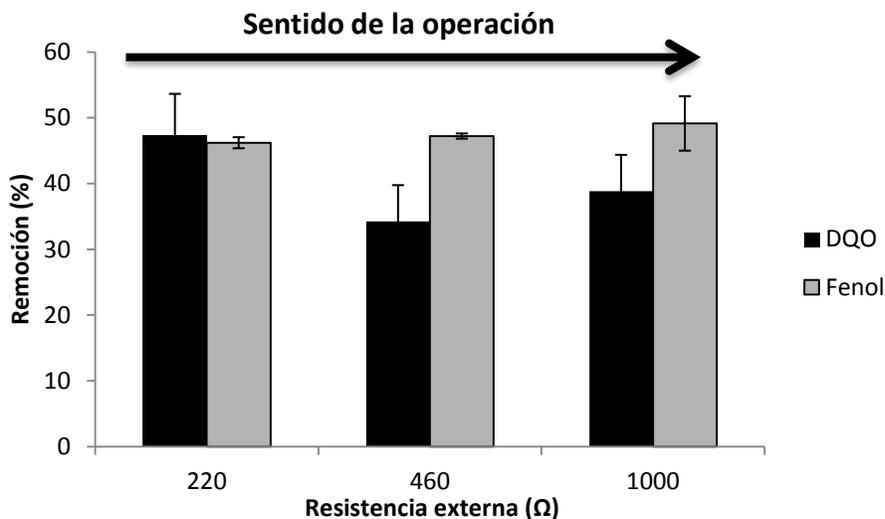


Figura 7.3.- Porcentajes de degradación de fenol y materia orgánica (DQO) de la CCM-A220.

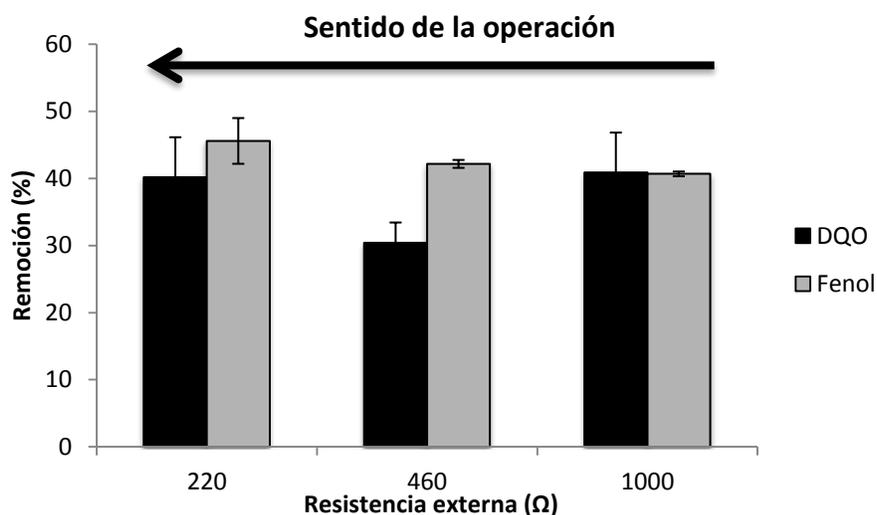


Figura 7.4.- Porcentajes de degradación de fenol y materia orgánica (DQO) de la CCM-A1000.

En general, la eficiencia coulombica osciló entre 12 y 40% para ambas celdas, siendo la mayor en la CCM-A1000. La variación de la resistencia externa ocasionó variaciones en la eficiencia Coulombica. Se observó que los mayores valores de eficiencia Coulombica en la CCM-A1000 se lograron cuando la celda fue operada con la menor resistencia externa. En cuanto a la CCM-A220 la mayor eficiencia coulombica se obtuvo con la resistencia externa de 460 Ω , probablemente debido a que cuando se operó con la resistencia externa de 220 Ω había un mayor contenido de bacterias ánodo-respiratorias y a que cuando se operó con la resistencia externa de 1000 Ω

probablemente se empleaban en mayor grado los sulfatos como aceptores de electrones (Figura 7.5).

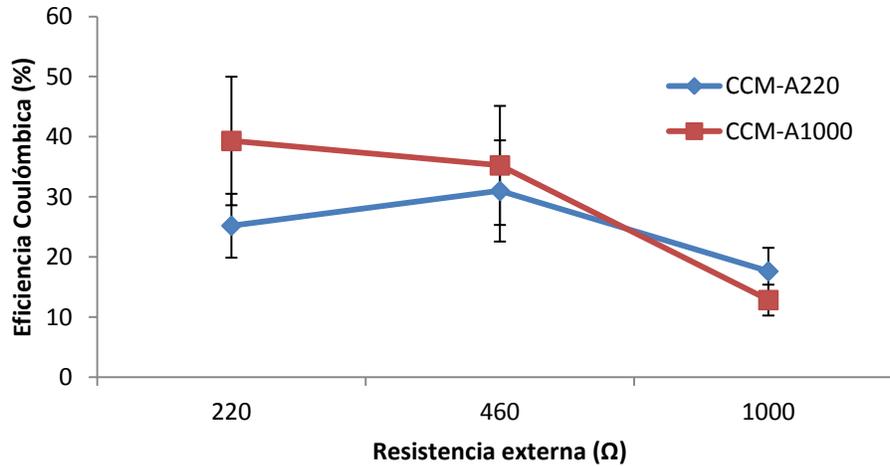


Figura 7.5.- Eficiencia Coulómbica alcanzada por ambas CCM.

7.4 Conclusiones parciales

Los voltajes a circuito abierto para los dos celdas evaluadas se situaron entre 412 y 476 mV. Se observó que los valores mayores del voltaje a circuito abierto se presentaron en la celda de combustible microbiana aclimatada con la resistencia externa mayor; el voltaje generado disminuyó al disminuir la resistencia externa. Se encontró una correlación negativa entre la densidad de potencia (la cual varió 28 y 39 mW/m^2) y la resistencia interna de la CCM. La resistencia óhmica es la que representa la mayor contribución en la resistencia interna de la celda. Se observó que las resistencias internas de activación fueron menores en ambas celdas cuando la resistencia externa era la menor. Las celdas removieron entre 43.4 ± 3.5 y 48.5 ± 2.6 como fenoles y entre 36.2 ± 5.3 y 39.7 ± 6.7 como DQO para las celdas colonizadas a 1000 y 220 Ω , respectivamente. Se observó que se incrementó la degradación de fenol al aumentar la resistencia interna, para la celda aclimatada a una baja resistencia. Al contrario, para la celda aclimatada a una alta resistencia, cuando se redujo la resistencia, se incrementó la remoción de fenol. En general, la eficiencia coulómbica osciló entre 12 y 40% para ambas celdas, siendo la mayor en la celda aclimatada con una resistencia alta.

8 DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y OPERACIÓN DE LA CCM CON MATERIALES DE BAJO COSTO

8.1 Introducción

Numerosas variaciones de los diseños básicos de las CCM han surgido en un esfuerzo por aumentar la densidad de potencia, o asegurar el flujo continuo a través de la cámara del ánodo (en contraste con los sistemas anteriores, que fueron operados en el modo por lotes). Sin embargo, el escalamiento del proceso para aplicaciones prácticas es un problema, debido a que se emplean materiales costosos para la construcción de las CCM. Es por ello que se planteó el objetivo de diseñar, construir y operar una CCM con materiales de bajo costo.

8.2 Metodología.

A diferencia de las anteriores celdas empleadas, la celda de combustible microbiana con baffles y ánodo en forma de escobillón (CCM-BAE) fue construida con materiales de bajo costo; el cátodo no contenía platino y la conexión de los electrodos se hizo con hilo de grafito (99% de carbón, BRUNSSSEN, Gdl., Mex). La resistencia externa con la cual se inició la operación de la CCM fue de 1000 Ω .

La alimentación fue preparada mezclando 20% de agua residual (de la planta de tratamiento del campus universitario) y 80% de una solución sintética. La solución sintética contenía, por litro: 0.25 g de NH_4Cl , 0.6 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.1 g de KCl , 10 mL de una mezcla de minerales (Lovley y Phillips, 1988), 15 mL de una mezcla de vitaminas (Lovley y Phillips, 1988) y 0.4 g de CH_3COONa . El pH del medio fue ajustado a 6.8 con NaHCO_3 .

Se emplearon las mismas mediciones y cálculos que en las otras CCM reportadas en este documento. De cada ciclo se obtuvieron los valores de voltaje, mediante una tarjeta de adquisición de datos NI-USB-6009 de National Instruments (Austin TX., USA) conectada a una computadora; concentración de fenol, con el método de la 4-aminoantipirina (APHA, 1999); DQO, por el método HACH; la corriente, potencia y eficiencia coulombica de acuerdo con Logan *et al.*, (2006).

Las curvas de polarización se trazaron graficando los promedios de las intensidades de corriente (eje de las abscisas) y voltajes (eje de las ordenadas) que se generaban en 3 minutos, cuando se variaba la resistencia externa de manera ascendente en un rango de 100 a 47000 Ω (Logan *et al.*, 2006).

Por último, se calculó por la cada peso invertido la densidad de potencia que se producía y se comparó con la producida con la CCM-BAE.

8.3 Resultados y discusión

8.3.1 Pruebas iniciales

Para asegurarnos que el voltaje que produciría la CCM-BAE se debía al proceso de obtener la energía eléctrica de la energía química contenida en la materia orgánica, se alimentó la CCM-BAE con tres electrolitos diferentes. En la Figura 8.1, se puede observar que solo el electrolito compuesto de la mezcla agua residual con bacterias y acetato generó voltaje.

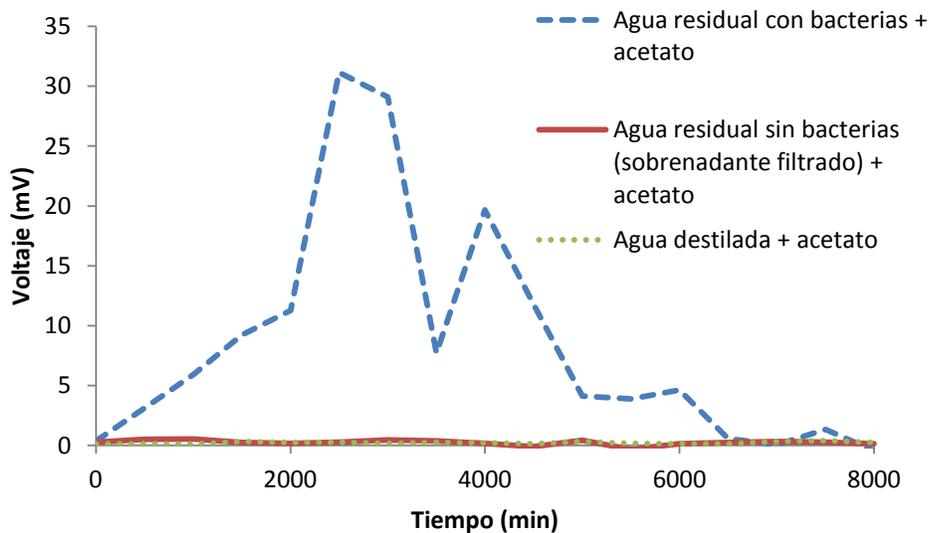


Figura 8.1.- Producción de voltaje por la CCM-BAE cuando se alimentó con 3 diferentes anolito.

8.3.2 Desempeño de la CCM-BAE

La CCM-BAE fue alimentada durante 21 ciclos, los cuales duraron en promedio 2.3 días. Durante estos 49 días fue posible generar voltaje y remover materia orgánica del agua residual alimentada (Figuras 8.2 y 8.3).

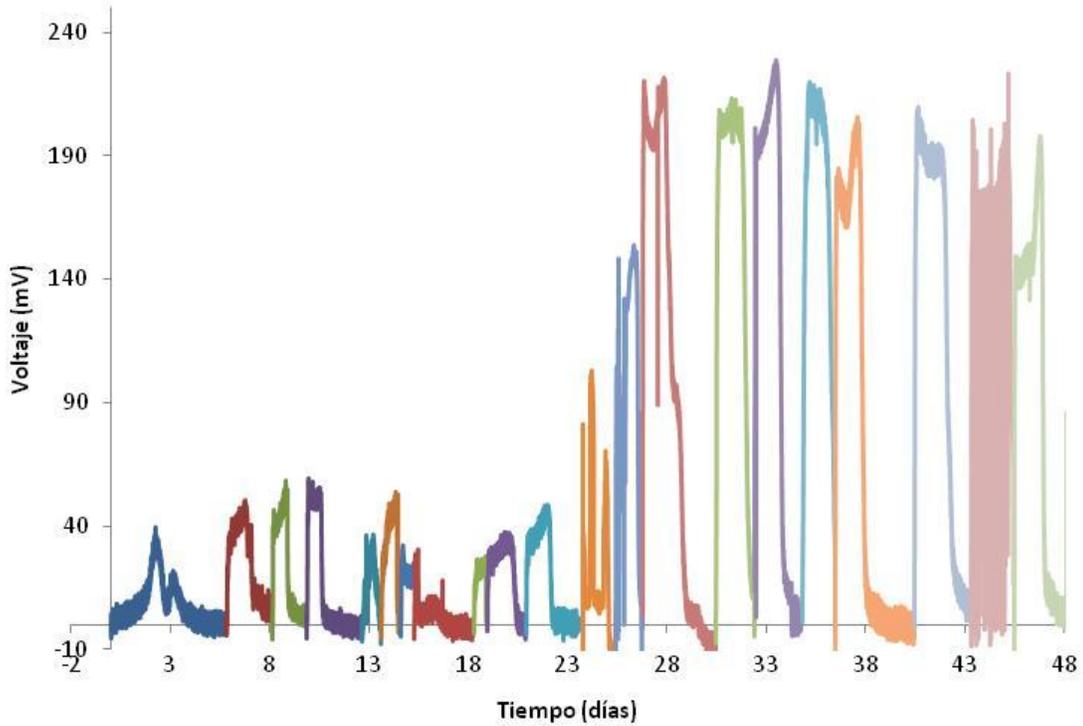


Figura 8.2.- Comportamiento del voltaje generado durante la operación de la CCM-BAE.

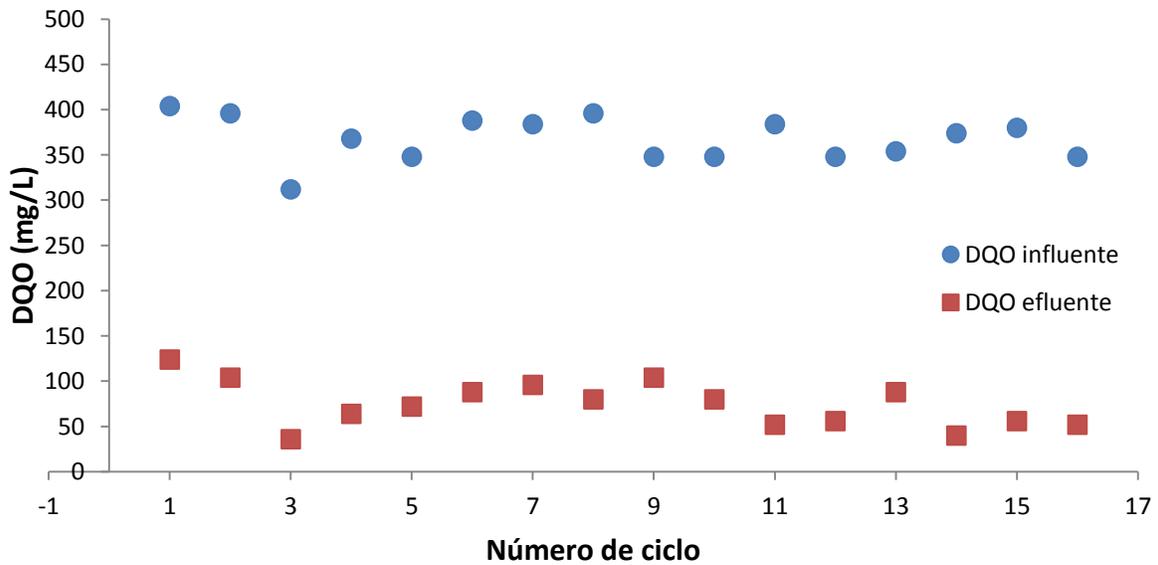


Figura 8.3.- Comportamiento de la DQO del influente y del efluente durante los 16 ciclos de operación de la CCM-BAE.

Las curvas de polarización y de potencia se trazaron variando la resistencia externa (de 100 a 47000 Ω) cada 4 minutos. De la curva de potencia del ciclo 11 se puede observar

que la resistencia interna se encuentra entre 4700 y 8200 Ω (Figura 8.4). Aplicando el método mencionado por Ieropoulos *et al.*, (2010), se calculó una resistencia interna igual a 8530 Ω . Con el propósito de alcanzar la mayor densidad de potencia con la CCM-BAE, se procedió a cambiar la resistencia externa de 1000 Ω por una de 8200 Ω (la que se tenía de valor más cercano a la calculada).

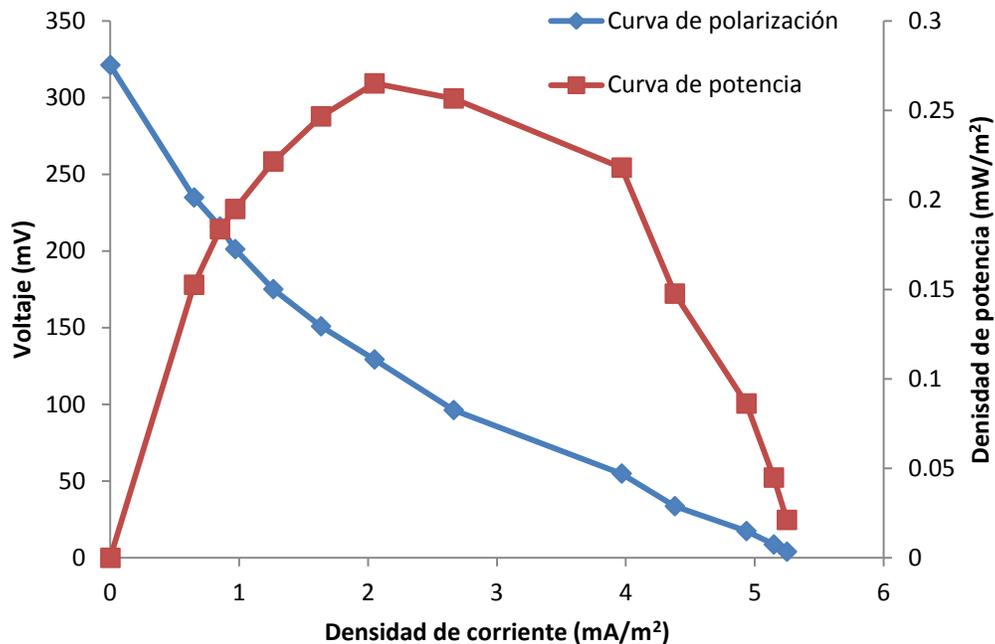


Figura 8.4.- Curvas de polarización y de potencia del ciclo 11 (antes de cambiar la resistencia externa)

La operación de la CCM-BAE se dividió en dos etapas, siendo el límite entre ambas el cambio de la resistencia externa (representado por una línea roja en la Figura 8.5). La Figura 8.5 muestra un cambio inmediato posterior a la permuta de la resistencia externa en cuanto al voltaje medido y a la densidad de potencia producida. Sin embargo, otras variables como la DQO y el pH del efluente, así como la eficiencia coulombica, no presentaron cambios; probablemente debido a que la alimentación se componía de compuestos orgánicos simples de difícil degradación y a que la comunidad microbiana no había terminado su proceso de aclimatación en el ciclo 11 (Tabla 8.1).

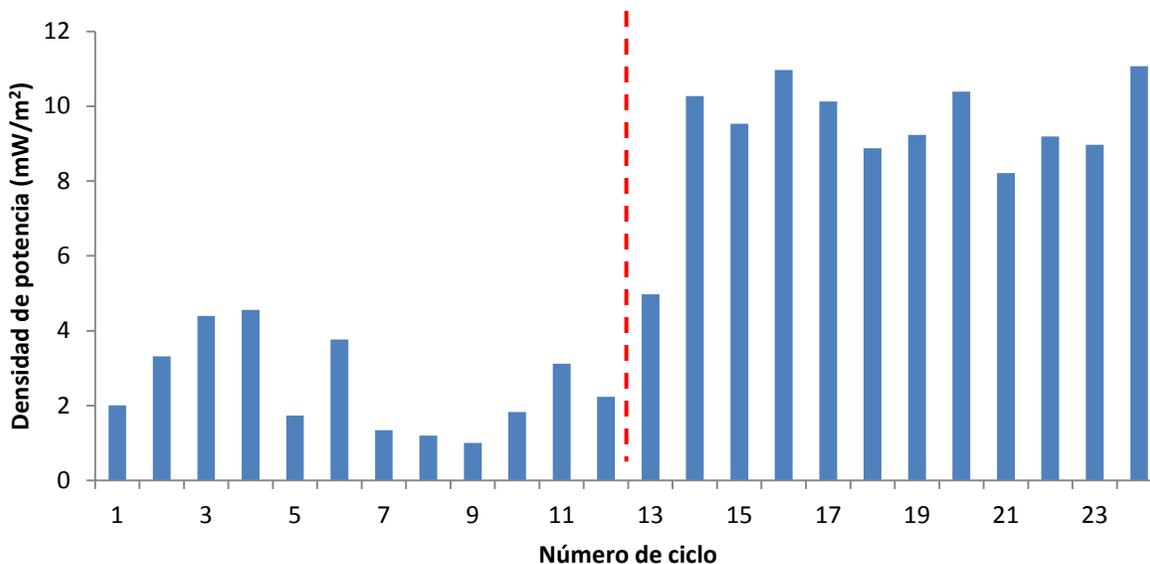


Figura 8.5.- Comportamiento de la densidad de potencia de la CCM con baffles y ánodo en forma de escobillón.

Los valores máximos de voltaje y eficiencia coulombica alcanzados durante toda la operación fueron 229 mV y 6.5% respectivamente. La Tabla 8.1 muestra los valores promedio y desviaciones estándar del voltaje, remoción de materia orgánica, pH, densidad de potencia y eficiencia coulombica de ambas etapas. Se observa que los valores de eficiencia coulombica son bajos en comparación con los otros trabajos realizados en el laboratorio (21% con la CCM-CF), al igual que los de potencia (6 mW/m² con esta CCM, contra 51 mW/m² de la CCM-CF). Esto se le atribuyó a que la presión de selección de la CCM-BAE puede no ser la indicada. Por ello es necesario investigar más acerca de los parámetros de operación como la temperatura, tiempo de retención hidráulica y presencia o ausencia de luz durante el proceso, entre otros.

Tabla 8.1.- Comportamiento de la CCM-BAE (con baffles y ánodo en forma de escobillón).

	Voltaje (mV)	Δ DQO (mgO ₂ /L)	pH	Densidad de potencia (mW/m ²)	Eficiencia coulombica (%)
Etapa 1 (resistencia externa igual a 1000 Ω)	48 \pm 20	289 \pm 23	8.0 \pm 0.15	2.5 \pm 1.3	4.14 \pm 2.43
Etapa 2 (resistencia externa igual a 8200 Ω)	207 \pm 30	304 \pm 27	7.72 \pm 0.01	9.17 \pm 2.4	5.67 \pm 1.48

El comportamiento de la curva de potencia (sesgada hacia la izquierda) nos indica que las pérdidas óhmicas son mínimas en comparación con la CCM-CF1 (que se encuentra sesgada ligeramente hacia la derecha). Por ello se le atribuye los bajos valores de voltaje y de eficiencia coulombica a las pérdidas de activación (no contiene catalizador) y a las de transferencia de masa (las cuales son altas en las CCM operadas por lotes) (Tabla 8.1). Se ha reportado que el empleo de catalizadores incrementa en un orden de magnitud la densidad de potencia de una CCM (Logan *et al.*, 2005). Considerando lo anterior es posible que la CCM-BAE alcance el valor máximo de voltaje reportado para una CCM (0.620 V) (Logan *et al.*, 2006).

8.3.3 Costos de la CCM

La tabla 8.2 compara los costos de los dos reactores construidos, incluyendo el ánodo y el cátodo, basados en la densidad de potencia máxima promedio que se alcanzó durante la operación de cada una de ellas. Los costos totales de los reactores fueron \$7761 y \$1026 para las CCM-CF1 y CCM-BAE respectivamente. Se observa que el costo del ánodo representa en ambos reactores un mayor porcentaje del costo total de la CCM y que los costos del ánodo y cátodo de la CCM-BAE son menores que los de la CCM-CF1 (8 y 3.5 veces respectivamente).

Tabla 8.2.- Comparación de los costos de dos CCM con diferentes materiales.

CCM	Densidad de potencia máxima ^a (promedio) (mW/m ²)	Costo del ánodo ^b (pesos mexicanos)	Costo del cátodo ^c (pesos mexicanos)	Costo de la CCM	Densidad de potencia producida por cada peso
CCM-CF1	46	7417	345	7761	0.0059
CCM-BAE	9.2 ^d	925	101.4	1026	0.0090

^a Normalizado para el área superficial del ánodo (0.0007695 m², en el caso de la CCM-BAE).

^b Incluye las placas de acrílico, el silicón, electrodos (en el caso de la CCM-CF, papel carbón sin impermeabilizar al 30% y alambre de platino; en el caso de la CCM-BAE, hilo de grafito y alambre de titanio) y misceláneos.

^c Puedo ser papel carbón tipo S con platino como catalizador (CCM-CF1) o papel carbón sin impermeabilizar al 30% (CCM-BAE)

^d Se tomó la potencia de salida después de cambiar la resistencia externa de la CCM.

Aunque la densidad de potencia de la CCM-CF1 fue mayor que la producida por la CCM-BAE, ésta última producía una mayor cantidad de potencia por cada peso invertido; 0.009 mW/m^2 , el cual es 1.53 veces mayor que la alcanzada por la CCM-CF, lo que la hace más viable para el escalamiento del proceso.

8.4 Conclusiones parciales

La CCM diseñada, construida y operada con materiales de bajo costo (cátodo sin catalizador e hilo de grafito), fue capaz de generar potencia (9.2 mW/m^2) y degradar materia orgánica ($304 \pm 27 \text{ mgO}_2/\text{L}$). La resistencia interna de la CCM fue calculada en 8530Ω . Se encontró que al cambiar la resistencia externa de la CCM por una igual a la resistencia interna; se modificaba el voltaje, corriente y potencia que se generaba, pero hubo variables que no se vieron afectadas (pH, DQO, eficiencia coulombica). La CCM-BAE generó por cada peso 1.53 veces la densidad de potencia generada por la CCM-CF1.

9 CONCLUSIONES

La celda de combustible microbiana con cátodo flotante que se diseñó, construyó y alimentó con agua residual doméstica (CCM-CF1) generó una densidad de potencia eléctrica igual a 50 mW/m^2 , mientras removía el 68% de materia orgánica (expresada como DQO). Se obtuvieron valores de eficiencia coulombica de $13 \pm 4\%$.

Durante la operación de la celda de combustible microbiana con cátodo flotante se observó que el comportamiento del voltaje presentó tres zonas definidas: fase de ascenso, fase estacionaria y fase de declive. Al mismo tiempo que se notó que la duración de la fase de ascenso disminuyó conforme se incrementaban los ciclos de operación, pasando de un valor máximo de 120 minutos en el primer ciclo a valores cercanos a 30 minutos en los últimos.

Los valores de remoción de fenol en la CCM con cátodo flotante y operada con una resistencia externa igual a 1000Ω (CCM-CF2), oscilaron entre 98 y 58 %. Al compararse el comportamiento de esta celda con la CCM alimentada sin fenol (CCM-CF1), se concluye que la presencia de esta sustancia no afectó significativamente el comportamiento cuando se opera con una resistencia externa igual a 1000Ω .

La resistencia externa afectó la degradación de fenol en las CCM operadas con resistencia externa fija. Se logró una mayor degradación de fenol en la CCM en la cual la resistencia externa fija fue igual a la interna. La densidad de corriente promedio, resistencia interna óhmica y resistencia interna de concentración fueron mayores en las CCM con menor resistencia externa. Por otro lado, la densidad de potencia, voltaje a circuito abierto y resistencia de activación fueron mayores en las CCM con resistencia externa mayores. El pH del efluente presentó la tendencia de estabilizarse en valores cercanos a 6.8, 6.7 y 6.4 para las celdas con resistencia externa igual a 460, 220 y 1000Ω respectivamente.

La resistencia externa con la cual se llevó a cabo la aclimatación de la CCM influyó en los porcentajes de degradación de fenol. Se observó un incremento en la degradación de fenol al aumentar la resistencia interna, para la celda aclimatada a una baja

resistencia. Al contrario, para la celda aclimatada a una alta resistencia, cuando se esta se redujo, se incrementó la remoción de fenol. Los valores mayores del voltaje a circuito abierto se presentaron en la celda de combustible microbiana aclimatada con la mayor resistencia externa. Por otro lado, los valores mayores de corriente y potencia se obtuvieron con la CCM que fue aclimatada con la menor resistencia externa. La resistencia óhmica es la que representa la mayor contribución en la resistencia interna de la celda. Se observó que las resistencias internas de activación fueron menores en ambas celdas cuando la resistencia externa era la menor. La eficiencia coulombica osciló entre 12 y 40% para ambas celdas, siendo la mayor en la celda aclimatada con una alta resistencia.

La CCM diseñada, construida y operada con materiales de bajo costo (cátodo sin catalizador e hilo de grafito), fue capaz de generar potencia (9.2 mW/m^2) y degradar materia orgánica ($304 \pm 27 \text{ mgO}_2/\text{L}$). La resistencia interna de la CCM fue calculada en 8530Ω . Se encontró que al cambiar la resistencia externa de la CCM por una igual a la resistencia interna; se modificaba el voltaje, corriente y potencia que se generaba, pero hubo variables que no se vieron afectadas (pH, DQO, eficiencia coulombica). La CCM-BAE generó por cada peso 1.53 veces la densidad de potencia generada por la CCM-CF1.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Aelterman, P. Microbial fuel cells for the treatment of waste streams with energy recovery. Thesis (PhD in Applied Biological Sciences). Gent Belgium. Gent University. 2009. 226 p.
- [2]. Aelterman P., Rabaey K., Pham T. H., Boon N., Verstraete W. (2006). Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*. 40, 3388-3394.
- [3]. Aelterman P., Versichele M., Marzorati M., Boon N., Verstraete W. (2008). Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three-dimensional anodes. *Bioresources Technology*. 99, 8895– 8902.
- [4]. Alberty R. A. Thermodynamics of Biochemical Reactions. John Wiley & Sons. New York, 2003.
- [5]. Aldrovandi A., Marsili E., Paganin P., Tabacchioni S., Giordano A. (2009). Sustainable power production in a membrane-less and mediator-less synthetic wastewater microbial fuel cell. *Bioresources Technology*. 100, 3252–3260.
- [6]. Amend J. P.; Shock E. L. (2001) Energetics of overall metabolic reactions of thermophilic and hyperthermophilic Archaea and Bacteria. *FEMS Microbiology*. 25, 175-243.
- [7]. Ahn Y. H., Choi H. C. (2004). Municipal sludge management and disposal in South Korea: status and a new sustainable approach. *Water Science and Technology*. 50, 45–253.
- [8]. Ahn Y., Logan B. E. (2010). Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures. *Bioresources Technology*. 101, 469-475.
- [9]. Bard A. J., Parsons R., Jordan, J. Eds. Standard Potentials in Aqueous Solution. Marcel Dekker. New York. 1985.
- [10]. Barton S. C., Gallaway J., Atanassov, P. (2004) Enzymatic biofuel cells for implantable and microscale devices. *Chemical Reviews*. 104, 4867-4886.
- [11]. Biffinger, J.C., Byrd, J.N., Dudley, B.L., Ringeisen, B.R., 2008. Oxygen exposure promotes fuel diversity for *Shewanella oneidensis* microbial fuel cells. *Biosens. Bioelectron*. 23, 820–826.
- [12]. Bond D. R., Holmes D. E., Tender L. M., Lovley D. R. (2002). Electrode-reducing microorganisms harvesting energy from marine sediments. *Science*. 295, 483–485.

- [13]. Bond D. R., Lovley D. R. (2003). Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. *Applies and Environmental Microbiology*. 69, 1548–1555.
- [14]. Boopathy R. (1995). Isolation and characterization of a phenol-degrading, sulfate-reducing bacterium from swine manure. *Bioresource Technology*. 54, 29-33.
- [15]. Borole A. P., Hamilton C. Y., Vishnivetskaya T. A., Leak D., Andras C., Morrell-Falvey J., Keller M., Davison B. (2009). Integrating engineering design improvements with exoelectrogen enrichment process to increase power output from microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*. 191, 520–527.
- [16]. Borole A. P., Mielenz J. R., Vishnivetskaya T. A., Hamilton C. Y. (2009a). Controlling accumulation of fermentation inhibitors in biorefinery recycle water using microbial fuel cells. *Biotechnol. Biofuels* 2, 7. doi:10.1186/1754-6834-2-7.
- [17]. Cao X., Pengliang X., Yingjunzhou K., Zhang X., Logan B. E. (2009). A new method for water desalination using microbial desalination cells. *Environmental Science and Technology*. 43, 7148–7152.
- [18]. Castillo-Rodríguez F., Roldán-Ruíz M. D., Blasco-Plá R., Huertas-Romera M. J., Caballero-Domínguez F. J., Moreno-Vivián C., Luque-Romero M. M. *Biología Ambiental*. 1^{era}. edición. España. Editorial Tébar. 2005. 616 p.
- [19]. Catal T., Li K., Bermek H., Liu H., (2008). Electricity production from twelve monosaccharides using microbial fuel cells. *J. Power Sources*. 175, 196–200.
- [20]. Chae K. J., Choi M. J., Lee J. W., Kim K. Y., Kim I. S. (2009). Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells. *Biores. Technol.* 100, 3518–3525.
- [21]. Chang R. *Química general*. 7^a edición. México. McGraw-Hill. 2002 943 p.
- [22]. Chang I. S., Moon H., Bretschger O., Jang J. K., Park H. I., Nealson K. H., Kim B. H. (2006). Electrochemically active bacteria (EAB) and mediatorless microbial fuel cells. *Journal of Microbiology and Biotechnology*. 16,163-177.
- [23]. Cho Y. K., Donohue T. J., Tejedor I., Anderson M. A., McMahon K. D., Noguera D. R. (2008). Development of a solar-powered microbial fuel cell. *J. Appl. Microbiol.* 104, 640–650.
- [24]. Costa J. M. *Diccionario de Química Física*. 1^{era}. edición. España. Ediciones Díaz de Santos. 2005. 893 p.

- [25]. Debabov V. G. (2008). Electricity from microorganisms. *Microbiology*. 77:123-131.
- [26]. Dumas, C., Mollica A., Féron D., Basséguy R., Etcheverry L., Bergel A. (2007) Marine microbial fuel cell: use of stainless steel electrodes as anode and cathode materials. *Electrochim. Acta*. 53, 468–473.
- [27]. EG&G Technical Services, Inc. Fuel Cell Handbook. 7a. edición. U.S. Department of Energy. Office of Fossil Energy. 2004. pp. 212 y 213.
- [28]. Fan Y., Hu H., Liu H. (2007). Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration. *Journal of Power Sources*. 171, 348–354
- [29]. Feng Y., Wang X., Logan B. E., Lee H. (2008). Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 78, 873–880.
- [30]. He Z., Kan J., Mansfeld F., Angenent L. T., Neelson K. H. (2009). Self-sustained phototrophic microbial fuel cells based on the synergistic cooperation between photosynthetic microorganisms and heterotrophic bacteria. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1648–1654.
- [31]. Hu Z. (2008). Electricity generation by a baffle-chamber membraneless microbial fuel cell. *J. Power Sources*. 179, 27–33.
- [32]. Ieropoulos I., Greenman J., Melhuish C. Hart, J. (2005), Energy accumulation and improved performance in microbial fuel cells. *Power Sources*. 145, 253-256.
- [33]. Ieropoulos I., Winfield J., Greenman J. (2010) Effects of flow-rate, inoculum and time on the internal resistance of microbial fuel cell. *Bioresource Technology*. 101, 3520-3525.
- [34]. Jadhav G. S., Ghangrekar M. M. (2009) Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration. *Bioresource Technology*. 100, 717-723.
- [35]. Jin B., Van Leeuwen H. J., Patel B., Yu Q. (1998). Utilisation of starch processing wastewater for production of microbial biomass protein and fungal α -amylase by *Aspergillus oryzae*. *Biores. Technol.* 66, 201–206.
- [36]. Jung S., Regan J. M. (2011). Influence of External Resistance on Electrogenesis, Methanogenesis, and Anode Prokaryotic Communities in Microbial Fuel Cells. *Applied and environmental microbiology*. 77, 564–571

- [37]. Kargi F., y Eker S. (2007) Electricity generation with simultaneous wastewater treatment by a microbial fuel cell (CCM) with Cu and Cu-Au electrodes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 82, 658–662.
- [38]. Kim D., Chang I. S. (2009). Electricity generation from synthesis gas by microbial processes: CO fermentation and microbial fuel cell technology. *Biores. Technol.* 100, 4527–4530.
- [39]. Kim N., Choi Y., Jung S., Kim S., (2000). Effect of initial carbon sources on the performance of microbial fuel cells containing *Proteus vulgaris*. *Biotechnol. Bioeng.* 70, 109–114.
- [40]. Kim J. R., Premier G. C., Hawkes F. R., Dinsdale R. M., Guwy A. J. (2009). Development of a tubular microbial fuel cell (MFC) employing a membrane electrode assembly cathode. *Journal of Power Sources*. 187, 393–399
- [41]. Kjeldsen P., Barlaz M. A., Rooker A. P., Baun A., Ledin A., Christensen T. H. (2002). Present and long-term composition of MSW landfill leachate: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 32, 297–336.
- [42]. Laidler K. J., Meiser J. H., *Fisicoquímica*. 1^{era} edición. México. CECSA. 2003. 987 p.
- [43]. Lee H. S., Torres C. I., Rittmann B. E. (2009). Effects of Substrate Diffusion and Anode Potential on Kinetic Parameters for Anode-Respiring Bacteria. *Environmental Science and Technology*. 43, 7571–7577.
- [44]. Lee H. S., Parameswaran P., Kato-Marcus A., Torres C. I., Rittman B. E. (2008). Evaluation of energy-conversion efficiencies in microbial fuel cells (MFCs) utilizing fermentable and non-fermentable substrates. *WaterRes.* 42, 1501–1510.
- [45]. Li W., Sheng G. P., Liu X. W., Yu H. Q. (2011). Recent advances in the separators for microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. 102, 244–252.
- [46]. Li Z., Yao L., Kong L., Liu H. (2008) Electricity generation using a baffled microbial fuel cell convenient for stacking. *Bioresource Technology*. 99:1650–1655.
- [47]. Liu Z., Liu J., Zhang S., Su Z. (2009). Study of operational performance and electrical response on mediator-less microbial fuel cells fed with carbon- and protein-rich substrates. *Biochem. Eng. J.* 45, 185–191.
- [48]. Liu H., Logan B. E. (2004). Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environmental Science and Technology*. 38, 4040–4046.

- [49]. Liu H., Cheng S., Logan B. E. (2005). Production of electricity from acetate or butyrate in a single chamber microbial fuel cell. *Environmental Science and Technology*. 39, 658-662.
- [50]. Logan B. E., Hamelers B., Rozendal R., Schroder U., Keller J., Freguia S., Aelterman P., Verstraete W., Rabaey K. (2006) Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science and Technology*. 17, 5181-5192.
- [51]. Logan B. E., Murano C., Scott K., Gray N. D., Head I. M. (2005) Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. *Water Resources*. 39, 942-952.
- [52]. Logan B. E., Cheng S., Watson V., Estadt G. (2007). Graphite Fiber Brush Anodes for Increased Power Production in Air-Cathode Microbial Fuel Cells. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3341-3346
- [53]. Logan B. E., Regan J. M. (2006). Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends in Microbiology*. 14, 512-518.
- [54]. Lovley D R., Phillips E. J. P. (1988) Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. *Applied and Environmental Microbiology*. 54, 1472-1480.
- [55]. Lovley D. R. (2006). Bug juice: harvesting electricity with microorganisms. *Nature Reviews Microbiology*. 4, 497-508.
- [56]. Lovley D. R. (2008). The microbe electric: conversion of organic matter to electricity. *Current Opinion in Biotechnology*. 19, 564-571.
- [57]. Lu N., Zhou S. G., Zhuang L., Zhnag J. T., Ni J. R. (2009). Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology. *Biochem. Eng. J.* 43, 246–251.
- [58]. Luo H., Liu G., Zhang R., Jin S. (2009). Phenol degradation in microbial fuel cells. *Chemical Engineering Journal*. 147, 259-264.
- [59]. Lyon D. Y., Buret F., Vogel T. M., Monier J. M. (2010). Is resistance futile? Changing external resistance does not improve microbial fuel cell performance. *Bioelectrochemistry*. 78, 2–7.
- [60]. Mortimer C. E. Química. 1^{era} edición. México. Grupo Editorial Iberoamérica. 1983. 768 p.
- [61]. McLean J. S., Wanger G., Gorby Y. A., Wainstein M., McQuaid J., Ishii S. I., Bretschger O., Beyenal H., Nealson K. H. (2010). Quantification of electron transfer rates to a solid phase

electron acceptor through the stages of biofilm formation from single cells to multicellular communities. *Environmental Science and Technology*. 44, 2721–2727.

- [62]. Min B., Kim J. R., Oh S. E., Regan J. M., Logan B. E. (2005). Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. *Water Resources*. 39, 4961–4968.
- [63]. Newman J. S. *Electrochemical Systems*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1973.
- [64]. Oh S. T., Kim J. R., Premier G. C., Lee T. H., Kim C., Sloan W. T. (2010). Sustainable wastewater treatment: How might microbial fuel cells contribute. *Biotechnology Advances*. 28, 871–881.
- [65]. Pant D., Singh A., Bogaert G. V., Gallego Y. A., Diels L., Vanbroekhoven K. (2011) An introduction to the life cycle assessment (LCA) of bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy and product generation: Relevance and key aspects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15, 1305–1313.
- [66]. Pant D., Singh A., Satyawali Y., Gupta R. K. (2008). Effect of carbon and nitrogen source amendment on synthetic dyes decolourizing efficiency of white-rot fungus, *Phanerochaete chrysosporium*. *J. Environ. Biol*. 29, 79–84.
- [67]. Pham H., Boon N., Marzorati M., Verstraete W. (2009). Enhanced removal of 1, 2-dichloroethane by anodophilic microbial consortia. *Water Res*. 43, 2936–2946.
- [68]. Pham T. H., Aelterman P., Verstraete W. (2009). Bioanode performance in bioelectrochemical systems: recent improvements and prospects. *Trends in Biotechnology*. 27:168-178.
- [69]. Park D. H., Zeikus J. G. (2003). Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. *Biotechnology and Bioengineering*. 85:348-355.
- [70]. Pei-Yuan Z., Zhong-Liang L. (2010). Experimental study of the microbial fuel cell internal resistance. *Journal of Power Sources*. 195, 8013–8018.
- [71]. Rabaey K, Angenent L. T, Schröder U., Keller J. *Bioelectrochemical systems: from extracellular electron transfer to biotechnological application*. London: IWA Publishing; 2009. p. 524.
- [72]. Rabaey K., Van de Sompel K., Maignien L., Booz N., Aelterman P., Clauwaert P., De Schampelaire L., Pham H. T., Vermeulen J., Verhaege M., Lens P., Verstraete W. (2006). Microbial fuel cells for sulfide removal. *Environ. Sci. Technol*. 40, 5218–5224.

- [73]. Rabaey K., Clauwaert P., Aelterman P., Verstraete W. (2005). Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation. *Environmental Science and Technology*. 39:8077-8082.
- [74]. Rabaey K., Lissens G., Siciliano S. D., Verstraete W. (2003). A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnol. Lett.* 25, 1531–1535.
- [75]. Rabaey K., Verstraete W., (2005). Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology*. 23, 291–298.
- [76]. Ramirez-Raya S. D. Síntesis y caracterización del Wx Fuy Sez para la reducción electroquímica de oxígeno y su posible aplicación como electrodo en celdas de combustible. Tesis (Licenciatura en Química). Cuautitlán Izcalli, Edo. de México Universidad Nacional Autónoma de México. 1995. 95 p.
- [77]. Rezaei F., Richard T. L., Logan B. E. (2009). Analysis of chitin particle size on maximum power generation, power longevity, and Coulombic efficiency in solid-substrate microbial fuel cells. *J. Power Sources* 192, 304–309.
- [78]. Ren Z., Ramasamy R. P., Cloud-Owen S. R., Yan H., Mench M. M., Regan J. M. (2011) Time-course correlation of biofilm properties and electrochemical performance in single-chamber microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. 102, 416–421.
- [79]. Ren Z., Steinburg L. M., Regan J. M. (2008). Electricity production and microbial biofilm characterization in cellulose-fed microbial fuel cells. *Water Sci. Technol.* 58, 617–622.
- [80]. Ren Z., Ward T. E., Regan J. M. (2007). Electricity production from cellulose in a microbial fuel cell using a defined binary culture. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4781–4786.
- [81]. Rismani-Yazdi H., Christy A. D., Carver S. M., Yu Z., Dehority B. A., Tuovinen O. H. (2011). Effect of external resistance on bacterial diversity and metabolism in cellulose-fed microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. 102, 278-283
- [82]. Rismani-Yazdi H., Carver S. M., Christy A. D., Tuovinen O. H. (2008). Cathodic limitations in microbial fuel cells: An overview. *Journal of Power Sources*. 180, 683–694.
- [83]. Rismani-Yazdi H., Christy A. D., Dehority B. A., Morrison M., Yu Z., Tuovinen O. H. (2007). Electricity generation from cellulose by rumen microorganisms in microbial fuel cells. *Biotechnol. Bioeng.* 97 (6), 1398–1407.

- [84]. Rodrigo M. A., Cañizares P., García H., Linares J. J., Lobato, J. (2009). Study of the acclimation stage and of the effect of the biodegradability on the performance of a microbial fuel cell. *Biores. Technol.* 100, 4704–4710.
- [85]. Rosenbaum M., Schröder U., Scholz F. (2005). Utilizing the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* for microbial electricity generation: a living solar cell. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 32, 753–756.
- [86]. Schröder U. (2007). Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. *Physical Chemistry Chemical Physics*. DOI: 10.1039/b703627m.
- [87]. Skoog, West, Holler, Crouch. Fundamentos de Química Analítica. 8^{va} edición. México. Thomson. 2005. 1030 p.
- [88]. Srikanth S., Mohan S. V., Sarma P.N . (2010). Positive anodic poised potential regulates microbial fuel cell performance with the function of open and closed circuitry. *Bioresource Technology*. 101 5337–5344
- [89]. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA., (1999). 20th Edn., American Public Association., Washington DC, USA.
- [90]. Strk D. P. B. T. B., Hamelers H. V. M., Snel J. F. H., Buisman C. J. N. (2008). Green electricity production with living plants and bacteria in a fuel cell. *Int. J. Energy Res.* 32, 870–876.
- [91]. Sun M., Sheng G. P., Mu Z. X., Liu X. W., Chen Y. Z., Wang, H. L., Yu H. Q. (2009). Manipulating the hydrogen production from acetate in a microbial electrolysis cell-microbial fuel cell-coupled system. *J. Power Sources*. 191, 338–343.
- [92]. Sun J., Hu Y. Y., Bi Z., Ca, Y. Q. (2009a). Simultaneous decolorization of azo dye and bioelectricity generation using a microfiltration membrane air-cathode singlechamber microbial fuel cell. *Biores. Technol.* 100, 3185–3192.
- [93]. Tanisho S., Kamiya N., Wakao N., (1989) Microbial fuel cell using *Enterobacter aerogenes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 21, 25–32.
- [94]. Thauer R. K.; Jungermann K.; Decker K. (1977). Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriol. Rev.* 41, 100-180.
- [95]. Torres C. I., Marcus A. K., Rittmann B. E. (2007). Kinetics of consumption of fermentation products by anode-respiring bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 77:689-697.

- [96]. Vijayaraghavan K., Ahmad D., Lesa R. (2006). Electrolytic treatment of beer brewery wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 6854–6859.
- [97]. Wall J., Harwood C., Demain A. *Bioenergy*. 1^a edición. ASM Press. 2008. pp. 295-306.
- [98]. Wang X., Feng Y., Wang H., Qu Y., Yu Y., Ren N., Li N., Wang E., Lee H., Logan, B. E. (2009). Bioaugmentation for electricity generation from corn stover biomass using microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6088–6093.
- [99]. Wen Q., Wu Y., Cao D., Zhao L., Sun Q. (2009). Electricity generation and modeling of microbial fuel cell from continuous beer brewery wastewater. *Bioresource Technology*. 100, 4171–4175
- [100]. Xing D., Cheng S., Regan J. M., Logan B. E. (2009) Change in microbial communities in acetate- and glucose-fed microbial fuel cells in the presence of light. *Biosensors and Bioelectronics*. 25, 105-111
- [101]. Yang S., Jia B., Liu H., (2009). Effects of the Pt loading side and cathode-biofilm on the performance of a membrane-less and single-chamber microbial fuel cell. *Bioresource Technology*. 100, 1197–1202
- [102]. Zhang L., Zhu X., Li J., Liao Q., Ye D. (2011). Biofilm formation and electricity generation of a microbial fuel cell started up under different external resistances. *Journal of Power Sources*. Article in press.
- [103]. Zhang J. N., Zhao Q. L., You S. J., Jiang J. Q., Ren N. Q. (2008). Continuous electricity production from leachate in a novel upflow air-cathode membrane-free microbial fuel cell. *Water Sci. Technol.* 57, 1017–1021.
- [104]. Zhao F., Rahunen N., Varcoe J. R., Roberts A. J., Avignone-Rossa C., Thumser A. E., Slade R. C. T. (2009). Factors affecting the performance of microbial fuel cells for sulfur pollutants removal. *Biosensors and Bioelectronics*. 24, 1931-1936.
- [105]. Zhuang L., Zhou S., Wang Y., Liu C., Geng S. (2009). Membrane-less cloth cathode assembly (CCA) for scalable microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*. 24, 3652–3656.
- [106]. Zuo Y., Maness P. C., Logan B. E. (2006). Electricity production from steam-exploded corn stover biomass. *Energy Fuels*. 20, 1716–1721.

ENTREGABLES

Artículos científicos

1. Cervantes-Astorga C., Buitrón M. (2012). *Influence of Phenol on a Microbial Fuel Cell with Floating Cathode*. En preparación.
2. Cervantes-Astorga C., Buitrón M. (2012). *Influence of fixed and variable external resistance on a microbial fuel cell that degrades phenol*. En preparación.

Congresos y seminarios

1. Cervantes-Astorga C., Buitrón G. Electrochemical behavior of a microbial fuel cell built with low cost materials. En: **EcoTechnologies for Wastewater Treatment. Technical, Environmental and Economic Challenges** (Junio 2012, Santiago de Compostela, España). Presentación Oral. En preparación.
2. Cervantes-Astorga C., Buitrón G. Influence of variable external resistance on a microbial fuel cell that degrades phenol. En: **X Latin American Workshop and Symposium on Anaerobic Digestion** (Octubre 2011, Ouro Preto, Brasil). Presentación Oral.
3. Cervantes-Astorga C., Buitrón G. Degradación de fenol durante la etapa de aclimatación de celdas de combustible microbianas con resistencia externa fija. En: **XIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioingeniería** (Junio 2011, Querétaro, México). Cartel.
4. Cervantes-Astorga C., Buitrón G. Electricity Production in a Microbial Fuel Cell with a Floating Cathode. En: **12th World Congress on Anaerobic Digestion. Water and Energy for the World** (Noviembre 2010, Guadalajara, México). Cartel. Se obtuvo un segundo lugar en la competencia.
5. Cervantes-Astorga C., Buitrón G. Hydrogen production in Microbial Electrolysis Cell. En: **2nd Mexico Young Water Professional Conference 2010** (Abril 2010, Querétaro, México). Cartel.