



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

**SISTEMAS BIOELECTROQUÍMICOS PARA LA OBTENCION DE ELECTRICIDAD E
HIDRÓGENO A PARTIR DE AGUAS RESIDUALES**

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

PRESENTA:
ING: GERALDINE EMBRIZ PÉREZ

TUTOR PRINCIPAL
DR. GERMÁN BUITRÓN MENDÉZ.
COMITÉ TUTORAL
DRA. BIBIANA CERCADO QUEZADA, CIDETEQ
DR. JAIME MORENO PÉREZ, INSTITUTO DE INGENIERÍA.

MÉXICO, D. F. NOVIEMBRE 2017

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Jaime Alberto Moreno Pérez

Secretario: Dra. Bibiana Cercado Quezada

Vocal: Dr. Christian Eduardo Hernández Mendoza

1^{er}. Suplente: Dr. Alejandro Vargas Casillas

2^{d o}. Suplente: Dr. Germán Buitrón Méndez

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados de Tratamiento de Aguas,
Unidad Académica Juriquilla del Instituto de Ingeniería, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. Germán Buitrón Méndez

FIRMA

Agradecimientos

A mi madre, a mi hermana y a mi perra que sin su apoyo emocional no hubiera podido salir adelante, ni superar los obstáculos que se presentaban.

Al doctor Germán por aceptarme en su equipo de trabajo, por su guía y siempre acertados comentarios.

Al M.I. Isaac Rivera que me brindó su ayuda y apoyo aun cuando no se encontraba en México.

Al M.B. Jaime Pérez, M.C. Gloria Moreno, Dr. Alejandro Vargas, M.I. Olga Ayala, por brindarme sus conocimientos cuando lo necesitaba.

A mis compañeros del Laboratorio de Investigación en Procesos Avanzados de Tratamiento de Agua

Esta investigación fue financiada por el proyecto SENER-CONACYT Fondo de Sustentabilidad Energética, Clúster Biocombustibles Gaseosos No. 247006.



Índice

Índice 1

Índice de figuras	3
Índice de tablas	4
Nomenclatura.....	5
I. Resumen	6
II. Introducción.....	7
III. Antecedentes	8
3.1 Sistemas bioelectroquímicos (BES).....	8
3.2 Celdas de combustible microbianas.....	9
3.3 Celdas de electrólisis microbianas	13
3.4 Acoplamientos de CCM y CEM.....	15
IV. Hipótesis.....	21
V. Objetivo general	21
VI. Objetivos específicos.....	21
VII. Metas	21
VIII. Metodología.....	22
8.1 Inoculación y diseño de reactores	22
8.2 Pruebas con capacitor y diodo	23
8.3 Cálculos y análisis	24
8.4 Métodos analíticos	25
8.5 Acoplamiento	26
IX. Resultados	28
9.1 Desarrollo del sistema.....	28
9.2 Curvas de polarización.....	32
9.3 Simulación	35



9.4 Aplicación del sistema con capacitores y diodos.....	39
9.5 Comparación distintos cátodos	42
9.6 Conexión en serie con papel carbono con platino como cátodo.....	45
9.7 Eficiencia energética.....	47
X. Conclusiones	48
Bibliografía.....	49
Producción.....	57

Índice de figuras

Fig. 1 Clasificación de BES.....	9
Fig. 2 Esquema de una CCM.....	10
Fig. 3 Esquema de una CEM.....	15
Fig. 4 Diagrama de metodología.	22
Fig. 5 Fotos de dos primeras celdas.....	23
Fig. 6 Esquema de los componentes utilizados.	26
Fig. 7 Diagrama eléctrico del circuito.	27
Fig. 8 Diagrama de bloques general del sistema acoplado CCM-CEM.....	28
Fig. 9 Diagrama eléctrico del sistema CCM con capacitor y diodo.....	29
Fig. 10 Diagrama eléctrico con el funcionamiento de un diodo polarizado en forma directa.	29
Fig. 11 Diagrama eléctrico con el comportamiento del diodo sin polarizar.....	31
Fig. 12.Evolución de la diferencia de potencial de cada celda producido durante la colonización de los ánodos (30 días) en circuito abierto.....	32
Fig. 13 Curva de polarización promedio de las celdas con 33 resistencias.....	34
Fig. 14. Conexión en serie de tres CCM.	35
Fig. 15. Gráfica de errores con un diodo de germanio.	36
Fig. 16. Gráfica de errores con un diodo de silicio.....	37
Fig. 17 Comportamiento del voltaje de entrada con el de salida. La línea azul representa el voltaje de entrada, mientras que la verde el de salida, y la línea roja el voltaje al que regula el diodo cuando se encuentra polarizado y la amarilla el límite de polarización del diodo.	39
Fig. 18. Conexión serie de las celdas con un diodo y capacitor.....	40
Fig. 19. Diferencia de potencial obtenido de cada celda y de la conexión en serie de tres CCM con un capacitor y diodo.....	40
Fig. 20. Comparación diferencia de potencial con distintos electrodos.....	43
Fig. 21. Señal sumada de tres CCM con papel carbono con platino como cátodo a un capacitor y diodo.	45
Fig. 22. Volumen de biogás obtenido.....	46



Índice de tablas

Tabla 1. Reacciones en cámara anódica y catódica en una CCM.	10
Tabla 2. Eficiencias coulombica con el uso de sustratos puros.	12
Tabla 3. Reacciones en la cámara catódica y anódica en una CEM.	13
Tabla 4. Formulario.	24
Tabla 5. Valores utilizados para la curva de polarización.	32
Tabla 6. Variables usadas para la simulación.	35
Tabla 7. Estadísticos de las variables usadas en ANOVA.	38
Tabla 8. Comparación de distintos trabajos que usan capacitores.	41
Tabla 9. Comparación de CCM con distintos cátodos.	42
Tabla 10. Comparación de distintas CCM.	44
Tabla 11. Comparación distintos acoplamientos.	46
Tabla 12. Eficiencias energéticas.	47



Nomenclatura

AGV: Ácidos grasos volátiles

CCM: Celda de combustible microbiana

CEM: Celda de electrólisis microbiana

DQO [g/L]: Demanda química de oxígeno

MIA: Membrana de intercambio aniónico

pH: Potencial de hidrógeno

I [A]: Intensidad de corriente

V [V]: Diferencia de potencial

R_{ext} [Ω]: Resistencia externa conectada entre el ánodo y el cátodo

P [W]: Potencia eléctrica

∂I [A/m^2]: Densidad de corriente

A [m^2]: Área del ánodo

∂P [W/m^2]: Densidad de potencia

n_{CE} [mol]: Moles de hidrógeno que pueden recuperarse

F [C/mol]: Constante de Faraday (96485 C/mol)

n_{th} [mol]: Rendimiento de hidrógeno en un sustrato específico

ΔCOD [g/L]: Acumulación del consumo del sustrato

M_{O_2} [g/mol]: Peso molecular del oxígeno (32 g/mol)

CE: Eficiencia coulombica

r_{cat} : Recuperación de hidrógeno en el cátodo

n_{H_2} [mol]: Moles de hidrógeno producidos

n_{CE} [mol]: Moles de hidrógeno que pueden recuperarse

r_{H_2} : Recuperación del hidrógeno

Q_{max} : Máxima tasa volumétrica de hidrógeno

I_v [A]: Promedio de la corriente durante un específico periodo de tiempo

c_g [L/mol]: Densidad molar de gas a temperatura y presión estándar

T [$^{\circ}K$]: Temperatura

i_c [A]: Corriente del capacitor

C [F]: Capacitancia del capacitor

dV_c : Voltaje en un instante de tiempo en el capacitor

η_{MFC} : Eficiencia energética de una celda de combustible microbiana

E_{MFC} [V]: Diferencia de potencial de una celda de combustible microbiana

ΔH : calor de combustión del sustrato

n_s [mol]: mol de sustrato agregado



I. Resumen

La presente tesis propone la estabilización de la señal de un sistema de tres celdas de combustible microbianas (CCM) conectadas en serie con un capacitor y diodo acopladas a una celda de electrólisis microbiana para la producción de hidrógeno.

Se manejaron dos etapas. En la primera se estabilizaron las señales provenientes de las tres celdas de combustible conectadas en serie, para después acoplarlas al sistema de un capacitor y un diodo.

En esta misma etapa se colonizaron los ánodos con lodo granular anaerobio, poniéndose en marcha tres celdas de combustible alimentadas con una mezcla de ácidos grasos (acetato, butirato y propionato), operándose en lote durante 72 horas. Posteriormente en un periodo de 30 días se conectaron las tres celdas de combustible en serie.

Durante la segunda etapa, se realizó un análisis eléctrico para el cuál se utilizó un programa (Scilab) en el que se introdujeron los parámetros obtenidos de la primera etapa (curvas de polarización y voltajes máximos y mínimos), con el fin de recrear simulaciones de la señal de salida que permitieran visualizar las mejores condiciones para la estabilización de dicha señal, y después al sistema físico. Los resultados mostraron que el uso de un capacitor de 10 000 μF , una resistencia de 470 Ω y un diodo de germanio presentaban una mejor estabilización de la señal final. Ésto se aplicó de forma física, lo que alcanzó una rectificación de 198.37 ± 105 mV. A fin de elevar la señal de entrada al capacitor y diodo se hicieron pruebas con distintos cátodos: fieltro de grafito, espuma de níquel y papel carbón con platino, con los cuales se obtuvo 78 ± 33 mV, 90 ± 40 mV y 161 ± 133 mV respectivamente; un análisis ANOVA que tomó en cuenta la diferencia de potencial y remoción de materia orgánica demostró que el uso de distintos cátodos afecta en un 95% los parámetros mencionados.



II. Introducción

Los sistemas bioelectroquímicos son una tecnología reciente y novedosa que funcionan con bacterias llamada exoelectrogénicas, cuando oxidan el sustrato liberan protones y electrones, los electrones viajan a través de un circuito externo hacia el cátodo mientras los protones pueden viajar a través de una membrana (Pant et al., 2012).

Los principales representantes de estos sistemas son las celdas de combustible microbianas y celdas de electrólisis microbianas (Pant et al., 2012). Ambas laboran de forma parecida con el mismo tipo de bacterias, la diferencia es la manera en que reducen los protones.

En las celdas de combustible microbianas se burbujea oxígeno, lo cual reacciona y produce agua en el cátodo, que genera una diferencia de potencial como resultado (Verstraete et al., 2006). En cambio las de electrólisis microbianas al no tener oxígeno se reducen los protones y producen moléculas de hidrógeno, sin embargo esto no puede ocurrir a menos que se le proporcione una pequeña diferencia de potencial (Logan et al., 2008).

De acuerdo a las similitudes entre ambas celdas, se ha buscado acoplarlas para que puedan hacerse autosuficientes, por lo que puede conectarse un sistema de celdas de combustible con una de electrólisis. Los problemas que se originan por la conexión residen en la diferencia de potencial producida, que resulta ser pequeña e inestable; además de verse afectada por las resistencias internas de las celdas y pérdidas basadas en los electrodos (Logan et al., 2006), por lo que antes de conectar una celda de combustible con una electrolítica se suelen enlazar dos o más celdas de combustible y según del efecto deseado se puede obtener mayor corriente (conexión en paralelo) o mayor voltaje (conexión en serie) (Devesa-Rey et al., 2011).

En este proyecto se buscó obtener una mayor producción de diferencia de potencial, con ayuda de un capacitor y un diodo para estabilizar la señal alcanzada de tres celdas de combustible, conectadas en serie para que se acople a una celda de electrólisis microbiana y así producir hidrógeno.



III. Antecedentes

3.1 Sistemas bioelectroquímicos (BES)

La primera relación entre el potencial de media celda y microorganismos fue realizada en 1911 cuando Potter observó que pequeñas cantidades de electricidad podían derivarse de comunidades microbianas (Logan, 2012). A finales de los cincuenta y principios de los sesenta del siglo XX comenzó a surgir el interés de convertir la materia orgánica en energía eléctrica. Inicialmente el programa espacial de EE.UU. vio potencial en la utilización de aguas residuales, transformándolas para generar potencia durante las misiones espaciales, pero se determinó que la corriente no podía ser producida de forma consistente y en suficientes cantidades para ser aprovechada. El interés acerca de la producción de energía por microbios revivió en los noventa, pero los estudios para entonces también buscaban nuevas fuentes de energía ecológicamente responsables (Wrana et al., 2010).

Los sistemas bioelectroquímicos son sistemas que utilizan microorganismos (bacterias exoelectrogenicas, que tienen afinidad con ácidos grasos volátiles) que aprovechan las reacciones químicas para liberar electrones que se transfieren al ánodo por contacto directo o con el uso de transportadores intermediarios solubles de electrones (Cusick et al., 2010).

Dentro de las celdas electroquímicas fluyen corrientes faradicas que permite clasificarlas como galvánicas y electrolíticas (Bard et al., 1944).

En las celdas galvánicas se convierte la energía química en energía eléctrica, las reacciones ocurren de forma espontánea mientras se conecten de forma externa con un conductor, tal como sucede con las celdas de combustible microbianas.

Las celdas electrolíticas tienen reacciones que no son espontáneas y son afectadas por la imposición de un voltaje externo mayor que el potencial de la celda en circuito abierto. Tal es el caso de las celdas de electrólisis microbianas (Bard et al., 1944).

Los sistemas bioelectroquímicos también pueden clasificarse como lo muestra la Fig. 1 (Pant et al., 2012), dentro de los cuales cabe mencionar las celdas de combustible y de electrólisis microbianas, que son fundamentales en este estudio.

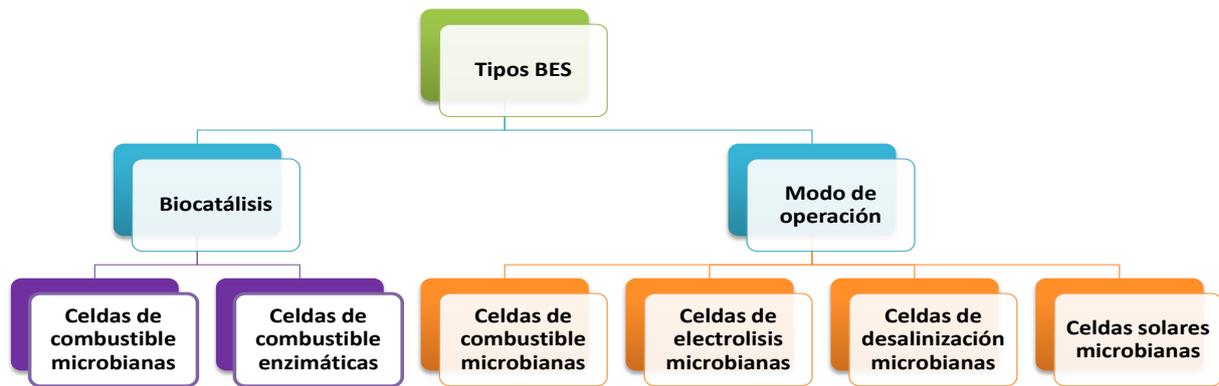


Fig. 1 Clasificación de BES.

3.2 Celdas de combustible microbianas

En las celdas de combustible microbianas (CCM) los géneros predominantes de microorganismos exoelectrogénicos son: *Proteobacteria*, *Firimicutes*, *Bacteroidetes*, *Chloroflexi*, (usadas para degradar arenas petrolíferas) (Choi y Liu, 2014), siendo los principales y más conocidos los de *Geobacter* y *Shewanella* (Sharma et al., 2014).

En general las CCM comprenden dos cámaras: una anódica y otra catódica, la cámara anódica trabaja en condiciones anaerobias, en donde se encuentra el sustrato que será oxidado, mientras que en la cámara catódica se burbujea oxígeno que sirve como aceptor de electrones. En ambas cámaras se coloca un electrodo, el ánodo en la cámara anódica y el cátodo en la catódica. (Cervantes, 2011)

En la cámara anódica los microorganismos se encargan de oxidar la materia orgánica mientras liberan electrones que son atraídos hacia el cátodo (lugar de la celda donde se realiza la reducción del sustrato) (Wilches, M., Ruiz, M. y Hernández, 2007) por medio de un circuito externo, simultáneamente se forman protones en las inmediaciones del ánodo que migran a través de una membrana, la cual separa ambas cámaras. La figura 2 muestra un diagrama esquemático de una CCM. En la cámara anódica se oxida la materia orgánica, mientras que en la catódica ésta se reduce, los electrones liberados por la oxidación viajan por una resistencia produciendo energía eléctrica y los protones traspasan la membrana. La sobrerreacción que se lleva a cabo al degradar el sustrato en dióxido de carbono o carbonato (Tabla 1) y agua resultan en la producción de electricidad (Du et al., 2007).

Tabla 1. Reacciones en cámara anódica y catódica en una CCM.

Elemento	Reactivos	Productos
Ánodo	$\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	$2\text{COH}_3^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^-$
	$\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CO}_2^- + 7\text{H}^+ + 8\text{e}^-$
Cátodo	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	$2\text{H}_2\text{O}$

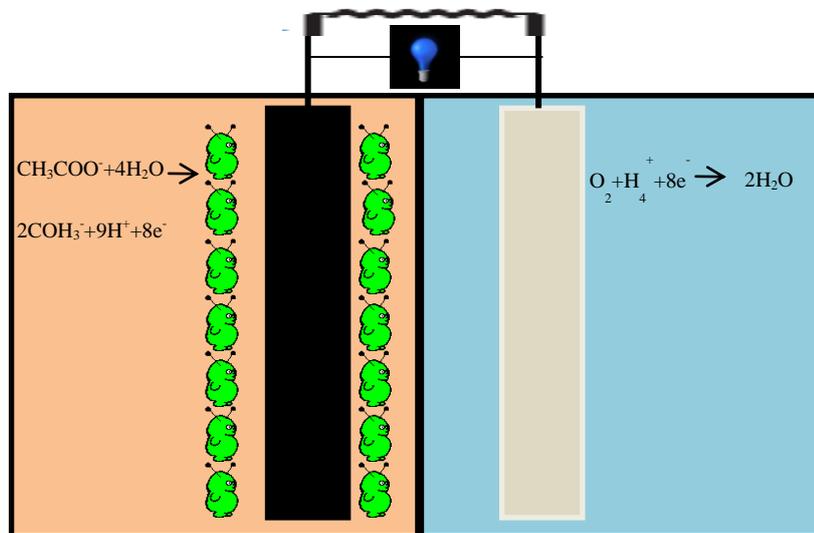


Fig. 2 Esquema de una CCM.

Los sistemas de CCM tienen varias ventajas: operan eficientemente a temperatura ambiente, producen menor cantidad de CO_2 comparadas con otras tecnologías que usan combustibles fósiles para generar energía (Logan, 2011).

Los electrodos deben tener propiedades específicas como: buena conductividad, no ser corrosivos, alta superficie de área específica, alta porosidad, que las bacterias no los sobresaturen (para los ánodos), baratos y escalables (Hallenbeck, 2013). Por éstas razones los materiales más usados para el ánodo son materiales con carbono, como cepillos de fibra de grafito, tela de carbono, barras de grafito, papel de carbono, material vítreo reticulado de carbono, fieltro de carbono, gránulos de grafito, gránulos de carbono activado. Los dos últimos destacan por ser los más baratos además de tener buena conductividad. Para el cátodo, se puede usar papel de carbono, fieltro de carbono, cepillos de carbono, fibras de carbono, grafito (varios tipos), platino, cobre y cobre con plata; lo más común es usar platino como catalizador debido a sus propiedades como conductor y a su capacidad de mejorar la eficiencia

coulómbica (Bajracharya et al., 2015; Logan, 2011; Logan et al., 2006; Rahimnejad et al., 2015; Revelo et al., 2013; Scott, 2014). De esto se ha propuesto que los tipos de electrodos pertenecen a tres familias (Santoro et al., 2016):

1. Materiales de alta superficie de carbono.
2. Materiales basados en platino.
3. Materiales no basados en platino.

En cuanto a la arquitectura, una forma común son las de tipo H (dos cilindros de acrílico unidos por el medio) son aceptables para la investigación de parámetros básicos como efectos de nuevos materiales o degradación de compuestos específicos (Logan et al., 2006). La membrana puede ser de intercambio de cationes (MIC), aniones (MIA), protones (MIP), membrana bipolar, microfiltración, ultrafiltración, porosa, puente salino, fibra de vidrio, etc., la más usada es la MIC (Revelo y Hurtado, 2013).

Por otra parte hay variaciones de CCM en las que se puede eliminar la cámara catódica y exponer el cátodo al aire (de una sola cámara), también se han desarrollado CCMs de biocátodo o cátodo microbiano, que son más baratos y auto-regenerativos capaces de usar microorganismos como aceptores, y son de dos tipos: aerobios (usan oxígeno como oxidante y microorganismos que asisten la oxidación) y anaerobios (usan compuestos como aceptores terminales de electrones como nitratos, sulfatos, selenatos, etc.)

La parte más importante de las celdas es la biopelícula, que se forma en el ánodo realiza dos funciones: la transferencia de electrones debido a la actividad química y la liberación de esos electrones al cátodo (Zhao et al., 2009).

La biopelícula es necesaria para la generación de corriente, por lo que se debe tratar de disminuir las pérdidas que se puedan presentar en los reactores, en ellos se generan sobrepotenciales anódicos que impactan la eficiencia de la conversión de energía (pérdidas de activación, pérdidas óhmicas y pérdidas por concentración que se generan dentro del sistema) (Kannaiah y Venkata, 2011).

Una forma de saber si el sistema tiene pérdidas es con la eficiencia coulómbica, que se encarga de medir la cantidad de energía disponible contra la energía consumida; es decir, cuántos electrones se recuperan como energía eléctrica contra los electrones removidos del sustrato (Logan et al., 2008).

Aunque las pérdidas no se pueden evitar por completo, se ha buscado una manera de obtener mayor eficiencia en el funcionamiento, una de ellas es utilizar un sustrato puro, tal como lo muestra la tabla 2.

Tabla 2. Eficiencias coulombica con el uso de sustratos puros.

Sustrato	Concentración [mg/L]	Diferencia de potencial [V]	Eficiencia Coulombica	Referencia
Acetato	1000	0.570	41%	(Logan et al., 2007)
Acetato	10	0.431	90%	(Kaur et al., 2013)
Butirato	10	0.280	8%	(Kaur et al., 2013)
Propionato	10	0.609	34%	(Kaur et al., 2013)
Acetato	500	0.560	93%	(Freguia et al., 2010)
Propionato	500	0.260	55%	(Freguia et al., 2010)
n-Butirato	500	0.320	49%	(Freguia et al., 2010)
i-Butirato	500	0.100	67%	(Freguia et al., 2010)
n-Valerato	500	0.240	33%	(Freguia et al., 2010)
i-Valerato	500	0.260	34%	(Freguia et al., 2010)

Hexanoato	500	0.240	44%	(Freguia et al., 2010)
------------------	-----	-------	-----	------------------------

Logan et al. (2007) usaron acetato sin aclimatar las bacterias, por lo que la eficiencia coulombica fue menor a pesar de usar una mayor concentración, por otra parte Kaur et al.(2013) aclimataron primero las bacterias lo que permitió obtener una mayor respuesta y menor estrés de parte de los microorganismos, esto se reflejó al observar mayor igualdad y riqueza en las comunidades microbianas. Freguia et al. (2010) utilizaron en un inicio el efluente de un reactor de fermentación oscura con lo que aclimataron las bacterias, con la intención de observar el efecto de cada ácido graso realizaron pruebas de cada uno por dos semanas, lo cual demostró que la ruta metabólica afecta la reacción de los electrodos.

3.3 Celdas de electrólisis microbianas

Las CCM trabajan al oxidar materia orgánica, que libera dióxido de carbono y protones a una solución, además de electrones al cátodo que se reducen con oxígeno, tal como se mencionó en la sección anterior. Sin embargo en las CEM se mantienen condiciones anaerobias por lo que la generación de la corriente no es espontánea. Si se aplica una pequeña diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo (teórico de 0.14 V y en la práctica 0.2-0.8 V) es posible la producción de hidrógeno por las reacciones que se presentan (Tabla 3) (Logan et al., 2008).

Tabla 3. Reacciones en la cámara catódica y anódica en una CEM.

Elemento	Reactivos	Productos
Ánodo	$\text{CH}_3\text{COO}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	$2\text{HCO}_3^- + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^-$
Cátodo	$8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	4H_2

Las CCM tienen similitudes con las CEM, como el diseño de los reactores y uso de los electrodos, por lo que es posible usar los mismos influentes y tipo de inóculo en ambos tipos de celdas (lodo granular anaerobio, cultivo de arroz, lodos activados, etc.) (Lin y Lu, 2015; Liu et al., 2012; Molognoni et al., 2016).

Entre las CCM y CEM hay otras diferencias (Logan et al., 2008), la aireación de oxígeno en la cámara catódica de las CCM para la recuperación de electrones que genera corriente, las CEM por el contrario trabajan en condiciones completamente anaerobias y al producir gases como hidrógeno necesita otras adaptaciones físicas (como orificios para salida de biogás, mangueras, material para medir el biogás, entre otros) para contener y medir el biogás que se genere, además de que las reacciones que presentan no son espontáneas, por lo que necesitan de una fuente que les proporcione la energía necesaria para poder trabajar (lo que se gasta en energía se recupera en hidrógeno producido, ya que en comparación con la cantidad de voltaje necesitado para electrolizar el agua es pequeño). Necesitan para funcionar en teoría 0.14 V, de acuerdo a la ecuación de Nernst, sin embargo debido a que hay pérdidas de energía dependiendo del diseño de la celda y características de los electrolitos se requiere aplicar un voltaje mayor entre 0.3 – 0.8 V (Tartakovsky et al., 2009).

Existen cuatro tipos de inoculación en una CEM (Hallenbeck, 2013):

- 1.- Operar como CCM hasta alcanzar la estabilización de potencia y transferir los electrodos a CEM, lo que asegura el enriquecimiento de la comunidad exoelectrogénica en el ánodo y provee un rápido arranque.
- 2.- Uso de lodo anaerobio como inóculo.
- 3.- Utilización de un efluente o raspar una biopelícula que se encontraba en una CCM o CEM.
- 4.- Ocupar cultivos puros de especies de bacterias.

Para la producción fermentativa de hidrógeno hay limitaciones termodinámicas, por lo que muchos componentes orgánicos son inadecuados para su producción (Kadier et al., 2014), sin embargo son ideales para las CEM, ya que son capaces de remover el 90% de la DQO si se operan en lote (Ivanov et al., 2013). La fermentación de glucosa y celulosa no se puede descomponer para producir hidrógeno, al no haber suficiente energía (es una reacción no espontánea con ΔG positiva) es necesario agregar una fuente de voltaje externa que permita la ejecución de la reacción, tal como se muestra en la Fig.3, donde se observa como en la cámara anódica se oxida la materia orgánica, mientras que en la catódica ésta se reduce, los protones traspasan la membrana para producir hidrógeno con una fuente de voltaje que permite completar este proceso.

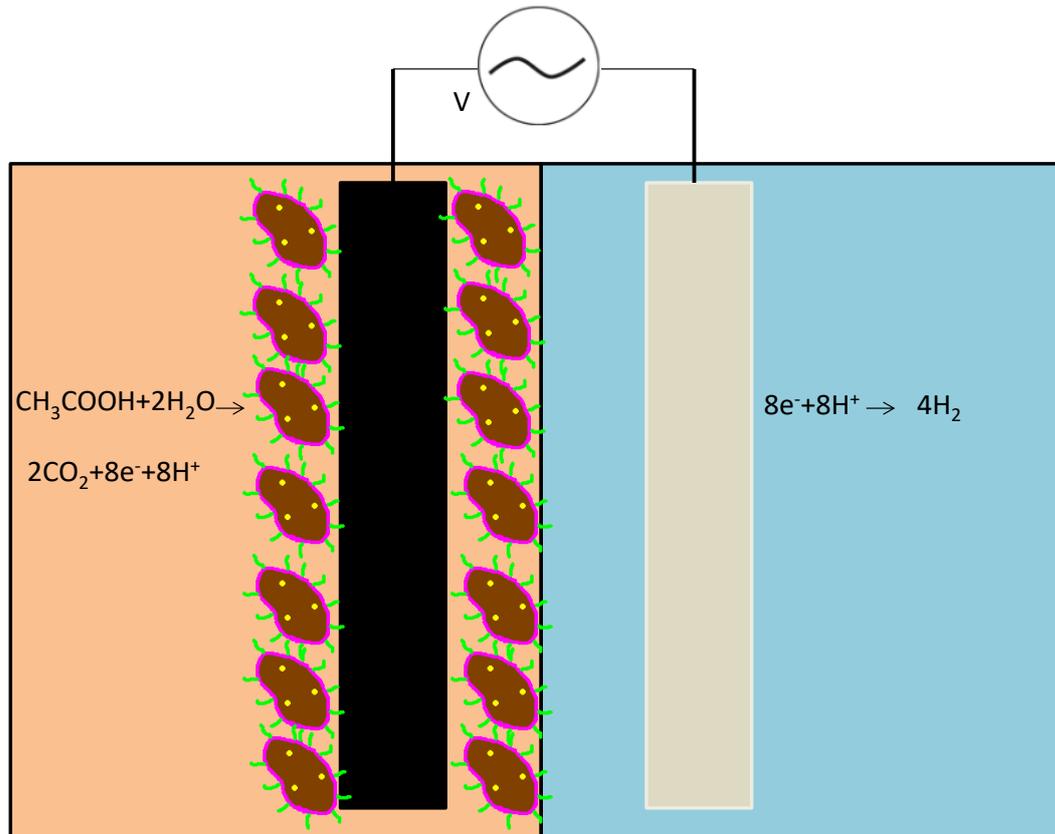


Fig. 3 Esquema de una CEM

Escapa et al. (2015) realizaron un escalamiento de dos CEM sin membrana, lo que revelaron durante la operación en lote fue la obtención de hasta un 92% de eficiencia, sin embargo al cambiar el proceso a continuo, bajó un 10%, esto se le atribuyó a un mal diseño de los tiempos de flujo de alimento y salida de biogás, lo que deja en claro que estos procesos necesitan atención especial en el manejo del hidrógeno y en la dinámica de los fluidos.

3.4 Acoplamiento de CCM y CEM

A pesar de las diferencias entre las CCM y CEM es posible acoplarlas, dicho procedimiento sería muy beneficioso para evitar un costo adicional en la producción de hidrógeno, como lo ha demostrado Ruiz, (2014) que realizó un acoplamiento con un proceso de fermentación oscura, CCM y CEM; el mejor porcentaje de remoción de materia orgánica en el sistema acoplado fue del 53%, la densidad de corriente aumentó en el sistema CEM-CCM y las mejores tasas de rendimiento de hidrógeno que se obtuvieron fueron de $13 \text{ mmol}_{\text{H}_2}/\text{g}_{\text{DQOrem}}$.

Otro acoplamiento CEM-CCM demostró que no hay una diferencia significativa en la comunidad bacteriana entre ambas celdas, que una mayor fuerza iónica mejora la producción de corriente eléctrica, mientras que con el acoplamiento de ambas celdas en un sistema CCM-CEM la cantidad de corriente generada resultó muy baja (0.7 mA/m^2) por lo tanto no hubo generación de hidrógeno además de presentarse voltaje de reversa (fenómeno presentado en las conexiones en serie de CCM, donde hay un cambio en la polaridad que se debe a la inanición de la biopelícula o ausencia de actividad bacteriana). Se dedujo que si el desempeño de una celda se deteriora sucederá lo mismo en la otra (Sun et al., 2008).

Hay dos estudios complementarios de acoplamiento (Sun et al., 2010, 2009), en el primero se utilizó un arreglo CCM-CEM, y se reveló una resistencia externa muy grande provoca que menos electrones lleguen al cátodo, lo que da como resultado que la tasa de electrones transferidos se conviertan en la tasa de paso limitante, y a su vez que el flujo de electrones disminuya en la entrada a la CEM, el hidrógeno se pierda por la membrana o puertos de muestra, es decir, con una resistencia externa muy grande la conexión de CCM en serie disminuye el suministro de potencia y la producción de hidrógeno. El segundo se enfocó en el acoplamiento CEM-CCM, y manifestó que la producción de hidrógeno también puede ser manipulada con los resistores de carga (compartidos entre la CCM y la CEM) conectándolos en serie.

Wang et al. (2011) acoplaron un sistema parecido que consistía en un reactor de fermentación oscura, de una a tres CCM en serie y una CEM. Primero se alimentó las CCM con el efluente del reactor de fermentación oscura, luego colocaron cuatro sistemas acoplados de CCM-CEM para optimizar la producción de hidrógeno, posteriormente buscaron determinar el efecto de agregar tres CCM en serie, pero se notó mayor incremento de potencial con sólo dos. Comprobaron que es posible mejorar la tasa de producción de hidrógeno aún con una fuente compleja orgánica (celulosa). Los resultados mostraron que la combinación CCM-CEM aumentó la producción de hidrógeno en un 41%.

Por otra parte el estudio de Li et al. (2013) reveló que en un sistema CCM-CEM evita el uso de una resistencia externa mediante la reducción electroquímica del CO_2 . Lo cual demostró la posibilidad de utilizar otros materiales además de resistencias para cerrar el circuito en los acoplamientos de celdas, como Hatzell et al. 2013 que probaron el uso de capacitores en un sistema CCM-CEM que incrementó el desempeño de la tasa de producción de hidrógeno (38%), recuperación de energía (77%) y rendimiento de la CEM (60%).



Gracias a estos trabajos se ha reconocido que es posible el acoplamiento efectivo entre una CCM y una CEM, sin embargo, hay dificultades que deben resolverse para hacer el sistema de acoplamiento efectivo, como mejorar la remoción de materia orgánica, aumentar la generación de subproductos (en especial de la corriente eléctrica) y sobre todo hacer estable la producción de potencial eléctrico en la CCM en continuo. En este proyecto se enfocó en mejorar la generación de potencial eléctrico mediante el uso de capacitores y diodos.

3.4.1 Capacitores

Las características de potencia individual de cada celda y la proyección teórica de un grupo de CCM conectadas entre sí, no siempre representa su capacidad real de potencia; una celda débil puede desbalancearse cuando se requieren altas salidas de energía (en este caso cuando una celda empezó a demandar energía de las demás), por lo que disminuyen el voltaje de salida (Papaharalabos et al., 2017), una solución a esto es el uso de capacitores.

Los capacitores o condensadores según Dorf (2011) son elementos pasivos que almacenan energía en un campo eléctrico, se construyen con dos placas paralelas separadas por un material dieléctrico (evita el paso de la electricidad), la carga eléctrica se almacena en las placas y el campo eléctrico que se forma provoca que siempre haya un voltaje dentro del capacitor, y se descargue una parte de forma intermitente, esto se puede explicar con las ecuaciones que se muestran a continuación.

v = 1/C ∫ i dt (3-1)

q = Cv (3-2)

i = C dv/dt (3-3)

La diferencia de potencial eléctrico (ecuación 3-1) no puede cambiar de forma instantánea, es decir, varía como una función respecto al tiempo al igual que la carga almacenada (ecuación 3-2). Con esto se observa que si el tiempo de carga disminuye aumenta la intensidad de corriente (ecuación 3-3) y que el voltaje constante provoca una corriente de cero debido a que las fuerzas del campo eléctrico actúan sobre las carga.

Para el óptimo uso de los condensadores hay que tomar en cuenta los factores de acumulación de carga eléctrica, que dependen de la capacidad del aceptor final (Reshetilo et al., 2017) y la capacitancia interna dentro de las celdas (Bard et al., 1944; Santoro et al., 2016).

Una carga eléctrica intermitente como la carga y descarga de los condensadores permiten obtener mayor energía final de las celdas (Liang et al., 2011), por lo que las CCM se ven afectadas por el tiempo de carga y descarga (Ren et al., 2013).

Debido a las características mencionadas Zhang y Angelidaki (2012) demostraron que el uso de un capacitor ayuda con el almacenamiento de energía y disminuye algunos efectos negativos en CCM conectadas entre sí, como Papaharalabos et al. (2014) que realizaron un experimento dónde sustituyeron resistencias por capacitores en el cuál cambiaban de forma manual el arreglo de serie a paralelo y viceversa, lo que provocó la disminución de la tasa de carga orgánica final.

3.4.2 Diodos

Para hacer un sistema autónomo existen tres estrategias (Soavi et al., 2016):

1. Miniaturización del sistema de almacenamiento de energía.
2. Disminución de la potencia demandada.
3. Integración de diferentes componentes del sistema.

Logan (2011) menciona que es posible eliminar el cambio de reversa de polaridad en celdas conectadas con un diodo.

Los diodos ideales permiten la conducción de la corriente como un interruptor, en un solo sentido, si se polariza de forma directa entonces actúan como un circuito cerrado y si lo hacen de forma inversa actúan como uno abierto en la zona de no conducción; sin embargo, en la realidad trabajan de manera ligeramente diferente (Boylestad, 1997).

Los diodos son materiales semiconductores (generalmente silicio o germanio por ser átomos tetravalentes con enlaces covalentes) que con un incremento en la temperatura (la corriente de saturación inversa aumenta en una proporción doble por cada 10°C) puede ocasionar un incremento en los electrones libres de los materiales y una baja de su resistencia; sin embargo, a los diodos se les agregan materiales extrínsecos (impurezas con un proceso de dopaje) lo cual forma uniones n-p (los materiales n que son negativos tienen cinco electrones de valencia y se les llama donadores, los

materiales p por su parte son positivos, contienen tres electrones de valencia y se conocen como aceptores). El efecto que tienen éstas uniones son muy importantes porque cuando hay suficiente conductividad eléctrica se puede romper un enlace covalente de un electrón que será llenado por otro, lo cual crea una transferencia de huecos y de electrones denominado flujo convencional.

En resumen, las principales propiedades de los diodos son: mientras más alta sea la conductividad menor será la resistencia, conforme aumenta la temperatura también lo hacen los electrones libres en el material, la corriente de saturación inversa crece el doble por cada 10°C , además de presentar una resistencia alta cuando la corriente es baja durante situaciones de voltaje cambiante.

El punto en donde se unen los materiales n y p forma una región de agotamiento por la carencia de portadores (huecos o electrones) como consecuencia se pueden usar los diodos de tres formas distintas:

- Diodos sin polarizar tienen ausencia de voltaje, por lo tanto, el flujo neto en cualquier dirección es cero.
- Cuando los diodos se usan en polarización directa (terminal positiva a p y terminal negativa a n) el voltaje presiona a los electrones del material n y a los huecos del material p, para que se mezclen nuevamente con los iones cerca de la frontera en la región de agotamiento, por lo tanto un incremento exponencial de la corriente origina una barrera muy pequeña en el punto de unión.
- Cuando los diodos se polarizan de forma inversa (terminal positiva a extremo n y terminal negativa a extremo p) forman una corriente de saturación inversa que amplía la región de agotamiento con una barrera de potencial grande, esto sin disminuir la entrada de portadores, de esta manera alcanza rápidamente su nivel máximo sin variar de forma significativa con el incremento de potencial de polarización inversa; esto produce cambios drásticos en las características de los diodos, lo cual causa un efecto conocido como potencial zener (V_z) que se da cuando el voltaje se incrementa sobre la región de polarización, aumenta la corriente de saturación inversa cuando los electrones tienen suficiente energía para dejar su átomo esto a su vez da origen a un proceso de ionización hasta que establezca una corriente de avalancha y se determine la región de ruptura en ésta.

Nilges y Harnisch (2015) realizaron un análisis cuantitativo de CCM con el uso de diodos. Mientras que Khaled et al. (2015) utilizaron cuatro CCM en serie conectadas con un capacitor, un transformador, un mosfet y un diodo, donde al encontrar tantos elementos la dispersión de energía disminuyó la eficiencia de las celdas.



En caso de que se requiera un mejor control se requiere un circuito de control más complejo (Alaraj et al., 2014).



IV. Hipótesis

El potencial generado en tres celdas de combustible podrá ser estabilizado por medio del acoplamiento de capacitores y diodos de tal forma que al acoplarse a una celda de electrólisis microbiana no requiera una fuente energética externa.

V. Objetivo general

Evaluar el funcionamiento de tres celdas de combustible microbianas con capacitores y diodos acoplados a una celda de electrólisis microbiana para la producción de hidrógeno.

VI. Objetivos específicos

- Desarrollar un sistema con capacitores y diodos que estabilicen la diferencia de potencial generada en una CCM.
- Evaluar las condiciones de operación del acoplamiento de un sistema CCM-CEM.

VII. Metas

- ❖ Controlar la diferencia de potencial obtenida en una CCM utilizando capacitores y diodos.
- ❖ Obtener un sistema acoplado CCM-CEM que funcione con capacitores y diodos para la producción de hidrógeno.

VIII. Metodología

Se tuvieron dos etapas (Fig. 4). En la primera después de colonizar el ánodo de los reactores durante 30 días, se realizó un análisis eléctrico y simulaciones de la señal de salida que tendría tres CCM conectadas en serie a un capacitor y un diodo, para evaluar distintas condiciones, posteriormente se conectaron tres CCM en serie y se evaluó el efecto del capacitor y diodo para la estabilización de la diferencia de potencial por 50 días. En la segunda se analizó el acoplamiento de un sistema de tres CCM con un capacitor y un diodo a una CEM; se conectaron las tres CCM en serie, la señal sumada viaja por el capacitor y diodo, posteriormente la señal positiva al ánodo de la CEM y la negativa al cátodo de la CEM durante 15 días.

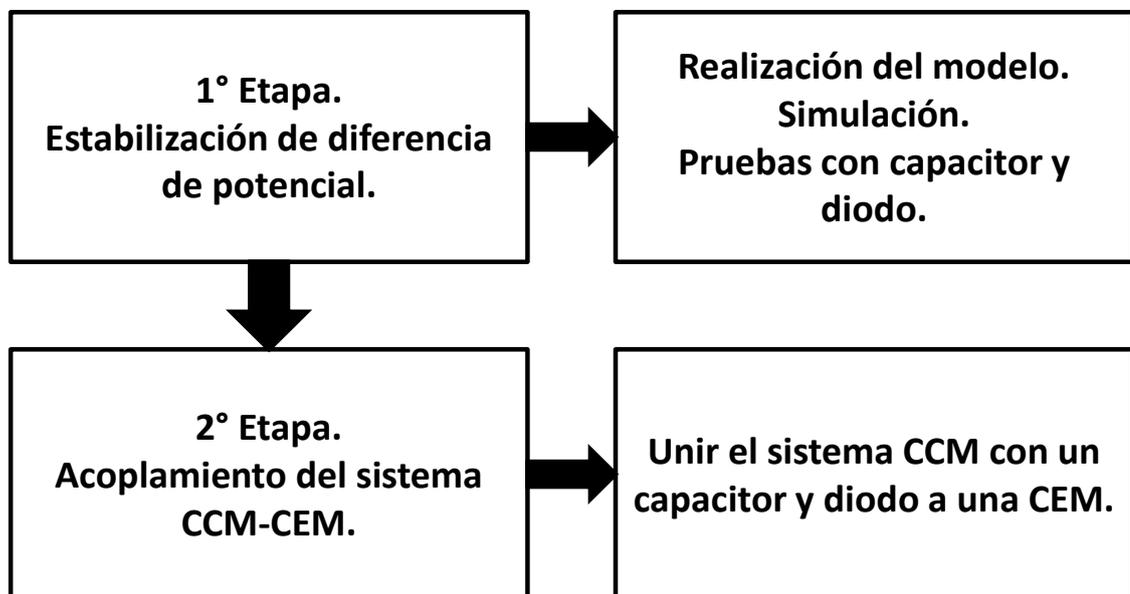


Fig. 4 Diagrama de metodología.

8.1 Inoculación y diseño de reactores

Los reactores tipo H (Fig. 5) contaron con un volumen total de 400 mL por cámara y volumen útil de 300 mL. Las cámaras anódica y catódica estuvieron separadas por una membrana de intercambio aniónico (MIA) (AMI 7001, Membranes International, Glen Rock, NJ), en 30°C; los electrolitos se mantuvieron con una agitación de 300 rpm. El tamaño de los electrodos usados fue de 5x5 cm, en un principio eran de fieltro de grafito. Después de que el sistema presentara reversa de voltaje durante 45 días se hicieron pruebas para el cátodo, se utilizó papel carbón con platino (0.5 mg/cm², ElectroChem, Inc, MA) y con espuma de níquel (sección 9.5).

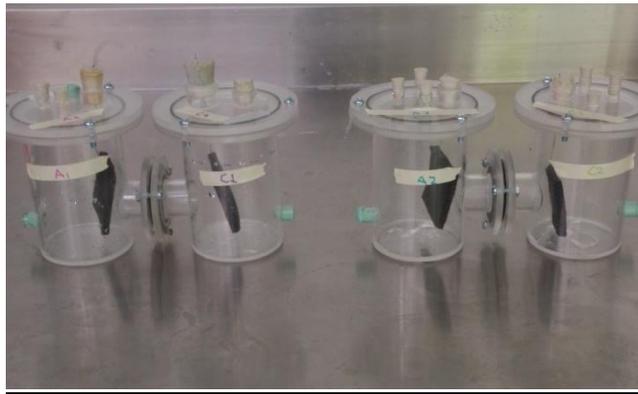


Fig. 5 Fotos de dos primeras celdas.

Se pusieron en marcha cuatro celdas para la formación de su biopelícula (Fig. 6). Operaron en lote durante 72 horas por 30 días. La colonización del ánodo fue con lodo granular (40 g/L), utilizándose una mezcla de ácidos grasos de 2 g/L (1.27 g/L acetato de sodio, 0.78 g/L butirato y 0.22 g/L propionato) (Cardeña et al., 2015) y nutrientes (3 g/L $MgSO_4$, 0.5 g/L $MnSO_4 \cdot H_2O$, 1 g/L NaCl, 0.1 g/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.01 g/L $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 0.025 g/L Na_2MoO_4 , 0.025 g/L $NaWO_4$, 0.1 g/L $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.1 g/L $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 0.13 g/L $ZnCl_2$, 0.01 g/L $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 0.05 g/L H_3BO_3 , 0.024 g/L $NiCl_2 \cdot 6H_2O$) (Rivera, 2014), para la cámara catódica se usó un buffer de fosfatos a 100 mM (5.3 g/L KH_2PO_4 y 10.7 g/L $KHPO_4$), ambas cámaras se ajustó su pH a 7. Los reactores tuvieron una temperatura constante a 30°C.

8.2 Pruebas con capacitor y diodo

Primero se inocularon los reactores con lodo granular durante 30 días, posteriormente se conectaron tres CCM en serie, ya que se ha demostrado que se produce mayor diferencia de potencial (Gurung y Oh, 2012). Con los datos obtenidos de los tres máximos y mínimos, se propuso un rango de voltajes que podrían llegar a producir las celdas, éstos junto con un análisis eléctrico se incorporaron al programa Scilab, que permitió evaluar las mejores condiciones para aplicar un capacitor y diodo con curvas de carga y descarga de las señales.

La conexión se realizó en serie con las señales de salida de cada celda y al final se agregaron el capacitor y diodo seleccionado.

Para evaluar los resultados se empleó un análisis estadístico (ANOVA multifactorial) que tomó en cuenta los datos de los errores del uso de distintos capacitores, resistencias y diodos.

8.3 Cálculos y análisis

Para evaluar el funcionamiento de las CCM y CEM se realizaron los cálculos con el empleo de las ecuaciones de la tabla 4.

Tabla 4. Formulario.

Parámetro	Ecuación
Ley de Ohm	$I = \frac{V}{R_{ext}}$
Potencia eléctrica	$P = VI$
Densidad de corriente	$I_{An} = \frac{I}{A}$
Densidad de potencia	$P_{An} = \frac{P}{A}$
Moles de hidrógeno que pueden recuperarse	$n_{CE} = \frac{\int_{t=0}^t Idt}{2F}$
Eficiencia coulombica	$CE = \frac{n_{CE}}{n_{th}}$
Recuperación de hidrógeno en el cátodo	$r_{cat} = \frac{n_{H_2}}{n_{CE}}$
Recuperación del hidrógeno	$r_{H_2} = CER_{cat}$
Corriente del capacitor	$i_c = C \frac{dV_c}{dt}$
Eficiencia energética	$\eta_{MFC} = \frac{\int_{t=0}^t E_{MFC} Idt}{\Delta Hn_s}$

Fuente: Logan, (2011)

Curvas de polarización y potencia:

La función de estas curvas es comparar los datos de intensidad de corriente, diferencia de potencial y potencia eléctrica para saber cuál será la resistencia externa que requiere el sistema. Para poder realizarlas de forma correcta hay que seguir los siguientes pasos:

1. Escoger un conjunto de resistencias. Gurung y Oh (2012b) escogieron 23 resistencias con un rango de 10 000-100 Ω .
2. Ordenar las resistencias de mayor a menor.
3. Conectar la resistencia de mayor valor en circuito cerrado con la CCM durante 10 minutos.
4. De los últimos cuatro minutos tomar sus valores más altos por minuto y promediarlos.
5. Repetir los dos pasos anteriores con la segunda resistencia de mayor valor hasta llegar a la última resistencia seleccionada
6. Para cada resistencia se calcula con las fórmulas de la tabla 4 la corriente eléctrica para después calcular la densidad de corriente.
7. Repetir el paso anterior con las fórmulas de potencia eléctrica y densidad de potencia (tabla 4) para cada resistencia.
8. Graficar los datos de cada resistencia de diferencia de potencial, densidad de corriente y densidad de potencia. La densidad de corriente se grafica en las abscisas, mientras que la densidad de potencia y la diferencia de potencial en las ordenadas.

8.4 Métodos analíticos

8.4.1 Diferencia de potencial en CCM

Se midió y registró con una tarjeta de adquisición de datos conectada a una computadora, se utilizó el software LabView 7.

8.4.2 pH

Su control en la cámara anódica fue de 7 y en la cámara catódica del mismo valor (se ocupó ácido clorhídrico o hidróxido de sodio 1M para ajustar el valor de pH, debido a que se ha demostrado que el cambio de pH afecta la actividad de las bacterias (Poggi-Varaldo et al., 2014). El ajuste de pH se realizó con un potenciómetro (Oakton).

8.4.3 Remoción de materia orgánica

La cantidad de materia orgánica oxidada en ambas celdas se determinó por el método HACH con DQO descrito por Buitrón y Pérez, (2011). Se utilizó el equipo HACH COD Reactor.

8.4.4 Cantidad del biogás

Para cuantificar el volumen de gas producido por la CEM el método que se ocupó fue el de desplazamiento de líquido en una probeta invertida (Fig. 6).

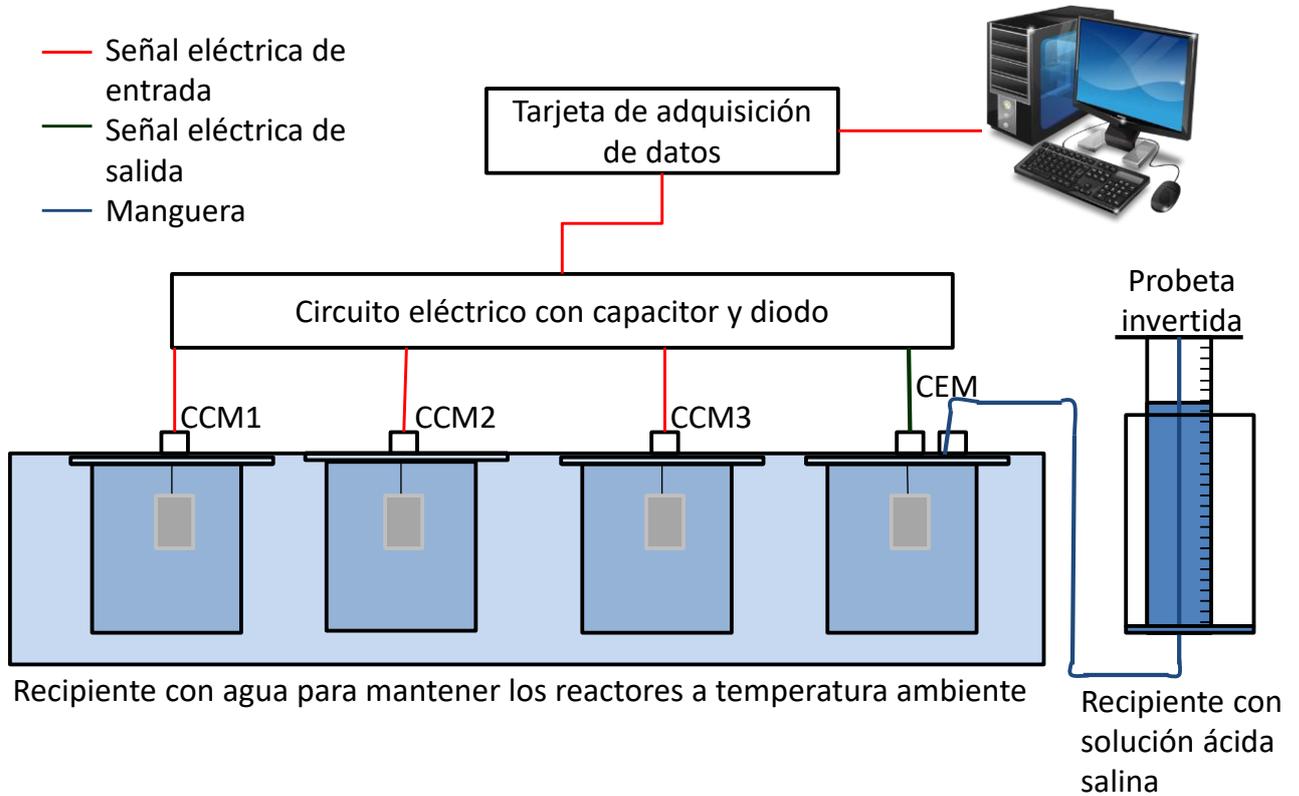


Fig. 6 Esquema de los componentes utilizados.

8.4.5 Composición de biogás

Muestras de 5 mL se inyectaron en un cromatógrafo de gases con columna SRI 8610C, temperatura de puerto, columna y detector de 200, 100 y 230°C respectivamente, detector de conductividad térmica, columna de gráfica carboxen 1010 y nitrógeno como gas acarreador (4 mL/min).

8.5 Acoplamiento

Los capacitores tienen la característica de poder acumular electrones y soltarlos después de un determinado tiempo (Bard et al., 1944) por lo que su efecto en las señales es provocar pequeños picos de carga y descarga; mientras que los diodos rectifican las pequeñas variaciones dadas por los capacitores (Boylestad, 1997). Por lo tanto, para estabilizar el potencial eléctrico de la conexión en serie de las tres CCM se realizó un análisis eléctrico que se incorporó en un programa (Scilab), se utilizaron parámetros obtenidos de la conexión (sección 9.3) y se obtuvo que las mejores condiciones para la estabilización de la señal fueron un capacitor de 10 000 μF y un diodo de germanio (cuyo

umbral de voltaje directo es de 0.3 V). Después de la suma de señales de las CCM se conectaron el capacitor y el diodo, donde la salida de la señal positiva irá al ánodo de la CEM y la salida negativa al cátodo de la CEM (Fig. 7).

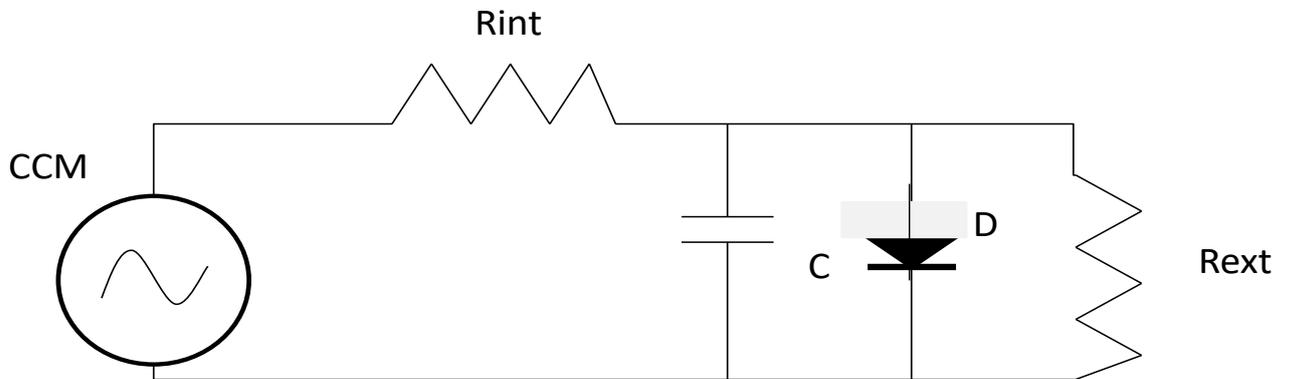


Fig. 7 Diagrama eléctrico del circuito.

IX. Resultados

9.1 Desarrollo del sistema

Los reactores se inocularon con lodo granular anaerobio durante un periodo de 30 días después de que se obtuvo una señal constante de cada una de las celdas. Durante ese tiempo se desarrolló un análisis eléctrico (Fig. 8) que después se simuló con parámetros obtenidos de una conexión en serie de tres CCM (sección 9.3) para saber si el sistema acoplado con capacitores sería funcional.

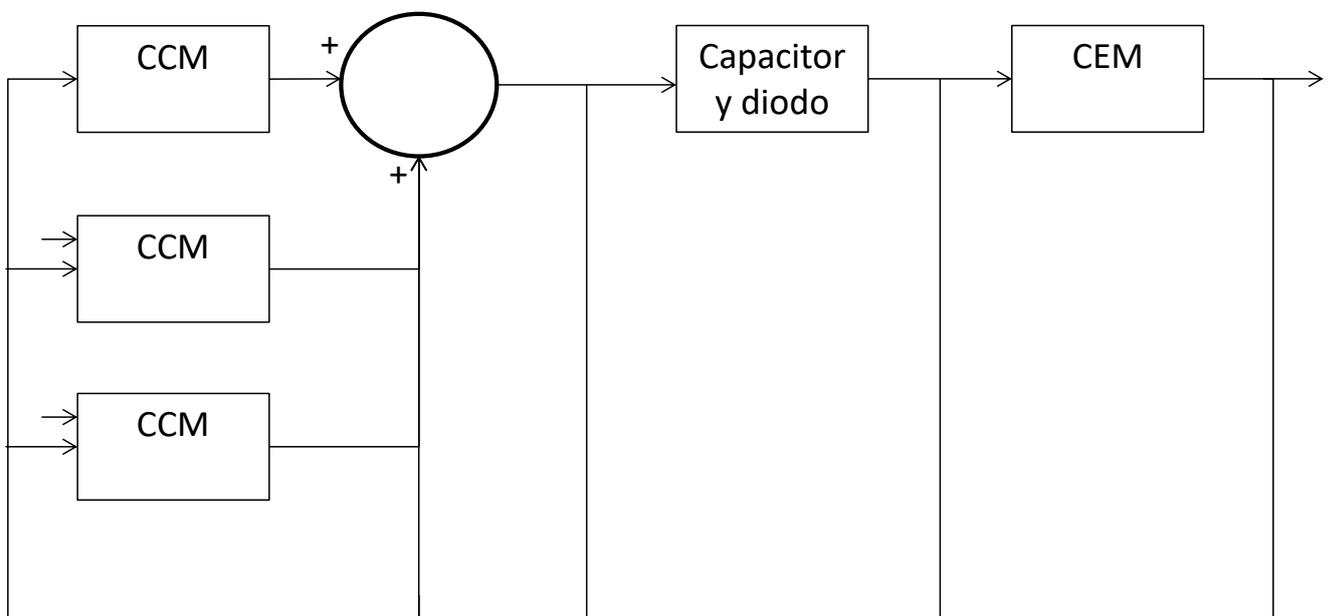


Fig. 8 Diagrama de bloques general del sistema acoplado CCM-CEM.

Para el análisis es necesario mostrar los diagramas primero para poder aplicar las leyes de Kirchoff o un análisis de nodos (Fig. 8), sin embargo, para poder realizarlo de la forma correcta se debe tomar en cuenta cómo funcionan los diodos en la realidad y no de forma ideal (sección 3.4.1) (Fig. 9 y Fig.10).

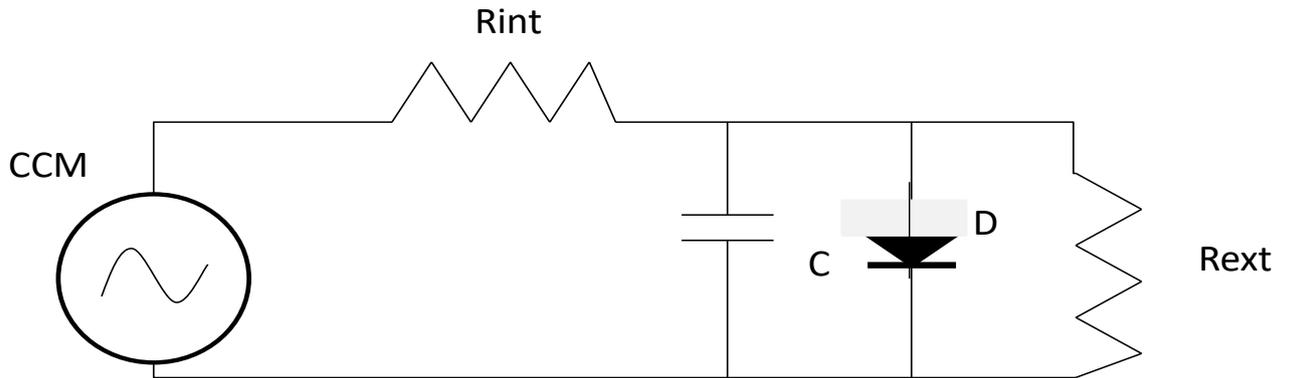


Fig. 9 Diagrama eléctrico del sistema CCM con capacitor y diodo.

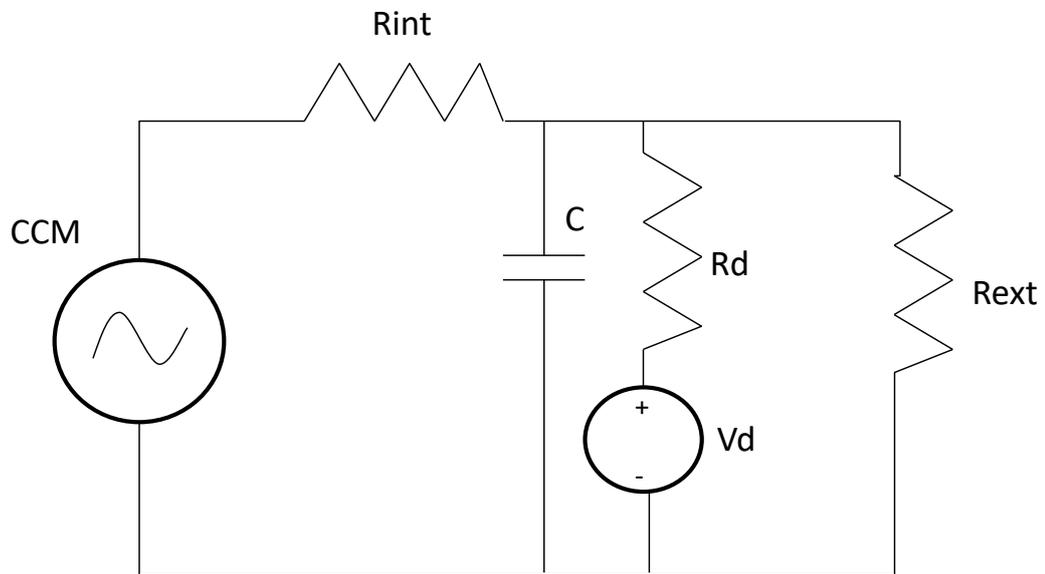


Fig. 10 Diagrama eléctrico con el funcionamiento de un diodo polarizado en forma directa.

El análisis eléctrico de este primer caso donde el diodo se polariza es la suma de las corrientes en el sistema conectado con varias CCM es igual a la suma de las corrientes en cada elemento:

$$i_{MFC} = i_c + i_{ext} + i_D \quad (9-1)$$

De ahí los análogos si $i_d > 0$, es decir si $V_c > V_d$ son:

$$\frac{V - V_c}{R_{int}} = C \frac{dV_c}{dt} + \frac{V_c}{R_{ext}} + \frac{V_c - V_d}{R_d} \quad (9-2)$$

Se factoriza:

$$C \frac{dV_c}{dt} = - \left(\frac{1}{R_{ext}} + \frac{1}{R_{int}} \right) V_c + \frac{V(t)}{R_{int}} - \frac{V_c - V_d}{R_d} \quad (9-3)$$

Si el diodo esta polarizado:

$$V_f = \frac{\frac{V}{R_{int}} + \frac{V_d}{R_d}}{\frac{1}{R_{ext}} + \frac{1}{R_{int}} + \frac{1}{R_d}} \quad (9-4)$$

Al reorganizar la ecuación:

$$V_f = \frac{\frac{R_d}{R_{int}} V + V_d}{\frac{R_d}{R_{ext}} + \frac{R_d}{R_{int}} + 1} \quad (9-5)$$

Si $R_d \ll R_{ext}$ y $R_d \ll R_{int}$ entonces $V_f \approx V_d$.

El diodo se despolariza cuando ($V_c = V_d$):

$$V_d = \left(\frac{\frac{R_d}{R_{int}}}{\frac{R_d}{R_{ext}} + \frac{R_d}{R_{int}} + 1} \right) V + \left(\frac{1}{\frac{R_d}{R_{ext}} + \frac{R_d}{R_{int}} + 1} \right) V_d \quad (9-6)$$

Al manipular la ecuación:

$$V_{lim} = \left(1 + \frac{R_{int}}{R_{ext}} \right) V_d \quad (9-7)$$

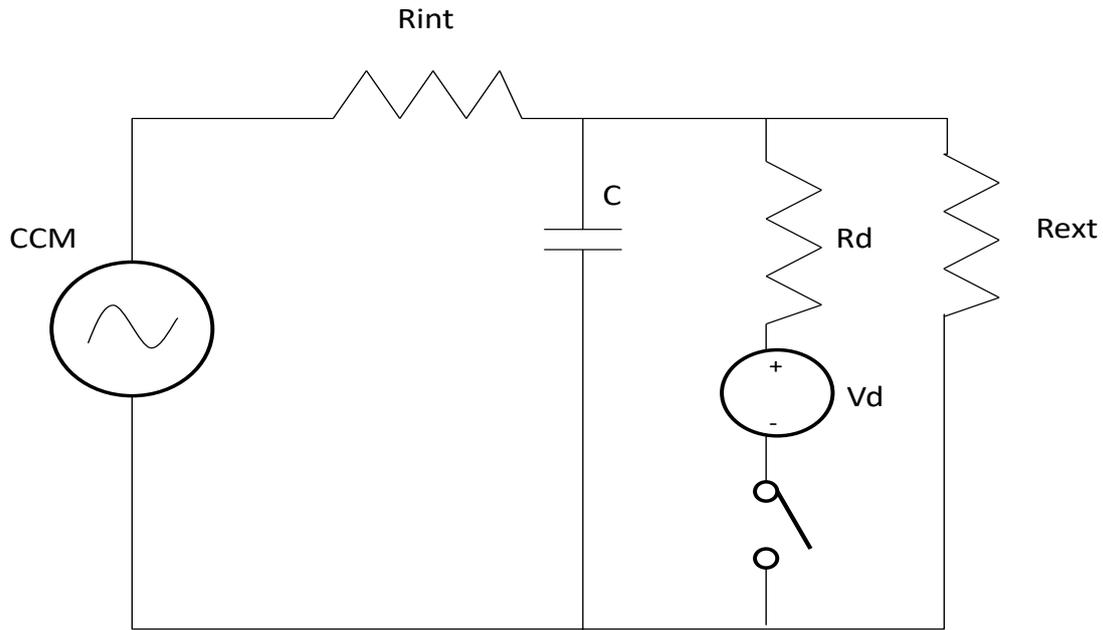


Fig. 11 Diagrama eléctrico con el comportamiento del diodo sin polarizar.

En el segundo caso, el diodo no alcanza la polarización, por lo que se obtiene la siguiente ecuación:

$$i_{MFC} = i_c + i_{ext} \quad (9-8)$$

Por lo tanto:

$$\frac{V - V_c}{R_{int}} = C \frac{dV_c}{dt} + \frac{V_c}{R_{ext}} \quad (9-9)$$

Al despejar:

$$C \frac{dV_c}{dt} = - \left(\frac{1}{R_{ext}} + \frac{1}{R_{int}} \right) V_c + \frac{V(t)}{R_{int}} \quad (9-10)$$

Con la reorganización de la ecuación:

$$V_f = \frac{\frac{1}{R_{int}}}{\frac{1}{R_{ext}} + \frac{1}{R_{int}}} = \frac{R_{ext}}{R_{ext} + R_{int}} V \quad (9-11)$$

Las ecuaciones finales del diodo polarizado (9-7) y sin polarizar (9-11) son las que al final se incluyeron para la simulación explicada en la sección 9.3, por lo que sirvieron para obtener los mejores parámetros para la aplicación del capacitor y diodo.

9.2 Curvas de polarización

Al inicio del experimento se dejaron las celdas en circuito abierto (Fig. 12) y después de 30 días se consideró que las celdas estaban colonizadas al obtener un voltaje de 414.76 ± 98 mV durante 9 días, por lo que se cerró el circuito al obtener la resistencia óptima para el sistema.

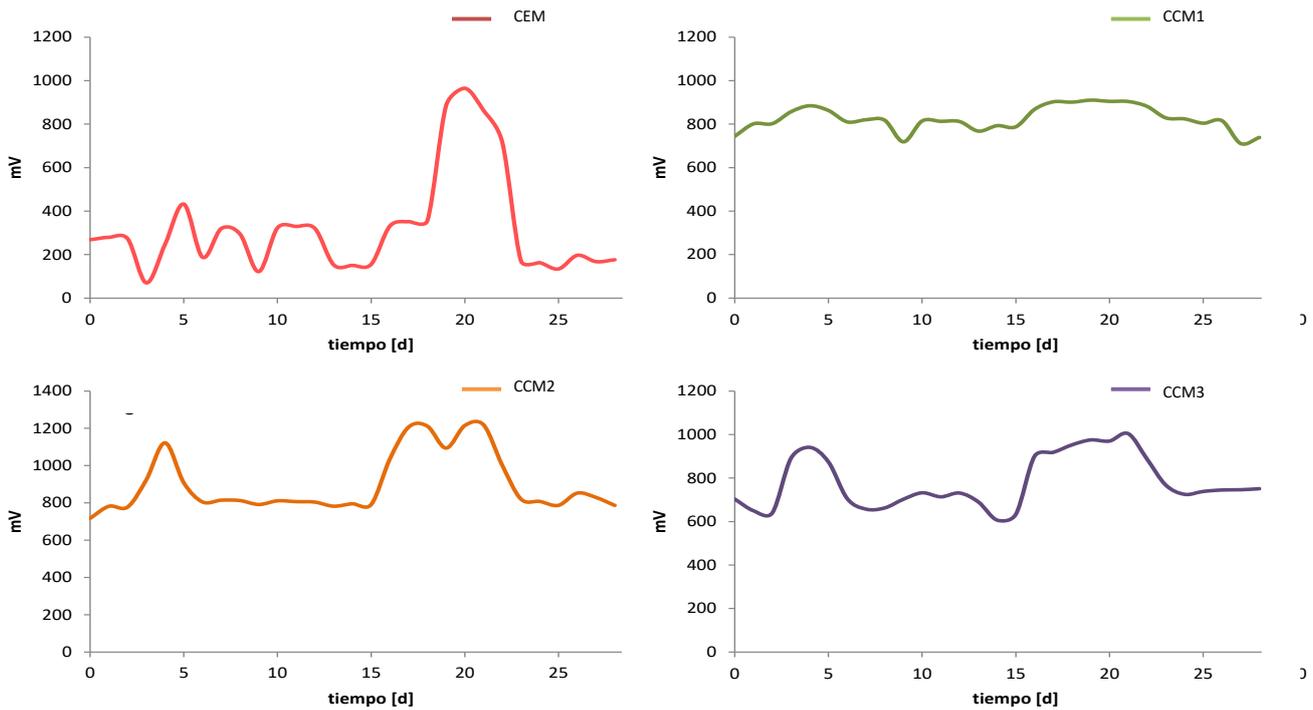


Fig. 12. Evolución de la diferencia de potencial de cada celda producido durante la colonización de los ánodos (30 días) en circuito abierto.

Se realizó una curva de polarización con 33 resistencias, se eligió la de 470Ω para este periodo de evaluación, por ser la que obtenía mayor potencia, es necesario recalcar que se tomaron los promedios de los reactores por cada punto (Tabla 5 y Fig. 13).

Tabla 5. Valores utilizados para la curva de polarización.

Resistencias [Ω]	Voltaje promedio de las celdas [mV]	Densidad de corriente promedio de las celdas [mA/m^2]	Densidad de potencia promedio de las celdas [mW/m^2]
650000	456.91 ± 8.93	0.28 ± 0.00	125.66 ± 5.05
470000	454.66 ± 10.36	0.38 ± 0.00	171.48 ± 8.06

390000	452.25 \pm 10.06	0.46 \pm 0.01	204.71 \pm 9.37
220000	439.83 \pm 13.89	0.79 \pm 0.02	339.33 \pm 22.38
180000	436.25 \pm 11.96	0.97 \pm 0.03	409.69 \pm 23.37
160000	432.33 \pm 11.77	1.08 \pm 0.03	453.71 \pm 24.71
120000	426.25 \pm 11.77	1.42 \pm 0.04	586.97 \pm 33.65
100000	421.17 \pm 12.83	1.68 \pm 0.05	685.62 \pm 43.50
82000	416.00 \pm 13.04	2.03 \pm 0.06	815.07 \pm 53.24
65000	404.00 \pm 13.63	2.48 \pm 0.08	966.92 \pm 68.26
58000	408.50 \pm 14.11	2.81 \pm 0.09	1106.98 \pm 80.09
47000	397.83 \pm 14.38	3.38 \pm 0.12	1293.78 \pm 98.09
39000	391.83 \pm 13.90	4.01 \pm 0.14	1513.51 \pm 112.50
33000	385.42 \pm 14.394	4.67 \pm 0.18	1724.12 \pm 140.66
27000	376.92 \pm 15.17	5.58 \pm 0.22	2010.54 \pm 171.01
22000	368.42 \pm 15.26	6.69 \pm 0.27	2353.23 \pm 206.54
16000	350.42 \pm 15.12	8.76 \pm 0.38	2922.21 \pm 267.62
10000	331.08 \pm 14.01	13.24 \pm 0.56	4180.11 \pm 374.44
8200	319.50 \pm 14.17	15.58 \pm 0.69	4733.72 \pm 446.75
6800	306.67 \pm 13.00	18.04 \pm 0.76	5324.38 \pm 466.75
5800	313.25 \pm 40.64	21.60 \pm 2.80	5808.26 \pm 1813.59
4700	289.58 \pm 15.99	24.64 \pm 1.36	6703.44 \pm 797.67
3900	278.17 \pm 13.21	28.53 \pm 1.35	7527.00 \pm 760.31

1500	221.00±10.00	58.93±2.67	12448.27±1178.76
1200	209.42±5.96	69.80±1.99	14145.52±839.17
1000	197.83±4.47	79.13±1.79	15249.02±712.78
820	184.25±3.50	89.88±1.71	16202.59±632.28
680	169.50±2.22	99.71±1.31	16651.95±444.41
470	141.83±0.80	120.71±0.68	17010.13±194.29
390	128.33±0.52	131.62±0.53	16870.06±136.88
330	117.92±1.13	142.93±1.36	16843.37±322.08
220	92.00±2.70	167.27±4.92	15774.14±909.78
160	72.17±2.15	180.42±5.39	13372.89±781.01

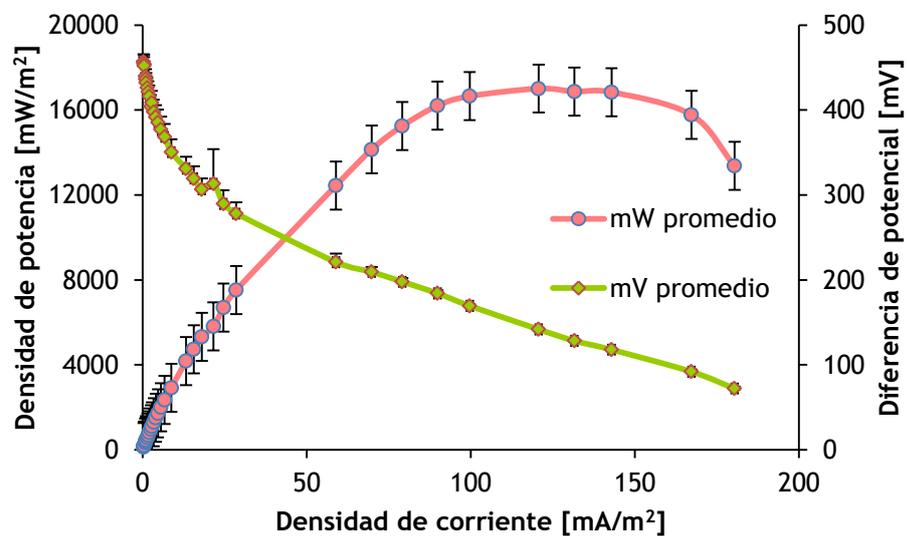


Fig. 13 Curva de polarización promedio de las celdas con 33 resistencias.

Se decidió el día 36 hacer la conexión en serie de las tres CCM para medir la diferencia de potencial que tendrían en conjunto (Fig. 14).

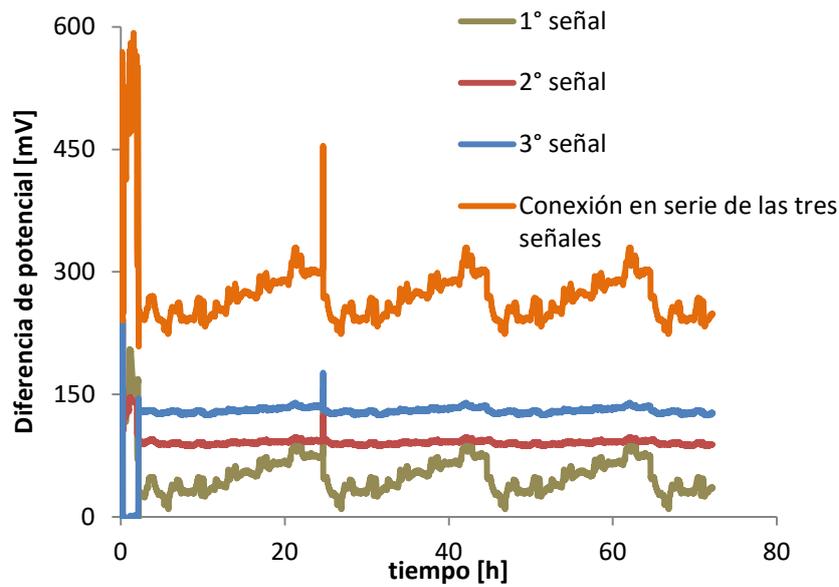


Fig. 14. Conexión en serie de tres CCM.

9.3 Simulación

Para la demostración de lo que sucedería se simuló la señal de tres CCM conectadas en serie, la salida de la señal después de haber pasado por el capacitor y diodo, el límite de polarización del diodo y el voltaje que regula cuando se encuentra polarizado el diodo (Fig. 17). Se tomaron en cuenta datos obtenidos de tres CCM conectadas en serie para los puntos más bajos y altos que podrían suceder en el sistema y las curvas de polarización, además de los datos presentados en tabla 6.

Tabla 6. Variables usadas para la simulación.

Variables	Valores
Resistencias	1 500 – 470 Ω
Voltaje de tres CCM en serie	580 – 180 mV
Capacitancia	10 – 10 000 μF
Diodos	Silicio y Germanio

Se realizaron distintas simulaciones con combinaciones de las variables propuestas (tabla 5), sin embargo para poder observar mejor su efecto se graficó el error del voltaje de cada una de las variables propuestas (Fig. 15 y 16).

El primer paso para escoger las condiciones más convenientes fue observar el efecto de los dos tipos de diodos en el sistema (Fig. 14 y 15) con distintas resistencias externas y capacitores. Después se observó los efectos del error con distintos capacitores y por último se decidió la resistencia que se utilizaría.

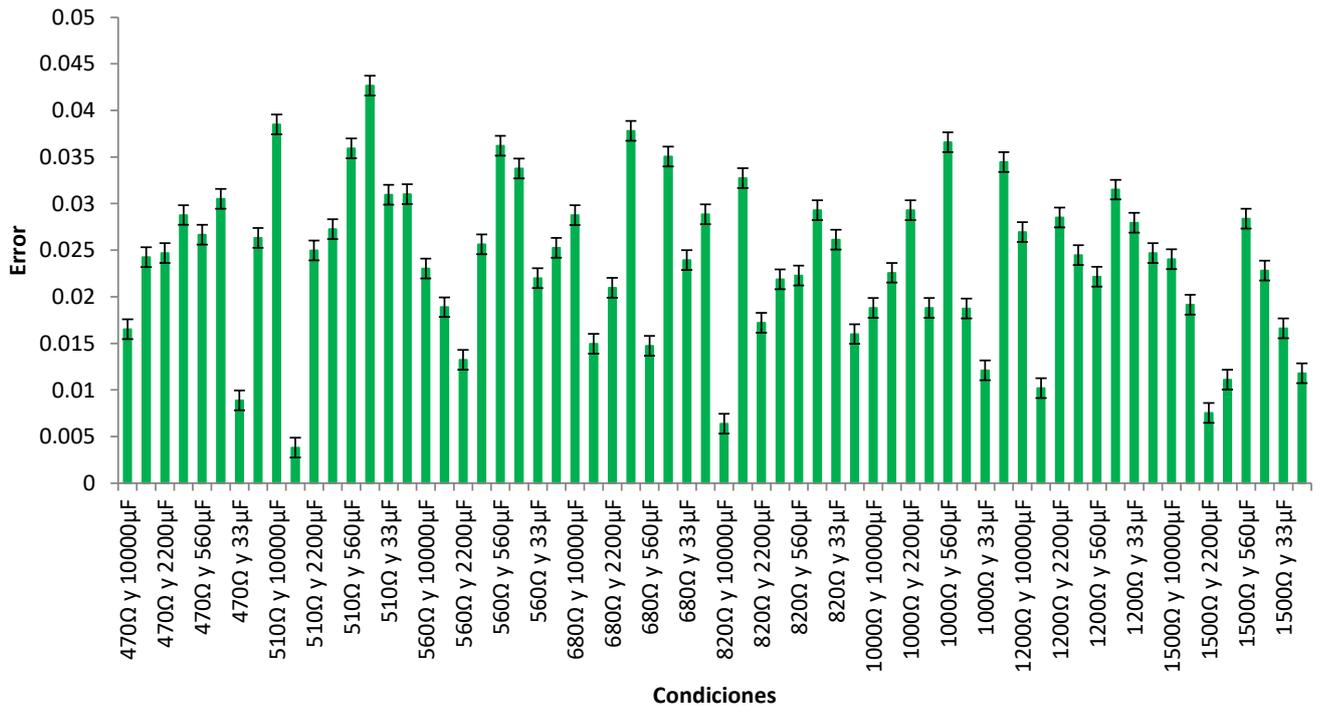


Fig. 15. Gráfica de errores con un diodo de germanio.

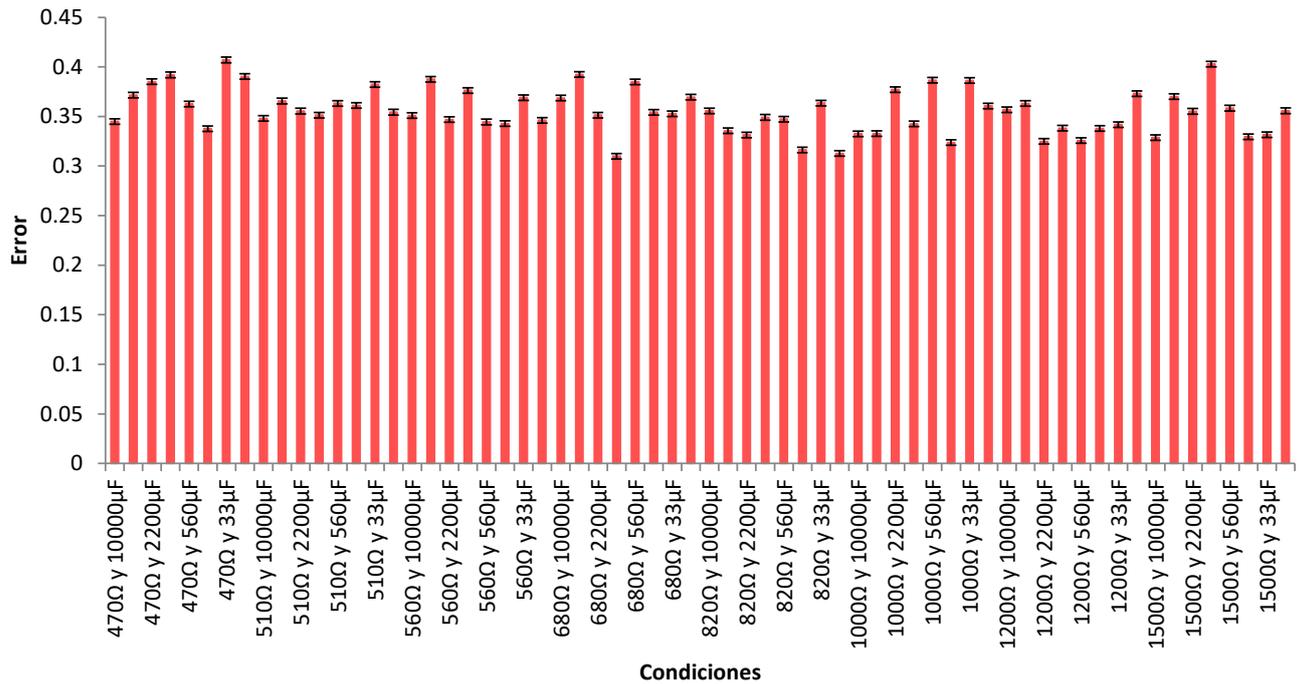


Fig. 16. Gráfica de errores con un diodo de silicio.

Como se observa en las figuras anteriores (Fig. 15 y 16), el uso de un diodo de germanio tiene errores significativamente menores que el de silicio, al igual que el uso de un capacitor de 10 000 μF . Para identificar si la relación entre las variables afecta la salida se realizó un análisis ANOVA multifactorial, lo que resultó que con una confianza del 95% (tabla 7) el uso de diodos, capacitores y resistencias distintas tienen un efecto significativo sobre el error del voltaje.

El análisis estadístico ANOVA utilizó los datos de cada error de voltaje que se producía por cada resistencia y capacitor en cada diodo. Se establecieron como niveles los capacitores, las resistencias como factores y su error producido como réplicas; con éstos valores se realizó la suma de cuadrados de cada resistencia, capacitor y cada combinación entre ellos. Así se obtuvo la suma de cuadrados del error, grados de libertad totales, grados de libertad por niveles, por columnas en interacciones y las respectivas medias cuadráticas. Con los resultados conseguidos se pudo efectuar la comparación para una confianza del 95% entre el estadístico y falda (tabla 7).

Tabla 7. Estadísticos de las variables usadas en ANOVA.

Variable	Estadístico
Capacitores con diodo de germanio	3.77
Resistencias con diodo de germanio	2.96
Combinación resistencias y capacitores con diodo de germanio	2.74
Capacitores con diodo de silicio	3.04
Resistencias con diodo de silicio	3.91
Combinación resistencias y capacitores con diodo de silicio	2.93

Para la selección de las condiciones que se aplicarían, se analizaron los efectos sobre el error del capacitor y diodo, fue así que se decidió un diodo de germanio con un capacitor de 10 000 μF , por otra parte, en el caso de la resistencia se optó por la que pudiera alcanzar una mayor potencia, por ello se prefirió la de 470 Ω (Fig. 16).

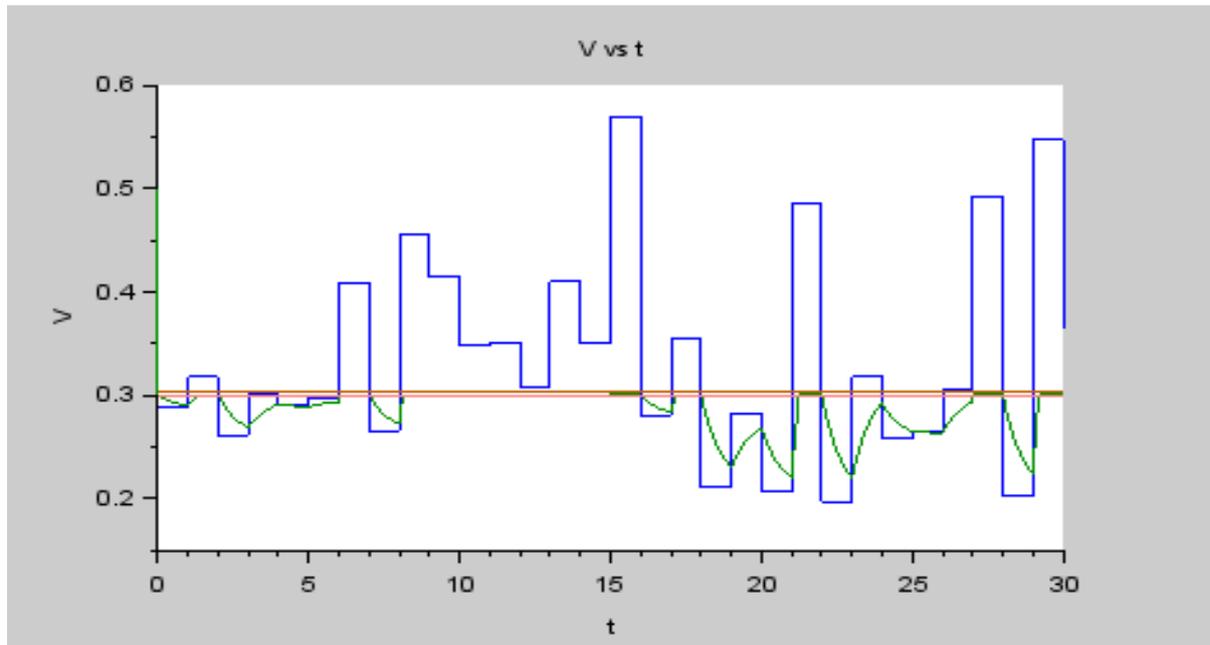


Fig. 17 Comportamiento del voltaje de entrada con el de salida. La línea azul representa el voltaje de entrada, mientras que la verde el de salida, y la línea roja el voltaje al que regula el diodo cuando se encuentra polarizado y la amarilla el límite de polarización del diodo.

La figura representa la simulación de señal sumada de la conexión en serie de tres CCM (línea azul) la señal de salida (línea verde), lo que se alcanza a observar es cuando los voltajes alcanzan la polarización del diodo se llega a una regulación lineal y cuando la señal de la conexión está por debajo de la polarización se empieza a seguir la entrada con un poco de retraso gracias al capacitor.

9.4 Aplicación del sistema con capacitores y diodos

La duración de este experimento fue de 50 días, después de escoger las condiciones para la conexión que se obtuvieron en la simulación (resistencia de 470Ω , capacitor de $10\,000 \mu\text{F}$ y diodo de germanio) se aplicaron al sistema conectado; la Fig. 18 muestra cómo se conectaron las tres CCM con resistencias en serie y la salida de la señal a un capacitor y diodo.

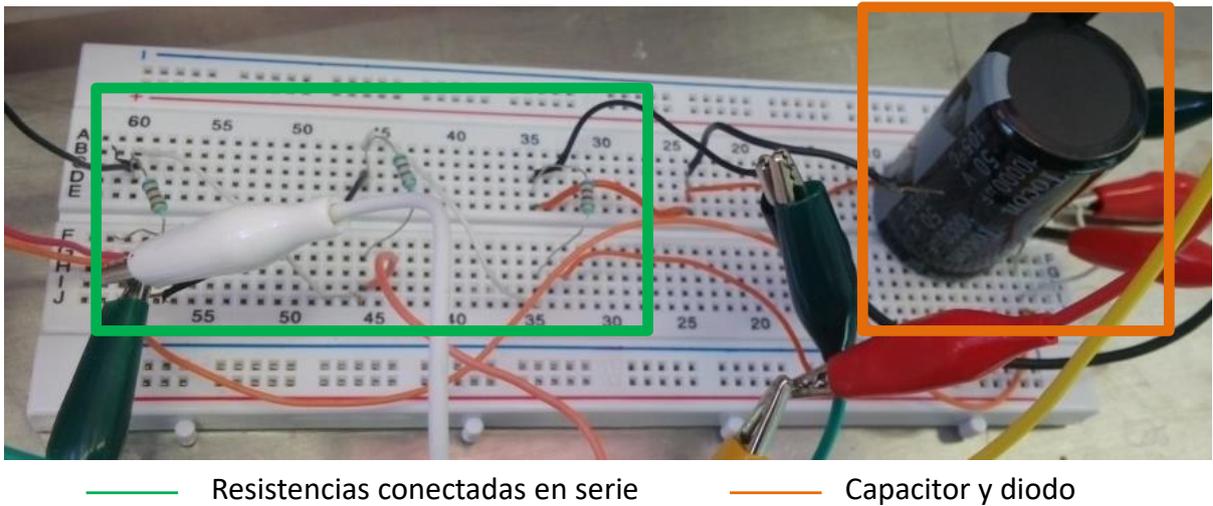


Fig. 18. Conexión serie de las celdas con un diodo y capacitor.

Por otro lado la Fig.19 muestra la variación de la diferencia de potencial de las tres celdas de forma individual (aunque las celdas estaban conectadas en serie se midió su diferencia de potencial individual en la salida de cada celda) y del sistema acoplado (donde también se midió la señal final del diodo) cuyo promedio fue de 198.37 ± 105 mV, la variación fue grande debido a todas las caídas del voltaje de cada celda, además se observa que el sistema no deja que la diferencia de potencial llegue a cero, lo cual indica un correcto funcionamiento del sistema eléctrico.

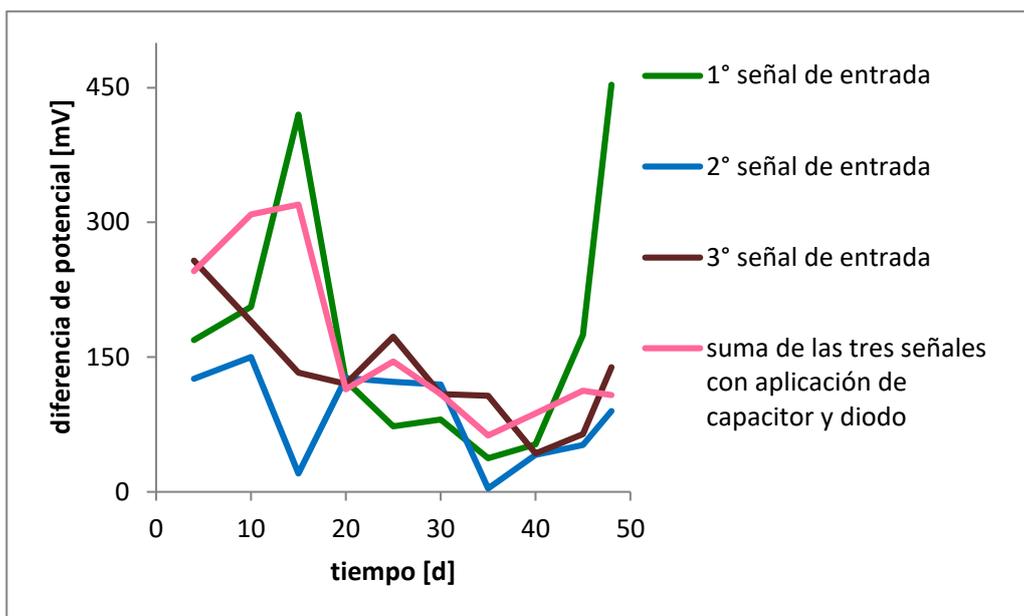


Fig. 19. Diferencia de potencial obtenido de cada celda y de la conexión en serie de tres CCM con un capacitor y diodo.

A partir del día 21 se observó un voltaje de reversa que se presenta en la conexión en serie de CCM al haber un cambio en la polaridad (Aelterman et al., 2006), cómo lo demostraron (Oh y Logan, 2007) cuando una celda en el sistema no produce suficiente respecto a las otras (las celdas de forma individual deben producir valores de diferencia de potencial parecidos) debido a la inanición de la biopelícula o ausencia de actividad bacteriana; que en este caso se da por la baja excesiva de pH en la segunda celda (a partir del día 21 se presentó una baja de 6.88, durante los siguientes seis días se presentó una alta de pH que varió de 7 a 7.02, del día 27 al 36 el pH cambió de 6.88 a 6.48, después la celda dejó de funcionar correctamente el pH se mantuvo a 6.95 ± 0.05) que produjo 90.81% menos que las otras hasta llegar a la muerte de la biopelícula, lo cual afecta al sistema entero.

Los trabajos que han usado capacitores (tabla 8) presentan una diferencia de potencial mayor, lo cual ha ayudado a nivelar la señal de salida y a disminuir el efecto de reversa de voltaje; sin embargo, en este estudio el desgaste de la biopelícula fue tan grande que se refleja en los resultados.

Tabla 8. Comparación de distintos trabajos que usan capacitores.

Volumen de la celda	Arreglo de los reactores	Valor capacitor	Diferencia de potencial	Referencia
6.25mL	En serie	1F	2.35V	(Papaharalabos et al., 2017)
6.25mL	En paralelo	1F	0.36V	(Papaharalabos et al., 2017)
6.25mL	4 en paralelo y 2 en serie	1F	0.48V	(Papaharalabos et al., 2017)
6.25mL	4 en serie y 2 en paralelo	1F	0.82V	(Papaharalabos et al., 2017)
5mL	En serie	$1 \times 10^{-3} F$	3.1V	(Reshetilov et al., 2017)
-	En serie	3.3F	0.30V	(Liang et al., 2011)
12mL	En serie	2F	0.38V	(Ren et al., 2013)
-	En serie	1F	1.42V	(Zhang y Angelidaki, 2012)
27mL	Para cargarlos	1F	1.05V	(Kim et al., 2011)

	eléctricamente en paralelo y descárgalos en serie				
300mL	En serie	$10 \times 10^{-3}F$	$0.19 \pm 0.11V$	Este trabajo	

Para evitar que la diferencia de potencial disminuyera más se decidió hacer pruebas con distintos cátodos (sección 9.5), lo cual se explica más adelante. Sin embargo se presentó alrededor del ciclo del día 29 la muerte de la biopelícula de la tercera celda, por lo que se decidió utilizar otra técnica que permitiera sumar las señales sin necesidad de conectar las celdas de forma directa (sección 9.6).

9.5 Comparación distintos cátodos

Con la finalidad de aumentar el voltaje generado para cada celda se evaluaron distintos materiales de cátodos (papel carbono con platino, fieltro de carbono y espuma de níquel) durante un periodo de diez días (Tabla 9). Sobre estos nuevos datos obtenidos se realizó un segundo análisis ANOVA (los niveles fueron los distintos electrodos y los factores la de remoción de DQO y diferencia de potencial producido, cada cual con tres réplicas), el cual demostró que el uso de diferentes cátodos para el voltaje de salida y DQO es significativo con 95% de confianza, por lo que se decidió que para continuar el estudio se cambien los electrodos a papel carbón con platino que fue el que mostró mejores resultados como lo muestra la Fig. 20 y tabla 9 al graficar datos después de la conexión en serie.

Tabla 9. Comparación de CCM con distintos cátodos.

Material cátodo	Voltaje [mV]	Densidad de potencia [mW/m ²]	Eficiencia coulombica [%]
Papel carbono con platino	161.32 ± 133	22150.21	21.55 ± 1
Espuma de níquel	89.95 ± 40	6885.96	20.35 ± 5

Filtro de grafito	77.54 \pm 33	5118.08	25.58 \pm 2
--------------------------	----------------	---------	---------------

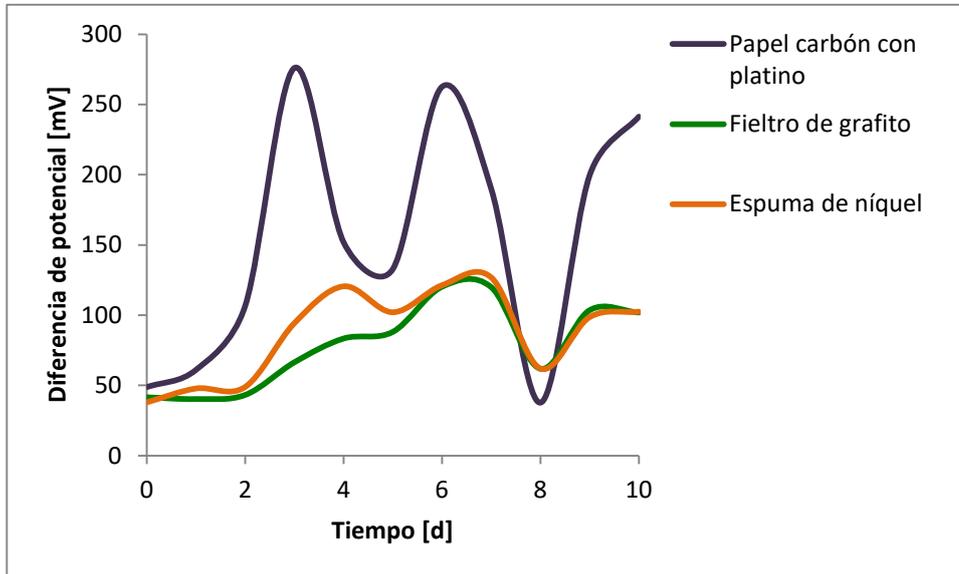


Fig. 20. Comparación diferencia de potencial con distintos electrodos.

Los resultados obtenidos de potencia fueron mayores que en otros trabajos, sin embargo, tanto la diferencia de potencial como la eficiencia coulombica no resultaron comparables con otros estudios (tabla 10), esto se debe a que nunca se quitó la conexión en serie. Por otro lado los resultados de la espuma de níquel son más bajos de lo esperado, la espuma níquel debería producir resultados más parecidos al platino (Nørskov et al., 2004) y no lo hace debido al cambio de pH en el ánodo que sufre la celda (de 7 a 6.5), es decir, el desempeño de la celda se vio afectado por su cambio interno de pH, lo cual afectó a las otras dos celdas por su conexión causando variaciones en la diferencia de potencial, como lo demostraron Sun et al. (2008) con un sistema en serie; el mal funcionamiento de una celda afecta el conjunto de reactores.

Tabla 10. Comparación de distintas CCM.

Tipo celda	Material de electrodos	Alimentación	Voltaje[mV]	$P_{An}[mW/m^2]$	E.C. [%]	Referencia
De dos cámaras	Papel carbón y papel carbón con platino	Glucosa	1050	263±125	59.79	Alzate-gaviria et al 2008
De una cámara	Cepillos de fibra de grafito y cátodo al aire con platino	Vinazas vitivinícolas	441±17	31.7±2.1	50±8	Cusick et al., 2010
De dos cámaras	Plato de grafito y malla platinada de titanio	Agua de una cervecera con agua doméstica	32.76±3.1	8963.14	6.15	Katuri et al., 2011
Dos botellas	Tubos de grafito con carbón activado	Aguas entintadas residuales	450	1.7	N.R.	Kalathil et al., 2011
Una cámara	Cepillos de grafito y tela de carbono con platino	Acetato	510	918±27	85±3	Qu et al., 2012
De una cámara	Papel carbón y fibra de grafito	20% agua municipal y 80% acetato	207±30	9.2±2.4	5.70	Buitrón y Cervantes-Astorga, 2013
Tipo H	Tela de grafito	Lixiviado de composta	162±36	9 ± 3	12	López, 2013
Tipo H	Papel carbón y papel carbón con grafito	Efluente de fermentación oscura	411	1.2	32.41	Ruiz, 2014
Dos cámaras	Tubos de grafito con grafito granular	Acetato	205.1±1.96	5.67	N.R.	Chen, et al., 2011
Una cámara	Cepillo de grafito y tela de carbono con platino	Lixiviado de desecho de comida	564	1540	88.8	Choi y Ahn, 2015
Tipo H	Filtro de grafito y espuma de níquel	Mezcla artificial de AGV	89.95±40	6885.96	20.35±5	Este trabajo
Tipo H	Filtro de grafito	Mezcla artificial de AGV	77.54±33	5118.08	25.58±2	Este trabajo
Tipo H	Filtro de grafito y papel carbón con platino	Mezcla artificial de AGV	161.32±133	22150.21	21.55±1	Este trabajo

9.6 Conexión en serie con papel carbono con platino como cátodo

Debido a los resultados obtenidos se decidió que el papel carbono con platino fue el mejor para una conexión en serie de tres CCM. Los resultados obtenidos de la señal sumada con el capacitor y diodo se muestran en la Fig. 21.

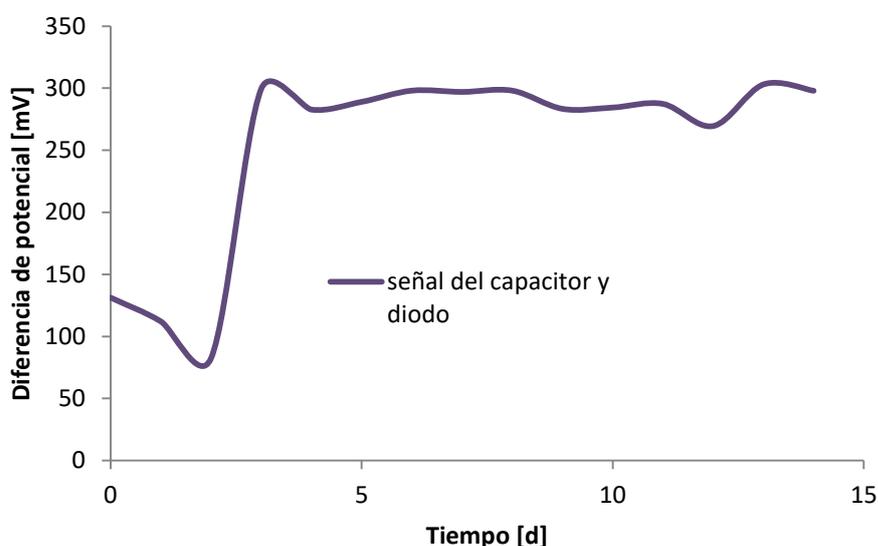


Fig. 21. Señal sumada de tres CCM con papel carbono con platino como cátodo a un capacitor y diodo. Al obtener una señal suficiente de 300 mV para introducirla a una CEM ésta se acopló al sistema de tres CCM con un capacitor y diodo.

La DQO inicial fue de 2g/L, la remoción orgánica del sistema fue de $62.10 \pm 8.47\%$ y una eficiencia coulombica de $5.38 \pm 1.68\%$, se obtuvieron 2.01 ± 1.29 mL/L_{reactor}-d, del cual $10.04 \pm 8.08\%$ fue hidrógeno y $89.95 \pm 8.07\%$ fue dióxido de carbono (Fig.22), mientras que la recuperación de hidrógeno en el cátodo fue de 10285.99 ± 18401.37 molH₂/molH₂teórico y el rendimiento de hidrógeno fue de 0.83 ± 0.75 mLH₂/g_{DQO}.

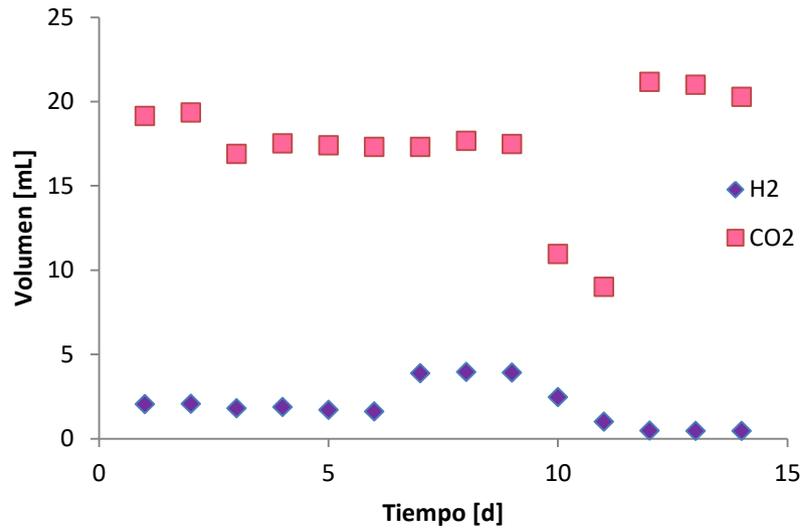


Fig. 22. Volumen de biogás obtenido.

Tabla 11. Comparación distintos acoplamientos.

Tipo de acoplamiento	Volumen útil	Sustrato	Tasa de producción de biogás	Referencia
Fermentación oscura-CEM-CCM	350 mL	Glucosa	265 mL/L _{reactor} -d	(Ruiz, 2014)
Fermentación oscura-CCM-CEM	25 mL	Celulosa	480 mL/L _{reactor} -d	(Wang et al., 2011)
CEM-CCM	450 mL	Acetato	2.2 mL/L _{reactor} -d	(Sun et al., 2008)
CCM-CEM	350 mL	Propionato	3.6 mL/L _{reactor} -d	(Sun et al., 2009)
CEM-CCM	350 mL	Acetato	11 mL/L _{reactor} -d	(Sun et al., 2010)
CEM-CCM con capacitores	28 mL	Acetato	720 mL/L _{reactor} -d	(Hatzell et al., 2013)
CCM-CEM con capacitor y diodo	350 mL	Mezcla de AGV	2.01±1.29 mL/L _{reactor} -d	Este trabajo

Bard et al. (1944) mencionan que al revertirse el voltaje o corriente eléctrica de las celdas microbianas las reacciones químicas de ésta pueden cambiar y aparecer algunas nuevas reacciones. En este caso la baja de pH interno conllevó a la reversa de voltaje (Sun et al., 2008) que afectó directamente a la producción de biogás al no obtener la mínima diferencia de potencial necesaria para su producción en la CEM (Logan et al., 2008).

9.7 Eficiencia energética

Para evaluar qué tan factible es el sistema se realizaron cálculos durante el periodo de mayor estabilidad (alrededor del día 15) de eficiencia energética de cada celda y del sistema completo para ver el efecto del capacitor y diodo (tabla 12).

Tabla 12. Eficiencias energéticas.

Elemento	Eficiencia energética
Celda 1	17.70±0.088%
Celda 2	17.87±0.032%
Celda 3	0.34±0.004%
Sistema en serie con capacitor y diodo	89.81±0.073%

La eficiencia energética producida en este estudio (tabla 12) resultó mucho menor al compararla con otros trabajos debido a la conexión en serie, donde una celda débil afecta el funcionamiento de las otras (Papaharalabos et al. 2014). Logan (2011) menciona que una eficiencia alta se encuentra alrededor del 50%, Lalaurette et al. (2009) obtuvieron una eficiencia del 49%.

X. Conclusiones

Se desarrolló un sistema para la estabilización de la señal eléctrica con un capacitor y diodo, gracias a la simulación se escogieron cuáles serían las mejores condiciones, de acuerdo a esta se comprobó que el uso de capacitores y diodos acoplados al sistema ayuda a estabilizar la diferencia de potencial generada por las CCM (0.3 ± 0.5 V). Sin embargo, en la realidad por el fenómeno de voltaje de reversa, la señal no alcanzó la estabilización deseada, ya que se obtuvo 198.37 ± 105 mV.

El sistema acoplado de tres CCM en serie con un capacitor, diodo y una CEM también se vio perjudicado por la reversa de voltaje por lo que se obtuvo 2.01 ± 1.29 mL/L_{reactor-d} de biogás, del cual $16.93 \pm 19.44\%$ fue hidrógeno y $83.07 \pm 19.44\%$ fue dióxido de carbono.

Los resultados obtenidos en este trabajo fueron mucho más bajos que en otros estudios, ya sea en diferencia de potencial, eficiencia coulombica, producción de biogás o eficiencia energética, éstos se deben principalmente a la baja de pH que conllevó a la reversa de voltaje y mal funcionamiento del sistema de las tres CCM en serie conectadas a un capacitor diodo y una CEM. Como en otros estudios se demostró que cuando se conectan varias CCM se puede presentar reversa de voltaje, por lo cual hay que cuidar de los cambios de pH (Sun et al. 2008, 2009, 2010, Ruiz 2014, Wang et al. 2011, Li et al. 2013).



Bibliografía

- Aelterman, P., Rabaey, K., Verstraete, W., 2006. Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 40, 3388–3394. doi:10.1021/es0525511
- Alaraj, M., Ren, Z.J., Park, J.-D., 2014. Microbial fuel cell energy harvesting using synchronous flyback converter. *J. Power Sources* 247, 636–642. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.09.017
- Alzate-gaviria, L., Fuentes-albarrán, C., Sebastian, A.Á.P.J., 2008. Generación de electricidad a partir microbiana tipo PEM. *Interciencia* 33, 503–509.
- Bajracharya, S., ElMekawy, A., Srikanth, S., Pant, D., 2015. Cathodes for microbial fuel cells, *Microbial Electrochemical and Fuel Cells: Fundamentals and Applications*. Elsevier Ltd. doi:10.1016/B978-1-78242-375-1.00006-X
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., York, N., C., Brisbane, W., Toronto, S.E., 1944. *Electrochemical methods fundamentals and applications*, Electrochemistry. I. Faulkner, Larry R. doi:10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9
- Boylestad, N., 1997. *Teoría de circuitos y dispositivos electrónicos*, 6^o edición. ed, Pearson Prentice Hall. Pearsin Prentice Hall.
- Buitrón, G., Cervantes-Astorga, C., 2013. Performance evaluation of a low-cost microbial fuel cell using municipal wastewater, *Water soil pollution*, doi:10.1007/s11270-013-1470-z
- Buitrón, G., Pérez, J., 2011. Producción de electricidad en celdas de combustible microbianas utilizando agua residual: efecto de la distancia entre electrodos. *Rev. Espec. en Ciencias Químico-Biológicas* 14, 5–11.
- Cardeña, R., Moreno, G., Valdez-Vazquez, I., Buitrón, G., 2015. Optimization of volatile fatty acids concentration for photofermentative hydrogen production by a consortium. *Int. J. Hydrogen Energy* 40, 17212–17223. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.10.020
- Cervantes, A.C., 2011. Biodegradación de aguas residuales y producción de electricidad en una celda de combustible microbiana. UNAM. 109.



- Chen, S., Chen, Y., He, G., He, S., Schröder, U., Hou, H., 2011. Stainless steel mesh supported nitrogen-doped carbon nanofibers for binder-free cathode in microbial fuel cells. *Biosens. Bioelectron.* 34, 282–285. doi:10.1016/j.bios.2011.10.049
- Choi, J., Ahn, Y., 2015. Enhanced bioelectricity harvesting in microbial fuel cells treating food waste leachate produced from biohydrogen fermentation. *Bioresour. Technol.* 183, 53–60. doi:10.1016/j.biortech.2015.01.109
- Choi, J., Liu, Y., 2014. Power generation and oil sands process-affected water treatment in microbial fuel cells. *Bioresour. Technol.* 169, 581–587. doi:10.1016/j.biortech.2014.07.029
- Cusick, R.D., Kiely, P.D., Logan, B.E., 2010. A monetary comparison of energy recovered from microbial fuel cells and microbial electrolysis cells fed winery or domestic wastewaters. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 8855–8861. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.077
- Devesa-Rey, R., Vecino, X., Varela-Alende, J.L., Barral, M.T., Cruz, J.M., Moldes, A.B., 2011. Valorization of winery waste vs. the costs of not recycling. *Waste Manag.* 31, 2327–2335. doi:10.1016/j.wasman.2011.06.001
- Dorf, S., 2011. *Circuitos Eléctricos*, Edición 6. ed.
- Du, Z., Li, H., Gu, T., 2007. A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnol. Adv.* 25, 464–482. doi:10.1016/j.biotechadv.2007.05.004
- Escapa, A., San-Martín, M.I., Mateos, R., Morán, A., 2015. Scaling-up of membraneless microbial electrolysis cells (MECs) for domestic wastewater treatment: Bottlenecks and limitations. *Bioresour. Technol.* 180, 72–78. doi:10.1016/j.biortech.2014.12.096
- Freguia, S., Teh, E.H., Boon, N., Leung, K.M., Keller, J., Rabaey, K., 2010. Microbial fuel cells operating on mixed fatty acids. *Bioresour. Technol.* 101, 1233–1238. doi:10.1016/j.biortech.2009.09.054
- Gurung, A., Oh, S.-E., 2012. The performance of serially and parallelly connected microbial fuel cells. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 34, 1591–1598. doi:10.1080/15567036.2011.629277
- Gurung, A., Oh, S.-E., 2012b. The improvement of power output from stacked microbial fuel cells



- (MFC). *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 34, 1569–1576.
doi:10.1080/15567036.2011.629277
- Hallenbeck, P., 2013. Microbial technologies in advanced biofuels production, *Journal of Chemical Information and Modeling*. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- Hatzell, M.C., Kim, Y., Logan, B.E., 2013. Powering microbial electrolysis cells by capacitor circuits charged using microbial fuel cell. *J. Power Sources* 229, 198–202.
doi:10.1016/j.jpowsour.2012.12.006
- Kadier, A., Simayi, Y., Kalil, M.S., Abdeshahian, P., Hamid, A.A., 2014. A review of the substrates used in microbial electrolysis cells (MECs) for producing sustainable and clean hydrogen gas. *Renew. Energy* 71, 466–472. doi:10.1016/j.renene.2014.05.052
- Kalathil, S., Lee, J., Cho, M.H., 2011. Granular activated carbon based microbial fuel cell for simultaneous decolorization of real dye wastewater and electricity generation. *N. Biotechnol.* 29, 32–37. doi:10.1016/j.nbt.2011.04.014
- Kannaiah Goud, R., Venkata Mohan, S., 2011. Pre-fermentation of waste as a strategy to enhance the performance of single chambered microbial fuel cell (MFC). *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 13753–13762. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.07.128
- Katuri, K.P., Scott, K., Head, I.M., Picioreanu, C., Curtis, T.P., 2011. Microbial fuel cells meet with external resistance. *Bioresour. Technol.* 102, 2758–2766. doi:10.1016/j.biortech.2010.10.147
- Kaur, A., Kim, J.R., Michie, I., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., Premier, G.C., 2013. Microbial fuel cell type biosensor for specific volatile fatty acids using acclimated bacterial communities. *Biosens. Bioelectron.* 47, 50–55. doi:10.1016/j.bios.2013.02.033
- Khaled, F., Ondel, O., Allard, B., 2015. Optimal energy harvesting from serially connected microbial fuel cells. *IEEE Trans. Ind. Electron.* 62, 3508–3515. doi:10.1109/TIE.2014.2371437
- Kim, Y., Hatzell, M.C., Hutchinson, A.J., Logan, B.E., 2011. Capturing power at higher voltages from arrays of microbial fuel cells without voltage reversal. *Energy Environ. Sci.* 4, 4662–4667.
doi:10.1039/c1ee02451e
- Lalurette, E., Thammannagowda, S., Mohagheghi, A., Maness, P., Logan, B., Hydrogen production form cellulose in a two-stage process combining fermentation and electrohydrogenesis,



- International journal of hydrogen energy, 34, 6201-6210. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.112
- Li, Z., Wang, Q., Liu, D., Yang, B., Zhang, X., Lei, L., 2013. Ionic liquid-mediated electrochemical CO₂ reduction in a microbial electrolysis cell. *Electrochem. commun.* 35, 9193. doi:10.1016/j.elecom.2013.08.002
- Liang, P., Wu, W., Wei, J., Yuan, L., Xia, X., Huang, X., 2011. Alternate charging and discharging of capacitor to enhance the electron production of bioelectrochemical systems. *Environ. Sci. Technol.* 45, 6647–6653. doi:10.1021/es200759v
- Lin, B., Lu, Y., 2015. Bacterial and archaeal guilds associated with electrogenesis and methanogenesis in paddy field soil. *Geoderma* 259–260, 362–369. doi:10.1016/j.geoderma.2015.03.001
- Liu, W., Wang, A., Sun, D., Ren, N., Zhang, Y., Zhou, J., 2012. Characterization of microbial communities during anode biofilm reformation in a two-chambered microbial electrolysis cell (MEC). *J. Biotechnol.* 157, 628–632. doi:10.1016/j.jbiotec.2011.09.010
- Logan, B., 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. doi:10.1021/es062644y
- Logan, B.E., 2012. Essential data and techniques for conducting microbial fuel cell and other types of bioelectrochemical system experiments. *ChemSusChem* 5, 988–994. doi:10.1002/cssc.201100604
- Logan, B.E., 2011. Microbial Fuel Cells, *Treatise on Water Science*. doi:10.1016/B978-0-444-53199-5.00098-1
- Logan, B.E., Call, D., Cheng, S., Hamelers, H.V.M., Sleutels, T.H.J.A., Jeremiasse, A.W., Rozendal, R.A., 2008. Microbial Electrolysis Cells for High Yield Hydrogen Gas Production from Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8630–8640. doi:10.1021/es801553z
- Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K., 2006. Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environ. Sci. Technol.* 17, 5181-5192. doi:10.1021/es0605016
- López, 2013. Implementación de una estrategia de control para la puesta en marcha de una celda de combustible microbiana. UNAM. 100.



- Molognoni, D., Puig, S., Balaguer, M.D., Capodaglio, A.G., Callegari, A., Colprim, J., 2016. Multiparametric control for enhanced biofilm selection in microbial fuel cells. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91, 1720–1727. doi:10.1002/jctb.4760
- Nilges, P., Harnisch, F., 2015. Electrochemistry for generation of renewable chemicals : Electrochemical conversion of levulinic acid *RSC Advances*. *RSC Adv.* 5, 26634–26643. doi:10.1039/C4RA16303F
- Nørskov, J.K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J.R., Bligaard, T., Jónsson, H., 2004. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *J. Phys. Chem. B* 108, 17886–17892. doi:10.1021/jp047349j
- Oh, S., Logan, B.E., 2007. Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation 167, 11–17. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.02.016
- Pant, D., Singh, A., Van Bogaert, G., Irving Olsen, S., Singh Nigam, P., Diels, L., Vanbroekhoven, K., 2012. Bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy production and product recovery from organic wastes and industrial wastewaters. *RSC Adv.* 2, 1248. doi:10.1039/c1ra00839k
- Papaharalabos, G., Greenman, J., Stinchcombe, A., Horsfield, I., Melhuish, C., Ieropoulos, I., 2014. Dynamic electrical reconfiguration for improved capacitor charging in microbial fuel cell stacks. *J. Power Sources* 272, 34–38. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.07.187
- Papaharalabos, G., Stinchcombe, A., Horsfield, I., Melhuish, C., Greenman, J., Ieropoulos, I., 2017. Autonomous energy harvesting and prevention of cell reversal in MFC Stacks. *J. Electrochem. Soc.* 164, H3047–H3051. doi:10.1149/2.0081703jes
- Poggi-Varaldo, H.M., Muñoz-Paez, K.M., Escamilla-Alvarado, C., Robledo-Narváez, P.N., Ponce-Noyola, M.T., Calva-Calva, G., Ríos-Leal, E., Galíndez-Mayer, J., Estrada-Vázquez, C., Ortega-Clemente, A., Rinderknecht-Seijas, N.F., 2014. Biohydrogen, biomethane and bioelectricity as crucial components of biorefinery of organic wastes: a review. *Waste Manag. Res.* 32, 353–65. doi:10.1177/0734242X14529178
- Qu, Y., Feng, Y., Wang, X., Logan, B.E., 2012. Use of a coculture to enable current production by *Geobacter sulfurreducens*. *Appl. Environmental Microbiol.* 78, 1591-1600. doi:10.1128/AEM.00073-12



- Rahimnejad, M., Adhami, A., Darvari, S., Zirepour, A., Oh, S.-E., 2015. Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: A review. *Alexandria Eng. J.* 54, 745–756. doi:10.1016/j.aej.2015.03.031
- Ren, S., Xia, X., Yuan, L., Liang, P., Huang, X., 2013. Enhancing charge harvest from microbial fuel cells by controlling the charging and discharging frequency of capacitors. *Bioresour. Technol.* 146, 812–815. doi:10.1016/j.biortech.2013.08.055
- Reshetilov, A.N., Kitova, A.E., Dyakov, A.V., Gotovysev, P.M., Vasilov, R.G., Gutorov, M.A., 2017. Converter-based accumulation of electric energy generated by microbial biofuel cell. *IOP Conf. Ser. earth Environ. Sci.* 52, 1–7. doi:10.1088/1755-1315/5
- Revelo, D.M., Hurtado, N.H., 2013. Celdas de Combustible Microbianas (CCMs): Un reto para la remoción de materia orgánica y la generación de energía eléctrica microbial fuel cells (MFCs): A Challenge for the Removal of Organic Matter and Electricity Generation. *Inf. Tecnol.* 24, 17–28. doi:10.4067/S0718-07642013000600004
- Rivera, I., 2014. Generación de hidrógeno en una celda de electrólisis microbiana alimentada con ácidos grasos volátiles. *UNAM.* 76.
- Ruiz, V., 2014. Celdas electroquímicas microbianas para la producción de hidrógeno a partir de los productos de la fermentación de aguas residuales. *UNAM.* 151.
- Santoro, C., Soavi, F., Serov, A., Arbizzani, C., Atanassov, P., 2016. Self-powered supercapacitive microbial fuel cell: The ultimate way of boosting and harvesting power. *Biosens. Bioelectron.* 78, 229–235. doi:10.1016/j.bios.2015.11.026
- Scott, K., 2014. *Microbial fuel cells: transformation of wastes into clean energy, Membranes for Clean and Renewable Power Applications.* Woodhead Publishing Limited. doi:http://dx.doi.org/10.1533/9780857098658.4.266
- Sharma, M., Bajracharya, S., Gildemyn, S., Patil, S.A., Alvarez-Gallego, Y., Pant, D., Rabaey, K., 2014. A critical revisit of the key parameters used to describe microbial electrochemical systems. *Electrochim. Acta* 140, 191–208. doi:10.1016/j.electacta.2014.02.111
- Soavi, F., Bettini, L.G., Piseri, P., Milani, P., Santoro, C., Atanassov, P., Arbizzani, C., 2016. Miniaturized supercapacitors: key materials and structures towards autonomous and sustainable



- devices and systems. *J. Power Sources* 326, 717–725. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.04.131
- Sun, M., Mu, Z.X., Sheng, G.P., Shen, N., Tong, Z.H., Wang, H.L., Yu, H.Q., 2010. Hydrogen production from propionate in a biocatalyzed system with in-situ utilization of the electricity generated from a microbial fuel cell. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 64, 378–382. doi:10.1016/j.ibiod.2010.04.004
- Sun, M., Sheng, G.-P., Zhang, L., Xia, C.-R., Mu, Z.-X., Liu, X.-W., Wang, H.-L., Yu, H.-Q., Qi, R., Yu, T., Yang, M., 2008. An MEC-MFC-Coupled System for biohydrogen production from acetate. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8095–8100. doi:10.1021/es801513c
- 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. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.01.087
- Tartakovsky, B., Manuel, M.F., Wang, H., Guiot, S.R., 2009. High rate membrane-less microbial electrolysis cell for continuous hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 672–677. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.11.003
- Verstraete, W., Rabaey, K., Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schruder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K., 2006. Critical review microbial fuel cells : Methodology and technology. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5181–5192. doi:10.1021/es0605016
- Wang, A., Sun, D., Cao, G., Wang, H., Ren, N., Wu, W., Logan, B.E., 2011. Integrated hydrogen production process from cellulose by combining dark fermentation , microbial fuel cells , and a microbial electrolysis cell. *Bioresour. Technol.* 102, 4137–4143. doi:10.1016/j.biortech.2010.10.137
- Wilches, M., Ruiz, M., Hernández, L.F., 2007. *Biongeniería Tomo IV: Fundamentos de instrumentación para la química clínica y las radiaciones ionizantes*, 1st ed. Colombia.
- Wrana, N., Sparling, R., Cicek, N., Levin, D.B., 2010. Hydrogen gas production in a microbial electrolysis cell by electrohydrogenesis. *J. Clean. Prod.* 18, S105–S111. doi:10.1016/j.jclepro.2010.06.018
- Zhang, Y., Angelidaki, I., 2012. Self-stacked submersible microbial fuel cell (SSMFC) for improved remote power generation from lake sediments. *Biosens. Bioelectron.* 35, 265–270.



doi:10.1016/j.bios.2012.02.059

Zhao, F., Slade, R.C.T., Varcoe, J.R., 2009. Techniques for the study and development of microbial fuel cells: an electrochemical perspective. *Chem. Soc. Rev.* 38, 1926–1939.

doi:10.1039/b819866g



Producción

Congresos:

III Reunión Nacional XII Red Temática de Bioenergía, 19-21 de octubre 2016, Morelia, México, con el cartel: Producción de electricidad en celdas de combustible conectadas en serie.