



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD ZACATENCO

DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA Y BIOINGENIERÍA

“Producción de bioelectricidad usando bacterias electroquímicamente activas reductoras de Fe (III), acopladas a una matriz de escamas de grafito como material anódico, dentro de una celda de combustible unicameral”

Tesis que presenta

M. en C. Giovanni Hernández Flores

Para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

En la especialidad de Biotecnología

Directores de tesis:

Dr. Héctor Mario Poggi-Varaldo

Dr. Omar Solorza-Feria

El trabajo experimental que se presenta a lo largo de esta tesis fue realizado en colaboración con laboratorios e instituciones Nacionales e Internacionales.

La mayor parte de la investigación se desarrolló en los laboratorios 33 y 34 de Biotecnología Ambiental del Departamento de Biotecnología y Bioingeniería, bajo la dirección del Profesor Investigador Titular Dr. Héctor Mario Poggi-Varaldo. Por otro lado, en el laboratorio de Hidrógeno y Celdas de Combustible del Departamento de Química, bajo la asesoría del Dr. Omar Solorza-Feria. Además, el laboratorio de Química Analítica, perteneciente al departamento de Biotecnología y Bioingeniería bajo la asesoría de la Profra. Elvira Ríos-Leal desempeñó una labor muy importante en el análisis químico de algunos componentes. Todos los laboratorios mencionados anteriormente pertenecen al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV del IPN).

Finalmente, una pequeña parte experimental basado solamente en la caracterización de las propiedades electroquímicas de membranas fue desarrollado en España en dos universidades: la Universidad de Castellón de la Plana “Universidad Jaume I” y en la “Universidad Politécnica de Valencia”, bajo la asesoría de los Doctores Andreu Andrio Balado y el Dr. Vicente Compañ Moreno.

El desarrollo de esta tesis de Doctorado, fue posible gracias al apoyo otorgado durante cuatro años, por el CONACYT mediante la beca No. 329594 para Giovanni Hernández Flores.

Comité tutorial

Dr. Héctor Mario Poggi-Varaldo (1) (Director)

Dr. Omar Solorza-Feria (2) (Director)

Dr. Fernando J. Esparza-García (1) (Asesor)

Dra. Ma. Teresa Ponce-Noyola (1) (Asesora)

Dr. Juvencio Galíndez-Mayer (3) (Asesor)

Dra. Tatiana Romero-Castañón (4) (Asesora)

Q.F.B. Elvira Ríos-Leal (1) (Asesor-Extraordinario)

M. en C. Noemí Rinderknecht-Seijas (5) (Asesor-Extraordinario)

- (1) Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) del Instituto Politécnico Nacional (IPN). Departamento de Biotecnología y Bioingeniería, México, D.F.
- (2) CINVESTAV del IPN, Departamento de Química, México, D.F.
- (3) Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del IPN, México D.F.
- (4) Instituto de Investigaciones Eléctricas, Cuernavaca, Morelos Méx.
- (5) Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del IPN, México D.F.

Dedicatoria

A mis padres Bartolo e Ignacia, quienes desde siempre han sido los pilares de mi vida, apoyándome y confiando en mí.

A Lucy, quién ha sabido estar ahí y comprenderme.

A la tía nena, quién desde que inicié este camino me ha impulsándome a no desistir.

A mis queridos hermanos: Héctor, Víctor Manuel, Jesús Ángel y Ana Laura, quiénes siempre están en mis pensamientos.

A mi familia, gran familia que dios me ha brindado, porque cada uno de ellos me ha dado su apoyo, cariño, consejos y paciencia.

A mis amigos, con quienes me ha tocado caminar por esta senda del ser y del saber, compartiendo siempre nuestros aciertos y fracasos.

A mis maestros, a cada uno de ellos, desde los que me enseñaron a leer y escribir, hasta los que hoy en día siguieron con la tarea de mi formación profesional.

... Porque cada uno de ellos forma parte de mi vida y han contribuido a alcanzar esta meta. Gracias.

Agradecimientos

Quiero expresar a través de estas cortas líneas, pero con gran significado, mi más sincero agradecimiento a cada una de las personas que a continuación mencionaré, debido a que han contribuido directamente para que este trabajo de tesis se haya podido realizar. Pido disculpas si omito alguna mención, pero si así sucede, debe saber que también está en mis agradecimientos.

A Dios

A esa fuerza Omnipotente, poderosa, intangible y misteriosa que ha estado siempre en cada decisión y paso que he dado. Gracias por ayudarme a cumplir mis metas y a estar a mi lado día con día.

Grupo de Biotecnología Ambiental y Energías Renovables (GBAER)

Laboratorios 33 y 34 del Depto. de Biotecnología y Bioingeniería, lugar que ha sido mi casa durante 6 años, 2 de la Maestría y estos últimos 4 durante los cuales realicé mi Doctorado. Dentro de esos laboratorios quiero agradecer sinceramente al M. en C. Rafael Hernández Vera, auxiliar de investigación del laboratorio, a los técnicos, el Lic. David Portilla Silva y la Ing. María Teresa Sánchez, quienes estuvieron siempre pendientes de mis requerimientos para desarrollar adecuadamente mis experimentos y más que eso, han sido grandes amigos.

Laboratorio de Química Analítica

A la Maestra Elvira Ríos Leal, por su apoyo, enseñanzas y facilidades otorgadas para poder llevar a cabo determinaciones en el laboratorio de Química analítica.

Grupo de H₂ y Celdas de Combustible del Depto. de Química

Al Ing. Andrés Rodríguez y al Ing. Sebastián Citalán, quienes estuvieron apoyándome incondicionalmente para el tratamiento y tinción de las membranas; así como para el uso de los equipos y dispositivos que esta actividad conlleva.

Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica

Para el M. en Ingeniería de materiales, Álvaro Ángeles Pascual, auxiliar de investigación en el Laboratorio Avanzado de Nanoscopía Electrónica, por su valiosa ayuda y siempre buena disposición para la caracterización físico-química y obtención de micrografías de varios de nuestros materiales.

Talleres del CINVESTAV-IPN

Al Ing. Guzmán y al Maestro Armando Barbosa, quienes materializaron el diseño final de la celda de combustible microbiana, nuestro dispositivo, que sin este, nada de esto hubiera sido posible. Ellos no sólo lo materializaron, sino también aportaron valiosas ideas para mejorar el diseño.

Dr. Héctor Mario Poggi-Varaldo y Dr. Omar Solorza Feria

Dos grandes Profesores Investigadores, quienes fueron mis Directores de Tesis y con orgullo puedo decir que tuve la dicha y honor de trabajar bajo su dirección. Decir gracias para ambos, se queda corto, ya que no sólo encontré en ellos mis tutores académicos, sino también una gran calidez humana y por lo tanto a dos buenos amigos.

Es digno de reconocer toda su gran labor, debo admitir que me encuentro en deuda eterna con ustedes, pues la labor que ustedes llevaron a cabo no tiene un precio finito. Gracias por todas sus enseñanzas, por la formación que me han brindado, por la gran paciencia y la confianza que me dieron.

Al Dr. Poggi, gracias por sus bromas, chistes de suegras tan distintivos, anécdotas compartidas y por todo el acervo de conocimientos que sin egoísmo alguno me compartió.

Al Dr. Omar porque siempre ha tenido la mejor disposición de apoyar y escuchar e impulsarme a seguir adelante. Gracias por todos sus conocimientos, su confianza y buenos consejos.

Expreso abiertamente, a ustedes **Dr. Poggi-Varaldo** y **Dr. Omar Solorza Feria** que les debo gran parte de este logro y siempre serán parte de mi vida.

Finalmente, debo agradecer al **CONACYT**, institución que durante cuatro años otorgó una beca económica (beca No. 329594) con la cual logré cubrir mis gastos de manutención. Reconozco expresamente que sin el apoyo de esta institución, el desarrollo de este trabajo no habría sido posible.

Índice

Índice de Figuras	x
Índice de Tablas	xiii
Notación	xv
Resumen	1
Abstract	5
1. Introducción y antecedentes	8
1.1 Petróleo y la transición hacia las energías alternas.....	8
1.2 Celdas de combustible microbianas.....	10
1.2.1 Configuración de las celdas de combustible microbianas.....	14
1.3 Factores que afectan el rendimiento de una celda de combustible microbiana.....	16
1.3.1 Pérdidas óhmicas.....	16
1.3.2 Materiales anódicos.....	17
1.3.3 Biocatalizadores.....	19
1.3.4 Membranas o separadores usados en celdas de combustible microbianas.....	21
1.4 Aguas residuales municipales y lixiviados.....	23
1.4.1 Relleno sanitario Bordo Poniente y sus lixiviados.....	24
1.5 Variables de respuesta en una celda de combustible microbiana.....	25
1.6 Investigación sobre celdas de combustible microbianas.....	28
2. Justificación	31
3. Hipótesis	32
4. Objetivos	34
5. Materiales y métodos	35
5.1 Plan de trabajo	35
5.2 Etapa 1	39
5.2.1 Actividad 1: Operación del reactor inoculador sulfato reductor.....	39
5.2.2 Actividad 2: Celda de combustible microbiana unicameral y caracterización de los materiales anódicos.....	40
5.2.3 Actividad 3: Preparación de la membrana de la membrana Nafion 117 y depósito de la tinta catalítica.....	44
5.2.4 Actividad 4: Caracterización electroquímica de las celdas por curva de polarización utilizando los tres diferentes materiales anódicos: <i>BG</i> , <i>TG</i> y <i>EG</i>	45

5.2.5 Actividad 5: Desarrollo del modelo matemático para predecir el efecto del A'_s sobre P_V y R_{int}	47
5.3 Etapa 2	49
5.3.1 Actividad 6: Operación en lote de la CCM usando dos efluentes reales: ARM y LRS-BP como sustrato.....	49
5.3.2 Actividad 7: Comparación del efecto de inóculo enriquecido en bacterias reductoras de Fe(III) sobre el rendimiento de la CCM...	52
5.4 Etapa 3	54
5.4.1 Actividad 8: Síntesis de nuevas membranas para uso en celdas de combustible microbianas.....	54
5.4.2 Actividad 9: Caracterización físicoquímica de las nuevas membranas para uso en celdas de combustible microbianas.....	56
5.4.3 Actividad 10: Caracterización electroquímica de celdas de combustible microbianas usando nuevas membranas.....	60
5.4.4 Actividad 11: Operación en lote de la CCM, usando LRS-BP de la etapa IV, I-En y una membrana de agar 2%.....	61
5.4.5 Actividad 12: Operación en lote de la CCM, usando LRS-BP de la etapa IV y una membrana aniónica, Zirfon.....	63
5.4.6 Actividad 13: Escritura de artículos y tesis.....	64
6. Resultados	65
6.1 Etapa I	65
6.1.1 Operación del reactor inoculador sulfato reductor.....	65
6.1.2 Celda de combustible microbiana unicameral y caracterización de los materiales anódicos: barra de grafito (BG), triángulos de grafito (TG) y escamas de grafito (EG).....	65
6.1.3 Caracterización electroquímica de las celdas por curva de polarización utilizando los tres diferentes materiales anódicos: BG, TG y EG.....	66
6.1.4 Desarrollo del modelo matemático para predecir el efecto del A'_s sobre P_V y R_{int}	69
6.2 Etapa 2	74
6.2.1 Operación en lote de la CCM usando dos efluentes reales: ARM y LRS-BP como sustrato.....	74
6.2.2 Comparación del efecto de inóculo enriquecido en bacterias reductoras de Fe(III) sobre el rendimiento de la CCM.....	81

6.3 Etapa 3.....	85
6.3.1 Síntesis de nuevas membranas para uso en celdas de combustible microbianas.....	85
6.3.2 Caracterización físicoquímica y electroquímica de las nuevas membranas para uso en celdas de combustible microbianas.....	86
6.3.3 Caracterización electroquímica de celdas de combustible microbianas usando nuevas membranas.....	99
6.3.4 Operación en lote de la CCM, usando LRS-BP de la etapa IV, I-En y una membrana de agar 2%.....	102
6.3.5 Operación en lote de la CCM, usando LRS-BP de la etapa IV y una membrana aniónica, Zirfon.....	107
7. Conclusiones.....	113
8. Referencias.....	119
9. Productividad del trabajo experimental de la tesis.....	126
9.1 Publicaciones en revistas indexadas.....	126
9.2 Tesis de licenciatura.....	126
9.3 Editor de libros.....	127
9.4 Capítulos en libros.....	128
9.5 Simposios y congresos: Artículos in extenso y abstracts.....	130
9.6 Organización de congresos, asociaciones y concursos.....	134

Índice de figuras

Figura 1. Panorama de la producción de energías alternas renovables de algunas fuentes alternas de energía. Tomada y modificada de Tye <i>et al.</i> , 2011.....	10
Figura 2. Celda de combustible microbiana de doble cámara tomada y modificada de Logan 2007.....	12
Figura 3. Celda de combustible microbiana a) de doble cámara b) unicameral tomada y modificada de Poggi-Varaldo <i>et al.</i> , 2010.....	15
Figura 4. Diferentes materiales anódicos usados en CCM: a) papel carbón, b)placa de grafito, c)tela de carbón, d)malla de carbón, e)grafito granular, f)carbón activado granular, g)esponja de carbón, h)carbón vítreo reticulado, i)escobillón de carbón, j) malla de acero inoxidable. Figura tomada y modificada de Wei <i>et al.</i> , 2011.....	18
Figura 5. Tendencia de las publicaciones por año en celdas de combustible microbianas. Figura tomada de ISI web of knowledge.....	29
Figura 6. Etapa experimental 1.....	35
Figura 7. Etapa experimental 2.....	37
Figura 8. Etapa experimental 3.....	38
Figura 9. Esquema de la celda de combustible microbiana unicameral.....	41
Figura 10. Dinámica del comportamiento de la potencia contra R_{ext} adaptado de Halliday <i>et al.</i> , 2006.....	46
Figura 11. Curva de polarización y potencia volumétrica de la celda de combustible microbiana usando: (a) barra de grafito y (b) triángulos de grafito como material anódicos.....	67
Figura 12. Curva de polarización y potencia volumétrica de la celda de combustible microbiana usando escamas de grafito (EG) como material anódico.....	69
Figura 13. Caracterización electroquímica de la celda de combustible microbiana alimentada con agua residual municipal.....	74

Figura 14. Monitoreo del voltaje y potencia volumétrica a lo largo de la operación de la celda de combustible microbiana durante los 6 periodos en lote: (a) periodos 1 al 3; (b) periodos 4 al 6.....	76
Figura 15. Caracterización electroquímica de las celdas de combustible microbianas cargadas con a) una mezcla de <i>ARM</i> y <i>LRS-BP</i> etapa IV b) solo lixiviados de la sección IV del relleno sanitario.....	79
Figura 16. Monitoreo de la aparición de Fe (II) en las dos últimas transferencias seriales, 6 y 7 del proceso de enriquecimiento (cuadro a y b, respectivamente).....	81
Figura 17. Variación del índice de enriquecimiento en las transferencias seriales del proceso de enriquecimiento y tiempo de la fase lag para la aparición del Fe(II).....	82
Figura 18. Curva de polarización y potencia volumétrica de una celda de combustible microbiana usando escamas de grafito como ánodo y dos inóculos: (a) Inóculo sulfato-reductor; (b) Inóculo enriquecido en bacterias reductoras de Fe(II).....	83
Figura 19. Conductividad protónica de las 14 membranas propuestas.....	91
Figura 20. Permeabilidad a oxígeno de las membranas de agar, agar-KCl y agar-Nafion.....	93
Figura 21. Coeficiente de difusión de oxígeno de las membranas de agar, agar-KCl y agar-Nafion.....	93
Figura 22. Fuerza mecánica en las membranas de agar.....	96
Figura 23. Fuerza mecánica en las membranas de agar constante (2%) variando la concentración de KCl.....	97
Figura 24. Fuerza mecánica en las membranas, KCl (10%) variando la concentración de agar.....	97
Figura 25. Micrografía de cortes transversales de varias membranas: agar 2% cuadros “a” y “b” a 1000 y 3500 X, respectivamente; agar 2% - KCl 2% cuadros “c” y “d” a 1000 y 3500 X, respectivamente; agar 2%-KCl 10% cuadros “e” y “f” a 1000 y 3500 X, respectivamente; agar 8%-KCl 10% cuadros “g” y “h” a 1000 y 3500 X, respectivamente.....	98

Figura 26. Monitoreo de voltaje y potencia volumétrica usando (a) <i>NF-117</i> y (b) <i>M2</i> como membranas.....	104
Figura 27. Depósitos de sales en la parte externa del cátodo de la <i>CCM</i> equipada con <i>NF-117</i> , bservados a partir del día 11 de operación en lote.....	105
Figura 28. Evidencia visual de la depuración de los lixivados después de 15 d de operación en lote en las <i>CCMs</i> equipadas con (a) <i>M2</i> y (b) <i>NF-117</i>	
Figura 29. Celda de combustible microbiana equipada con <i>NF-117</i> , operación en lote.....	111
Figura 30. Celda de combustible microbiana equipada con membrana Zirfon, operación en lote.....	111

Índice de tablas

Tabla 1. Parámetros a medir durante la operación de los <i>RI-SR</i>	39
Tabla 2. Composición del agua de alimentación del <i>RI-SR</i>	40
Tabla 3. Diseño experimental de la actividad 6.....	49
Tabla 4. Características del agua residual municipal y lixiviados del relleno sanitario.....	51
Tabla 5. Composición de las membranas de Agar.....	55
Tabla 6. Composición de las membranas agar-KCl.....	55
Tabla 7. Parámetros determinados al <i>RI-SR</i>	65
Tabla 8. Características de materiales anódicos de grafito.....	66
Tabla 9. Resultados de la caracterización de las celdas de combustible microbianas usando diferentes materiales anódicos.....	68
Tabla 10. Ajuste de los modelos para potencia volumétrica máxima y resistencia interna de la celda con respecto al área específica, la conductancia y la conductividad eléctrica de los diferentes materiales anódicos.....	72
Tabla 11. Rendimiento promedio de la celda de combustible microbiana operando en modo lote repetido.....	75
Tabla 12. Caracterización electroquímica usando dos tipos de inóculos....	84
Tabla 13. Costo de síntesis de las membranas propuestas.....	86
Tabla 14. Espesor de las membranas.....	87
Tabla 15. Valores de los parámetros de ajuste para determinar R_0 teórica y su comparación con el valor experimental.....	89
Tabla 16. Conductividad protónica de las membranas a 30 °C.....	90
Tabla 17. Permeabilidad y coeficiente de difusión de oxígeno de las membranas propuestas.....	94
Tabla 18. Energía de activación de las membranas.....	95
Tabla 19. Caracterización electroquímica de celdas de combustible microbianas, equipadas con diferentes membranas.....	99
Tabla 20. Relación potencia producida-costo de la membrana.....	100
Tabla 21. Rendimiento de las <i>CCMs</i> usando separadores de agar y membrana de Nafion.....	101

Tabla 22. Caracterización electroquímica de las celdas de combustible microbianas equipadas con membrana de agar 2% y Nafion 117...	103
Tabla 23. Rendimiento de las celdas de combustible microbianas equipadas con la membrana de agar 2% y Nafion 117.....	105
Tabla 24. Caracterización electroquímica de las celdas de combustible microbianas equipada con las membranas <i>NF-117</i> y Zirfon usando una mezcla 30% <i>L-4</i> + 70% <i>I-SR</i>	107
Tabla 25. Periodo I, usando 30% <i>L-4</i> + 70% <i>I-SR</i>	108
Tabla 26. Caracterización electroquímica de las celdas de combustible microbianas equipada con las membranas <i>NF-117</i> y Zirfon usando una mezcla 70% <i>L-4</i> + 30% <i>I-SR</i>	108
Tabla 27. Periodo II, usando 70% <i>L-4</i> + 30% <i>I-SR</i>	109
Tabla 28. Caracterización electroquímica de las celdas de combustible microbianas equipada con las membranas <i>NF-117</i> y Zirfon usando una mezcla 50% <i>L-4</i> + 50% <i>I-SR</i>	109
Tabla 29. Periodo III, usando 50% <i>L-4</i> + 50% <i>I-SR</i>	110

Notación

A'_s	Área específica del ánodo
A_{An}	Área superficial del ánodo
b_{DQO}	Moles de electrones producidos a partir de la DQO
<i>BEA</i>	Bacterias electroquímicamente activas
<i>BG</i>	Barra de grafito
<i>C</i>	Conductancia del material anódico
<i>CCM</i>	celda de combustible microbiana
<i>CRS</i>	Carga eléctrica real debida al sustrato
<i>CTS</i>	Carga eléctrica teórica debida al sustrato
<i>DBO</i>	Demanda biológica de oxígeno
<i>DQO</i>	Demando química de Oxígeno
DQO_f	Demando química de Oxígeno final
DQO_i	Demando química de Oxígeno inicial
<i>EC</i>	Eficiencia coulombica
E_{CCM}	Voltaje generado por la celda de combustible microbiana
$E_{CCM,CA}$	Voltaje generado por la celda a circuito abierto
<i>EG</i>	Escamas de grafito
<i>F</i>	Constante de Faraday (96 485.33 Coulombs/mol e ⁻)
<i>GBAER</i>	Grupo de Biotecnología Ambiental y energías renovables
I_{CCM}	Intensidad de corriente generada por la celda
<i>I-En</i>	Inóculo enriquecido
<i>I-SR</i>	Inóculo sulfato reductor
I_V	Intensidad de corriente volumétrica
<i>L-1</i>	Lixiviados del relleno sanitario de Bordo Poniente etapa I
<i>L-4</i>	Lixiviados del relleno sanitario de Bordo Poniente etapa IV
<i>LRS-BP</i>	Lixiviados del relleno sanitario de Bordo Poniente
<i>M</i>	Masa total cargada del material anódico a la sección anódica en la <i>CCM</i>
<i>M2</i>	Membrana de agar 2%
<i>M6</i>	Membrana de agar 6%

<i>MH</i>	Membrana híbrida de agar 2% + Nafion 1%
M_{DQO}	Peso molecular de la DQO
<i>MIP</i>	Membrana de intercambio protónico
m_p	Peso promedio de una particular del tamaño de muestra dado
<i>ND</i>	No determinado
<i>NF-117</i>	Membrana de intercambio protónico de Nafion® 117
<i>P</i>	Potencia generada por la celda de combustible microbiana
P_V	Potencia volumétrica
$P_{V,max}$	Potencia volumétrica máxima
R_{ext}	Resistencia externa
R_{int}	Resistencia interna
<i>SSV</i>	Sólidos suspendidos volátiles
<i>TAO</i>	Transmisibilidad aparente de oxígeno
<i>TG</i>	Triángulos de grafito
T_{ope}	Tiempo de operación de la celda
V_{CCM}	Volumen de la celda de combustible microbiana
V_{cell}	volumen geométrico de la cámara anódica en la CCM

Caracteres griegos

σ	Conductividad electrolítica del material
η_{Coul}	Eficiencia coulombica
η_{DQO}	Eficiencia de remoción de la demanda química de oxígeno
Θ	Tiempo de residencia
ξ	Relación superficie sobre volumen. Área de electrodo / unidad de volumen de celda
ρ	Densidad real de las EG
Φ_s	Factor de la forma de la partícula, definida como el cociente del área de una esfera equivalente al volumen de la partícula dividida por el área real de la partícula o escama.

Resumen

La investigación sobre nuevas o mejoras en dispositivos de fuentes alternas de energía es una realidad. El petróleo ha sido la principal fuente energética que ha permitido el desarrollo de la industria, el flujo de grandes masas de productos entre países, la movilización de la sociedad entre dos lugares distantes en un tiempo corto, y más beneficios que surgen de la extracción y procesamiento del petróleo.

Sin embargo, este precioso oro negro como una fuente no renovable de energía, en algunos no muy lejanos años se agotará. El petróleo no sólo trae consigo problemas geopolíticos ni de su extinción, sino también de grandes problemas de contaminación que se han generado a raíz de su combustión, así como por la gran cantidad de subproductos que por su naturaleza química son resistentes a la degradación.

El Grupo de Biotecnología Ambiental y Energías Renovables (*GBAER*), preocupado por los problemas energéticos de la sociedad y por los problemas ambientales del calentamiento global así como de la contaminación del agua, ha estado trabajando en la producción de energías alternas como la producción de metano, hidrógeno y en la última década ha indagado y trabajado en la producción de bioelectricidad mediante celdas de combustible microbianas (*CCMs*). Las *CCMs* son dispositivos bioelectroquímicos a través de los cuales, es posible generar bioelectricidad, producto de la oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en efluentes contaminados, llevada a cabo por microorganismos específicos en condiciones anóxicas (en la cámara anódica).

Esta novedosa propuesta, es una tecnología sustentable y presenta dos ventajas, depurar las aguas residuales (donde la materia orgánica es tomada como sustrato) y generar bioelectricidad. Debido al potencial que representa esta tecnología de vanguardia, es importante mencionar que se está trabajando arduamente para tratar de optimizar este tipo de sistemas. Existen factores dentro de estos dispositivos que se han estado evaluando, con la finalidad de hacer más eficiente la producción de energía eléctrica y reducir costos. Algunos de ellos son:

materiales anódicos, diversos catalizadores, tipos de membranas de conducción protónica, condiciones de operación, arquitectura de la celda, influente, mediadores, microorganismos, entre otros.

La CCM usada como unidad experimental consistió en un cilindro horizontal de 8.0 cm de longitud y 5.7 cm de diámetro interno, hecho de material de acrílico. El electrodo catódico, para todos los casos experimentales fue una tela de carbón Toray con una concentración de 0.5 mg/cm² de platino como catalizador (Pt 10 wt%/C-ETEK). El cátodo fue diseñado para trabajar por convección natural.

Por la parte exterior de la sección catódica, el cátodo estuvo en contacto con una malla metálica perforada de acero inoxidable de un espesor de 1 mm. Por la parte interna del cátodo, la membrana fue instalada en contacto con una placa de acrílico perforada para evitar la deformación por hinchamiento de la membrana y a su vez, estos dos componentes estuvieron en contacto directo con la parte del líquido de la cámara anódica. Respecto a la cámara anódica, esta fue empacada con escamas de grafito (EG) que fungió como el material anódico para la mayoría de los casos experimentales. Una barra de grafito (BG) de 5.7 cm de longitud y 0.5 cm de diámetro fue usada como colector de electrones.

En un principio, este trabajo de tesis se enfocó a evaluar el efecto de tres diferentes materiales anódicos de grafito: una BG, triángulos de grafito (TG) y EG, sobre la potencia volumétrica máxima ($P_{V,max}$) y la resistencia interna de la celda (R_{int}). De este primer experimento, se encontró que el uso de EG como material anódico favoreció las características electroquímicas de la celda.

Por otro lado, se desarrolló un modelo matemático a partir de la ecuación de Tafel para determinar el efecto del área específica anódica (A'_s), conductividad electrolítica (σ) y conductancia (C) de los materiales anódicos de grafito sobre la $P_{V,max}$ y la R_{int} . A partir del modelo fue posible observar que la R_{int} y la P_V disminuía y aumentaba, respectivamente, con respecto al incremento de las A'_s principalmente, y que la inclusión de las variables σ y C no mejoró el ajuste del modelo. Para validar dichos modelos, se usaron los datos experimentales obtenidos mediante el uso de BG, TG y EG como materiales anódicos empacados en la CCM. De este modo, fueron solo dos modelos los elegidos en base a sus

parámetros estadísticos, de una serie de 18 modelos. Para $P_{V,max}$, el modelo fue $P_{V,max} = a_0' + a_1' \times \log A_s'$, donde $P_{V,max}$ es equivalente a la potencia volumétrica (P_V) y para la R_{int} , $R_{int} = b_0' + b_1' \times \log A_s'$.

Por otro lado, una vez que se determinó que las escamas de grafito fueron mejores en términos de desempeño, este material anódico fue utilizado también para evaluar el desempeño de dos inóculos diferentes: un inóculo sulfato reductor (*I-SR*) y un inóculo previamente enriquecido (*I-En*) en bacterias con capacidad de reducir el Fe (III) a Fe(II), obteniendo que la CCM inoculada con el *I-En* mostró un mejor desempeño, 40% superior al desempeño obtenido con el *I-SR*. Se concluyó que el uso del *I-En*, incrementó sustancialmente el rendimiento de la celda. La $P_{V,max}$ alcanzada por la celda con este inóculo fue de aproximadamente 5 000 mW/m³, energía superior a lo reportado en la literatura para sistemas semejantes discutidos dentro de este trabajo.

Finalmente, la contribución más relevante de esta tesis fue respecto a la incorporación de una nueva propuesta de membrana para la CCM. Se lograron sintetizar y caracterizar físicoquímicamente y electroquímicamente, 14 membranas a base de agar. De estas membranas, varias de ellas fueron probadas directamente en celda, comparando siempre contra la membrana modelo, Nafion[®] 117 (*NF-117*), obteniendo que nuestras membranas en general mostraron mejores desempeños que la membrana comercial.

Algunas de nuestras membranas fueron probadas sólo en caracterización electroquímica demostrando en términos de potencia-costo, un índice definido a lo largo de este trabajo, que nuestras membranas son mejores en ese rubro.

Sin embargo, la membrana más sencilla de sintetizar y más económica, agar 2% (*M2*), fue llevada a operación en lote de 15 d, utilizando escamas de grafito como material anódico y un efluente altamente contaminado, lixiviados del relleno sanitario de Bordo Poniente (*LRS-BP*) de la Ciudad de México. Comparamos la eficiencia de la CCM equipada con la *M2*, con otra celda bajo las mismas condiciones de operación pero equipada con la membrana modelo, *NF-117*. Sorprendentemente, la *M2* demostró no sólo ser mejor en términos del índice de potencia-costo realizado para la caracterización electroquímica previa, sino que

en términos de eficiencia a largo plazo, la *M2* fue considerablemente superior. La *CCM* equipada con la *M2* alcanzó una P_V de 20 000 mW/m^3 aproximadamente, mientras que la *CCM* equipada con *NF-117*, la P_V alcanzada fue de 6 800 mW/m^3 .

Relacionamos esta potencia baja de la celda equipada con la membrana de *NF-117*, con la aparición de depósitos de sales por la parte externa de la sección del cátodo, impidiendo que el oxígeno completara la reacción de la celda. Esta situación no se presentó con el uso de nuestra membrana propuesta.

Además, es importante mencionar también que nuestras membranas no requieren de ningún tratamiento fisicoquímico, tal como sí es necesario con la membrana de *NF-117*, siendo esto, un gasto extra al costo comercial de la membrana por el uso de reactivos y además la generación de residuos contaminantes.

Los *LRS-BP* tienen un pH alcalino, por esta razón la potencia se vio afectada, ya que las condiciones de operación de la membrana *NF-117* deben ser cercanas a $\text{pH}=7$. Lo descrito anteriormente, condujo a un nuevo experimento. Se buscó comparar ahora una membrana aniónica (Zirfon), utilizada generalmente para electrólisis alcalina, contra la membrana catiónica (*NF-117*).

Los resultados fueron favorables y hasta cierto punto esperados para la membrana Zirfon. La membrana de Zirfon también es una membrana comercial, sin embargo su costo es más bajo comparando con el costo de la *NF-117*. Los resultados del uso de la membrana Zirfon en el tratamiento de estos lixiviados fueron alentadores. La P_V alcanzada por la celda, en operación en lote con la membrana Zirfon fue de 10 380 mW/m^3 mientras que con el uso de la membrana comercial *NF-117*, la celda alcanzó una P_V de tan solo 104 mW/m^3 .

Abstract

Nowadays the human-kind depend heavily on the use of petroleum oil as well as other fossil energy sources, and consequently faces at least two great risks: the inevitable depletion and the environmental pollution caused during exploration, transport, combustion of fossil-based fuels. Thus, the investigation to develop novel, renewable energy sources, particularly bioenergies, has notably increased in the last years.

The Environmental Biotechnology and Renewable Energies R&D Group, has been working on new alternative energy sources. They have been harvesting methane and hydrogen from the the organic fraction of the municipal solid wastes. Furthermore, the leachates produced are used as substrate in bioelectrochemical devices to produce electrical energy. Those bioelectrochemical devices are microbial fuel cells (*MFCs*), which constitute a promising technology that generates electrical power from a wide range of soluble substrates (organic or inorganic), wastes included. The *MFCs* has become an interesting alternative to produce electrical energy and provide wastewater treatment simultaneously.

However, there are still some bottlenecks that can affect the electric energy production in a *MFC*, such as the nature of the biocatalysts, the type and materials of electrodes, electrode catalysts, cell configuration, separators, and architecture, among others. Thus, this work was focused on some key factors: anodic material, biocatalyst and separators or membranes, using actual influents as substrates.

The single chamber *MFC* consisted of a horizontal cylinder built in polyacrylated 8.0 cm long and 5.7 cm internal diameter. The anodic chamber was packed with the different anodic materials, *i.e.*, graphite rod (*GR*), triangles of graphite (*GT*) and graphite flakes (*GF*). The cathode was a flexible carbon-cloth containing 0.5 mg/cm² platinum catalyst (Pt 10 wt%/C-EOTEK). On the air side, the cathode was limited by a perforated plate of stainless steel 1 mm thickness. In the liquid side, the cathode was in contact with a membrane, *i.e.*, proton exchange membrane (Nafion[®] 117) or alternative membranes. The current intensity collector used in all cases was the *GR*.

The first aim was to evaluate the effect of three anodic materials. The anodic materials were *GR*, *GT* and *GF*, using sulphate reducing inoculum (*SR-I*). The internal resistance (R_{int}) obtained were 273, 410 and 795 Ω for *GF*, *GT*, *GR*, respectively, whereas the maximum volumetric power ($P_{V,max}$) were 1326, 2108 and 3052 mW/m^3 for *GR*, *GT* and *GF*, respectively. Thus *GF* was the best anodic material tested.

On the other hand, the second goal of this work was to establish a mathematical model based on Tafel equation to relate the $P_{V,max}$ as well as the R_{int} in the *MFC* with the specific surface area of the graphite anodes (A'_s), and either their conductance C or electrolytic conductivity σ of the material. There was a correspondence of either the decrease of R_{int} or the increase of $P_{V,max}$ with the increase of the log of A'_s of the graphite anodic materials.

From 18 models developed, the best fitting model for $P_{V,max}$ was $P_{V,max} = a_0' + a_1' \times \log A'_s$. For R_{int} the best fitting model was $R_{int} = b_0' + b_1' \times \log A'_s$.

The use of enriched inocula also was evaluated on the *MFC* performance, using the *GF* as anode. As reference *SR-I* was used. The use of the Fe (III)-reducing inoculum significantly enhanced the *MFC* performance; $P_{V,max}$ was up to 5000 mW/m^3 , 40% higher than the power obtained with *SR-I* whereas the R_{int} was 140 ohms.

Finally, the most important contribution of this thesis was on the new membranes developed. A lot of new membranes were synthesized (14) and characterized. Some of them were tested directly on *MFC*.

According the results obtained along electrochemical characterization and bath operation, using actual leachates, the membranes tested in this work is a promising alternative for using as separators in *MFCs*. Moreover, our membranes do not need any pretreatment; in contrast, the *NF* membrane requires a pretreatment with hydrogen peroxide and sulfuric acid that in turn generates hazardous wastes, besides the increased costs of membrane fabrication and conditioning.

At the end of this work, the *MFC* performance equipped with an anion exchange membrane, Zirfon membrane with actual leachate (*lea*) as substrate,

was evaluated. Another *MFC* equipped with a protonic exchange membrane, Nafion 117 membrane (*NF-117*) was used as reference.

The proportion of *lea* and *SR-I* did not have a distinctive effect on *MFC* performance, whatever was the membrane type. The best performance obtained was with the *MFCs* equipped with Zirfon over those fitted with *NF-117* membrane.

1. Introducción y antecedentes

1.1 Petróleo y la transición hacia las energías alternas

De acuerdo a Das Gupta *et al.* 2014, Fondo de Población de las Naciones Unidas (UNFPA), en el año 2014 la población mundial alcanzó los 7 300 millones de personas y a finales del siglo XXI se espera una cifra de 10 000 millones de personas. Esto es más que una cifra poblacional, significa una serie de demandas y requerimientos para cada ser que forma parte de esa inmensa cifra. Cada ser humano requiere de alimentos, aire limpio, espacios para vivir, agua potable y energía para realizar las múltiples actividades que hoy en día son elementales.

Como se ha mencionado previamente, se espera que la población se incremente cerca de un 30% al finalizar el siglo XXI. Por otro lado, respecto a los recursos como agua, energía, espacios para vivir, para cultivar alimentos etc., estos se encuentran limitados por el espacio donde puedan ser cultivados, en el caso de alimentos, espacio que a su vez es demandado por la propia población para establecerse y lo cual constituye un dilema. Agua, un elemento vital para las necesidades metabólicas humanas y a su vez para cuestiones de higiene, es un recurso finito que ha sufrido una severa contaminación y que también tiene que ser dividido entre el número de la población para poder sobrevivir. Algo similar ocurre con las fuentes de energía, estas deben ser divididas entre el número de personas.

Hoy en día, el petróleo sigue siendo el combustible fósil de mayor uso a nivel mundial. El funcionamiento de ciudades industriales se debe principalmente al uso de este combustible. Se ha convertido en una necesidad para la sociedad. Su uso garantiza la comodidad en casas habitación, el transporte a grandes y cortas distancias en diferentes medios de transporte, la creación de diferentes materiales de uso común hasta productos de higiene o salud personal. Sin embargo, este combustible fósil tiene varias desventajas importantes que a medida que se usa y pasa el tiempo, los efectos se hacen más graves. Por un lado, es un combustible no renovable. Es decir, su agotamiento es inminente.

Además, se han generado problemas socioeconómicos y sociopolíticos por

la disputa de regiones ricas en esta materia prima. Finalmente, su uso ha generado serios problemas ambientales y a medida que esto sucede, problemas como el calentamiento global son más acentuados (Das & Veziroglu, 2001; Cheng-Dar *et al.*, 2001; Hernández-Flores, 2011)

El agotamiento de recursos naturales como el agua, alimentos y combustibles fósiles (el petróleo), son una realidad inminente ante la demanda que implica cada individuo. La tierra es un planeta finito, sin probabilidad a incrementar proporcionalmente la producción de comida, bienes y servicios a medida que aumenta el número de población. Esto se ha visto traducido en problemas políticos, económicos y sociales entre naciones.

Un problema actual que ha alcanzado a la sociedad, dentro de las necesidades de energía, es el uso del petróleo como fuente energética principal. De acuerdo a Dunn (2002), tan solo en el siglo XX se utilizó diez veces más energía que el siglo anterior, por lo que es necesario buscar y encontrar nuevas fuentes de energías alternas que en un futuro puedan solventar los requerimientos energéticos de la sociedad.

Yang *et al.* (2011) plantea que los combustibles fósiles no podrán proveer el incremento de las demandas de energía en el futuro. En respuesta al acelerado agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, así como los problemas ambientales generados por su uso y a la preocupación por seguir contando con fuentes de energía, un gran número de investigadores han estado explorando diferentes fuentes de energía alternas y que sean renovables, no explotadas y ambientalmente amigables (Cheng-Dar *et al.*, 2001; Das & Veziroglu 2001; Tye *et al.*, 2011; Hernández-Flores *et al.*, 2015a).

Algunos ejemplos de energías alternas que han tenido éxito son la energía solar, eólica, hidráulica, de residuos sólidos, entre otros. Sin embargo cada una de ellas presenta una serie de desventajas, ya sea porque su producción esté limitada por factores geográficos, regionales e intermitentes, factores climáticos o por la inestabilidad misma en la forma de su producción. La figura 1 muestra un probable panorama a veinte años, sobre la futura producción de energía, utilizando diferentes fuentes de energías alternas y renovables (Tye *et al.*, 2011),

destacando la energía solar y siguiéndole el ritmo, la utilización de residuos sólidos.

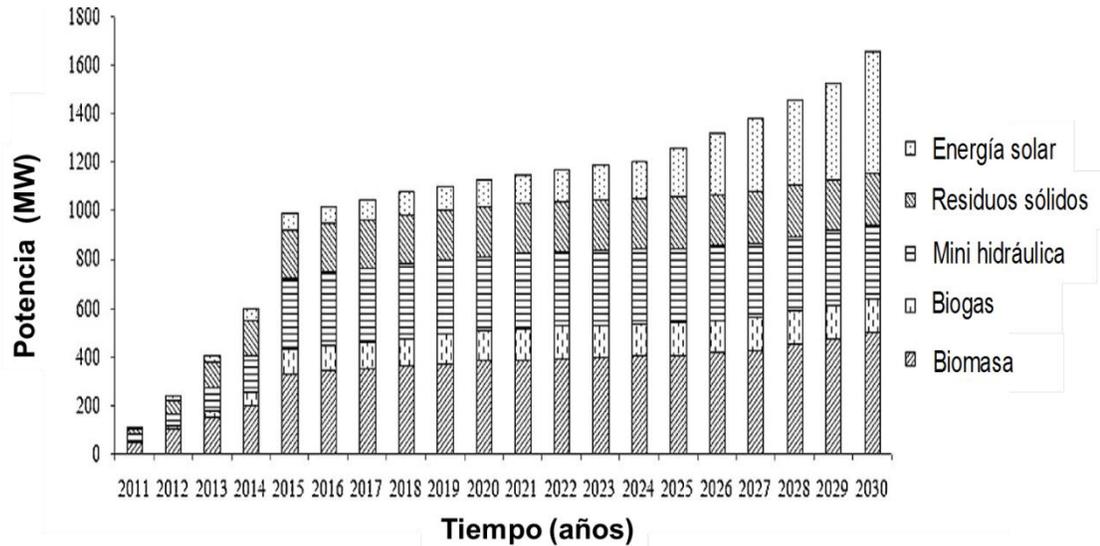


Figura 1. Panorama de la producción de energías alternas renovables de algunas fuentes alternas de energía. Tomada y modificada de Tye *et al.*, 2011.

Otras formas de producir energías alternas, es mediante el tratamiento de efluentes residuales o el empleo de biomasa como fuente de sustrato para microorganismos, generando bio-hidrógeno y biogas principalmente (Escamilla-Alvarado *et al.* 2010).

Por otro lado, existe una tecnología novedosa para generar energía alterna: la obtención de energía eléctrica mediante celdas de combustible microbianas (Logan, 2007; Hernández-Flores, 2011; Poggi-Varaldo *et al.*, 2009).

1.2 Celdas de combustible microbianas

En las últimas dos décadas, ha resurgido un concepto de dispositivos generadores de energía eléctrica mediante métodos bioquímicos usando como combustible efluentes residuales: Celdas de combustible microbianas (CCM). Estos

dispositivos son denominados como dispositivos bioelectroquímicos y es una tecnología mediante la cual es posible la producción **sustentable** de energía eléctrica y el tratamiento en simultáneo de aguas residuales o lixiviados. Desde esta perspectiva, CCMs podría ser una contribución importante para un desarrollo sustentable para nuestra sociedad, en las generaciones futuras (Ouitrakul *et al.*, 2007; Lefebvre *et al.*, 2008; Vazquez-Larios *et al.*, 2010; Hernández Flores *et al.*, 2015b; Poggi-Varaldo *et al.*, 2009, 2014).

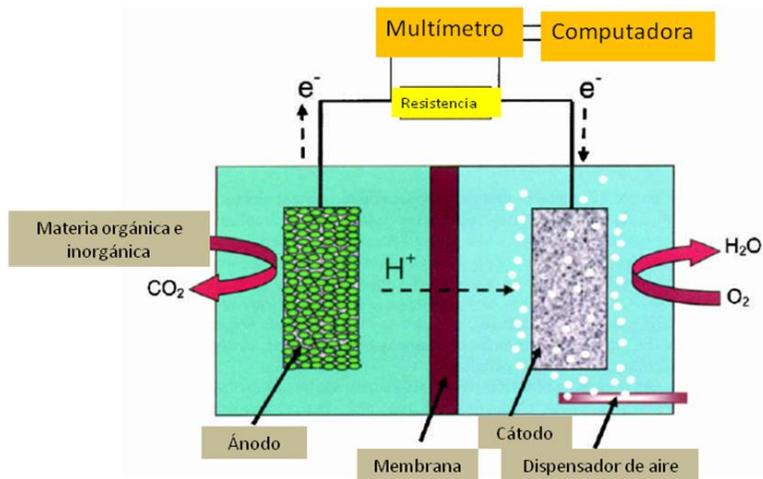
Michael Potter (1911) fue el primero en demostrar que ciertos microorganismos son capaces de generar un voltaje y generar pequeños impulsos eléctricos. A partir de entonces, se consideran las investigaciones de Potter como el nacimiento de las CCMs. Sin embargo, no fue sino hasta la década de 1960, cuando este concepto fue retomado por la NASA en uno de sus programas espaciales, donde llevaron a cabo el reciclaje de desechos humanos para la conversión a electricidad (Schröder, 2007; Fornero *et al.*, 2010).

Una CCM es un reactor bioelectroquímico mediante el cual es posible llevar a cabo directamente la conversión de materia orgánica disuelta en efluentes residuales a electricidad (Logan *et al.*, 2006; Schröder, 2007; Poggi-Varaldo, 2009; Zhuang *et al.*, 2010; Vázquez-Larios *et al.*, 2011, Hernández-Flores *et al.*, 2015a,b,c). Una CCM (Figura 2) está constituida por al menos dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por una membrana de intercambio protónica (MIP) o separador.

En este modelo de CCM (Figura 2), el cátodo es burbujeado con aire para proveer oxígeno disuelto mientras que la sección anódica se caracteriza por estar en condiciones anaerobias. En esta sección los microorganismos anaerobios llevan a cabo la oxidación de la materia orgánica y algunas moléculas inorgánicas como H₂S, liberando protones y electrones.

Posteriormente, los electrones son colectados por el material anódico, que actúa como un aceptor de electrones externo y fluyen a través de un circuito externo donde está conectada una carga eléctrica (o algún dispositivo para ser alimentado por la corriente producida), produciendo la electricidad y finalmente alcanzar el electrodo catódico para reaccionar con el oxígeno del aire y los

protones que lograron atravesar a través de la MIP formando agua, como producto final de la reacción (Du *et al.*, 2007; Lefebvre *et al.*, 2008; Ouitrakul *et al.*, 2007; Poggi-Varaldo *et al.*, 2009; Vazquez-Larios *et al.*, 2010; Torres *et al.*, 2010).



**Figura 2. Celda de combustible microbiana de doble cámara
Tomada y modificada de Logan 2007.**

Debido a que el proceso en la sección anódica de una CCM es esencialmente anaerobio, el tratamiento de efluentes como ARM y lixiviados en estos dispositivos ofrecen definitivamente ventajas importantes sobre el tratamiento biológico aerobio convencional. Una de las aplicaciones principales para este tipo de dispositivos ha sido para el tratamiento de aguas residuales municipales (He *et al.*, 2005; Liu & Logan, 2004).

Conocer el funcionamiento y modo de operación de las CCMs implica el dominio multidisciplinario de una gran serie de conocimientos. Por ejemplo Física, Electricidad, Química, Electroquímica, Microbiología, Biología Molecular, Físicoquímica, Termodinámica, Tratamiento biológico de aguas residuales, operaciones unitarias, entre otras (Logan, 2012). Sin embargo, a pesar de su complejidad de estos dispositivos, su importancia radica en la capacidad de generar bioelectricidad y llevar a cabo la depuración de aguas residuales simultáneamente.

Las principales ventajas de estos dispositivos anaerobios son, ahorros en costos de aireación, costos de inversión y operación (Rozendal *et al.*, 2008). Se enfatiza que el proceso de aireación implica un gran consumo de electricidad, mientras que las CCMs que no requieren aireación, producen electricidad al mismo tiempo que remueve materia orgánica.

La mayoría de los componentes orgánicos disueltos o materia orgánica coloidal presentes en ARM y lixiviados, en principio pueden ser usados como un sustrato potencial en CCMs generando una corriente eléctrica y una depuración simultánea de la materia orgánica presente en ambos (Poggi-Varaldo *et al.*, 2009, 2014; Vazquez-Larios *et al.*, 2010; Hernández-Flores *et al.*, 2015a,b).

Existen un tipo de lixiviados muy particulares, provenientes de procesos hidrogenogénicos. Estos procesos de producción de Hidrógeno biológico, se llevan a cabo a partir de la fermentación oscura de residuos orgánicos, sin embargo, la conversión completa de los residuos a energía no es posible (Valdez-Vázquez *et al.*, 2005). La fermentación oscura de los sustratos orgánicos llevan a cabo una degradación parcial de la materia orgánica y una gran cantidad de metabolitos orgánicos remanentes se encuentran en los lixiviados obtenidos, los cuales pueden ser empleados en las CCMs como sustrato y ayudar a aumentar el porcentaje de degradación de los sólidos empleados inicialmente a la fermentación oscura (Valdez-Vazquez *et al.*, 2006, 2009; Poggi-Varaldo *et al.* 2009; Vázquez-Larios *et al.* 2010; Escamilla-Alvarado *et al.*, 2012, 2013).

Actualmente, existe una búsqueda intensa sobre el uso de diferentes tipos de sustratos para su tratamiento y las condiciones bajo las cuales se pueden obtener las mejores eficiencias de remoción de materia orgánica (η_{DQO}) en CCMs (Pant *et al.*, 2010).

Se ha demostrado la capacidad de las CCMs para procesar una amplia gama de efluentes incluidos efluentes industriales. Además, un porcentaje considerable de las investigaciones se ha enfocado a evaluar el efecto de la concentración de la materia orgánica de los efluentes sobre el rendimiento de la CCM (Poggi-Varaldo *et al.*, 2010).

Además, es importante enfatizar que para las ARM y lixiviados, la fuente de materia orgánica para la operación y generación de bioelectricidad en una CCM, representan un costo aproximado de \$0.00 pesos.

Por otro lado, considero que las autoridades municipales deberían poner atención en este tipo de tecnología haciendo inversiones para tratar de perfeccionar los materiales de construcción de las CCMs y condiciones de operación para alcanzar mejores resultados mediante el uso de esta tecnología. Todo esto con la finalidad de que el uso de estos dispositivos bioelectroquímicos proporcionen un cierto grado de tratamiento de un efluente en particular bajo ciertas condiciones, es decir, para eliminar la carga de materia orgánica de estos efluentes municipales, principalmente. Si el enfoque resulta viable, sería una cuestión interesante y económicamente factible para el gobierno, una relación de ganar-ganar tanto para las autoridades municipales y las autoridades a cargo de las cuestiones energéticas.

1.2.1 Configuración de las celdas de combustible microbianas

Existen una cantidad considerable de diferentes configuraciones o diseños de CCMs. Algunos ejemplos son una cúbica, paralelepípeda, cilíndrica, concéntrica, laminares, unicamerales, de doble cámara entre otras. (Poggi-Varaldo *et al.*, 2010; Vázquez-Larios, 2014). De los cuales, los diseños más conocidos son de una y de dos cámaras.

Las CCMs de doble cámara son las que mejor esquematizan los componentes de una CCM, ya que en este tipo de sistemas es fácil distinguir los electrodos de la celda (ánodo y cátodo). En una CCM de este tipo la cámara anódica y catódica se encuentran separadas por una membrana/separador o un puente salino (Du *et al.*, 2007)

La desventaja principal de este tipo de sistemas es que generalmente el cátodo tiene que tener una aireación, la cual tiene que ser suministrada, lo cual involucra un gasto de energía.

En la figura 3a, se muestra una CCM de doble cámara, que consiste en dos frascos con electrodos de papel carbón, las dos cámaras (frascos) se unen

mediante un puente de vidrio que contiene la membrana (Poggi-Varaldo *et al.*, 2010).

En contraste a las CCM's de doble cámara, el diseño de una CCM de una sola cámara es más simple. Poseen una sola cámara, la cámara anódica, mientras que la parte del cátodo se encuentra directamente en contacto directo con el aire atmosférico para evitar una aireación mecánica, reduciendo costos en el diseño de la celda. Es decir, estos dispositivos no necesitan de una aireación forzada en la sección del cátodo, lo cual se traduce en un ahorro de costos.

La fig 3b, muestra una CCM unicameral, que consiste en un ánodo y cátodo colocados en los extremos de una cámara cilíndrica hecha de material plexiglás. Como electrodos del ánodo se utiliza papel carbón, Toray, sin catalizador, donde los microorganismos actúan como biocatalizadores. Respecto al cátodo, este es de tela de carbón en el cuál Pt es el catalizador típicamente utilizado en CCM, donde una membrana separa la cámara anódica del cátodo (Poggi-Varaldo *et al.*, 2010).

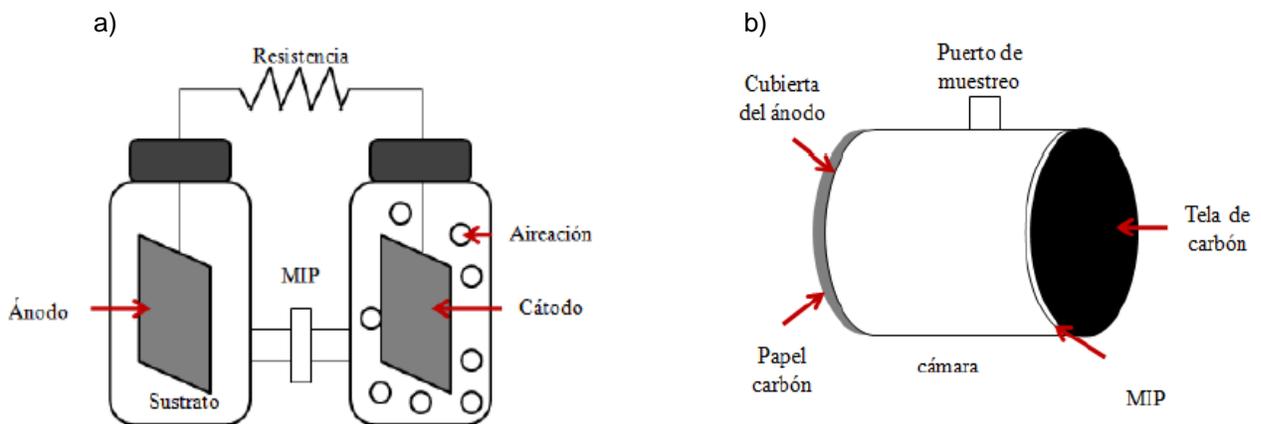


Figura 3. Celda de combustible microbiana a) de doble cámara b) unicameral. Tomada y modificada de Poggi-Varaldo *et al.*, 2010.

1.3 Factores que afectan el rendimiento de una celda de combustible microbiana

A pesar de la gran cantidad de estudios que existen sobre las CCMs por el hecho de ser una tecnología novedosa, aún existen varios cuellos de botella que deben ser superados para poder incrementar las eficiencias de estos dispositivos y poder pensar en el escalamiento.

Algunos factores principales que limitan la producción de energía son el tipo de microorganismos denominados como biocatalizadores que predominen en la sección anódica, la forma geométrica y material de los electrodos, la concentración y tipo de catalizador utilizado en el cátodo, la configuración y/o arquitectura de la celda, el uso de una membrana o separador, la resistencia interna (R_{int}) o pérdidas óhmicas, entre muchos otros factores (Logan & Regan 2006; Yang *et al.*, 2011; Belleville *et al.*, 2011; Zhou *et al.*, 2011; Hernández-Flores *et al.* 2015c).

1.3.1 Pérdidas óhmicas

La eficiencia de las CCMs está limitada por pérdidas óhmicas que relacionan directamente a la R_{int} de la celda. Estos efectos negativos se ven reflejados en valores bajos de voltaje. Las resistencias óhmicas son en realidad una suma de diferentes resistencias, entre las cuales los valores más altos que predominan son: la resistencia al flujo de los iones a través de las membranas o separadores, resistencia a la transferencia de iones en electrolitos anódicos y catódicos, así como también la resistencia al flujo de los electrones a través de las interconexiones entre electrodos (Logan *et al.*, 2006; Seveda *et al.*, 2013; ElMekawy *et al.*, 2014). De este modo, la reducción o mitigación de las pérdidas óhmicas es uno de los factores cruciales que permitirán mejorar las características electroquímicas y la eficiencia de una CCM (Rismani-Yazdi *et al.*, 2008). Además, de acuerdo al Teorema de Jacobi, el valor de R_{int} se relaciona estrechamente con la operación de la CCM. Jacobi demostró que la máxima potencia generada por una fuerza electromotriz (en nuestro caso la CCM), será cuando esta fuerza electromotriz o CCM en nuestro caso, sea conectada a una resistencia externa

(R_{ext}) igual a su R_{int} (Halliday *et al.*, 2005; Logan 2005; Logan *et al.*, 2006; Jiang *et al.*, 2009; Poggi-Varaldo *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2010). Por esta razón, se recomienda colocar una resistencia de carga a la CCM cercana al valor de la R_{int} que debe ser determinada durante una caracterización electroquímica de la celda, previo a la operación en lote.

La R_{int} de una CCM depende de varios factores como el área de los electrodos, distancia entre los mismos, conductividad del material anódico, la presencia y/o tipo de membrana, tipos de electrolitos, entre otros (Logan *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2010; Torres *et al.*, 2010).

1.3.2 Materiales anódicos

El material anódico juega un papel fundamental sobre la R_{int} . Un buen material anódico debe reunir ciertas propiedades fisicoquímicas como alta conductividad eléctrica y baja resistencia, biocompatibilidad, estabilidad química, una gran área superficial, fuerza mecánica apropiada, cierta rugosidad y bajo costo (Logan *et al.*, 2006; Zhou *et al.*, 2011; Wei *et al.*, 2011). De estas características del material depende la colonización microbiana, la transferencia de electrones, la resistencia generada y la velocidad de reacción sobre el electrodo.

De acuerdo a lo anteriormente descrito, diferentes materiales, diferentes diseños de CCMs, nuevos materiales anódicos, reemplazo del puente salino por diferentes membranas con alta conductividad protónica o CCM sin membranas entre electrodos, incremento de la conductividad de la solución y reduciendo el pH, reduciendo el espacio entre electrodos, entre muchos otros estudios se han realizado con la finalidad de reducir la R_{int} de la CCM (Poggi-Varaldo *et al.*, 2009; Vázquez-Larios *et al.*, 2010; Rabaey *et al.*, 2003; Liu & Logan, 2004; Min *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2005; Cheng *et al.*, 2006; Logan, 2007; Jiang & Li, 2009).

Se conoce una vasta cantidad de materiales usados como ánodos en CCMs: barras de grafito, placas de grafito, mallas de carbón, grafito granular, carbón activado granular, cepillos o escobillones de fibras de grafito, tela de carbón, papel carbón, mallas de acero inoxidable, fibras de carbón, discos de grafito, triángulos de grafito y carbón vítreo reticulado. En la Figura 4 se muestran

algunos (Logan & Regan, 2006; Yang *et al.*, 2010; Zhou *et al.*, 2011; Logan *et al.*, 2006; Logan, 2007; Jiang & Li., 2009; Wei *et al.*, 2011; Hays *et al.*, 2011; Feng *et al.*, 2010; Larrosa-Guerrero *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2010; Jin *et al.*, 2013; Hsu *et al.*, 2013; Dewan *et al.*, 2008; Hernández-Flores *et al.*, 2015a,b,c), sin embargo, poco se ha estudiado sobre la influencia del área específica de los ánodos de grafito sobre las características de las celdas en términos de la P_v .

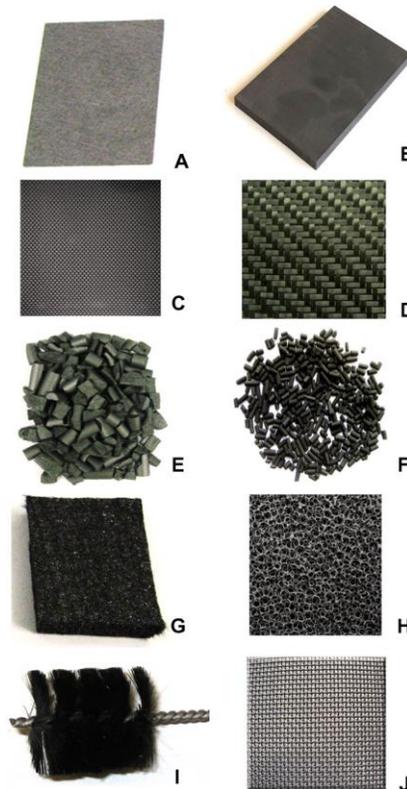


Figura 4. Diferentes materiales anódicos usados en CCM: a)papel carbón, b)placa de grafito, c)tela de carbón, d)malla de carbón, e)grafito granular, f)carbón activado granular, g)esponja de carbón, h)carbón vítreo reticulado, i)escobillón de carbón, j) malla de acero inoxidable. Figura tomada y modificada de Wei *et al.*, 2011.

Trabajos como el de Jiang & Li (2009) y Zhang *et al.* (2011), proponen el uso de materiales de configuración granular y pequeña (carbón activado granular y gránulos de grafito) incrementando con estos materiales, la relación superficie

anódica sobre el volumen neto de la celda (ξ), ecuación 1, garantizando una mayor área donde los microorganismos puedan colonizar el ánodo.

$$\xi \cong \frac{A}{V} \quad (1)$$

donde

A Área del electrodo anódico (m^2)

V Volumen de operación de la celda (m^3)

Por otro lado, son muy pocos los estudios que se conocen sobre modelar el efecto del área específica sobre el rendimiento de la celda (Dewan *et al.*, 2008; Di Lorenzo *et al.*, 2010; Rabaey & Verstraete, 2005).

1.3.3 Biocatalizadores

En la sección anódica, los microorganismos presentes juegan un papel crucial dentro del rendimiento de la celda. Los microorganismos son el alma del funcionamiento de estos dispositivos bioelectroquímicos, pues sin ellos la reacción de oxidación de la materia orgánica y la producción de electrones no sería posible. Los microorganismos son conocidos como los catalizadores biológicos o biocatalizadores de la reacción de oxidación que comúnmente se lleva en la cámara anódica. Sin embargo, no todos los microorganismos son aptos para poder subsistir dentro de la CCM y sobre todo, no todos los microorganismos son capaces de oxidar la materia orgánica y al mismo tiempo transferir los electrones a un aceptor de electrones externo o artificial. Se debe recordar, que las condiciones de la cámara anódica, debe ser en condiciones anaerobias, por lo tanto, la primer característica de los microorganismos que pueden sobrevivir dentro de estos dispositivos son las bacterias anaerobias facultativas y anaerobias estrictas. Por otro lado, la segunda característica más importante, es la habilidad que posean en su metabolismo para poder transferir los electrones directamente al ánodo de la CCM. Estas bacterias que se ha demostrado poseen dicha habilidad para transferir los electrones al ánodo por diferentes mecanismos bioquímicos, se les

ha dado diferentes nombres: anodofilicas, exoelectrógenas y electroquímicamente activas (BEA). Algunas de ellas que se tienen plenamente identificadas como BEA son *Shewanella oneidensis*, *Geobacter sulfurreducens*, *Geobacter metallireducens*, *Clostridium butyricum*, entre otras (Juarez *et al.*, 2009). Sin embargo, resultados de algunos laboratorios indican que la transferencia de electrones extracelular puede ser un mecanismo general por el cual los microorganismos generan la energía para su desarrollo y mantenimiento (Hernández & Newman, 2001).

Debido a los múltiples factores que hay que considerar al momento de la operación de una CCM, se han realizado estudios con cepas puras para asegurar una buena transferencia de electrones en la celda y descartar otros factores, una vez que se conoce el comportamiento de la transferencia de electrones de dicha cepa.

Algunos cultivos puros usados en CCMs son *Shewanella oneidensis*, *Geobacter sulfurreducens*, *Geobacter metallireducens*, *Clostridium butyricum*, *Rhodospirillum rubrum*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Bacillus sp.*, *Bacillus licheniformis*, *Bacillus thermoglucosidasius*, *Bacillus subtilis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pelotomaculum thermopropionicum* una cianobacteria *Synechocystis PCC6803* (Hernández & Newman, 2001; Logan & Regan, 2006; Magnuson *et al.*, 2000; Yang *et al.*, 2011; Pandit *et al.*, 2011).

De los inóculos puros mencionados, los que mejores resultados han mostrado al momento de aplicar en celda son *Shewanella oneidensis* y *Geobacter sulfurreducens*.

Sin embargo, para pensar en aplicaciones prácticas de la CCM, utilizar cultivos puros como inóculo no sería la mejor opción debido a los costos elevados que se generarían por la esterilización previa del influente y del equipo especial que sería requerido. En lugar del uso de cultivos puros, cultivos mixtos o consorcios microbianos aclimatados al respectivo influente que se tratará han sido usados como fuente de inóculos. Algunos ejemplos utilizados como inóculos para las CCMs son: cultivos mixtos o consorcios presentes en aguas residuales de cervecería, lodos activados, sedimentos marinos, inóculo sulfato-reductor (*I-SR*) o

metanogénico, aguas residuales domésticas e incluso bacterias tomadas directamente a partir de otras CCMs que han estado en operación previa (Lovley & Phillips, 1988; Holmes *et al.*, 2004; Sorensen, 1982; Poggi-Varaldo *et al.*, 2009; Vázquez-Larios *et al.*, 2010; Torres *et al.*, 2010; Sharma *et al.*, 2013; ElMekawy *et al.*, 2014).

Por otro lado, se ha buscado generar inóculos más específicos, con una mayor capacidad de transferencia de los electrones al ánodo. Existen reportes sobre BEAs que son bacterias reductoras de metales por vías desasimilatorias, por ejemplo, pueden usar al Fe(III) y Mn(IV) como aceptor de electrones (Lovley & Phillips, 1986, 1987, 1988; Ortega-Martínez *et al.*, 2013). Este tipo de microorganismos pueden mejorar la eficiencia de la CCM, una vez que han sido obtenidos a partir de una estrategia natural de enriquecimiento: presión selectiva. Esto se lleva a cabo mediante una serie de transferencias seriales en un medio enriquecido con Fe (III) o Mn (IV), donde se ha demostrado que se han obtenido cultivos mixtos de BEAs y que pueden ser empleado para inocular CCMs (Ortega-Martínez *et al.*, 2013; Sathish-Kumar *et al.*, 2013).

Existen pocos reportes en la literatura de libre acceso sobre el estudio del tratamiento de lixiviados en CCMs combinados con inóculo enriquecido (Pant *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2008; Greenman *et al.*, 2009; Galvez *et al.*, 2009). En el grupo de trabajo de Biotecnología Ambiental y Energías Renovables (GBAER) se han hecho esfuerzos por llevar a cabo el tratamiento de lixiviados usando un inóculo convencional (metanogénico e *I-SR*) y en general se han obtenido valores discretos de potencia y de η_{DQO} (Poggi-Varaldo *et al.*, 2009; Vázquez-Larios *et al.*, 2010, 2011).

1.3.4 Membranas o separadores usados en celdas de combustible microbianas

La MIP es uno de los componentes más importantes dentro de la configuración de las CCMs. El uso de la MIP tiene diferentes propósitos dentro de una CCM, algunos de ellos son (Liu & Logan 2004; Logan 2007; Li *et al.*, 2011; Rismani-Yazdi *et al.*, 2011; Hernández-Flores *et al.*, 2015d):

- Separar los electrodos o cámaras (ánodo del cátodo)
- Reducir el flujo de sustrato de la cámara anódica hacia la catódica
- Evitar la difusión de oxígeno hacia la cámara anódica para incrementar la eficiencia coulombica (*EC*)
- Aislar el catalizador del cátodo con respecto a la cámara anódica
- Reducir la transferencia de otros iones que no sean protones entre las cámaras
- Garantizar una operación estable de la *CCM* a lo largo del tiempo de operación

Sin embargo, existen desventajas importantes relacionadas al uso de las *MIPs* como es el costo que representa el uso de membranas como la *NF-117*, membranas a base del polímero de Nafion (Liu & Logan 2004; Logan 2007; Li *et al.*, 2011; Hernández-Flores *et al.*, 2015d). Por ejemplo, el costo de *NF-117* se ha incrementado hasta aproximadamente \$1733/m² (Hernández-Flores *et al.*, 2015d). Además, el uso de una *MIP* afecta negativamente la potencia generada por las *CCMs* debido a que incrementa la R_{int} (Logan 2007; Li *et al.*, 2011; Xia *et al.*, 2013). La membrana tiene una resistencia inherente al transporte de protones lo cual contribuye a pérdidas por resistencias óhmicas. Esta resistencia está dada generalmente por el material de la membrana, su espesor y por el área superficial.

Por su relativa alta conductividad a cationes, Nafion[®] 117, un polímero sintético de tetrafluoroetileno sulfonado (tamaño de poro <5nm) ha sido ampliamente usado como *MIP* en *CCM's*. A pesar de sus buenas características de esta membrana, es importante mencionar que no es lo suficientemente selectiva, ya que también es permeable a otros cationes diferentes a los H⁺ como Na⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, K⁺, y gases como N₂, O₂, H₂, H₂O, entre otros. (Rismani-Yazdi *et al.*, 2011; Xiao-Zi *et al.*, 2011)

El uso de membranas como *NF-117* hace que los costos de construcción de la celda se incrementen y por tal motivo se busquen nuevos materiales de construcción que sustituyan esta membrana. Algunos tipos de membrana que se han reportado son: de intercambio catiónico, intercambio aniónico, membranas

bipolares, de lana de vidrio, filtros de nanoporos, membranas de microfiltración, de ultrafiltración, de nylon, membranas de policarbonato, de nitrato de celulosa, membranas de caolín, de porcelana, membranas interpoliméricas de polietileno, puentes salinos, polieter-eter-cetona sulfonada, membranas de ósmosis inversa, etc. (Min *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2005; Logan & Regan, 2006; Kargi & Eker, 2007; Kim *et al.*, 2005; Logan 2007; Yang *et al.*, 2010; Zhuang *et al.*, 2010; Pandit *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2011; Sivasankaran & Sangeetha *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2011).

Sin embargo, cada una de las membranas o separadores presenta una serie de desventajas, desde su proceso de síntesis, hasta los valores de rendimiento obtenidos durante la operación de las CCMs.

Existen reportes donde se han operado celdas sin el uso de MIPs, aprovechando que el agua tiene la propiedad de conducir los protones por sí misma. El problema observado en la mayoría de los trabajos reportados donde se ha operado una CCM sin membrana es la EC, es muy baja o cae rápidamente a lo largo de la operación (Liu & Logan 2004; Logan *et al.*, 2006; Logan 2007; Li *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2011).

Liu & Logan (2004) trabajaron con una CCM sin membrana para incrementar la potencia y reducir los costos, desafortunadamente los resultados fueron desalentadores. Obtuvieron una densidad de potencia de 146 mW/m² y alcanzaron una EC de solo 20%. Sus resultados los compararon a su vez con una celda en la cual la NF-117 estuvo presente, alcanzando una densidad de potencia 28 mW/m² pero la EC fue superior usando la MIP, 28%.

1.4 Aguas residuales municipales y lixiviados

En México se producen aproximadamente 231 m³/s de aguas residuales municipales (ARM) y solamente el 75% son colectadas por la red de alcantarillado y de este porcentaje, solo el 46.5% recibe algún tipo de tratamiento mientras que el 53.5% no recibe ningún tipo de tratamiento. Por lo tanto, esta ARM bruta es descargada directamente en campos de siembra, ríos, lagos y el mar sin recibir tratamiento previo (Avila García, 2002; Domínguez-Montero *et al.*, 2015).

Las *ARM* generalmente contienen una baja concentración de materia orgánica expresada en términos de demanda biológica de oxígeno (DBO), típicamente menor a 300 mg/L (Tchobanoglous *et al.*, 2003), sin embargo estas aguas residuales deben ser tratadas previo a su disposición final (NOM-001-SEMARNAT-1996).

1.4.1 Relleno sanitario Bordo Poniente y sus lixiviados

Una de las principales forma de disposición de los residuos sólidos orgánicos en todo el mundo ha sido en el uso de los rellenos sanitarios (*RS*) y en muchos países, todavía es el caso. Por mencionar un ejemplo, en Estados Unidos de América (*EUA*), cerca de un 54% de los residuos sólidos producidos en 2010 fueron dispuestos en *RS*, de un total de 250 millones de toneladas por año (Damiano *et al.*, 2014).

Uno de los grandes problemas de los *RS* son los lixiviados generados por la gran cantidad de residuos. Los lixiviados generados en el *RS* son efluentes altamente contaminados generados a partir de una combinación biológica, meteorológica, procesos geotécnicos, fisicoquímicos, entre otros. En la práctica, los lixiviados deben ser colectados y tratados al igual que las *ARM* previamente a ser descargados al ambiente (Tchobanoglous & Kreith, 2002).

Existe una clasificación de los cuatro tipos principales de contaminantes encontrados en los lixiviados de *RS* de residuos sólidos municipales (Kjeldsen *et al.*, 2010): materia orgánica disuelta, macrocomponentes inorgánicos, trazas de metales y compuestos xenobióticos.

El manejo de los lixiviados puede ser llevado a cabo mediante una recirculación de dichos lixiviados nuevamente al *RS*, evaporación en estanques, el tratamiento seguido por la eliminación, o la descarga directa a un sistema municipal de recolección de aguas residuales, aunque este último es discutible acuerdo con las normas ambientales vigentes.

El pH típico de los lixiviados es ácido, bajo valor de pH, lo cual le confiere a los lixiviados cierta agresividad.

En México, se estima una población de aproximadamente 22 millones de habitantes para el área metropolitana. Los residuos generados por esta población fueron colectados en un RS llamado bordo poniente (BP). El RS-BP tiene una superficie de 300 ha y recibía cerca de 12 600 ton/día; estuvo operando por alrededor de 26 años. Aproximadamente, 70 millones de basura se encuentran concentrados en ese sitio. Esto, convierte al RS-BP en el más grande pasivo ambiental de México y el más grande a nivel Latinoamérica.

A finales del año 2011, el mega RS-BP, donde una gran cantidad de residuos sólidos municipales fueron depositados, fue finalmente cerrado. Sin embargo, aun posteriormente a su cierre, una gran cantidad de lixiviados son generados con un rango de moderada a alta concentración de materia orgánica (<http://www.excelsior.com.mx/comunidad/2013/03/05/887324>).

El RS-BP, debido a sus características, se ha convertido en un pasivo ambiental por la generación de lixiviados y a que estos se infiltran en el suelo, contaminando tanto el agua superficial y mantos acuíferos (Belmonte-Jiménez *et al.*, 2014).

1.5 Variables de respuesta en una celda de combustible microbiana

En una CCM los valores más importantes a evaluar a lo largo de su operación para determinar su desempeño son los siguientes:

El voltaje o potencial de la celda (E_{CCM}), el cual es medido directamente con un multímetro, mientras que la corriente de la CCM (I_{CCM}) se puede calcular mediante la Ley de Ohm, Ec. 2, una vez que se conoce el voltaje obtenido producto de la aplicación de una R_{ext} :

$$I_{CCM} = \frac{E_{CCM}}{R_{ext}} \quad (2)$$

La Potencia de la CCM (P_{CCM}) se calcula mediante el producto de la Corriente y el Voltaje de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$P_{CCM} = I_{CCM} E_{CCM} \quad (3)$$

O también:

$$P_{CCM} = \frac{E_{CCM}^2}{R_{ext}} \quad (4)$$

También, para poder generar un índice que permita comparar la corriente y la potencia generada por la CCM, éstos se normalizan con respecto al área limitante de alguno de los dos electrodos. Por ejemplo, suponiendo que el electrodo limitante fuera el ánodo, esto sería la densidad de potencia anódica (P_{An}) y densidad de corriente anódica (I_{An}), ecs. 5 y 6, respectivamente:

$$P_{An} = \frac{E_{CCM}^2}{A_{an} R_{ext}} \quad (5)$$

$$I_{An} = \frac{I_{CCM}}{A_{an}} \quad (6)$$

donde A_{An} es el área superficial efectiva del ánodo en m^2 . Sin embargo, cuando el electrodo catódico es el electrodo limitante, se puede normalizar la potencia con respecto al área superficial del cátodo (P_S) de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$P_S = \frac{E_{CCM}^2}{A_S R_{ext}} \quad (7)$$

donde A_S es el área superficial efectiva de la sección del cátodo en m^2 .

Por otro lado, con el objetivo de realizar cálculos en ingeniería para el tamaño y costo de reactores, la potencia puede ser normalizada también con respecto al volumen del reactor (P_V):

$$P_V = \frac{E_{CCM}^2}{VR_{ext}} \quad (8)$$

De igual forma la corriente puede expresarse en función del volumen de la celda (I_V):

$$I_V = \frac{E_{CCM}}{VR_{ext}} \quad (9)$$

Sobre el desempeño de remoción de materia orgánica de una CCM, esto puede ser estimado en función de la remoción de la DQO del sistema (η_{DQO}) y con respecto a la producción de corriente eléctrica a través de la eficiencia coulombica (η_{Coul}). La η_{DQO} es una técnica distribuida ampliamente para analizar la remoción de materia orgánica en un sistema, en este cálculo se relaciona la demanda química de oxígeno inicial y final del sistema tal como se expresa en la ec. 10

$$\eta_{DQO}(\%) = \frac{DQO_{inicial} - DQO_{final}}{DQO_{inicial}} \times 100 \quad (10)$$

Respecto a la η_{coul} , ésta hace referencia a la eficiencia de transferencia de los electrones hacia el ánodo obtenidos mediante la degradación bacteriana del sustrato (Rabaey *et al.*, 2006; Poggi-Varaldo *et al.*, 2010) y puede ser calculada mediante la ecuación:

$$\eta_{coul}(\%) = \frac{CRS}{CTS} \times 100 \quad (11)$$

donde CRS es la carga eléctrica real debida al sustrato que se convierte en corriente eléctrica calculada por la ec. 12

$$CRS = \int_{t=0}^{t=t} I_{CCM} dt \quad (12)$$

y donde CTS es la carga eléctrica teórica debida al sustrato, determinado de la expresión:

$$CTS = \frac{F_i \cdot b_{DQO} (DQO_i - DQO_f) \cdot V_{CCM}}{M_{DQO}} \quad (13)$$

donde:

- F_i Constante de Faraday (Coulombs/mol e^-)
- b_{DQO} mol de e^- generados por la DQO (mol e^-)
- DQO_i DQO inicial (g/L)
- DQO_f DQO final (g/L)
- V_{CCM} Volumen de la CCM (L)
- M_{DQO} Peso molecular de la DQO (16 g O_2 /mol DQO)

1.6 Investigación sobre celdas de combustible microbianas

La figura 5 muestra el número de artículos publicados por año sobre celdas de combustible microbianas (Web of Science). Se aprecia que esta tecnología para la producción de energía eléctrica y tratamiento de efluentes residuales, ha crecido de forma exponencial a partir del año 2000, alcanzando en el 2011, casi 450 publicaciones por año.

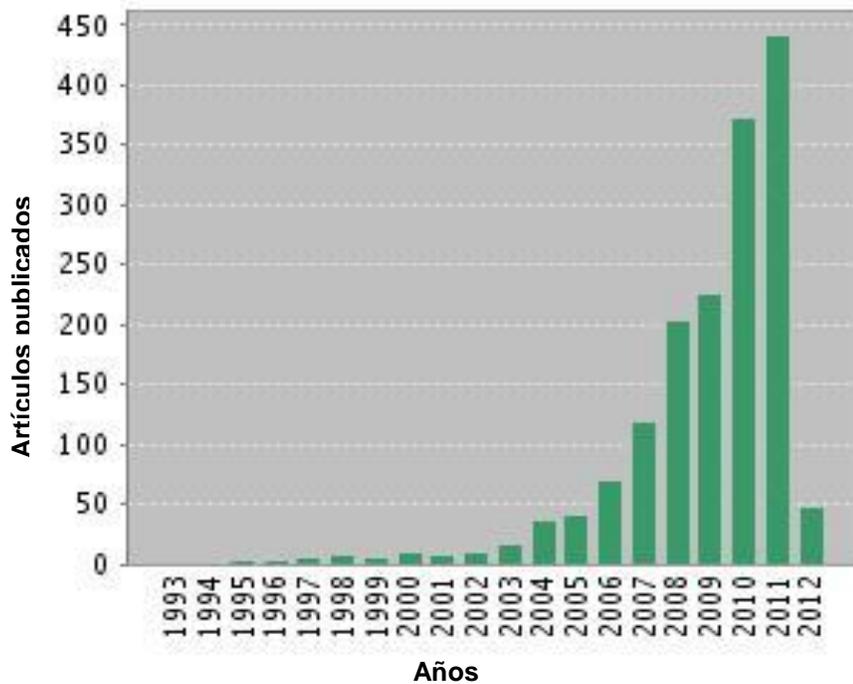


Figura 5. Tendencia de las publicaciones por año en celdas de combustible microbianas. Figura tomada de ISI web of knowledge.

La mayoría de los países interesados e involucrados en el desarrollo de esta tecnología son desarrollados o en vías de desarrollo. Estos países reconocen el potencial de esta tecnología para el desarrollo sustentable de la sociedad y por ello, se han esforzado por realizar estudios sobre el uso de *CCMs*. Algunos países que figuran dentro del desarrollo de esta tecnología son: Estados Unidos de América, China, Corea del Sur, Inglaterra, Alemania, Australia, Japón, Bélgica, Países Bajos, Canadá, Francia, India, México, entre muchos otros que se han incorporado a la lista por el potencial que representa *CCMs*.

Las tendencias de los investigadores son diversas. Sin embargo todo gira en torno a optimizar para incrementar los valores de η_{DQO} y η_{Coul} , así como mejorar los valores de P_V . La mayoría de los investigadores hoy en día, trabajan en la búsqueda del mejor material anódico, en consorcios específicos de *BEAs* que sean capaz de generar la mayor producción de bioelectricidad, materiales de construcción del dispositivo de bajo costo, en la optimización del uso de una

membrana o separados, entre otros aspectos (Zhuang *et al.*, 2009; Zhuan, *et al.*, 2010; Feng *et al.*, 2011).

2. Justificación

A nivel mundial existe una preocupación común por los problemas que se avecinan y que se viven, por la inminente escasez de la fuente de energía más importante para la humanidad, el petróleo, así como por los problemas ambientales que se generan por su uso y derivados.

Una gran parte de la comunidad científica, conscientes de esta situación y avalados por reformas gubernamentales e instituciones de gobierno, se han dado a la tarea de encontrar fuentes alternativas de energía que puedan sustituir o complementar al petróleo. El *GBAER*, integrantes de esa comunidad científica que menciono, ha cerrado filas y se ha unido en este tipo de investigación de vanguardia. En este grupo se ha estado trabajando en la generación de energías a partir de residuos sólidos orgánicos así como en dispositivos bioelectroquímicos generadores de bioelectricidad y a su vez depuradores de la materia orgánica, *CCMs*.

Las *CCMs* son dispositivos a partir de los cuales es posible llevar a cabo el tratamiento de efluentes residuales y a su vez la producción de bioelectricidad, a partir de la oxidación anaerobia realizada por microorganismos. Sin embargo, dentro de estos sistemas existen factores sobre los cuales es necesario trabajar para poder reducir costos de fabricación de la celda, e incrementar el rendimiento de la potencia generada.

Por todo lo anterior planteado, este trabajo de tesis busca contribuir en los estudios de la combinación de tres factores determinantes para reducción de costos y mejora de valores de potencia: material anódico particulado, un nuevo tipo de inóculo previamente enriquecido y la incorporación de una nueva membrana propuesta para estos dispositivos.

3. Hipótesis

Hipótesis general

El uso de un *I-En* en bacterias reductoras de hierro y *EG* como material anódico permitirá obtener mejores características electroquímicas de la *CCM*, y la incorporación de la nueva membrana propuesta tendrá al menos valores similares a la *NF-117*, durante la operación en lote.

Hipótesis específicas

1. La R_{int} y la $P_{V,max}$ de la *CCM* disminuirá y aumentará, respectivamente con el uso de *EG* como material anódico, comparado con el uso de una *BG* y *TG* como materiales anódicos.
2. Existe una relación entre el A_s con respecto a la P_V y R_{int} de la *CCM*.
3. La mezcla de *ARM* y *LRS-BP* favorecerá los valores de P_V y EC de la operación en lote de la *CCM*.
4. El uso de un *I-En* en bacterias reductoras de Fe(III) favorecerá los valores de desempeño de la celda, comparando con una *CCM* con *I-SR*.
5. El nuevo diseño de la membrana tendrá características electroquímicas y de transporte similares a la *NF-117*.
6. La nueva membrana propuesta tendrá una duración similar a la *NF-117* a lo largo de la operación en lote.

7. La membrana aniónica Zirfon, presentará mejores valores de rendimiento de la celda trabajando con lixiviados alcalinos, comparando con la membrana catiónica *NF-117*.

4. Objetivos

Objetivo general

Evaluar el desempeño de la CCM, utilizando como material anódico una matriz de escamas de grafito e *I-En* en bacterias reductoras de hierro, y probar un nuevo tipo de membrana directamente en celda por un periodo mínimo de 15 días.

Objetivos específicos

1. Caracterizar electroquímicamente por curva de polarización la CCM con tres diferentes materiales anódicos: *BG*, *TG* y *EG*.
2. Desarrollar un modelo matemático que permita relacionar el A'_s , σ , y C de los materiales anódicos de grafito con respecto a la R_{int} y la $P_{V,max}$ de la CCM.
3. Estudiar el efecto de dos tipos de efluentes reales: *ARM* y *LRS-BP* en la producción de bioelectricidad directamente en celda.
4. Evaluar la R_{int} y la P_V de la CCM usando *EG* e *I-En* y comparar contra las características electroquímicas obtenidas usando *I-SR* y *EG*.
5. Preparar, caracterizar y evaluar la nueva membrana, con la finalidad de sustituir la *NF-117*.
6. Operar una CCM equipada con una membrana de agar 2% en lote durante 15 d y comparar el desempeño promedio generado contra otra CCM equipada con una *NF-117*, bajo las mismas condiciones de operación.
7. Determinar el efecto sobre el rendimiento de una CCM equipada con membrana aniónica (Zirfon) con respecto a una CCM, equipada una catiónica, utilizando como influente los *LRS-BP*.

5. Materiales y métodos

5.1 Plan de trabajo

El plan de trabajo se dividió en 3 etapas, con un total de 13 actividades:

Etapa 1

En esta primera parte (Fig. 6), se llevó a cabo la operación y conservación del reactor inoculador sulfato reductor (*RI-SR*) para tener una fuente de *I-SR* viable. Posteriormente, utilizando este inóculo y lixiviados de la producción de biohidrógeno como sustrato, se llevaron a cabo caracterizaciones electroquímicas por la técnica de curva de polarización con cada uno de los tres diferentes materiales anódicos propuestos, *BG*, *TG* y *EG*, para determinar los valores de R_{int} y $P_{V,max}$.

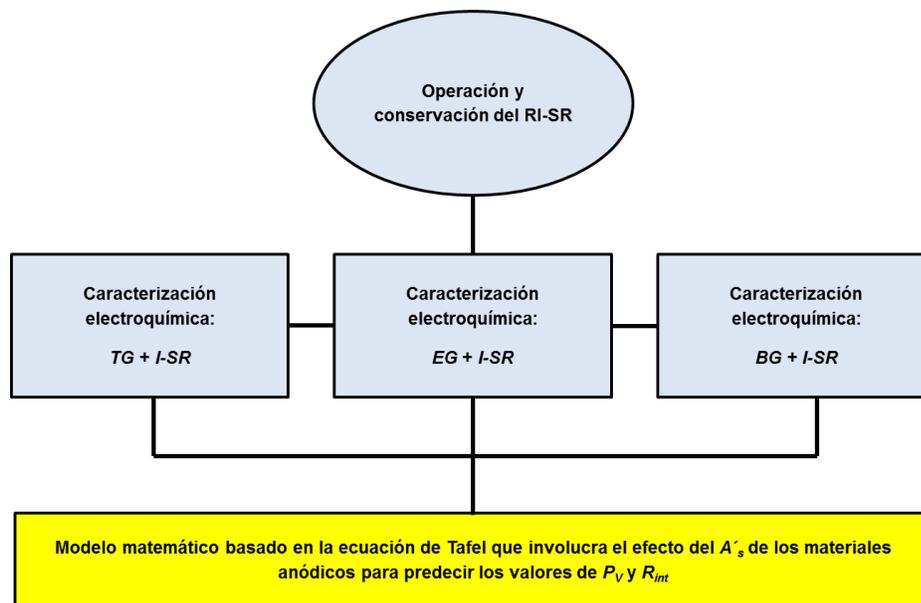


Figura 6. Etapa experimental 1.

Una vez obtenidas las características electroquímicas de cada uno de los materiales anódicos usados en la *CCM*, fue posible definir al mejor material anódico para ser usado en los posteriores experimentos. Además, estos datos experimentales fueron usados para validar un modelo matemático desarrollado basado en la ecuación de Tafel. Este modelo matemático relaciona el efecto del

A_s de cada material anódico, sobre los valores de $P_{V,max}$ y R_{int} . El modelo desarrollado permite determinar teóricamente, de acuerdo a las características físico-químicas de los materiales anódicos, cuál es el mejor material para usar en una CCM.

Etapa 2

Una vez que se definió a *EG* como el mejor material anódico de los tres analizados, se utilizaron dos efluentes reales como sustrato para la *CCM*, *ARM* y *LRS-BP* para llevar a cabo una operación en lote. Por otro lado se llevó a cabo la generación de un *I-En* en bacterias reductoras de Fe(III) y se estudió el efecto del *I-En* sobre las características electroquímicas de la celda usando *EG* como material anódico (Fig. 7).

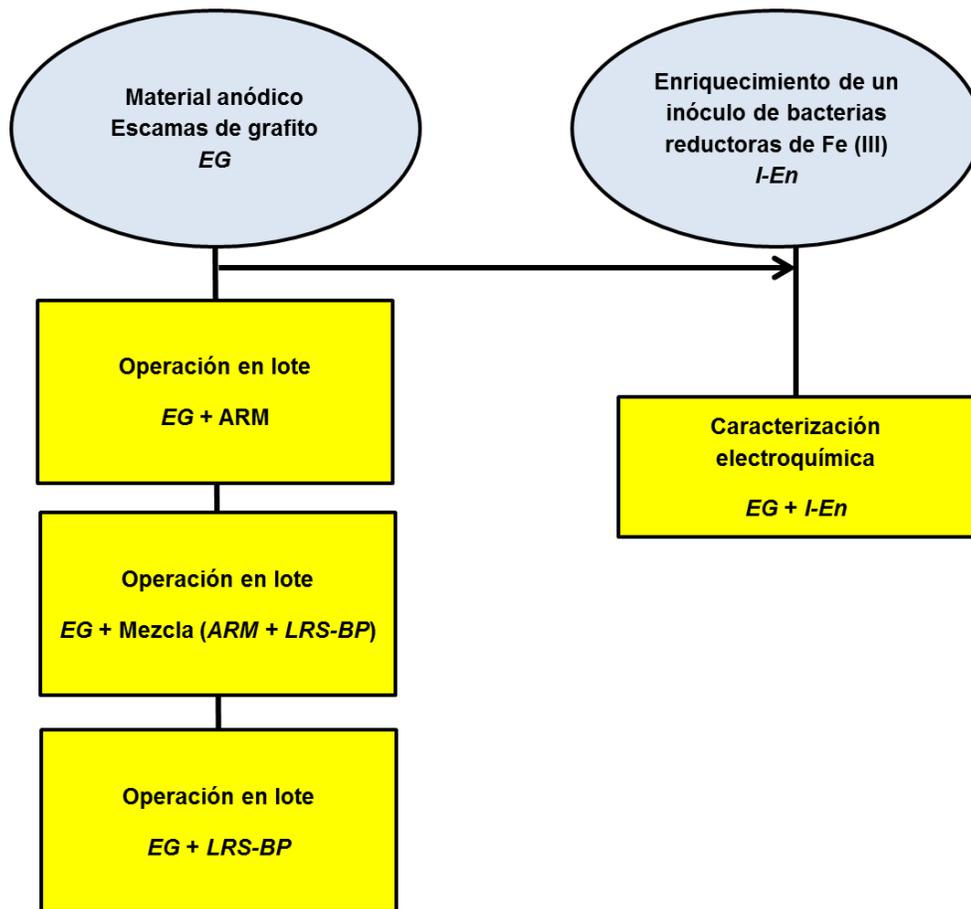


Figura 7. Etapa experimental 2.

Etapa 3

Finalmente, este trabajo de tesis aportó la síntesis de 14 nuevas membranas, varias de ellas gran potencial para uso en *CCM*. Esta afirmación se demuestra a lo largo de esta tesis por las características electroquímicas determinadas para cada membrana, así como caracterizaciones electroquímicas de *CCM* equipadas con nuestras membranas propuestas y una operación en lote usando una de las 14 membranas propuestas con la membrana comercial *NF-117*.

De acuerdo a la naturaleza de los *LRS-BP* como sustrato, una membrana de intercambio aniónica también fue probada directamente en la *CCM* y comparada contra el uso de la membrana catiónica *NF-117* (Fig. 8).

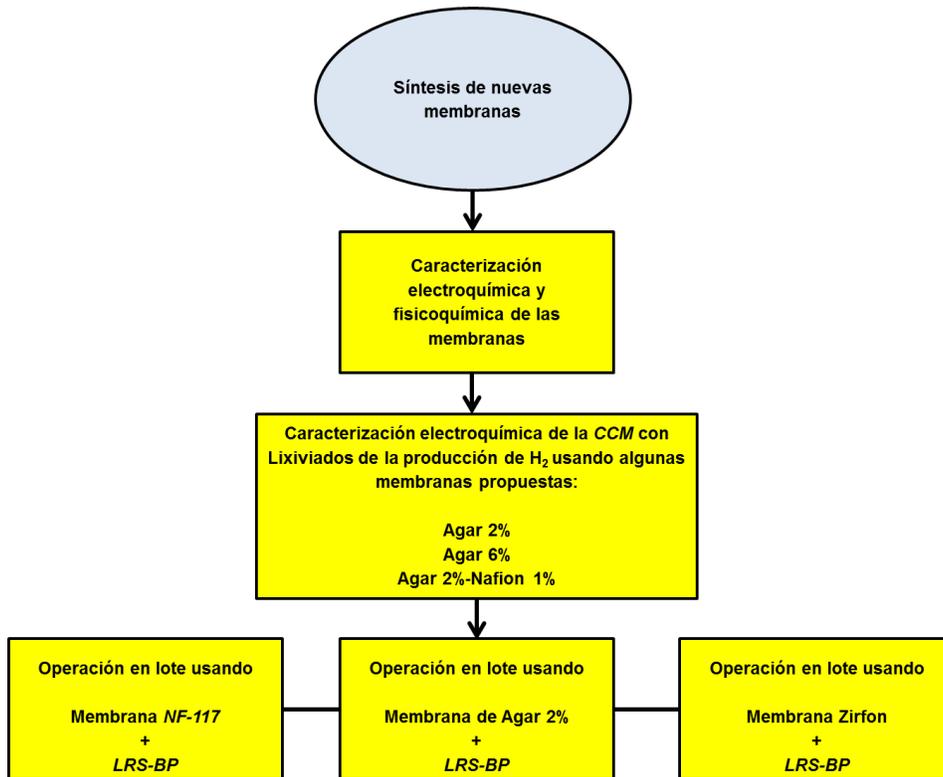


Figura 8. Etapa experimental 3.

5.2 Etapa 1

5.2.1 Actividad 1: Operación del reactor inoculador sulfato reductor

Propósito

Mantener una fuente de *I-SR* estable. Consistió en monitorear y mantener el *RI-SR* activo ya que fue utilizado como fuente de inóculo para la *CCM* en la mayoría de los experimentos siendo este una constante más, a excepción del caso donde fue evaluado el *I-En*, donde en este caso, el *I-SR* fue usado en realidad como un inóculo de comparación.

Alimentación y monitoreo del reactor inoculador sulfato reductor

Esta fuente de inóculo, reactor sulfato reductor fue el mismo reactor usado por Hernández-Flores, 2011. Las variables y periodicidad de las determinaciones evaluadas para corroborar las condiciones de este reactor se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros a medir durante la operación del *RI-SR*.

Parámetro	Alimentación	Efluente (purga)	Método
pH	—	2/sem	Standard methods 4500 – H ⁺
DQO	1/sem	2/sem	Standard methods 5220 – C
SSV	—	2/sem	Standard methods 2540 – E
Sulfatos	1/sem	2/sem	NOM-041-SSA1-1993

La composición del agua de alimentación del *RI-SR* se muestra en la Tabla 2. El *RI-SR* es un reactor lote alimentado o semicontínuo, donde la cantidad de alimentación y purga es equivalente a 150 ml. Como se indica en la tabla 1, la mayoría de las determinaciones se llevaron a cabo con el agua de la purga, esto nos indica el estado del reactor.

El volumen de agua de alimentación y purga se determinó mediante la fórmula de tiempo de residencia siguiente:

$$\theta = \frac{V}{d} \quad (14)$$

donde:

V volumen de los reactores igual a 3 litros

d días que se lleva a cabo la alimentación y purga, los cuales equivalen a 21

$$\theta = \frac{3L}{21d} = 0.142L/d \approx 145mL/d \quad (15)$$

Tabla 2. Composición del agua de alimentación del RI-SR.

Componente	Concentración (g/L)
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	5.0
K ₂ HPO ₄	0.6
NH ₄ Cl	0.6
NaHCO ₃	1.5
Na ₂ CO ₃	1.5
Na ₂ SO ₄	11.0
Lodos activados (1/3 del volumen)	333
CH ₃ COOH glacial	1.5

5.2.2 Actividad 2: Celda de combustible microbiana unicameral y caracterización de los materiales anódicos

Propósito

Describir la CCM como unidad experimental a usar a lo largo de todos los experimentos de esta tesis, así como describir la *caracterización de los materiales anódicos* (BG, TG y EG).

Celda de combustible microbiana unicameral

La CCM de una sola cámara (CCM unicameral) utilizada fue la CCM descrita y construida por Hernández-Flores, 2011.

La CCM unicameral consistió en un tubo horizontal construido a base de acrílico, con una longitud de 8.0 cm y 5.7 cm de diámetro interno. En la cámara anódica, cada uno de los tres materiales anódicos (*BG*, *TG* y *EG*) fue usado como material anódico. Para el caso de los *TG* y *EG*, fue necesario conservar la *BG* como colector de electrones. Esta cámara se encuentra inmediata a la sección catódica, dividido solamente por una delgada placa de acrílico que ayuda a la *MIP NF-117* a evitar deformaciones por su hidratación, enseguida se encuentra el cátodo de tela de carbón Toray con una concentración de 0.5 mg/cm^2 de Pt como catalizador (Pt 10 wt%/C-EETK). Finalmente una malla metálica (de acero inoxidable) con perforaciones de 2 mm de diámetro completa el sándwich de ese electrodo (Figura 9). Como se aprecia en la figura 9, el diseño de la celda contempla la aireación del cátodo por convección natural. El volumen total de la CCM es de 0.253 L.

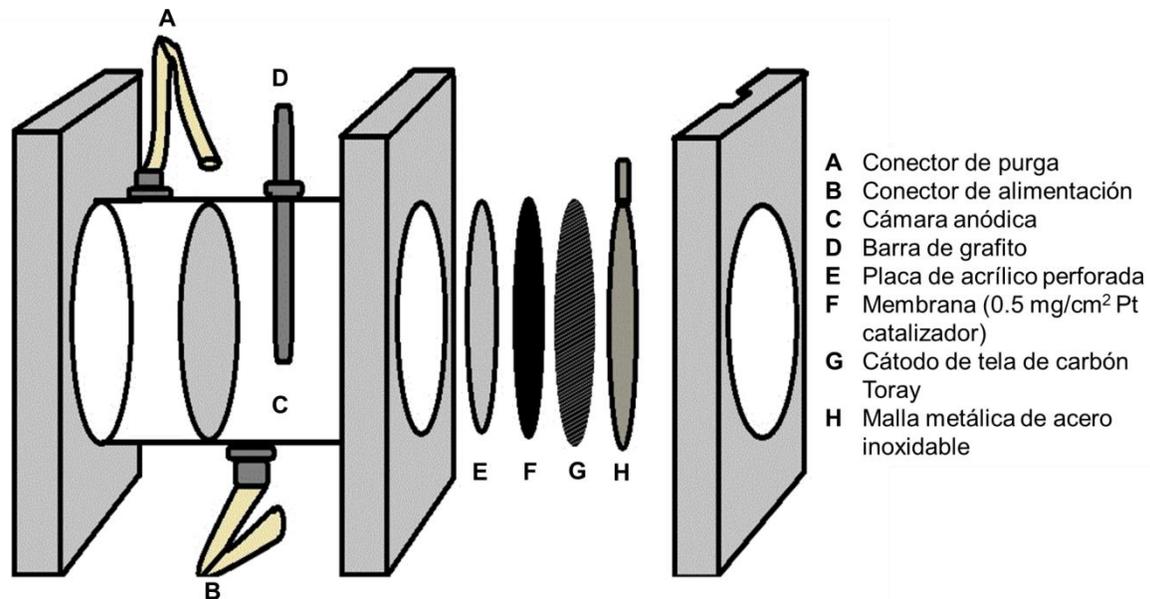


Figura 9. Esquema de la celda de combustible microbiana unicameral.

Caracterización de los materiales anódicos

La *BG* fue adquirida a través de Lumen S.A. de C.V., México, D.F. con una longitud de 5.7 cm y 0.5 cm de diámetro.

Los *TG* fueron fabricados a partir de una barra de grafito de 3.8 cm de diámetro y cortando de ella discos de 0.5 cm de espesor. Posteriormente, estos discos fueron cortados en 8 partes triangulares de dimensiones similares. La barra de grafito usada como materia prima fue adquirida a través de Brunssen de Occidente S.A. de C.V., Guadalajara, Jalisco, Mexico.

Por otro lado, las *EG* utilizadas como material anódico fueron adquiridas a través de QR Minerales S.A. de C.V. La caracterización de las *EG* y área fue determinada como se describe a continuación:

1. Una muestra de *EG* fueron tamizadas entre las mallas 10 y 6 (diámetro de 2 mm y 3.55 mm, respectivamente). Aquellas que fueron retenidas entre estas mallas fueron las colectadas.
2. A partir de esta fracción de *EG* retenidas, 5 muestras de 20g cada una fueron tomadas.
3. Posteriormente, se contabilizó el número de partículas o escamas presentes en cada muestra. Con el valor del número de escamas en cada muestra, se obtuvo un número de partículas promedio por cada 20g de muestra.
4. Con el número de partículas o escamas promedio presentes en cada 20g de muestra, se pudo determinar el peso promedio de cada escama.
5. Ahora, usando el numerador de la ecuación 15, fue posible calcular el área total de la masa cargada en la *CCM*, donde el factor de la forma del material fue tomado en cuenta tal como se describe en Perry, 1963 (también llamado como factor de esfericidad en otros libros de texto). Para el caso de las *EG* el factor de forma de material elegido fue 0.43.

Por otro lado, el volumen neto de la cámara anódica en la *CCM* fue calculado como el volumen geométrico de la cámara destinada como sección

anódica, menos el volumen físico ocupado por el material anódico (denominador de la ec. 16).

Finalmente, con el área del material anódico y el volumen neto de la cámara anódica es posible calcular el área específica del ánodo A'_s de acuerdo a la siguiente ecuación (Hernández-Flores *et al.*, 2015c):

$$A'_s = \frac{\frac{M \left(\frac{6^2 m_p^2 \pi^3}{m_p^3 \pi^2 \rho^2} \right)^{1/3}}{\Phi_s}}{V} = \frac{\frac{M \left(\frac{36\pi}{m_p \rho^2} \right)^{1/3}}{\Phi_s}}{\left(V_{cell} - \frac{M}{\rho} \right)} \quad (16)$$

donde

Φ_s factor de la forma de la partícula, definida como el cociente del área de una esfera equivalente al volumen de la partícula dividida por el área real de la partícula o escama.

m_p peso promedio de una particular del tamaño de muestra dado

M masa total cargada del material anódico a la sección anódica en la CCM

ρ densidad real de las EG

V_{cell} volumen geométrico de la cámara anódica en la CCM

El área superficial de la BG fue calculada mediante cálculos geométricos basados en su diámetro y longitud. Análogamente, el área superficial ocupada por los TG dentro de la cámara anódica fue estimada por cálculos geométricos. Primero, se estimó el área total para cada pieza triangular de grafito (sumando las áreas de cada cara de cada pieza triangular de grafito), posteriormente multiplicando el área ocupada por cada TG por el número total de TG colocados dentro de la cámara anódica.

Finalmente, el A'_s de la BG y los TG para cada material anódico, fue estimada dividiendo el área total anódica correspondiente, entre el volumen neto de la cámara anódica correspondiente a cada material anódico, en donde el volumen neto de la cámara anódica, es el volumen geométrico de la cámara destinada como sección anódica menos el volumen físico ocupado por cada

material anódico. El volumen neto se puede obtener a partir del denominador de la ec. 16.

5.2.3 Actividad 3: Preparación de la membrana de la membrana Nafion 117 y depósito de la tinta catalítica

Propósito

Activar la MIP para remover impurezas y teñirla con la tinta catalítica de Pt.

Activación de la membrana Nafion 117

La NF-117 fue activada mediante un tratamiento físico-químico descrito por Oh & Logan (2006) con la finalidad de remover impurezas antes de ser usada directamente en la celda (Hernández-Flores *et al.*, 2015b).

Este procedimiento consistió en 4 etapas. En la etapa 1, la membrana fue sumergida en una solución de H₂O₂ (3% v/v) para remover impurezas orgánicas, seguida de un lavado con agua desionizada (etapa 2). Posteriormente, la membrana fue sumergida en una solución de H₂SO₄ 2 M con la finalidad de remover iones metálicos de la superficie de la membrana (etapa 3). Finalmente, se llevó a cabo un último lavado en agua desionizada (etapa 4). Cada etapa duró una hora a una temperatura de 80 °C.

Depósito de la tinta catalítica en la membrana Nafion 117

Se preparó la tinta catalítica a una concentración de 0.5 mg Pt/cm². Para esta preparación, primero se pesa en un vial (pesando en balanza analítica), la cantidad de platino a utilizar de acuerdo al área correspondiente de la membrana (16.08 mg Pt), esto con respecto a un área superficial de 32.17 cm². Una vez determinada y pesada la cantidad de Pt requerido, se agregan 1356 µl de etanol y 77.5 µl de solución Nafion al 5%. Por último, se agita la mezcla de los componentes anteriores en un sonicador durante 5 minutos hasta observar una consistencia homogénea.

La mezcla preparada es la tinta catalítica a depositar sobre la *NF-117*. Esta tinta se deposita mediante aspersion sobre la membrana activada. Una vez que la tinta se deposita en la membrana, después de 5 minutos de ser expuesta a la luz de una lámpara, la membrana entintada es colocada en una prensa a una temperatura de 120°C y 4 kg/cm² durante 2 minutos (SPECAC: Prensa hidráulica manual con una carga máxima de 15 toneladas) con el objetivo de garantizar una mayor adhesión del catalizador.

5.2.4 Actividad 4: Caracterización electroquímica de las celdas por curva de polarización utilizando los tres diferentes materiales anódicos: *BG*, *TG* y *EG*

Propósito

Caracterizar electroquímicamente por duplicado mediante curva de polarización la *CCM*, evaluando el efecto de los tres diferentes materiales anódicos, *BG*, *TG* y *EG* utilizando *I-SR* y como sustrato un efluente modelo de los lixiviados producidos a partir de la fermentación oscura hidrogenogénica.

Curva de polarización

La curva de polarización aún se considera una herramienta para analizar y caracterizar una *CCM* (Logan *et al.*, 2006). Mediante esta curva se determinan los puntos máximos de potencia (P_{CCM} en mW) y voltaje (E_{CCM} en V) con respecto a la corriente (I_{CCM} en mA) (Oh & Logan, 2006). Para la obtención de dicha curva se hace mediante la variación de la R_{ext} de manera ascendente y posteriormente de manera descendente.

Esta técnica consiste en operar la celda a circuito abierto, es decir, sin conectarla a una R_{ext} , como mínimo durante una hora y analizar su voltaje a circuito abierto ($E_{CCM,CA}$). Posteriormente, si se observa que el voltaje presenta un comportamiento estable (Tender *et al.*, 2002), la *CCM* se somete a la variación de unas R_{ext} para ir generando una curva de voltaje contra intensidad y potencia

generada, a través de las cuales se podrá conocer la R_{int} de la CCM, el punto máximo de potencia y voltaje.

La importancia de caracterizar una CCM se explica de acuerdo al teorema de Jacobi, de la “Máxima potencia producida por una fem” (Halliday *et al.*, 2005), la cual dice en términos de una CCM, que una CCM operada bajo una $R_{ext}=R_{int}$, resultará por consecuencia en un valor de máxima potencia generada (Figura 10).

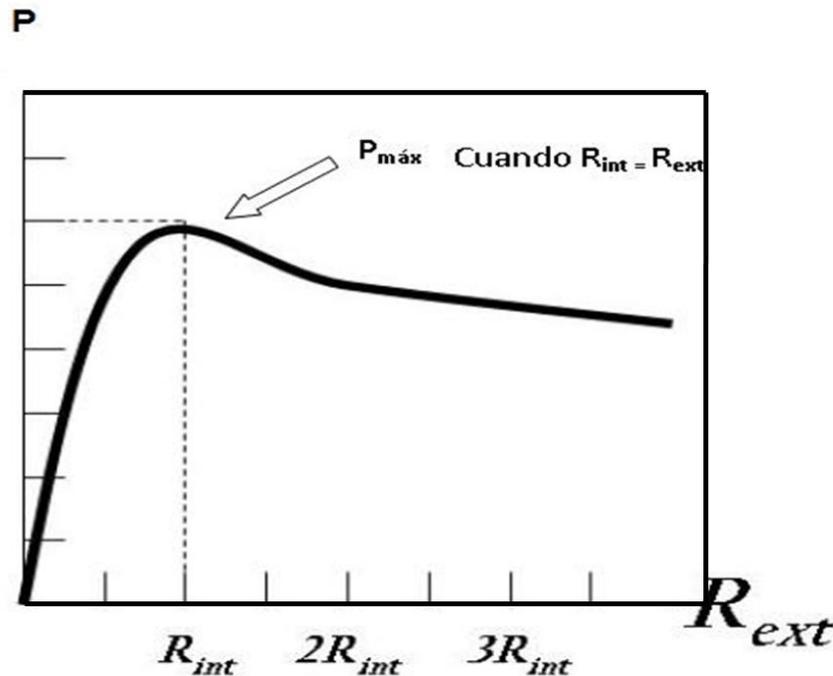


Figura 10. Dinámica del comportamiento de la potencia contra R_{ext} . Adaptado de Halliday *et al.*, 2006.

Caracterización de la CCM con los tres diferentes materiales anódicos

Para determinar las características electroquímicas de nuestra CCM usando cada uno de los tres diferentes materiales anódicos (BG, TG y EG) como material anódico, se utilizó la técnica de curva de polarización antes descrita. La CCM usada es el dispositivo descrito en la actividad 2, equipada con una membrana NF-117.

La R_{int} de la CCM fue determinada por duplicado, variando las R_{ext} y registrando el voltaje y la intensidad obtenida. La CCM fue operada a circuito abierto (CA) durante una hora, posteriormente la R_{ext} fue variada desde 10Ω a 1

M Ω y viceversa. Finalmente, la celda fue colocada nuevamente a CA durante una hora para observar la estabilidad del voltaje. El voltaje fue medido utilizando un multimeter ESCORT 3146A. La corriente fue calculada de acuerdo a la ley de Ohm (Ec. 2) y la R_{int} de la CCM fue obtenida a partir de la pendiente de la sección lineal de la curva de voltaje contra intensidad (Vazquez-Larios *et al.*, 2010; Logan *et al.*, 2006). Mientras que la P_V fue calculada de acuerdo a Logan, 2007 y Vazquez-Larios *et al.*, 2010, ec. 3 y 4.

Como inóculo, *I-SR* fue empleado y como sustrato, 6 mL de lixiviado modelo fueron mezclados con el *I-SR*. Lixiviados similares a los producidos en la fermentación hidrogenogénica de la fracción orgánica de los residuos sólidos municipales (Poggi-Varaldo *et al.*, 1997). Los lixiviados fueron preparados mezclando solventes orgánicos y ácidos orgánicos simples en las cantidades descritas a continuación: ácido acético, propiónico y butírico, 4 g/L de cada uno, así como también la misma cantidad de acetona y etanol. Mientras que las sales minerales fueron: 3 g/L de NaHCO₃ y Na₂CO₃ y 0.6 g/L de K₂HPO₄ y NH₄Cl (Poggi-Varaldo & Rinderknecht-Seijas, 2003).

La concentración de la demanda química de oxígeno (*DQO*) y de la biomasa en el licor de la celda fueron de 1300 mg O₂/L y 1280 SSV/L, respectivamente. Por otro lado, el pH y la conductividad eléctrica fueron 7.03 y 1385 μ S/cm, respectivamente. La *DQO* y *SSV* del agua de alimentación de la celda fueron determinados de acuerdo a los Métodos Estándar (APHA, 1989).

5.2.5 Actividad 5: Desarrollo del modelo matemático para predecir el efecto del A'_s sobre P_V y R_{int}

Propósito

Desarrollar y establecer un modelo matemático basado en la ecuación de Tafel para relacionar cuantitativamente la $P_{V,max}$ así como la R_{int} de un CCM, con respecto al A'_s , a la conductancia del material (C) y a su conductividad electrolítica del material (σ).

Posteriormente, validar este modelo con los datos experimentales obtenidos a partir de los diferentes materiales anódicos de grafito usados en la actividad 4.

Desarrollo del modelo matemático

El desarrollo completo de la derivación del modelo está descrito y reportado por Hernández-Flores *et al.*, 2015c.

Se desarrollaron 18 modelos diferentes, los cuáles involucran las variables A'_s , C y σ y su posible interacción, para estudiar la relación con respecto a la P_V y R_{int} de la celda. Los datos experimentales obtenidos en la actividad 4, utilizando BG , TG y EG como ánodos de grafito, fueron utilizados para validar cada uno de los 18 modelos.

El procesamiento estadístico de los datos se realizó con la herramienta de análisis de datos del software de Excel, Microsoft Office 2010 (Microsoft, Seattle, WA, USA).

5.3 Etapa 2

5.3.1 Actividad 6: Operación en lote de la CCM usando dos efluentes reales: ARM y LRS-BP como sustrato

Propósito

Evaluar el potencial del tratamiento y generación de bioelectricidad en la CCM alimentada con ARM y LRS-BP. Dos efluentes con características muy diferentes en cuestiones de la carga de materia orgánica, pH y salinidad, principalmente.

Operación en lote de la CCM usando ARM y LRS-BP como sustrato

La CCM usada es el dispositivo descrito en la actividad 2, equipada con una membrana NF-117, EG como material anódico, cátodo de Tela de carbón Toray y como inóculo fue utilizado I-SR.

El experimento consistió en llevar a cabo, 6 periodos en lote en la CCM, dividido en dos fases (Tabla 3):

Tabla 3. Diseño experimental de la actividad 6.

Fase	Periodos	Tipo de alimentación	Inoculación	DQO _i ^a (mg/mL)	pH	Biomasa inicial en la CCM SSV (mg/L)
1	1	ARM ^b	I-SR ^c	208 ± 13	6.73 ± 0.04	205 ± 9
	2	ARM	I-SR	210 ± 11	6.41 ± 0.03	398 ± 23
	3	ARM	NI ^d	225 ± 12	7.11 ± 0.03	347 ± 16
2	4	ARM + L-4 ^e	I-SR	1 950 ± 57	8.32 ± 0.05	197 ± 4
	5	L-4 ^f	NI	11 620 ± 310	8.44 ± 0.03	183 ± 8
	6	L-1 ^g	NI	4 050 ± 250	8.56 ± 0.05	162 ± 6

Notas: ^ademanda química de oxígeno; ^bagua residual municipal; ^cinóculo sulfato reductor; ^dno hubo inoculación; ^emezcla de ARM y LRS-BP etapa 4; ^fLRS-BP etapa 4; ^gLRS-BP etapa 1.

En la fase 1, para el periodo 1, la CCM fue cargada con ARM e I-SR. Bajo estas condiciones (usando ARM como sustrato, Tabla3), antes de iniciar el periodo 1, la CCM fue caracterizada por duplicado por el método de curva de polarización para conocer los valores de la R_{int} y la $P_{V,max}$ esperados (Logan, 2007; Vazquez-Larios *et al.*, 2010; Watson & Logan, 2011; Xia *et al.*, 2013). Posteriormente, con la

R_{int} definida de la primera caracterización electroquímica, la CCM fue operada en los 3 periodos de la fase 1 descritos en la Tabla 3. En cada periodo de esta fase, la CCM se drenaba totalmente y se rellenaba nuevamente con una mezcla de ARM e I-SR a excepción del periodo 3, donde solamente ARM fue usada para rellenar la celda.

En la fase 2, periodo 4, una mezcla de ARM y LRS-BP de la etapa IV (L-4) e I-SR fue alimentada a la celda. Una nueva caracterización electroquímica por curva de polarización se llevó a cabo debido a las nuevas condiciones del efluente. El periodo 4 de operación en lote fue bajo la influencia de la nueva resistencia determinada en la curva de polarización.

Posteriormente, en el periodo 5 y 6 la alimentación de la CCM fueron 100% de LRS-BP de la etapa IV (L-4) y I (L-1), sin una reinoculación. Además, como hubo un cambio del agua de alimentación, antes de iniciar el periodo 5, se llevó a cabo otra caracterización electroquímica para operar la celda, en el periodo 5 y 6, bajo el nuevo valor de la R_{int} determinada.

Las principales variables de respuesta estudiadas a lo largo de cada uno de los periodos fueron la potencia volumétrica promedio (P_V) generada por la CCM, la η_{DQO} y EC.

Agua residual municipal (ARM) y lixiviados del relleno sanitario Bordo Poniente de la ciudad de México (LRS-BP)

El ARM fue tomada del canal de entrada a la planta de tratamiento de aguas residuales (Cerro de la Estrella) de la ciudad de México. El contenido de materia orgánica del ARM fue baja 220 ± 20 mg O_2/L y un pH de 6.7 ± 0.03 (Tabla 4).

La DQO de los efluentes domésticos probados en CCM se encuentran dentro del rango reportado (160-850 mg/L) para este tipo de efluentes (Ahn & Logan, 2013). De este modo, la concentración de la DQO del ARM usada para la celda se encuentra en el rango bajo y podemos considerarla como un agua con poca materia orgánica.

Tabla 4. Características del agua residual municipal y lixiviados del relleno sanitario.

Parámetro	ARM ^a	Lixiviados	
		L-1 ^b	L-4 ^c
DBO ₅ (mg/L) ^d	145 ± 15	3 500 ± 100	10 600 ± 200
DQO (mg O ₂ /L) ^e	219 ± 20	4 300 ± 300	12 300 ± 500
DBO ₅ /DQO ^f	0.65	0.81	0.86
SST (mg/L) ^g	106 ± 11	250 ± 18	324 ± 27
SSV (mg/L) ^h	85 ± 7	200 ± 20	270 ± 30
Nitrogeno Kjeldahl (mg/L)	12.2 ± 2.0	300 ± 20	2 900 ± 30
Sulfatos (mg S/L)	0.41 ± 0.03	1 300 ± 10	280 ± 10
Alcalinidad (g/L)	0.2 ± 0.01	3.8 ± 0.08	16.2 ± 1
pH	6.7 ± 0.03	8.56 ± 0.05	8.26 ± 0.02
Conductividad Electrica (mS/cm)	0.31 ± 0.01	15.7 ± 0.2	36.7 ± 0.1

Notas: ^aagua residual municipal; ^blixiviados de la sección 1 del relleno sanitario; ^clixiviados de la sección 4 del relleno sanitario; ^ddemanda biológica de oxígeno; ^edemanda química de oxígeno; ^frelación de biodegradabilidad; ^gsólidos suspendidos totales; ^hsólidos suspendidos volátiles.

Por otro lado, los *LRS-BP* fueron tomados del relleno sanitario de la Ciudad de México. Dos tipos de lixiviados fueron colectados: muestras de la sección 1 (*L-1*) y de la sección 4 (*L-4*). Por sección debe entenderse al orden cronológico de construcción de cada una de las tapas del relleno sanitario. El contenido de materia orgánica de estos lixiviados fueron 4 300 y 12 300 mg *COD/L* para *L-1* y *L-4*, respectivamente, y un pH bastante alcalino para ambas etapas, entre 8 y 9 (Table 4). Además, un valor alto de la relación *DBO₅/DQO* se observó, lo cual sugiere que los lixiviados son biodegradables (Poggi-Varaldo & Rinderknecht-Seijas, 2003; Singh & Tang, 2013). Los parámetros reportados para *ARM* y *LRS-BP* fueron determinados por los métodos estándar (APHA, AWWA & WPCF 2005).

5.3.2 Actividad 7: Comparación del efecto de inóculo enriquecido en bacterias reductoras de Fe(III) sobre el rendimiento de la CCM

Propósito

Evaluar el uso de un *I-En* en bacterias reductoras de Fe(III) sobre el rendimiento de la CCM comparando con el uso del *I-SR*, bajo las mismas condiciones de operación.

Enriquecimiento del inóculo por presión selectiva

Una muestra de suelo tomada dentro del CINVESTAV del IPN, México, D.F. a una profundidad de 20 cm, fue suspendida en 20 mL de una solución salina (0.85%), previamente gaseada con N₂ y esterilizada. Posteriormente, 5 mL fueron tomados de esta solución y colocados en frascos estériles gaseados previamente con N₂ con 150 mL de medio modificado y preparado de acuerdo a Lovley & Phillips, 1986, 1987, 1988. En este medio, los componentes clave fueron óxido amorfo de hierro (III) como aceptor de electrones, ca. 250 mM, sintetizado de acuerdo a Lovley & Phillips, 1986 y como donador de electrones acetato de sodio ca. 20 mM, fueron utilizados.

Los frascos fueron incubados aproximadamente a 35 °C, durante 7 d en condiciones de oscuridad y cada 24 h fue determinada la actividad de reducción de Fe(III) a Fe(II) por el método de la ferrocina de acuerdo a Lovley & Phillips (1986) y Ortega-Martinez *et al.* (2013). Una vez transcurridos los 7 d, 5 mL fueron tomados de este último frasco y transferidos a un frasco con medio nuevo y nuevamente la actividad de reducción de Fe(III) fue monitoreada cada 24 h. Este proceso de transferencia de inóculo a medio nuevo cada 7 d, fue llevado a cabo hasta que se observó que la fase lag de producción de Fe(II) prácticamente desapareció.

El enriquecimiento se lleva a cabo por transferencias seriales y para ello se definió un índice de enriquecimiento (ϵ), ec. 17, el cual determina la eficiencia de cada una de las transferencias seriales en dicho proceso.

$$\varepsilon = \frac{\Delta[\text{Fe(II)}]}{\text{Tiempo de la fase lag}} \quad (17)$$

donde $\Delta[\text{Fe (II)}]$, en mM, es la diferencia entre la concentración inicial y final de Fe(II) en cada ciclo de enriquecimiento. El tiempo de la fase lag, se refiere al tiempo en d, necesario para alcanzar el comienzo de la fase exponencial.

En principio, se espera que el valor del ε vaya incrementando cada vez que se realiza un mayor número de transferencias sucesivas, debido a que el tiempo de la fase lag disminuirá y la producción de Fe(II) se incrementará. Por lo tanto, un proceso adecuado de enriquecimiento, es satisfactorio cuando los valores del ε en las transferencias sucesivas alcanzan un valor máximo al menos en las dos últimas transferencias y los valores del ε en estas dos últimas transferencias son similares, es decir, cuando no se observa ningún aumento adicional de ε .

Caracterización electroquímica usando el inóculo enriquecido e I-SR

La caracterización electroquímica de la CCM por curva de polarización fue llevada a cabo bajo las mismas condiciones para los dos inóculos planteados en esta actividad, como se describe en la actividad 4. Es decir, CCM con membrana de NF-117, tela de carbón Toray como cátodo, EG como material anódico, lixiviado modelo de la fermentación oscura para generar hidrógeno a partir de los residuos sólidos municipales, temperatura ambiente y la variable fue sólo el tipo inóculo. En esta actividad se utilizó el *I-En* en bacterias reductoras de Fe(II) para comparar posteriormente con los resultados obtenidos de la caracterización de la actividad 4, donde se describe la caracterización electroquímica de la CCM, bajo condiciones similares que esta actividad pero usando el *I-SR*.

5.4 Etapa 3

5.4.1 Actividad 8: Síntesis de nuevas membranas para uso en celdas de combustible microbianas

Propósito

El propósito de esta actividad consistió en sintetizar nuevas membranas a base de agar-agar, con propiedades o características fisicoquímicas al menos similares a la *NF-117*. Membranas con potencial para ser usadas directamente en *CCM*. Se elaboraron tres tipos de membranas en base a su composición: Membranas de agar, membranas de agar-KCl y membranas híbridas de agar-Nafion líquido.

Síntesis de las membranas de agar-agar

La composición de las membranas de agar-agar (%) se muestra en la tabla 5. Se pesaron las cantidades correspondientes de Agar (p/v) para cada membrana y se vierten dentro del volumen de agua destilada en un matraz. Posteriormente, cada matraz se llevó a 121°C dentro de una autoclave y se dejó 1 min a 15 Psi de presión. Una vez llevado a cabo lo anterior, la solución obtenida se vierte en caliente dentro de placas de Petri con un diámetro de 87 mm y alcanza un espesor de 5 mm de acuerdo al volumen preparado (32 mL).

Finalmente viene el proceso de deshidratación. Para ello se llevó a cabo colocando las placas de Petri dentro de una estufa a 70 °C, determinando gravimétricamente la pérdida de humedad durante cada h. Otro método evaluado para llevar a cabo la deshidratación de las membranas, con la finalidad de ahorrar energía calorífica, fue dejando destapadas las placas de Petri, a temperatura ambiente, determinando gravimétricamente la pérdida de humedad durante cada hora. En ambos métodos de deshidratación, se llevaron a cabo hasta que se observó que ya no existió variación en el peso determinado.

Tabla 5. Composición de las membranas de Agar.

Membrana	Agar (%p/v)
Agar 2%	2
Agar 4%	4
Agar 6%	6
Agar 8%	8

Síntesis de membranas agar-KCl

La composición de las membranas de agar-KCl se muestra en la tabla 6. El proceso de síntesis y deshidratación fue el mismo que el realizado para las membranas de agar-agar.

Tabla 6. Composición de las membranas agar-KCl.

Membrana	Agar (% p/v)	KCl (% p/v)
Agar 2%-KCl 10%	2	10
Agar 4%-KCl 10%	4	10
Agar 6%-KCl 10%	6	10
Agar 8%-KCl 10%	8	10
Agar 2%-KCl 2%	2	2
Agar 2%-KCl 4%	2	4
Agar 2%-KCl 6%	2	6
Agar 2%-KCl 8%	2	8

Síntesis de membranas híbridas: Preparación de las membranas de agar – Nafion

Se prepararon dos membranas híbridas. Denominadas de esa manera debido a que utilizamos una solución de agar al 2% y dos diferentes concentraciones de Nafion líquido al 5% (1 y 2%). Las membranas sintetizadas siguieron el proceso descrito y utilizado para la síntesis de las membranas de agar-agar. Las membranas son identificadas como:

- 1) agar 2% - 1% Nafion
- 2) agar 2% - 2% de Nafion

5.4.2 Actividad 9: Caracterización físicoquímica de las nuevas membranas para uso en celdas de combustible microbianas

Propósito

Determinar las propiedades físicoquímicas de las membranas sintetizadas para poder comparar con las propiedades de la *NF-117*.

Determinación del espesor de las membranas deshidratadas

El espesor típico de las membranas en condiciones de deshidratación fue determinado usando un medidor de espesor Minitest modelo 2100 de la compañía ElektroPhysik.

Resistencia y conductividad protónica de las membranas

La resistencia de las membranas fueron medidas por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica a diferentes temperaturas, en un rango de 0 °C a 80 °C, a intervalos de 10°C (este rango de temperaturas fue definido por dos razones, la naturaleza de la composición de la membrana, ya que se trata de un polímero orgánico, el cual funde a temperaturas superiores a 80°C y porque la celda de combustible microbiana no opera a temperaturas altas, comúnmente una *CCM* se opera a temperatura ambiente). Previo al análisis, cada una de las membranas fueron hidratadas durante 5 minutos antes de ser puestas entre dos electrodos de oro, posteriormente se cortó una sección circular de la membrana (18.25 mm, equivalente al diámetro de los electrodos). Dicha sección fue colocada entre los electrodos de oro, que fueron acoplados al potencióstato. El rango de frecuencia fue de 10^{-1} a 10^7 Hz, con una amplitud de 0.1 V, usando un Novocontrol broadband dielectric Spectrometer (Hundsangen, Germany) integrado por un amplificador de SR 830 lock-in con una interfaz dieléctrica Alfa.

La temperatura fue controlada mediante un flujo de nitrógeno líquido. Las determinaciones fueron llevadas a cabo a las temperaturas de interés bajo un 100% de humedad relativa. Las propiedades de cada membrana fueron determinadas por triplicado para evaluar la reproducibilidad de los resultados.

Por otro lado, tradicionalmente el circuito equivalente describe la respuesta del ensamblado membrana-electrodos para un campo eléctrico alterno $E=Im (E_0 \exp j\omega t)$, donde ω es la frecuencia angular, que consiste de una resistencia R_0 que cuenta para la resistencia protónica en la membrana en serie con un circuito, compuesto de una resistencia R_p en paralelo con un capacitor de capacidad C que describe los procesos de polarización que tienen lugar en las membranas.

La impedancia del circuito está dada por la siguiente expresión (Barsoukov & Macdonald, 2005):

$$Z^* = R_0 + \frac{R_p}{1+j\omega\tau} \quad (18)$$

donde $\tau=RC$ es el tiempo de relajación de RC o el circuito de Debye. El gráfico de Z'' vs Z' , llamado diagrama de Nyquist es un semicírculo que intersecta el eje de las abscisas a $Z'=R_0$ y $Z'= R_0+ R_p$ en los valores extremos de la frecuencia cuando $\omega \rightarrow \infty$ y $\omega \rightarrow 0$, respectivamente.

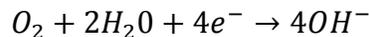
Un gráfico alternativo es el diagrama de Bode. En este caso, la frecuencia depende del complejo de impedancia, $|Z^*|$, decrece desde R_p a $\omega \rightarrow 0$ a R_0 a $\omega \rightarrow \infty$. Por otra parte, el cabo del ángulo de fase $\Phi=\tan^{-1} (Z''/Z')$ incrementa cuando la frecuencia incrementa alcanzando un máximo de $(\Phi=90^\circ)$ a $\omega \rightarrow \infty$. La resistencia R_0 fue tomada como el valor de Z' a la frecuencia en la cual $\Phi=0$.

Permeabilidad y difusividad al oxígeno de las membranas

Para determinar la permeabilidad a oxígeno de las membranas se utilizó una técnica electroquímica descrita por Aiba *et al.* (1968) para membranas poliméricas (Compañ *et al.*, 2002). Esta técnica ha sido usada frecuentemente para lentes de contacto de hidrogeles colocados directamente sobre el electrodo para la determinación de la transmisibilidad aparente de oxígeno (*TAO*) y coeficientes de permeabilidad de los lentes de contacto (Yang *et al.*, 1981; Paterson & Doran, 1986; Compañ *et al.* 1996a; Compañ *et al.* 1996b). El procedimiento experimental usó el electrodo de oxígeno de Clark para determinar electroquímicamente la

transmisibilidad al oxígeno de los materiales a base de hidrogeles de acuerdo a los estándar ISO/DIS 9913 Y 9913-1.

El flujo de oxígeno es determinado desde la medida de la densidad de corriente eléctrica con un potencióstato (Schema Versetae) acoplado a un permeómetro (Rheder Development Company, model 201 T). Cuando el cátodo global mantenido a 0.75 V con respecto al ánodo de plata, todo el oxígeno que pasa a través de la membrana es reducido en el cátodo y la siguiente reacción electroquímica se lleva a cabo:



La TAO está relacionada a la difusión de corriente total en el estado estable por la ecuación 19:

$$\frac{Dk}{L_{av}} = \frac{I}{nFA\Delta p} = BI \quad (19)$$

donde I es la intensidad de corriente en el estado estable (en Ampers), n es el número de electrones intercambiados en los electrodos por cada molécula de oxígeno (n=4), y F es la constante de Faraday (F=96,487 C/mol por volumen de O₂ (STP)=96,487 A s/22,400 cm³ O₂ (STP)). A es el área superficial de la capa plateada de oro en contacto con las lentes igual a (12.24 ± 0.13) x 10⁻² cm² y Δp es la diferencia de presión parcial de O₂ a través de las lentes=15.5 cm Hg. Por lo tanto, B= (nFA Δp)⁻¹=0.02629 cm³ O₂ (STP)/cm² A s cm Hg es una constante para la celda en las condiciones dadas.

El ánodo de plata es posicionado concéntricamente con el cátodo (sobre la misma capa esférica) y los dos electrodos están eléctricamente aislados por medio de una correa esférica de resina epóxica.

Los experimentos fueron llevados a temperatura ambiente. Cada una de las membranas fue hidratada previamente durante 5 minutos, posteriormente se colocó la membrana sobre la superficie de los electrodos y se fijaron presionando

suavemente con un cilindro hueco, el cual fue llenado con agua destilada. Posteriormente el oxígeno fue removido del agua mediante un flujo de N₂ hasta que la intensidad de corriente medida en el potenciostato llegó a cero. Inmediatamente que se alcanza este valor, se inicia a gasear una corriente de aire y se inicia a medir la variación de la corriente eléctrica intervalos de 30 segundos, hasta que la corriente alcanza un estado estable a lo largo del tiempo. Estas determinaciones se llevaron a cabo por un tiempo de aproximadamente 20 minutos.

La permeabilidad al oxígeno fue determinada de acuerdo a la ecuación 19, expresada de la siguiente forma (ecuación 20):

$$Dk = BIL_{av} = P \quad (20)$$

donde P es la permeabilidad al oxígeno, $B=0.02629 \text{ cm}^3 \text{ O}_2 \text{ (STP)/cm}^2 \text{ A s cm Hg}$, I es la corriente eléctrica (Ampers) cuando se ha alcanzado el estado estacionario y L_{av} (cm) es el espesor promedio de la membrana. El coeficiente de difusión de oxígeno fue determinado mediante la siguiente expresión (ecuación 21):

$$D = \frac{I_{\infty} \cdot L^2}{6(I_{\infty} t_0 - Q_{total})} \quad (21)$$

donde D es el coeficiente de difusión de oxígeno, I_{∞} es la intensidad de corriente en el tiempo en que ha alcanzado el estado estacionario, L es el espesor de la membrana, t_0 es el tiempo en segundos en el que la intensidad de corriente ha alcanzado el estado estable y Q_{total} es el área total bajo la curva a lo largo del tiempo en que la intensidad de corriente alcanzó el estado estacionario, calculada mediante la siguiente expresión (ecuación 22):

$$Q_{total} = \int_0^{t_0} q(t) dt \quad (22)$$

Propiedades mecánicas de las membranas

Para la determinación de los ensayos micromecánicos se utilizó un microtest, marca DEBEN. El cual cuenta con dos células de carga 150 N y 2 KN. La célula de 2 KN fue usada para aquellas membranas que tenían una concentración de 6 y 8% de agar, mientras que para las restantes con la célula de 150 N fue suficiente. Las determinaciones de las propiedades mecánicas fueron llevadas a cabo en las membranas secas.

Características morfológicas

La observación de la morfología y la microestructura de las membranas se llevaron a cabo en la sección transversal de las membranas. Cada membrana fue previamente fracturada con nitrógeno líquido y la observación fue sobre la zona de fractura. Esta zona fue previamente recubierta con finas partículas de oro para evitar los efectos de carga. Las observaciones fueron hechas a 15 kV. El equipo usado fue un Microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM6300.

5.4.3 Actividad 10: Caracterización electroquímica de celdas de combustible microbianas usando nuevas membranas

Propósito

Usar 3 de las nuevas membranas propuestas y previamente caracterizadas fisicoquímicamente y electroquímicamente (membrana de agar 2%; membrana de agar 6% y una membrana híbrida agar 2% + Nafion líquido 1%), directamente en una CCM y comparar su rendimiento bajo las mismas condiciones de caracterización electroquímica con la membrana modelo *NF-117*.

Deposición de la tinta catalítica

Al igual que las membranas *NF-117*, fue necesario aplicar una tinta catalítica sobre la membrana. La concentración utilizada fue la misma que para la *NF-117*, 0.5 mg Pt/cm². La mezcla de esta tinta fue preparada de la forma como se describe en la actividad 3.

La diferencia principal fue en el proceso de deposición de la tinta catalítica. La tinta se aplicó mediante un aspersor, posteriormente un secado con una lámpara durante 5 min y la diferencia fue en el proceso final de prensado. En donde el tiempo y la presión utilizados para lograr una mayor fijación del catalizador fue la misma (2 min y 4 kg/cm², respectivamente), pero para estas membranas este proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente.

Caracterización electroquímica de las CCMs usando las nuevas membranas

Cada una de las 3 membranas (membrana de agar 2%; membrana de agar 6%; membrana híbrida agar 2% + Nafion líquido 1%), fueron usadas como membranas en lugar de usar *NF-117* como membrana directamente en celda.

Las 3 distintas membranas, equipadas independientemente en una *CCM*, fueron caracterizadas electroquímicamente por duplicado utilizando la técnica de curva de polarización descrita en la actividad 4. La *NF-117* fue usada como control para comparar los resultados. Las 3 membranas y la membrana control fueron caracterizadas bajo las mismas condiciones. Usando *EG* como material anódico, Tela de Carbón Toray como cátodo, *I-SR* y lixiviados producto de la fermentación oscura para la producción de biohidrógeno como sustrato.

5.4.4 Actividad 11: Operación en lote de la CCM, usando LRS-BP de la etapa IV, I-En y una membrana de agar 2%

Propósito

Evaluar el efecto de la membrana agar 2%, sobre el rendimiento de una *CCM* alimentada con *LRS-BP* de la etapa IV, usando *I-En*, operando en un lote de 15 d y comparar su rendimiento contra el uso de una *CCM* equipada con *NF-117*, operando bajo las mismas condiciones.

Caracterización electroquímica y operación en lote de la CCM usando LRS-BP de la etapa IV, I-En y una membrana de agar 2%

EL experimento consistió en llevar a cabo una operación en un proceso en lote, de un par de CCMs equipadas con una membrana de agar 2% y una membrana NF-117 como control, bajo las mismas condiciones.

Las CCMs fueron empacadas con EG de grafito como material anódico, una mezcla de I-En en bacterias reductoras de Fe(III), tela de carbón Toray como cátodo y LRS-BP de la etapa IV altamente recalcitrante. La mezcla I-En y L-4 fue de 80% inóculo y el resto lixiviados. El experimento se llevó a cabo durante 15 d ininterrumpidamente.

Sin embargo, el experimento fue dividido en dos periodos: 0 a 8 y 8 a 15 d, definidos por dos caracterizaciones electroquímicas por curva de polarización, llevadas a cabo para ajustar la R_{ext} y tratar de obtener el máximo de potencia posible de cada celda, en cada periodo. La técnica de curva de polarización utilizada, está descrita en la actividad 4.

La primera caracterización electroquímica por curva de polarización fue llevada a cabo en el tiempo 0 d de operación. Una vez conocida la R_{int} de las CCMs, se usaron valores de R_{ext} aproximadamente igual a las R_{int} obtenidas para cerrar el circuito. Estas R_{ext} fueron usadas durante el primer periodo desde un tiempo de 0 a 8 d.

Posteriormente, a los 8 d de operación, una nueva caracterización electroquímica se llevó a cabo para reajustar los valores de la R_{ext} . Una vez que se redefinieron las nuevas R_{ext} de acuerdo a las R_{int} obtenidas mediante la segunda caracterización, inicio el segundo periodo, 8 a 15 d.

Las principalmente variables de respuesta determinadas para cada CCM en cada caracterización electroquímica fueron: la $P_{V,max}$ y la R_{int} . Por otro lado, durante la operación en lote las variables de respuesta analizadas fueron: la P_V con respecto al tiempo, la DQO , η_{DQO} y la I_{CCM} .

5.4.5 Actividad 12: Operación en lote de la CCM, usando LRS-BP de la etapa IV y una membrana aniónica, Zirfon

Propósito

Usar una membrana aniónica, Zirfon, en la CCM para el tratamiento de los LRS-BP alcalinos de la etapa IV (η_{DQO}) y su respectiva generación de bioelectricidad en términos de P_v , comparando dichos valores con respecto al uso de una membrana catiónica, NF-117 equipada en una CCM operando bajo las mismas condiciones que la membrana de Zirfon.

Activación y tinción de las membranas Zirfon y Nafion 117

Las membranas fueron sometidas a un pretratamiento previo a ser usadas en las CCMs. Para la membrana NF-117, el tratamiento de activación se describe en la actividad 3. Por otro lado, para la membrana aniónica Zirfon, en primer lugar fue sometida solamente a un tratamiento térmico usando agua desionizada durante 2 horas, a una temperatura de 55 °C. Posteriormente, la tinta catalítica con Pt se aplica tal como se realiza para NF-117 (misma concentración), pero sin temperatura y sin prensado mecánico.

Operación en lote de la CCM, usando LRS-BP y una membrana aniónica, Zirfon

Este experimento de operación en lote se llevó a cabo durante 25 d. Dos CCMs fueron equipadas con dos distintas membranas: una membrana aniónica (Zirfon) y una membrana catiónica (NF-117). Cada una de las CCMs fue operada bajo las mismas condiciones, EG como material anódico, I-SR, tela de Carbón Toray como cátodo y L-4.

Sin embargo, para el caso del inóculo y los lixiviados, 3 diferentes proporciones fueron usadas: 30% L-4 + 70% I-SR (periodo I); 70% L-4 + 30% I-SR (periodo II) y 50% L-4 + 50% I-SR (periodo III). Cada una de estas mezclas, significó un diferente periodo de operación, para el cuál una caracterización electroquímica por curva de polarización fue llevada a cabo como se describió en la actividad 4, para

poder ajustar R_{ext} de acuerdo al tipo de mezcla sustrato-inóculo usado para la celda.

Las principales variables analizadas a lo largo de la operación en lote fueron: P_V con respecto al tiempo, la DQO , η_{DQO} y la I_{CCM} .

5.4.6 Actividad 13: Escritura de artículos y tesis

Propósito

Procesar, analizar y discutir los resultados obtenidos de cada parte experimental para redactar artículos y llevar a cabo su publicación en revistas especializadas en la materia, así como la elaboración de esta tesis doctoral.

Hasta la fecha de redacción de esta tesis, han sido enviados cuatro artículos a revistas indexadas, mismos que han sido aceptados. Además, aún se encuentran en preparación una serie de al menos 4 artículos más.

6. Resultados

6.1 Etapa I

6.1.1 Operación del reactor inoculador sulfato reductor

A continuación en la tabla 7, se muestran los parámetros más importantes y determinados para el *RI-SR*. Estos valores son un promedio con respecto a lo largo del tiempo que se tuvo en operación en lote semicontínuo dicho reactor. Este *RI-SR* fue una de las fuentes de inóculo principales a lo largo de este trabajo de tesis. Con este inóculo se llevaron a cabo algunas caracterizaciones electroquímicas y operaciones en lote.

Se observa que los valores son cercanos y se encuentran dentro del rango a los valores reportados por Carmona-Martínez (2008), quién trabajo con un *RI-SR* y usó este mismo tipo de inóculo para operar una *CCM*.

Tabla 7. Parámetros determinados al *RI-SR*.

Parámetro	Valor
η_{DQO} (%)	64.22 \pm 17
pH	7.48 \pm 0.65
SSV (mg/L)	2300 \pm 328
$\eta_{SO_4^{=}}$ (%)	31.8 \pm 7.3

6.1.2 Celda de combustible microbiana unicameral y caracterización de los materiales anódicos: barra de grafito (*BG*), triángulos de grafito (*TG*) y escamas de grafito (*EG*)

La *CCM* unicameral consistió en un tubo horizontal construido a base de acrílico, con una longitud de 8.0 cm y 5.7 cm de diámetro interno. En la cámara anódica, las *EG* fueron empacadas con como material anódico y una *BG* de 5.7 cm de longitud y 0.5 cm de diámetro funge como colector de electrones. Esta cámara se encuentra inmediata a la sección catódica, dividido solamente por una delgada

placa de acrílico que ayuda a la *MIP NF-117* a evitar deformaciones por su hidratación, enseguida se encuentra el cátodo de tela de carbón Toray con una concentración de 0.5 mg/cm^2 de Pt como catalizador (Pt 10 wt%/C-EETK). Finalmente una malla metálica (de acero inoxidable) con perforaciones de 2 mm de diámetro completa el sándwich de ese electrodo. Un esquema de la celda utilizada para todos los experimentos se muestra en la figura 9.

Por otro lado, las principales características de los tres materiales anódicos, *BG*, *TG* y *EG* se encuentran en la tabla 8. En donde las *EG*, presentan la mayor A'_s .

Tabla 8. Características de materiales anódicos de grafito.

Material anódico	Volumen neto anódico (m^3)	Superficie anódica (m^2)	A'_s ^a (m^2/m^3)	Conductancia (S) ^b
Barra de grafito	2.03×10^{-4}	$8.89 \times 10^{-4} \pm 2.5 \times 10^{-5}$	7.3	0.20 ± 0.04
Triángulos de grafito	6.64×10^{-5}	0.0618 ± 0.001	931	0.61 ± 0.02
Escamas de grafito	7.22×10^{-5}	0.28 ± 0.078	1302	0.13 ± 0.04

^aRelación entre la superficie anódica con respecto al volumen neto de la cámara anódica, conocida como área superficial específica del ánodo; ^bConductancia eléctrica de los materiales, expresada en Siemens.

6.1.3 Caracterización electroquímica de las celdas por curva de polarización utilizando los tres diferentes materiales anódicos: *BG*, *TG* y *EG*

La figura 11a muestra la curva de polarización de la *CCM* usando la *BG* como ánodo. El valor máximo del potencial a *CA* fue de 800 mV durante la primera hora de caracterización, mientras que en la hora final operada a *CA* el voltaje obtenido fue de 600 mV.

Varios factores pueden influir para que se observe esta diferencia de potencial, por mencionar algunos: un elevado consumo de sustrato por parte de los microorganismos, la formación de gradientes de concentración de sustrato con una baja concentración cerca del material anódico debido a que no hay mezclado, al finalizar la caracterización, la fluctuación de la temperatura debido a que la celda es operada a temperatura ambiente, la sedimentación de los

microorganismos a lo largo del tiempo y aún una nula biopelícula creada en la superficie del ánodo, debido al tiempo corto de la prueba, entre otros.

La R_{int} obtenida a partir de la pendiente de la curva de la gráfica de voltaje de la celda (E_{CCM}) contra intensidad de corriente (I_{CCM}) fue de 795Ω (Figura 11a, Tabla 9).

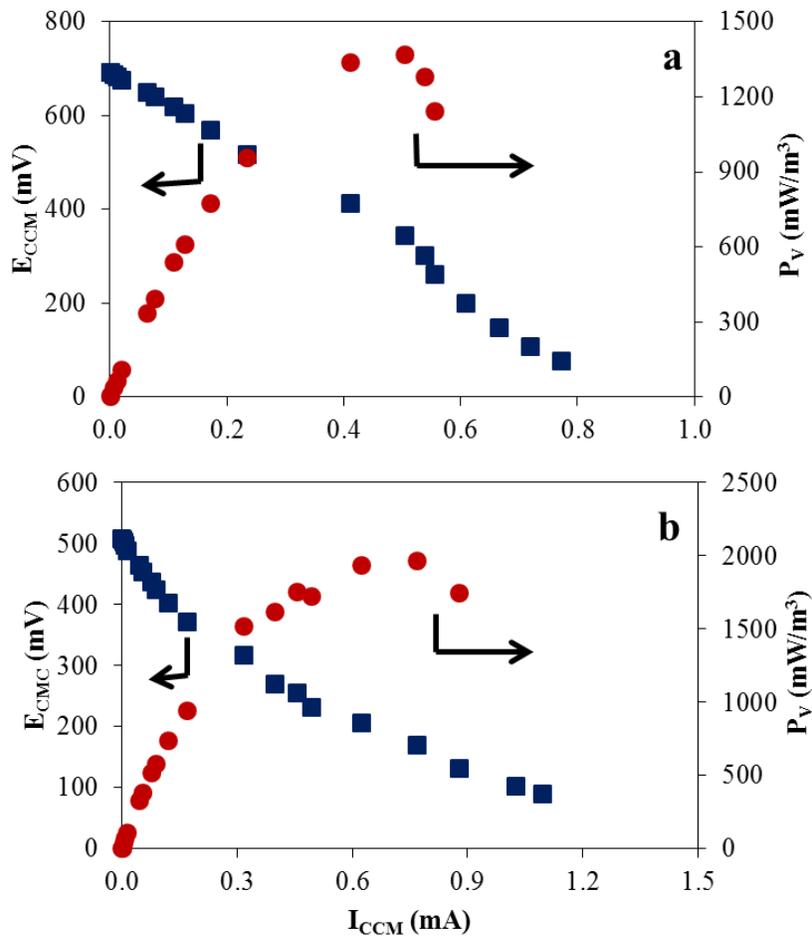


Figura 11. Curva de polarización y potencia volumétrica de la celda de combustible microbiana usando: (a) barra de grafito y (b) triángulos de grafito como material anódicos. Claves: E_{CCM} , voltaje medido de la celda; I_{CCM} , intensidad de corriente de la celda y P_V , potencia volumétrica de la celda.

Por otro lado, utilizando las GT como ánodo, la R_{int} estimada fue de 410Ω y la $P_{V,max}$ alcanzó los $2\,108 \text{ mW/m}^3$ (Figura 11b, Tabla 9), es decir, una R_{int} 50% menor que la R_{int} obtenida con la BG .

Tabla 9. Resultados de la caracterización de las celdas de combustible microbianas usando diferentes materiales anódicos.

Parámetros	Barra de grafito (BG)	Triángulos de grafito (TG)	Escamas de grafito (EG)
Inóculo	<i>I-SR</i> ^a	<i>I-SR</i>	<i>I-SR</i>
R_{int} (Ω) ^b	795 \pm 147	410 \pm 22	273 \pm 153
$P_{S,max}$ (mW/m ²) ^c	65.4 \pm 0.12	54 \pm 0.1	86.4 \pm 0.7
$P_{V,max}$ (mW/m ³) ^d	1326 \pm 72	2108 \pm 174	3052 \pm 23
P_{max} (mW) ^e	0.17 \pm 0.01	0.14 \pm 0.01	0.22 \pm 0.005
I_{max} (mA) ^f	1.53 \pm 0.3	1.92 \pm 0.6	3.50 \pm 0.6
$E_{CCM,max}$ (mV) ^g	700 \pm 1	500 \pm 1	402 \pm 1
$E_{CCM,CA}$ (mV) ^h	800 \pm 120	600 \pm 140	575 \pm 33

Notas: ^aInóculo sulfato reductor. ^bResistencia interna de la celda. ^cDensidad de potencia máxima respecto al área del cátodo. ^dPotencia volumétrica máxima. ^ePotencia máxima. ^fIntensidad de corriente máxima. ^gPotencial máximo bajo la máxima potencia. ^hPotencial de la celda a circuito abierto.

La P_V con TG mejoró en un 60% con respecto al uso de la BG (Tabla 9). Por otro lado, es importante hacer notar que la relación entre las áreas específicas de los ánodos correspondientes, incrementó aproximadamente 12 700% de la BG al uso de TG (931/7.3, Tabla 8). Esto puede explicar parcialmente el valor bajo de la R_{int} , sin embargo ni el incremento en la P_V ni la disminución de la R_{int} se encuentran en la misma relación de proporción con el incremento de la superficie anódica.

Respecto al uso de EG como material anódico, la R_{int} y la $P_{V,max}$ disminuyó e incrementó, respectivamente, con respecto a los TG como ánodo (Tabla 9, Figura 12). La R_{int} fue 35% menor comparada con el uso de TG y la $P_{V,max}$ alcanzó los 3052 mW/m³, 45% más que usando TG como ánodo. Es importante notar que en este ánodo, la relación área superficial sobre volumen neto anódico incrementó solo 4 veces con respecto a los TG (Tabla 8).

La gran área superficial de las EG comparada con los otros dos materiales anódicos puede ser una ventaja, desde el punto de vista que los microorganismos tienen una mayor área superficial anódica donde puedan colonizar y transferir los electrones. Además de la superficie anódica, la textura del material, la rugosidad de la superficie anódica y la arquitectura de la celda juegan un papel importante

sobre la colonización y procesos de transferencia de carga en la CCM (Logan, 2007; Kano *et al.*, 2012).

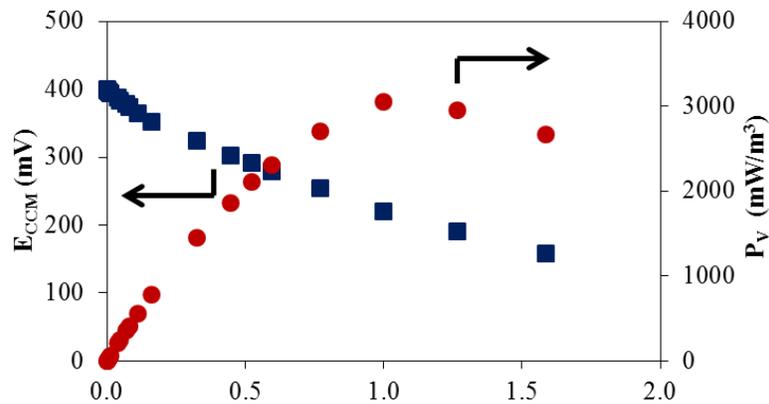


Figura 12. Curva de polarización y potencia volumétrica de la celda de combustible microbiana usando escamas de grafito (EG) como material anódico. Claves: E_{CCM} , voltaje medido de la celda; I_{CCM} , intensidad de corriente de la celda y P_V , potencia volumétrica de la celda.

Las buenas características observadas de la CCM usando los ánodos de grafito (BG, TG y EG) pueden explicarse en parte, por la alta conductividad eléctrica propia del grafito.

6.1.4 Desarrollo del modelo matemático para predecir el efecto del A'_s sobre P_V y R_{int}

Se hizo un intento por relacionar cuantitativamente la $P_{V,máx}$ y la R_{int} con respecto a el A'_s , la C y la σ de los materiales anódicos. Se usaron 6 conjuntos de datos para realizar el ajuste del modelo, es decir, dos réplicas para cada material anódico (3 x 2). Un desarrollo teórico que unió la P_V con el potencial de la celda (y éste, a su vez, expresado como el potencial reversible menos el sobrepotencial descrito por la ecuación de Tafel. La derivación completa del modelo se encuentra publicada en Hernández-Flores *et al.*, 2015c) demostró que la $P_{V,max}$ y la R_{int} podían estar asociadas con el log del A'_s , ecuaciones 23 y 24:

$$P_{v,max} \cong a_0' + a_1' \log A'_s \quad (23)$$

$$R_{int} \cong b_0' + b_1' \times \log A'_s \quad (24)$$

Basados en las ec. 23 y 24, se postularon 18 modelos lineales de la R_{int} y $P_{v,max}$ en términos de:

- El área específica del electrodo anódico A'_s o de su logaritmo.
- La conductancia C del electrodo anódico o de su logaritmo.
- La conductividad σ electrolítica del material o de su logaritmo.

Una familia de modelos lineales de una y dos variables, sin y con interacción entre variables, se ajustaron a nuestros datos experimentales. La tabla 10 muestra la información estadística detallada sobre el ajuste de todos los modelos planteados en este trabajo. Sin embargo, de esos 18 modelos, sólo 5 modelos reúnen los criterios necesarios como para ser seleccionados. Algunos criterios son:

- (i) Modelos con buenos ajustes y similares, fueron seleccionados en relación a que tienen una base teórica y no aquellos modelos con una base empírica.
- (ii) Entre los modelos con buenos ajustes o razonablemente similares, se decidió optar por expresiones simplificadas, ya que, además de la simplicidad, el modelo tendrá un mayor grado de libertad.
- (iii) Se recomienda modelos que presentan el menor valor estadístico de probabilidad de Fisher $p(F)$; valores bajos se relacionan con mayor significancia de la ANOVA.
- (iv) Los modelos con altos valores de coeficiente de determinación son buenas opciones para la selección final, siempre que otros parámetros estadísticos del modelo también sean satisfactorios.
- (v) Modelos con valores altos de *Ranking* serán tomados en cuenta. Este valor de *Ranking* indica que otros parámetros estadísticos y de ajuste son satisfactorios. En

este sentido, se ha definido convenientemente un nuevo parámetro llamado Ranking y calculado como sigue:

$$Ranking = \left(\frac{\text{Número de coeficientes de ajuste significativos}}{\text{Número total de coeficientes}} \right) \times 100 \quad (25)$$

En donde, el coeficiente de ajuste de la ecuación se considera como significativo cuando su intervalo de confianza del 95% no contiene el cero (0), sin embargo la significancia estadística de un coeficiente está típicamente dada por el valor correspondiente $p(T)$. En general, un valor bajo de $p(T)$ indica un coeficiente estadísticamente significativo.

En base a los criterios descritos anteriormente, se eligieron 5 modelos que se ajustan adecuadamente a nuestros resultados experimentales. Tres modelos para $P_{V,max}$ (Ecs. 26 a 28; Modelos 1, 3 y 5 de la Tabla 10) y dos modelos para la R_{int} de la CCM (29 y 30; Modelos 2 y 16, Tabla 10)

$$P_{V,max} \cong a_0' + a_1' \log A'_s \quad (26)$$

$$P_{V,max} \cong a_0 + a_1 \log A'_s + a_2 \times C \quad (27)$$

$$P_{V,max} \cong a_0' + a_1' \times \log A'_s + a_2' \times \log C \quad (28)$$

$$R_{int} \cong b_0' + b_1' \times \log A'_s \quad (29)$$

$$R_{int} \cong b_0 + b_1 \times \log A'_s + b_2 \times \sigma + b_{12} \times [(\log A'_s) \times \sigma] \quad (30)$$

Sin embargo, aún de esos 5 modelos previamente seleccionados, los modelos 1 y 2 de la tabla 10 (Ecs. 26 y 29) son considerados como los más adecuados. Esta consideración se hace tomando en cuenta que estos modelos presentan todo un conjunto de adecuados parámetros estadísticos y al mismo tiempo son los modelos más simples. Solo hay una variable independiente y la forma matemática está basada directamente en una derivación teórica, a partir de la ec. de Tafel. Además, los residuos estandarizados de nuestros modelos seleccionados fueron superiores a -2 y menor que 2, lo cual sugiere la ausencia de datos dispersos (Montgomery, 1991).

Tabla 10. Ajuste de los modelos para potencia volumétrica máxima y resistencia interna de la celda con respecto al área específica, la conductancia y la conductividad eléctrica de los diferentes materiales anódicos.

Modelos de regresión	R^{2a}	a_0 or b_0^b	a_1 or b_1^c	a_2 or b_2^d	a_{12} or b_{12}^e	Ranking ^f (%)	$p(F)^g$
1. $P_{V,max}=a_0 + a_1 \times \log A_s$	0.8872	842.9*	633.2*	NA ^h	NA	100	0.005
2. $R_{int}=b_0 + b_1 \times \log A_s$	0.8850	933.5*	-211.6*	NA	NA	100	0.005
3. $P_{V,max}=a_0+a_1 \times \log A_s + a_2 \times C$	0.9842	1133.66*	660.73*	-1046.79*	NA	100	0.002
4. $R_{int}=b_0+b_1 \times \log A_s + b_2 \times C$	0.8865	922.15*	-212.75*	43.69	NA	67	0.038
5. $P_{V,max}=a_0 + a_1 \times \log A_s + a_2 \times \log C$	0.9810	403.2	629.8*	-738.69*	NA	67	0.003
6. $R_{int}=b_0 + b_1 \times \log A_s + b_2 \times \log C$	0.8904	968.9*	-211.3*	59.46	NA	67	0.036
7. $P_{V,max}=a_0+a_1 \times \log A_s + a_2 \times C + a_{12} \times [(\log A_s) \times C]$	0.9861	1569.97	493.39	-3387.82	917.61	0	0.021
8. $R_{int}=b_0+b_1 \times \log A_s + b_2 \times C + b_{12} \times [(\log A_s) \times C]$	0.9124	353.21	-4.11	2962.56	-1144.1	0	0.128
9. $P_{V,max}=a_0 + a_1 \times \log A_s + a_2 \times \log C + a_{12} \times [(\log A_s) \times (\log C)]$	0.9833	-402.11	949.48	-1864.23	427.92	0	0.025
10. $R_{int}=b_0 + b_1 \times \log A_s + b_2 \times \log C + b_{12} \times [(\log A_s) \times (\log C)]$	0.9081	1720.77	-509.79	1110.44	-399.57	0	0.135
11. $P_{V,max}=a_0+a_1 \times \log A_s + a_2 \times \sigma$	0.9277	-318.23	1026.97*	1.61	NA	33	0.019
12. $R_{int}=b_0+b_1 \times \log A_s + b_2 \times \sigma$	0.9052	658.72	-118.45	0.38	NA	0	0.029
13. $P_{V,max}=a_0+a_1 \times \log A_s + a_2 \times \log \sigma$	0.9732	-3583.09	1507.69*	1423.86	NA	33	0.004
14. $R_{int}=b_0 + b_1 \times \log A_s + b_2 \times \log \sigma$	0.8918	517.10	-129.35	133.94	NA	0	0.036
15. $P_{V,max}=a_0+a_1 \times \log A_s + a_2 \times \sigma + a_{12} \times [(\log A_s) \times \sigma]$	0.9401	-382.66	1286.00	10.09	-13.47	0	0.089
16. $R_{int}=b_0+b_1 \times \log A_s + b_2 \times \sigma + b_{12} \times [(\log A_s) \times \sigma]$	0.9923	715.79*	-347.90*	-7.13*	11.93*	100	0.012
17. $P_{V,max}=a_0 + a_1 \times \log A_s + a_2 \times \log \sigma + a_{12} \times [(\log A_s) \times (\log \sigma)]$	0.9732	-3581.61	1514.17	1425.54	-5.78	0	0.040
18. $R_{int}=b_0 + b_1 \times \log A_s + b_2 \times \log \sigma + b_{12} \times [(\log A_s) \times (\log \sigma)]$	0.9595	350.38	-857.95	-54.84	649.40	0	0.060

^aCoefficiente de determinación. ^bTérmino independiente de la ecuación. ^cCoefficiente de la variable $\log A_s$. ^dCoefficiente de la segunda variable C , σ , $\log C$ o $\log \sigma$. ^eCoefficiente de la tercera variable 'producto cruzado' de la primera y segunda variable. ^fRanking = (Número de coeficientes significativos de la ecuación/Número total de coeficientes) *100; 'coeficientes significativos' son aquellos donde el intervalo de confianza no contiene cero (0). ^gProbabilidad estadística de Fisher en el ANOVA de la regresión. ^hNo aplica. *El asterisco en el lado derecho de los valores de los coeficientes significa que esos valores fueron estadísticamente significativos y que no se encuentra cero dentro del 95% del intervalo de confianza.

Los dos modelos finales obtenidos a partir de ajustar los datos experimentales con los tres materiales de grafito (BG, TG y EG) fueron

$$P_{V,max} = 842.9 + 633.2 \times \log A'_s \quad (31)$$

$P_{V,max}$ expresada en mW/m^3 , A'_s en m^{-1}

Los parámetros estadísticos fueron:

$$R^2 = 0.8872; p(F) = 0.005; \text{Ranking} = 100\%$$

$$110.72 \leq a_0 \leq 1575.14 \text{ con un } 95\% \text{ de confianza, } p(T) = 0.0330$$

$$319.71 \leq a_1 \leq 946.77 \text{ con un } 95\% \text{ de confianza, } p(T) = 0.0050$$

Para R_{int} , el ajuste del modelo fue el siguiente

$$R_{int} \cong 933.5 - 211.6 \times \log A'_s \quad (32)$$

R_{int} en Ω , A'_s en m^{-1}

y los parámetros estadísticos fueron los siguientes

$$R^2 = 0.8850; p(F) = 0.005; \text{Ranking} = 100\%$$

$$686.11 \leq b_0 \leq 1180.79 \text{ con un } 95\% \text{ de confianza, } p(T) = 0.00047$$

$$-317.51 \leq b_1 \leq -105.70 \text{ con un } 95\% \text{ de confianza, } p(T) = 0.00517$$

6.2 Etapa 2

6.2.1 Operación en lote de la CCM usando dos efluentes reales: ARM y LRS-BP como sustrato

Fase 1

En la caracterización de la celda utilizando ARM como sustrato, la R_{int} de la celda y su $P_{v,max}$ fueron de 350Ω y 760 mW/m^3 , respectivamente (Figura 13). Donde la R_{int} corresponde al valor absoluto de la pendiente de la ecuación de regresión de la curva de polarización E_{CCM} Vs I_{CCM} .

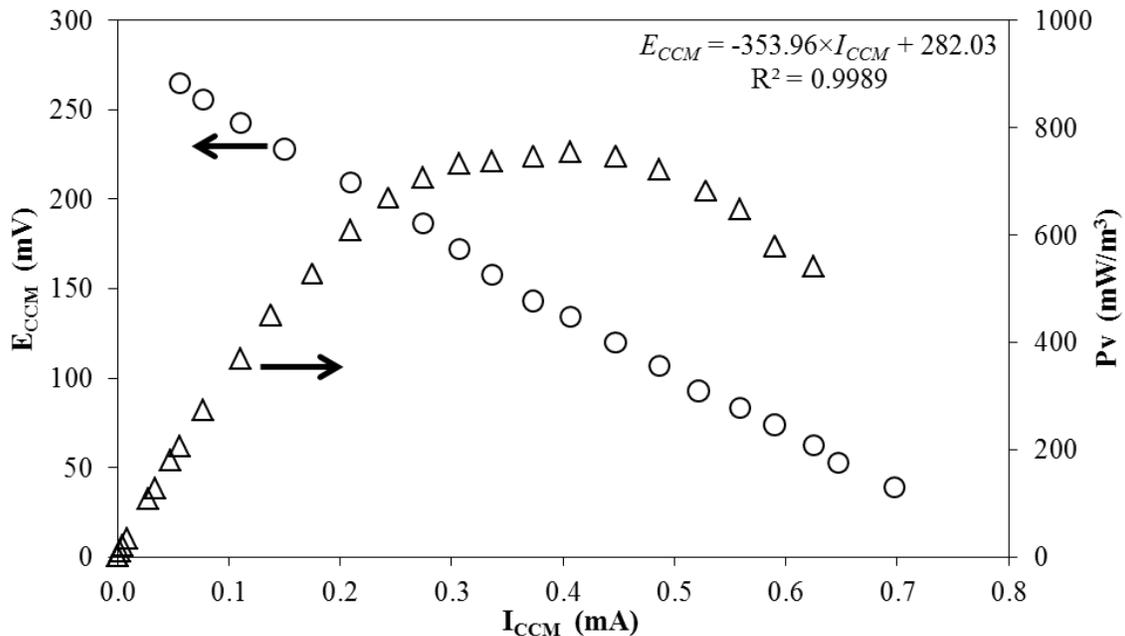


Figura 13. Caracterización electroquímica de la celda de combustible microbiana alimentada con agua residual municipal. Claves: E_{CCM} , círculos huecos; P_v , triángulos huecos.

El próximo paso fue la operación en lote con la celda conectada a una R_{ext} de 330Ω , la cual es un valor cercano a la R_{int} determinada anteriormente durante la caracterización electroquímica.

En el primer periodo de la fase 1, la P_V (basado en valores de estado estable) fue de 273 mW/m^3 (Figura 14a), mientras la η_{DQO} y EC fueron 60% y 4%, respectivamente (Tabla 11). La η_{DQO} fue satisfactoria, pero la EC fue un valor bajo. Esto sugiere que la mayoría de la materia orgánica removida, fue utilizada para otros usos diferentes a la generación de bioelectricidad como por ejemplo: síntesis de biomasa o bioproductos (Logan, 2007; Logan & Rabaey, 2012; Hsu *et al.*, 2013).

Posteriormente, dos lotes repetidos se llevaron a cabo (periodo 2 y 3), donde la EC incrementó significativamente hasta un 48% y la η_{DQO} también alcanzó un máximo de 80% en el periodo 2. La P_V en el segundo periodo mejoró un 17% y exhibió un valor de 315 mW/m^3 . Por otro lado, esto puede estar asociado a una reinoculación de la CCM, así como también un posible enriquecimiento o aclimatación se pudo llevar a cabo (Ortega-Martínez *et al.*, 2012, 2013). En el periodo 3, no se realice una reinoculación y a esto se puede deber el bajo valor de la P_V , sin embargo, los valores de η_{DQO} y EC fueron aún aceptables.

Tabla 11. Rendimiento promedio de la celda de combustible microbiana operando en modo lote repetido.

Periodo	Influente	R_{ext}^a	P_V^b (mW/m^3)	η_{DQO}^c (%)	EC^d (%)
1	ARM ^e	330	273 ± 98	59	3.4
2	ARM	330	315 ± 63	80	47.5
3	ARM	330	51 ± 2	76	30
4	ARM + L-4 ^f	560	82 ± 7	86	3.4
5	L-4 ^g	220	489 ± 78	53	15
6	L-1 ^h	220	378 ± 62	20	10

Notas: ^aResistencia externa utilizada durante la operación. ^bPotencia volumétrica promedio. ^cEficiencia de remoción de la materia orgánica. ^dEficiencia coulombica. ^eagua residual municipal. ^fMezcla de ARM y LRS-BP etapa 4. ^gLRS-BP etapa 4. ^hLRS-BP etapa 1.

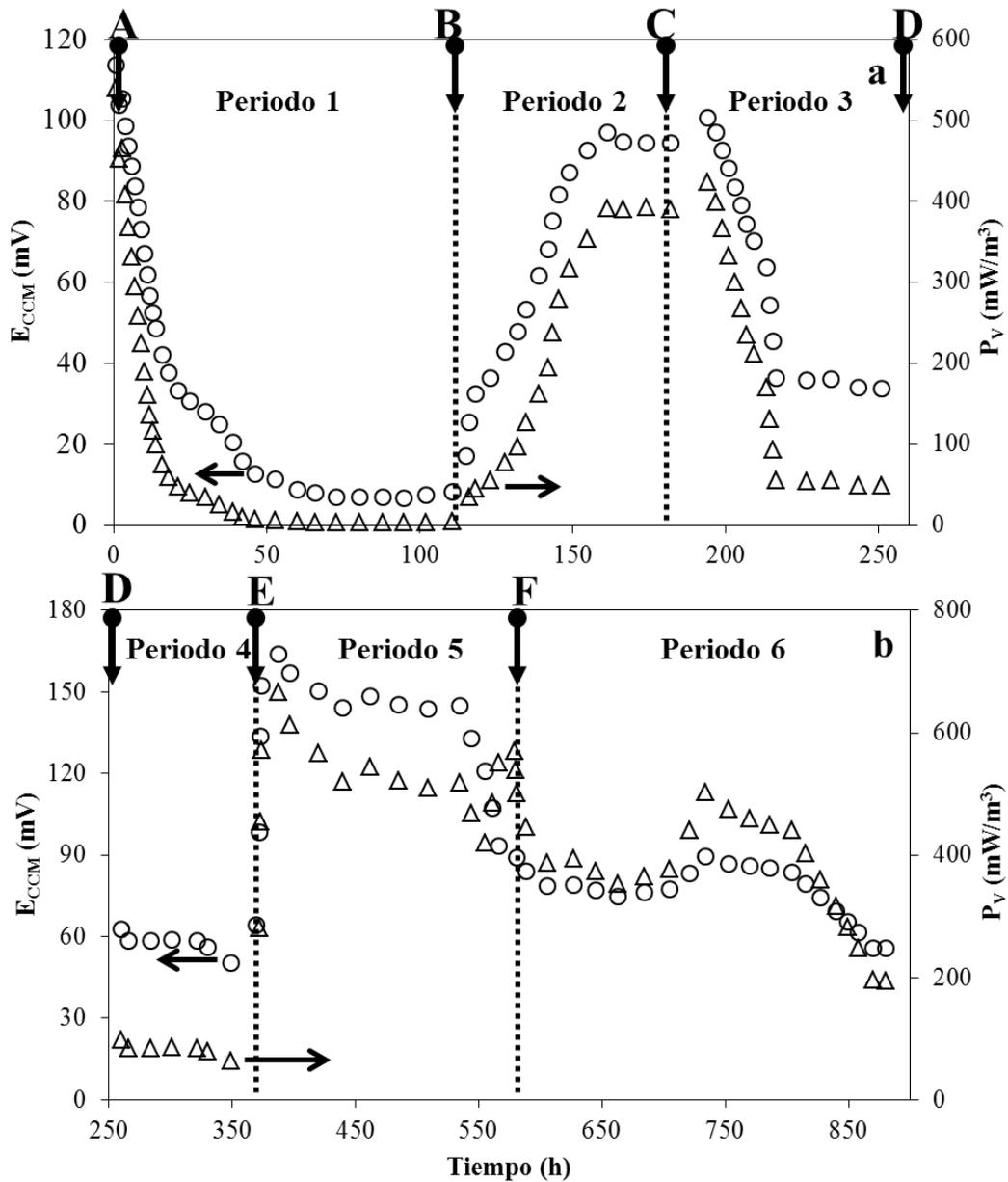


Figura 14. Monitoreo del voltaje y potencia volumétrica a lo largo de la operación de la celda de combustible microbiana durante los 6 periodos en lote: (a) periodos 1 al 3; (b) periodos 4 al 6. Clave: E_{CCM} , círculos huecos; P_V , triángulos huecos; A, ARM + inoculación; B, ARM + inoculación; C, ARM; D, Mezcla de ARM y L-4 + inoculación; E, L-4; F, L-1.

Ahn & Logan (2013), utilizando una CCM unicameral de 130 mL equipada con cepillo de grafito como ánodo, llevaron a cabo unas pruebas sobre tratamiento de aguas residuales domésticas con un contenido bajo de materia orgánica (111 mg/L expresado en términos de demanda biológica de oxígeno (DBO))

En la operación por lote alimentado, la densidad de corriente máxima obtenida fue de $148 \pm 8 \text{ mA/m}^2$ bajo una R_{ext} de $1\ 000 \ \Omega$, la EC fue de 15%. Sin embargo, los autores no reportaron valores de densidades de potencia, pero fue posible calcularlos a partir de sus datos, obteniendo una P_V y P_S promedio de ca. 2 000 mW/m^3 y 77 mW/m^2 , respectivamente. Estos valores son altos comparados con los nuestros obtenidos en la fase 1 (Tabla 11).

Por otro lado, en otro trabajo reportado por Liu *et al.* (2004), quienes trabajaron con aguas residuales domésticas con una concentración similar a las usadas en la fase 1 de esta actividad (220 mg/L), se observó que los valores de P_V y EC obtenidos por este trabajo fueron superiores.

La celda de Liu *et al.* (2004), fue un sistema unicameral con cátodo aireado usando 8 electrodos de grafito como ánodo. La celda fue operada en flujo contínuo con un efluente obtenido a partir de una planta local de tratamiento de aguas residuales. La potencia generada por su sistema fue de 26 mW/m^2 (190 mW/m^3) y bajo esas condiciones, la η_{DQO} alcanzada fue de 80%. En contraste, la EC fue relativamente baja, menos del 12%.

En general, los valores bajos de rendimiento de las CCM tratando ARM se atribuyen al hecho de que las ARM son consideradas como efluentes diluidos (bajas concentraciones de sustrato), comparado con otros influentes o sustratos usados en laboratorio.

En primer lugar, se sabe que la producción de potencia en un celda, comúnmente sigue una cinética de Monod con respecto a la concentración de sustrato, por lo tanto, se esperan valores bajos de potencias a partir de usar bajas concentraciones de DQO (Liu & Logan, 2004; Min & Logan, 2004; Torres *et al.*, 2007; Ahn & Logan, 2013).

Segundo, la materia orgánica de las ARM es una compleja mezcla de carbohidratos, lípidos, proteínas y otros agentes contaminantes. Fornero *et al.*

(2010) y otros trabajos, por experiencia colectiva han mostrado que el uso de sustratos complejos como *ARM* y lixiviados se encuentran asociados generalmente a bajas *EC* y relativamente bajas remociones de materia orgánica, mientras que compuestos orgánicos simples, por ejemplo acetato y efluentes simples se encuentran asociados a valores altos de *EC* y remociones de materia orgánica (Min & Logan, 2004; Fornero *et al.*, 2010).

Tercero, la baja conductividad eléctrica de las *ARM*, típicamente menor a 1 mS/cm, puede resultar en bajas densidades de potencia comparado con efluentes que presentan una alta conductividad, o que han sido previamente suplementadas con soluciones amortiguadores para mitigar posibles gradientes de pH (Ahn & Logan, 2013).

Fase 2

En los estudios de caracterización de la segunda fase, donde el influente fue una mezcla de *ARM* y *LRS-BP* de la etapa IV, la R_{int} de la celda fue de 620 Ω y una $P_{v,max}$ de 90 mW/m³ (Figura 15a). Valores más bajos que los obtenidos durante la caracterización usando solamente *ARM*. En un principio, las características electroquímicas de la celda, usando esta mezcla predijeron un rendimiento de la celda más bajo que el obtenido solamente empleando *ARM* como sustrato. Una razón a este patron de comportamiento puede estar relacionada con la carencia de aclimatación de los microorganismos a los *LRS-BP*. Por otro lado, el pH alcalino de la mezcla (aproximadamente 8.3) puede ser otra razón.

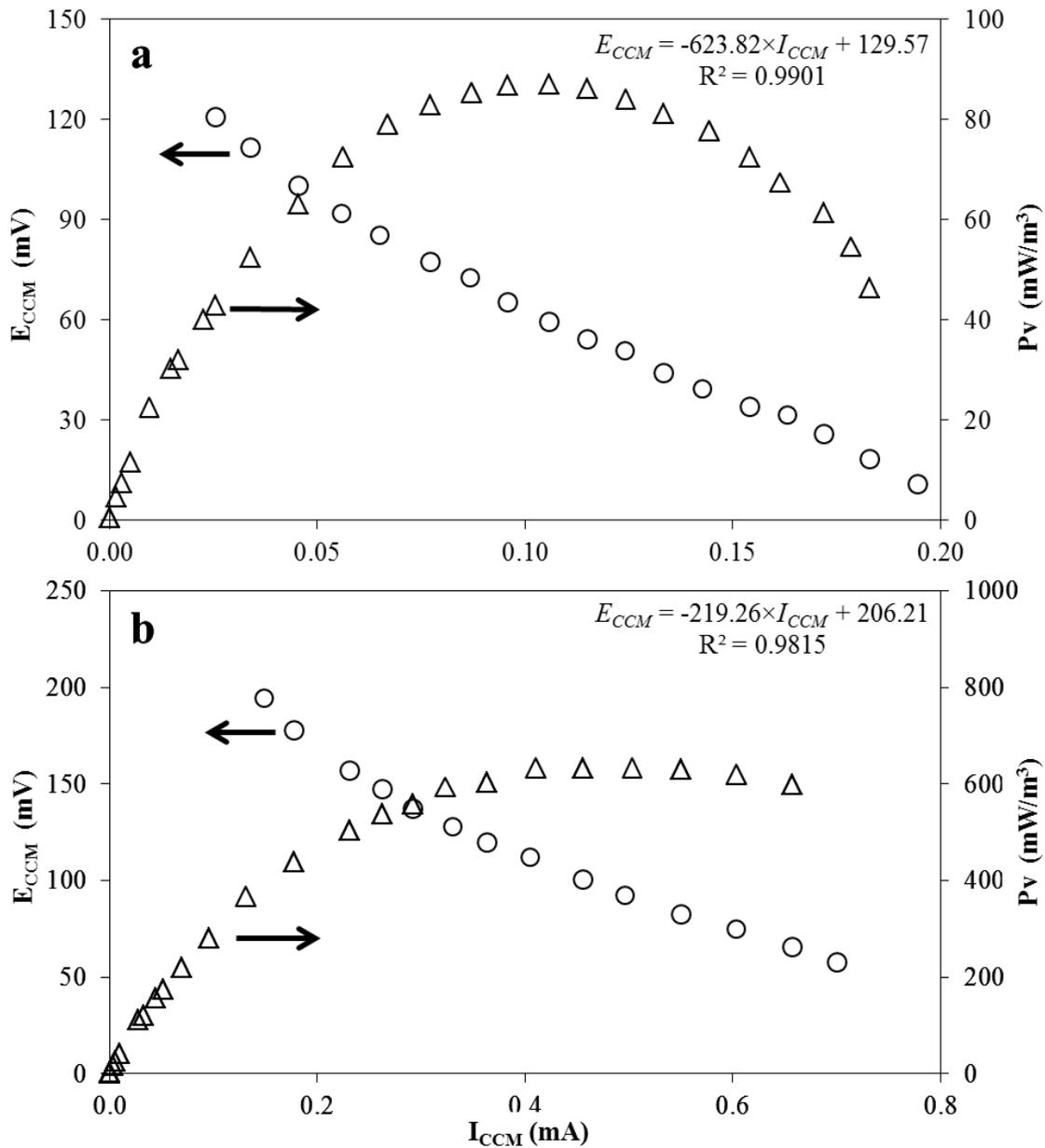


Figura 15. Caracterización electroquímica de las celdas de combustible microbianas cargadas con a) una mezcla de ARM y LRS-BP etapa IV b) solo lixiviados de la sección IV del relleno sanitario. Claves: E_{CCM} , círculos huecos; P_V , triángulos huecos.

Sin embargo, durante la operación en lote, en el periodo 4, se observó una atractiva η_{DQO} (86%), pero una baja potencia volumétrica inferior a 100 mW/m^3 (Figura 14b, Tabla 11). Una vez más, la falta de aclimatación de la biomasa a lo

recalcitrante de los lixiviados pudo causar este efecto negativo. Además, la *NF-117* probablemente no fue la mejor membrana elegida para operar una *CCM* con este tipo de efluentes alcalinos. Se sabe que las *MIPs* que son altamente selectivas usadas en celdas de combustible de hidrógeno, por ejemplo *NF-117*, no son tan ideales para ser usadas en *CCMs* (Fornero *et al.*, 2010; Rozendal *et al.*, 2006, Zhao *et al.*, 2006; Fornero *et al.*, 2008). Además, Harnisch *et al.* (2008), reportó que usando una membrana de intercambio aniónica en una *CCM* es posible obtener mejores resultados que usando una *MIP*.

En el periodo 4, se diluyeron los lixiviados con *ARM* con el objetivo de incrementar por un lado la concentración de *DQO* inicial y reducir el pH de los lixiviados con esta mezcla. Se esperaba que con esta mezcla de ambos efluentes se obtuvieran mejores resultados. You *et al.* (2006) utilizaron una estrategia similar diluyendo inicialmente lixiviados previo a su tratamiento en una *CCM*. Sin embargo, ellos usaron agua potable para reducir la *DQO* de los lixiviados, una situación debatible, desde el punto de vista que están contaminando agua limpia. En nuestro caso, los resultados muestran que la mezcla de *ARM* y lixiviados no necesariamente mejoró el rendimiento de la *CCM*, excepto en la remoción de materia orgánica.

Antes de iniciar el periodo 5, la *CCM* fue nuevamente caracterizada utilizando 100% de *L-4* como sustrato. Se encontró una resistencia considerablemente baja (220Ω) y una atractiva $P_{v,max}$ de 650 mW/m^3 (Figura 15b) mucho más alta que la $P_{v,max}$ obtenida en la caracterización cuando la *CCM* fue cargada con 100% de *ARM*.

Durante la operación en lote, en el periodo 5 se encontró un incremento tanto de la *EC* y la P_v , mientras que un moderado valor de η_{DQO} 53% fue obtenido (Tabla 11), a pesar de que en ese periodo no se reinoculó la celda. Como se discutió anteriormente, un proceso de aclimatación benéfico pudo haber sido responsable de esta mejora (Ortega-Martínez *et al.*, 2012, 2013). La tendencia de una relativa alta P_v fue mantenida durante el periodo 6 cuando la alimentación fue 100 de *L-1*. Sin embargo, la η_{DQO} y *EC* fueron más bajas que en el periodo 5.

6.2.2 Comparación del efecto de inóculo enriquecido en bacterias reductoras de Fe(III) sobre el rendimiento de la CCM

El monitoreo en la concentración de Fe(II) en las dos últimas transferencias seriales del procedimiento de enriquecimiento se muestran en la figura 16.

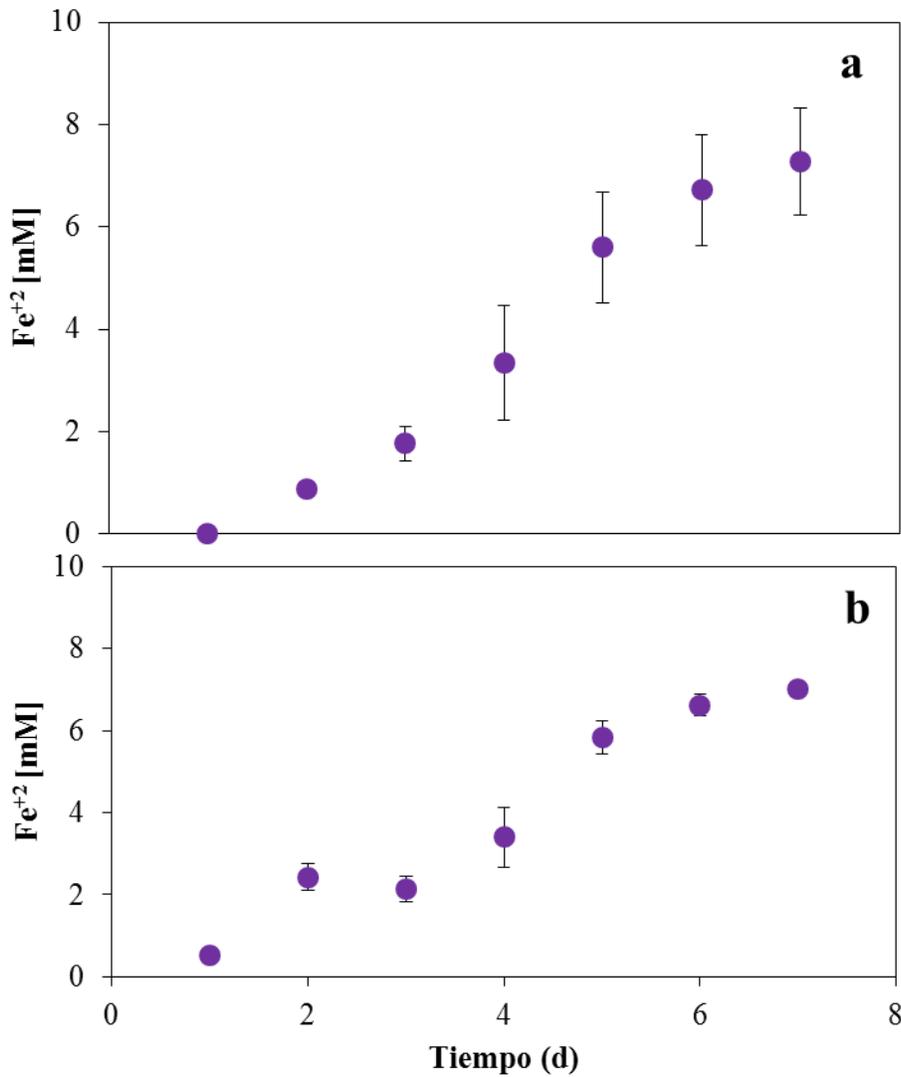


Figura 16. Monitoreo de la aparición de Fe (II) en las dos últimas transferencias seriales, 6 y 7 del proceso de enriquecimiento (cuadro a y b, respectivamente).

Como se aprecia en la figura 16, una concentración máxima de Fe(II) de aproximadamente 8 Mm fue obtenida en ambos casos. Esto sugirió que el inóculo

estaba listo para usarse. Además, esto fue confirmado por los valores similares de ϵ , i.e., 6.4 and 6.5 al finalizar las transferencias seriales 6 y 7, respectivamente, como se puede observar en la figura 17. El inóculo para llevar a cabo la caracterización electroquímica se tomó de la última transferencia serial (transferencia 7, Figura 16b).

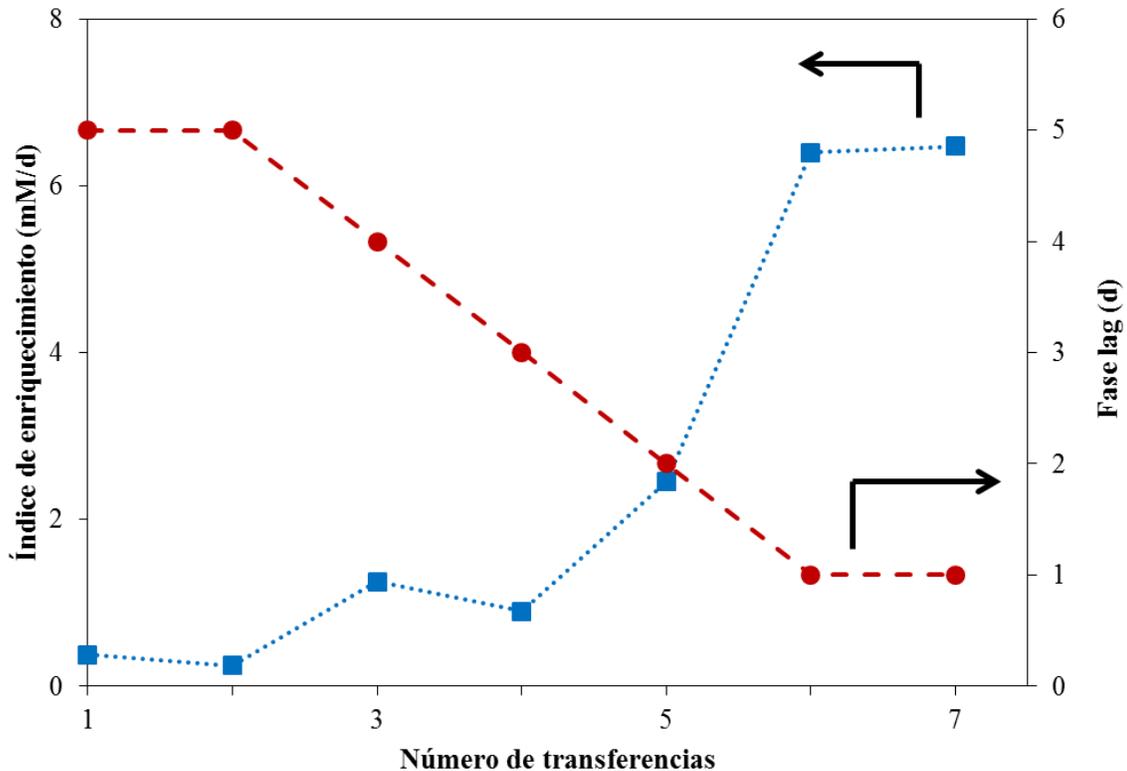


Figura 17. Variación del índice de enriquecimiento en las transferencias seriales del proceso de enriquecimiento y tiempo de la fase lag para la aparición del Fe(II).

La CCM con EG como ánodo e inoculada con *I-En* fue caracterizada por curva de polarización, aplicando el mismo método y condiciones bajo las que fue caracterizada la CCM usando *I-SR* en la actividad 4. La R_{int} obtenida con el uso de *I-En* fue muy baja, 140 Ω , mientras la $P_{V,max}$ alcanzada fue considerablemente alta, aproximadamente 5 000 mW/m^3 , 40% superior que la $P_{V,max}$ obtenida usando *I-SR* (Figura 18, Tabla 12).

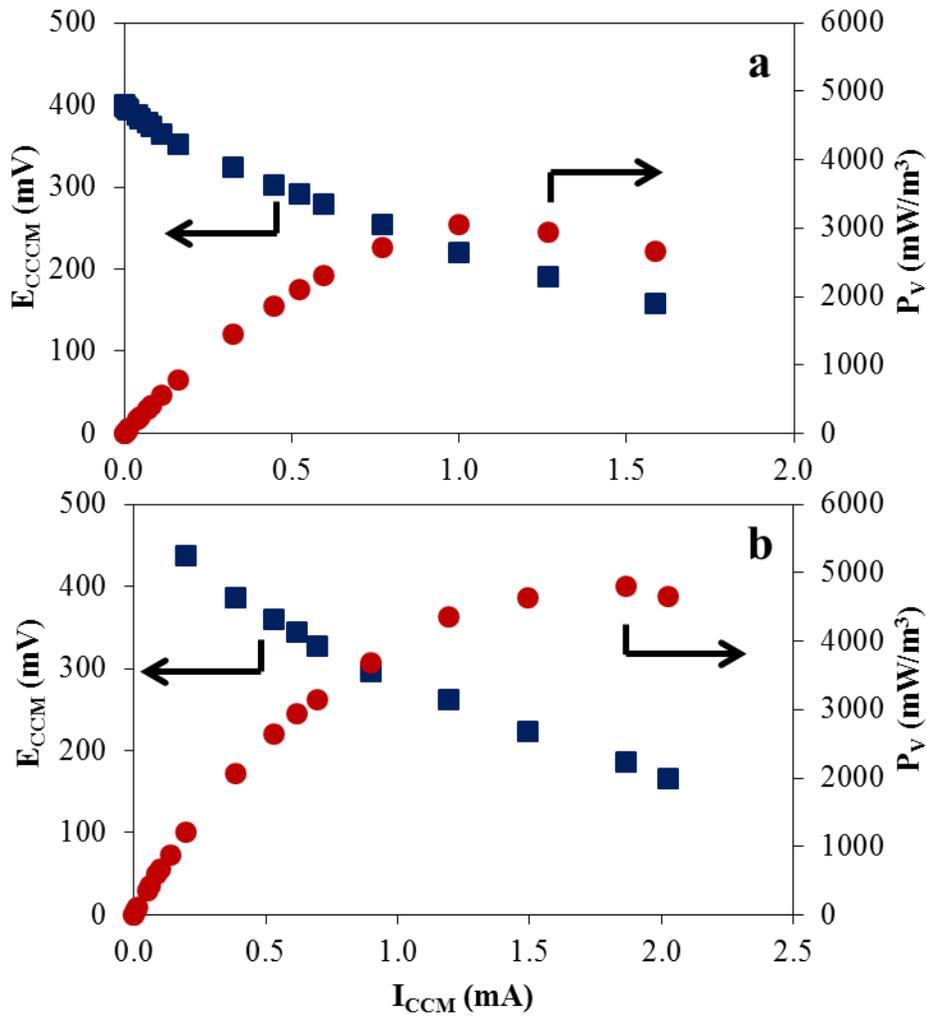


Figura 18. Curva de polarización y potencia volumétrica de una celda de combustible microbiana usando escamas de grafito como ánodo y dos inóculos: (a) Inóculo sulfato-reductor; (b) Inóculo enriquecido en bacterias reductoras de Fe(II).

Esto demuestra que la combinación de usar *I-En* y un ánodo de grafito particulado (*EG*) permite mejorar sustancialmente los resultados.

Tabla 12. Caracterización electroquímica usando dos tipos de inóculos.

Parámetros	Inóculo sulfato reductor (<i>I-SR</i>)	Inóculo enriquecido (<i>I-En</i>)
$R_{int} (\Omega)^a$	273 ± 153	140 ± 15
$P_{S,max} (mW/m^2)^b$	86.4 ± 0.7	135 ± 3
$P_{V,max} (mW/m^3)^c$	3052 ± 23	4820 ± 110
$P_{max} (mW)^d$	0.22 ± 0.005	0.35 ± 0.01
$I_{max} (mA)^e$	3.50 ± 0.6	4.5 ± 0.8
$E_{CCM,max} (mV)^f$	402 ± 1	555 ± 2
$E_{CCM,CA} (mV)^g$	575 ± 33	577 ± 114

Notas: ^aResistencia interna de la celda. ^bDensidad de potencia máxima respecto al área del cátodo. ^cPotencia volumétrica máxima. ^dPotencia máxima. ^eIntensidad de corriente máxima. ^fPotencial máximo bajo la máxima potencia. ^gPotencial de la celda a circuito abierto.

6.3 Etapa 3

6.3.1 Síntesis de nuevas membranas para uso en celdas de combustible microbianas

En la tabla 13 aparece la composición de las 14 membranas que se lograron sintetizar. Durante el proceso de deshidratación de las membranas llevado a cabo durante 9 h a 70 °C, se observó que a partir de la hora 5, la pérdida de humedad alcanzó su máximo valor. Además, se llevó a cabo un proceso de deshidratación de estas membranas a la temperatura del laboratorio (25 °C aproximadamente), encontrando que bajo estas condiciones, el tiempo aproximado de deshidratación para alcanzar los mismo resultados que con una temperatura constante de 70 °C, fue de 100 h. Este último proceso es importante debido a que es posible alcanzar los mismos resultados, en un tiempo de 100 h pero sin llevar a cabo un gasto de energía.

Durante el proceso de deshidratación se observó que aquellas membranas con un contenido mayor de agar, disminuyeron en mayor proporción su diámetro a medida que el proceso de deshidratación se llevó a cabo.

Por otro lado, se llevó a cabo un estimado del costo de producción de cada membrana y se comparó con el costo comercial de la membrana *NF-117*. Los costos de las membranas sintetizadas van desde los 14 a los 200 dólares/m² (Tabla 13). Las membranas más baratas son las membranas a base únicamente de agar, por lo tanto la membrana más económica fue la de agar 2%. Por otro lado, las membranas más caras son aquellas que en su composición fueron suplementadas con Nafion líquido.

Tabla 13. Costo de síntesis de las membranas propuestas.

Membrana	Costo (dólares/m ²)
Agar 2%	14
Agar 4%	28
Agar 6%	41
Agar 8%	55
Agar 2%-KCl10 %	35
Agar 4%-KCl10 %	48
Agar 6%-KCl10 %	62
Agar 8%-KCl10 %	75
Agar 2%-KCl 2%	18
Agar 2%-KCl 4%	22
Agar 2%-KCl 6%	26
Agar 2%-KCl 8%	31
Agar 2%-Nafion 1%	107
Agar 2%-Nafion 2%	200
Nafion [®] 117	1733

6.3.2 Caracterización físicoquímica y electroquímica de las nuevas membranas para uso en celdas de combustible microbianas

Una vez que se obtuvieron sintetizadas las membranas, se llevó a cabo la caracterización físicoquímica de las mismas, para determinar sus propiedades y poder comparar contra las propiedades de otras membranas comerciales y de nuevo tipo, en particular *NF-117*.

Determinación del espesor de las membranas deshidratadas

A continuación, la tabla 14 muestra el espesor de cada una de las 14 membranas sintetizadas una vez que fueron deshidratadas. Como era de esperarse, el espesor aumentó con respecto al incremento en la cantidad de agar y de KCl.

Tabla 14. Espesor de las membranas.

Membrana	Espesor (μm)
Agar 2%	98.40 \pm 13.19
Agar 4%	222.17 \pm 15.68
Agar 6%	288.37 \pm 2.92
Agar 8%	294.86 \pm 0.80
Agar 2%-KCl10 %	ND
Agar 4%-KCl10 %	295.70 \pm 0.72
Agar 6%-KCl10 %	303.13 \pm 10.50
Agar 8%-KCl10 %	310.55 \pm 0.43
Agar 2%-KCl 2%	190.60 \pm 32.96
Agar 2%-KCl 4%	283.15 \pm 3.89
Agar 2%-KCl 6%	ND
Agar 2%-KCl 8%	ND
Agar 2%-Nafion 1%	94.29 \pm 7.32
Agar 2%-Nafion 2%	105 \pm 2.89

ND: No determinado.

Resistencia y conductividad protónica de las membranas

La tabla 15 muestra los valores de la resistencia experimental y teórica en base al espesor determinado en condiciones de hidratación, para tres diferentes temperaturas. Temperaturas cercanas a la temperatura en que generalmente opera una CCM, 20, 30 y 40 °C.

Sorprendentemente, contrario a lo esperado las membranas a base de agar presentaron valores de resistencia bajos. El valor de la resistencia aumentó a medida que se incrementó la concentración de agar.

Por otro lado, cuando se le agrega KCl a las membranas de agar, el valor de la resistencia disminuye ligeramente. Es decir, hasta este punto no se justifica el hecho de usar KCl como complemento en las membranas.

Además, el valor determinado experimentalmente se encuentra muy cercano al valor predicho teóricamente.

Respecto a la conductividad protónica, nuevamente los resultados obtenidos para estas membranas fueron alentadores y sorprendentes. En la tabla 16 se muestran los valores obtenidos para cada una de las membranas sintetizadas a una temperatura de 30 °C.

Analizando detenidamente las membranas a base de agar, es posible observar que la concentración de este polímero tiene por sí solo una influencia positiva sobre el valor de conductividad (Figura 19). Por otro lado, a partir de una concentración de 4% de agar, se logra obtener un valor máximo de conductividad protónica y este valor ya no incrementa a pesar de que la concentración de agar incrementa hasta 6 y 8% de agar.

En busca de incrementar la conductividad protónica de las membranas, se optó por agregar una sal de KCl a las membranas de agar. Dos distintas series fueron creadas.

La primera fueron membranas en donde la concentración de agar fue constante de 2% y se varió la concentración de KCl desde 2 a 10%, observando de acuerdo a la figura 19 que en general el KCl no tuvo un efecto sinérgico positivo como se esperaba. La membrana de agar 2%-KCl 2%, fue la que superó ligeramente la conductividad protónica a las membranas de agar. Sin embargo, cuando la concentración de KCl aumentó a 4, 6, 8 y 10% la conductividad protónica no mostró un comportamiento ascendente ni estable como se había hipotetizado inicialmente. Esto puede explicarse por dos razones:

- (i) Síntesis de la membrana: Durante el proceso de síntesis se forman cristales de KCl en la superficie de las membranas, cristales sobre los cuales no se tuvo una cuantificación controlada y que fueron removidos durante la manipulación.
- (ii) Preparación de la membrana para su análisis: como se describió en la técnica, previo a llevar a cabo el análisis de conductividad protónica, las membranas son hidratadas en agua destilada durante 5 minutos, tiempo en el cuál las membranas se hidratan, aumentan su volumen y una gran concentración de KCl se redisuelve en el agua destilada.

Sin embargo, en la segunda serie de las membranas de agar-KCl, en donde la concentración de KCl ahora es una constante, 10%, y se varía la concentración de agar desde 2, 4, 6 y 8% sí se observa un tendencia a incrementar la conductividad protónica a medida que se incrementa la concentración de agar.

Sólo en esta situación, las membranas de agar-KCl muestran un efecto sinérgico positivo. Por un lado, encontramos que las membranas de agar, a medida que se incrementa la concentración de este polímero incrementa la conductividad protónica, sin embargo, bajo esta misma tendencia a incrementar la concentración de agar y con una concentración constante de KCl (10%) observamos que esta sal incrementa considerablemente la conductividad protónica hasta aproximadamente 7×10^{-3} , en el caso de la membrana Agar 6%-KCl 10%.

Tabla 15. Valores de los parámetros de ajuste para determinar R_0 teórica y su comparación con el valor experimental.

Membrana	Espesor (μm)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Resistencia Experimental (Ω)	R_0 (Ω)	R_p	Tau	n
Agar 2%	274	20	7.25	7.22	15.63	6.73E-07	0.92
		30	5.74	5.64	14.54	6.26E-07	0.90
		40	4.71	4.65	12.47	6.56E-07	0.92
Agar 4%	635.33	20	12.6	12.65	24.38	6.21E-07	0.83
		30	9.75	9.81	18.82	6.60E-07	0.83
		40	7.9	8.02	18.14	6.80E-08	0.80
Agar 6%	1010	20	22.1	21.57	14.58	1.72E-07	0.73
		30	16.6	16.22	11.35	2.20E-07	0.72
		40	12.8	12.48	14.28	2.19E-07	0.67
Agar 8%	1420	20	28.7	28.24	28.48	1.40E-07	0.77
		30	22.2	21.53	30.2	1.23E-07	0.72
		40	17.6	17.17	26.19	1.33E-07	0.71
Agar 2% + KCl 2%	312.703	20	5.68	5.58	5.58	2.30E-05	0.56
		30	4.93	4.86	4.86	2.80E-05	0.59
		40	4.23	4.17	4.17	2.60E-05	0.60
Agar 2% + KCl 4%	354.566	20	9.87	9.75	9.75	1.10E-06	0.70
		30	8.19	8.09	8.09	1.40E-06	0.70
		40	6.87	6.81	6.81	1.70E-06	0.80
Agar 2% + KCl 6%	367.897	20	14	13.71	1.56	1.30E-05	0.31
		30	12.67	12.41	1.44	2.70E-05	0.28
		40	12.44	12.23	2.7	1.20E-04	0.26
Agar 2% + KCl 8%	313.121	20	7.14	6.93	2.5	7.01E-07	0.68
		30	6.24	6	2.13	8.01E-07	0.60
		40	5.56	5.39	1.71	1.22E-06	0.60
Agar 2% +	283.738	20	6.33	6.13	10.86	1.40E-06	0.60

KCl 10%		30	5.08	4.91	10.86	2.81E-06	0.50
		40	4.27	4.11	7	3.41E-06	0.50
Agar 4% + KCl 10%	533.569	20	13.03	12.77	1.52	5.00E-06	0.42
		30	10.86	10.62	1.59	7.40E-06	0.39
		40	8.73	8.52	2.15	1.70E-05	0.35
Agar 6% + KCl 10%	737.311	20	4.76	4.73	7.6	2.00E-06	0.65
		30	3.95	4	1.7	2.09E-06	0.80
		40	3.36	3.34	1.94	2.00E-06	0.66
Agar 8% + KCl 10%	813.209	20	6.09	5.99	1.12	1.50E-05	0.45
		30	5.21	5.13	0.79	1.50E-05	0.50
		40	4.46	4.41	0.65	2.40E-05	0.50
Agar 2%-Nafion 1%	284	20	8.75	8.62	18.01	1.21E-06	0.79
		30	7.02	6.87	25.09	1.11E-06	0.79
		40	5.69	5.60	18.92	1.19E-06	0.81
Agar 2%-Nafion 2%	290	20	6.58	6.54	32.86	6.06E-07	0.89
		30	5.19	5.14	35.86	5.36E-07	0.89
		40	4.18	4.12	38.74	5.00E-07	0.89

Tabla 16. Conductividad protónica de las membranas a 30 °C.

Membranas	Conductividad protónica (S/cm)
Agar 2%	1.81E-03
Agar 4%	2.43E-03
Agar 6%	2.32E-03
Agar 8%	2.43E-03
Agar 2%-KCl 10%	2.32E-03
Agar 4%-KCl 10%	1.93E-03
Agar 6%-KCl 10%	7.10E-03
Agar 8%-KCl 10%	5.80E-03
Agar 2%-KCl 2%	2.68E-03
Agar 2%-KCl 4%	1.61E-03
Agar 2%-KCl 6%	1.13E-03
Agar 2-KCl 8%	1.91E-03
Agar 2%-Nafion 1%	1.54E-03
Agar 2%-Nafion 2%	2.12E-03

Es decir, solo bajo estas condiciones se aprecia un efecto de sinergia del agar con la sal de KCl, y en estas condiciones se obtuvo la membrana con mayor conductividad protónica.

Nuevamente, las variaciones de la conductividad protónica que se aprecian, se atribuyen al proceso de preacondicionamiento de la membrana y por la pérdida de KCl en forma de cristales durante su respectiva síntesis.

Finalmente, respecto a las membranas híbridas de agar 2%-Nafion líquido. Se observó una tendencia a incrementar la conductividad protónica, a medida que la concentración de Nafion líquido incrementó. Sin embargo, la adición de Nafion líquido a las membranas de agar 2%, no mejoró significativamente el valor de conductividad con respecto a las membranas de agar 2% pero el costo de estas membranas por tener Nafion líquido si se incrementa sustancialmente desde los 14 hasta los 200 dólares/m² de membrana. Por las razones de costo y la poca diferencia en cuánto a mejora de la conductividad protónica no se justifica el uso de Nafion líquido.

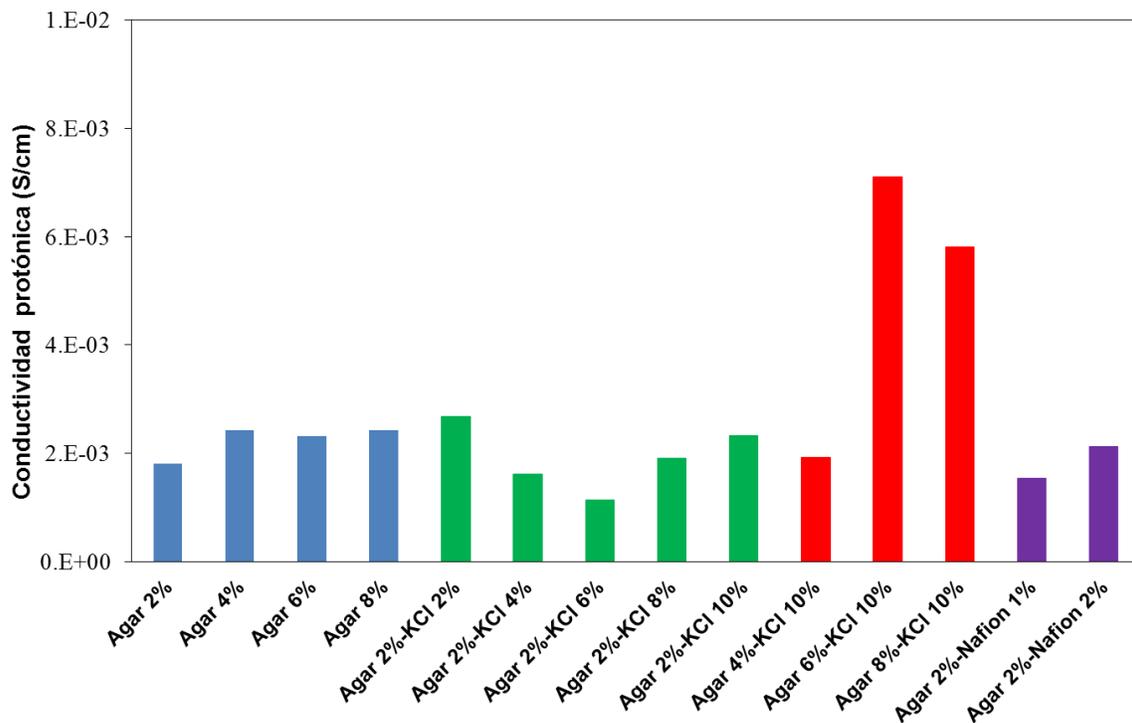


Figura 19. Conductividad protónica de las 14 membranas propuestas.

Permeabilidad al oxígeno de las membranas

En la figura 20 se muestran las cinéticas de permeabilidad a oxígeno para la serie de membranas sintetizadas en este trabajo de tesis. Mientras que en la figura 21, aparece el coeficiente de difusividad de oxígeno para cada una de las membranas y se compara experimentalmente con la membrana *NF-117*.

Respecto a la permeabilidad al oxígeno, se observa que a medida que se incrementa la concentración del polímero agar, disminuye la permeabilidad a oxígeno. Analizando este resultado con los otros obtenidos, esto indica que aumentar la cantidad de agar, no solo ayuda a incrementar el valor de conductividad, sino que también tiene un efecto favorable sobre la permeabilidad al oxígeno, disminuyendo este parámetro.

Por otro lado, aquellas membranas en las que evalúa el efecto del incremento de KCl, en general se observa que la permeabilidad a oxígeno aumenta a medida que se incrementa la concentración de KCl y llega a un punto máximo y luego desciende. Este comportamiento se atribuye nuevamente a que previo a su análisis, las membranas fueron previamente hidratadas con agua destilada. Durante este proceso, una concentración de cristales de KCl que forman parte de la membrana se disuelven y por lo cual dejan huecos por los cuáles el oxígeno puede atravesar fácilmente.

Es difícil observar claramente una tendencia en todas las membranas que contienen KCl, pero la razón es la misma para todas estas.

Finalmente, en las membranas agar-Nafion la permeabilidad disminuye a medida que la concentración de Nafion aumenta.

Una membrana de *NF-117* también fue sometida a esta técnica y de acuerdo a los datos obtenidos, la permeabilidad de esta membrana es mayor que respecto a las membranas de agar.

Hablando en términos del coeficiente de difusión de oxígeno (cm^2/s), la *NF-117* tiene el valor más pequeño. Mientras que de la serie de membranas de agar, la membrana de agar 2%.

La tabla 17 muestra los valores de permeabilidad a oxígeno y del coeficiente de difusividad.

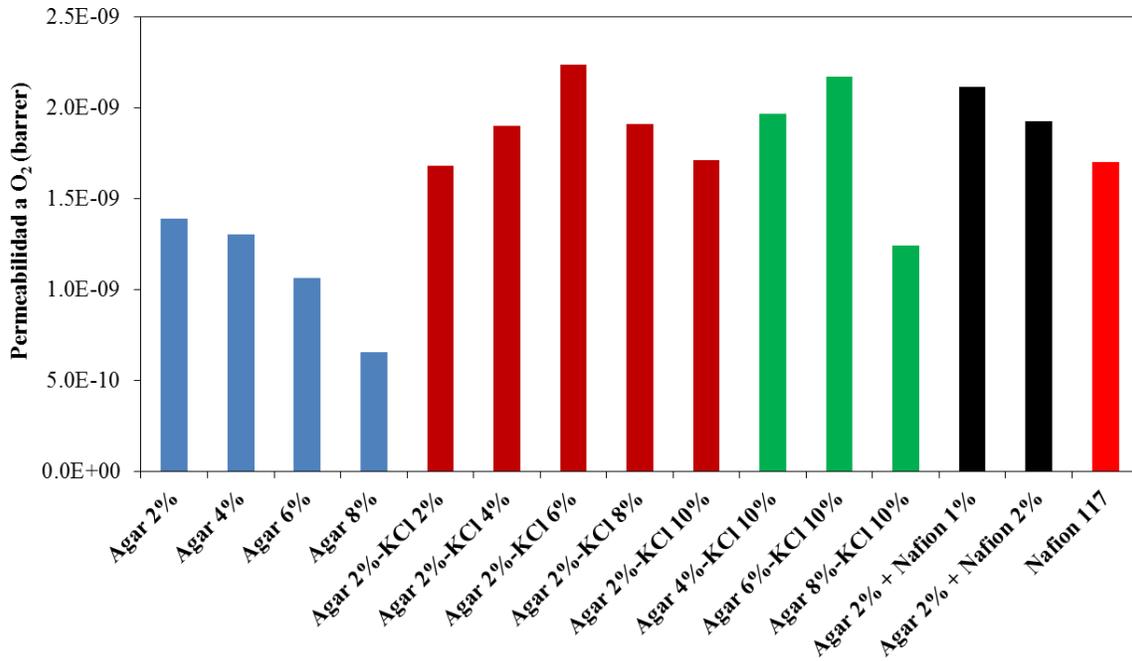


Figura 20. Permeabilidad a oxígeno de las membranas de agar, agar-KCl y agar-Nafion.

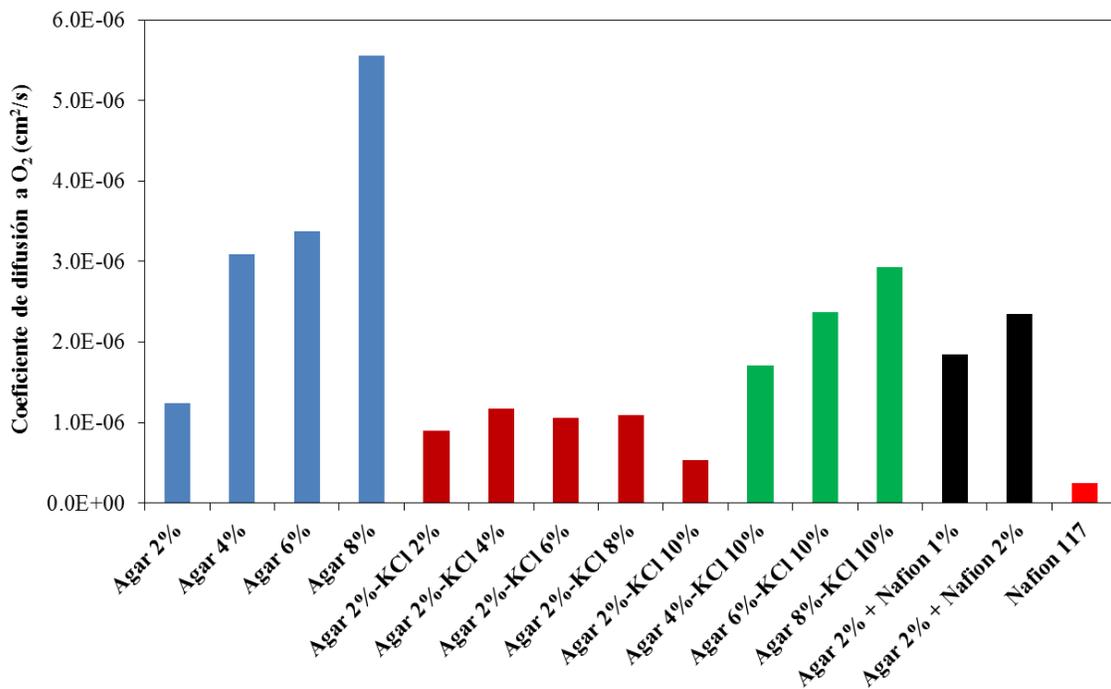


Figura 21. Coeficiente de difusión de oxígeno de las membranas de agar, agar-KCl y agar-Nafion.

Tabla 17. Permeabilidad y coeficiente de difusión de oxígeno de las membranas propuestas.

Membrana	Permeabilidad (Barrers)	Coeficiente de difusión (cm²/s)
Agar 2%	1.39E-09	1.24E-06
Agar 4%	1.30E-09	3.09E-06
Agar 6%	1.06E-09	3.38E-06
Agar 8%	6.53E-10	5.56E-06
Agar 2%-KCl 2%	1.68E-09	8.94E-07
Agar 2%-KCl 4%	1.90E-09	1.17E-06
Agar 2%-KCl 6%	2.23E-09	1.06E-06
Agar 2%-KCl 8%	1.91E-09	1.09E-06
Agar 2%-KCl 10%	1.71E-09	5.34E-07
Agar 4%-KCl 10%	1.96E-09	1.71E-06
Agar 6%-KCl 10%	2.17E-09	2.37E-06
Agar 8%-KCl 10%	1.24E-09	2.93E-06
Agar 2% + Nafion 1%	2.11E-09	1.85E-06
Agar 2% + Nafion 2%	1.93E-09	2.35E-06
Nafion 117	1.70E-09	2.49E-07

Energía de activación de las membranas

Otra característica importante de las membranas es su energía de activación. En la tabla 18 se muestran los valores de energía de activación obtenidos para cada membrana.

Tabla 18. Energía de activación de las membranas.

Membranas	Energía de activación (Kcal/mol)
Agar 2%	3.78
Agar 4%	3.89
Agar 6%	4.32
Agar 8%	4.45
Agar 2%-KCl 10%	3.03
Agar 4%-KCl 10%	3.59
Agar 6%-KCl 10%	2.91
Agar 8%-KCl 10%	2.88
Agar 2%-KCl 2%	2.62
Agar 2%-KCl 4%	3.06
Agar 2%-KCl 6%	1.51
Agar 2-KCl 8%	2.60
Agar 2%-Nafion 1%	3.86
Agar 2%-Nafion 2%	3.91

Estos resultados indican que a medida que sea mayor el valor de energía de activación, mayor será la cantidad de energía necesaria para que se pueda llevar a cabo la conductividad protónica. En general, las membranas que obtuvieron los valores más atractivos respecto a la energía de activación fueron aquellas membranas con un bajo contenido de agar (2%), y en las cuales se fue incrementando la concentración de KCl (10%). Es decir, en este caso de acuerdo a los valores obtenidos, el uso de KCl para las membranas favorece la reducción en la energía de activación.

Respecto a las membranas de agar, se observó que a medida que se incrementa la concentración de este polímero, es necesaria una mayor energía de activación.

Propiedades mecánicas de las membranas

Las propiedades mecánicas fueron otra de las características determinadas para caracterizar a las membranas.

En la figura 22 se muestra que para la serie de membranas de agar, la resistencia de las membranas aumenta con respecto a la concentración del polímero de agar.

Por otro lado, para la serie de membranas en donde se mantiene constante la concentración de agar (2%) y se varía la concentración de KCl desde 2% hasta 10%, se observa que la fuerza de las membranas disminuye a medida que la concentración de KCl aumenta (Figura 23).

Finalmente, en las membranas donde la concentración de KCl se mantuvo constante (10%) y se evaluó el efecto sinérgico con la variación de la concentración de agar desde 2 hasta 8%, se aprecia en la figura 24 que el incremento en la concentración de la base polimérica de la membrana, agar, al igual que en la figura 22, produce un incremento en la fuerza de la membrana a medida que se incrementaba la concentración de agar. Es decir, el incremento en la concentración de agar contrarresta el efecto de fragilidad dado por KCl de acuerdo a los datos obtenidos y mostrados en la figura 23.

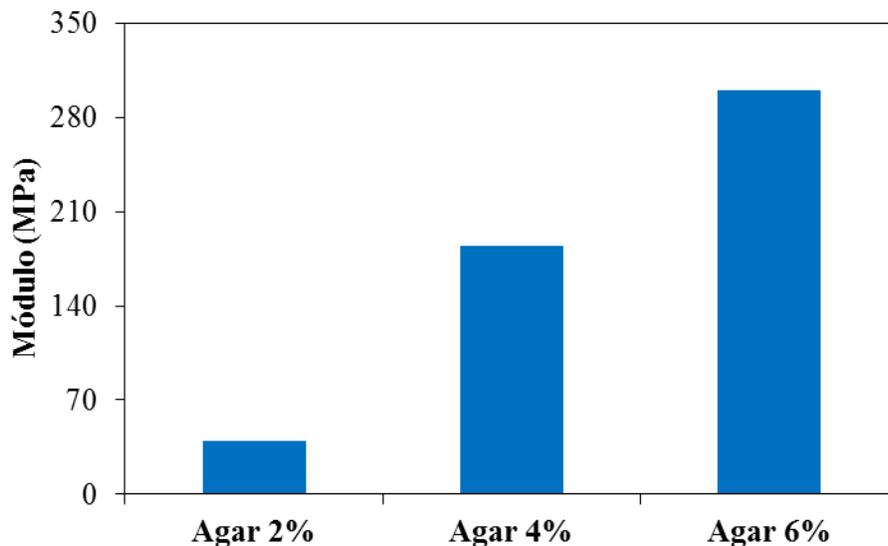


Figura 22. Fuerza mecánica en las membranas de agar.

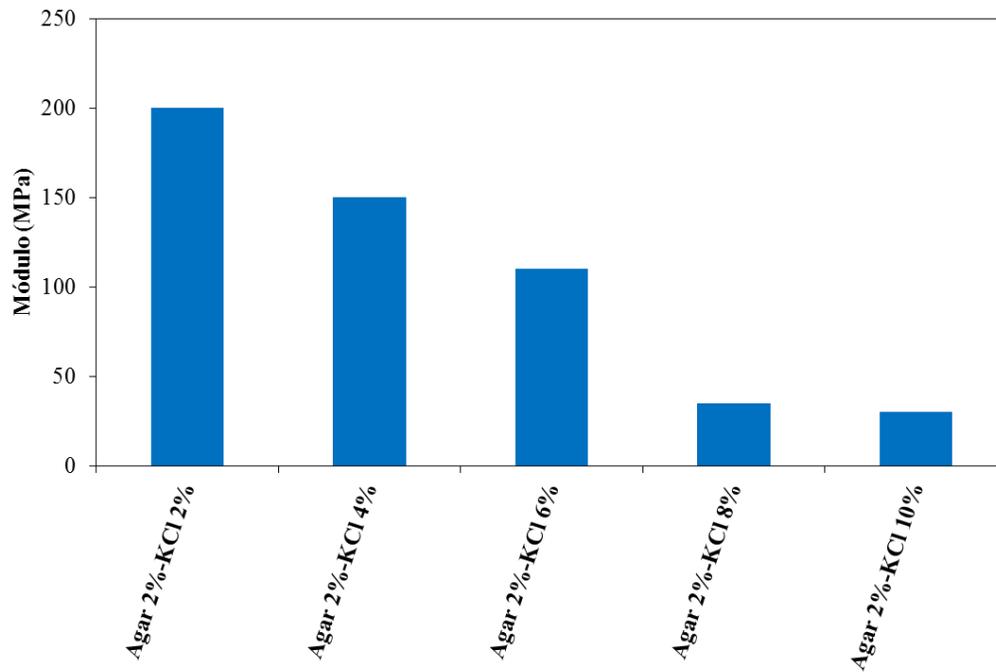


Figura 23. Fuerza mecánica en las membranas de agar constante (2%) variando la concentración de KCl.

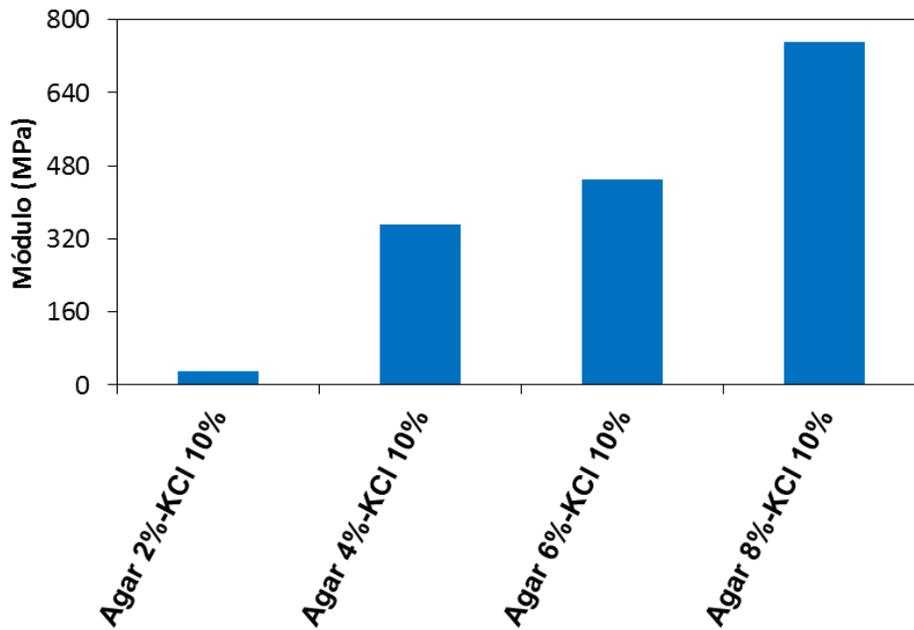


Figura 24. Fuerza mecánica en las membranas, KCl (10%) variando la concentración de agar.

Características morfológicas

Finalmente, se realizaron unas microscopías electrónicas de barrido para apreciar la morfología de un corte transversal de las membranas.

La figura 25 muestra una serie de microscopías de diferentes membranas a diferentes aumentos. Esto ayudó a entender el porqué de algunos resultados. La membrana de agar 2%, figura 25a y 25b muestran una textura firme, uniforme y sin una porosidad aparente. Esto permitió tener resultados de permeabilidad a oxígeno y coeficiente de difusión con una tendencia clara. Sin embargo, aquellas membranas que en su constitución tienen KCl, a medida que se incrementa la concentración de esta sal, existe una mayor cantidad de depósitos de KCl uniformemente distribuidos. Depósitos que son disueltos cuando estas membranas se poenen en contacto con agua destilada para hidratar las membranas, antes de ser analizadas para determinar su permeabilidad a oxígeno o la propia conductividad protónica.

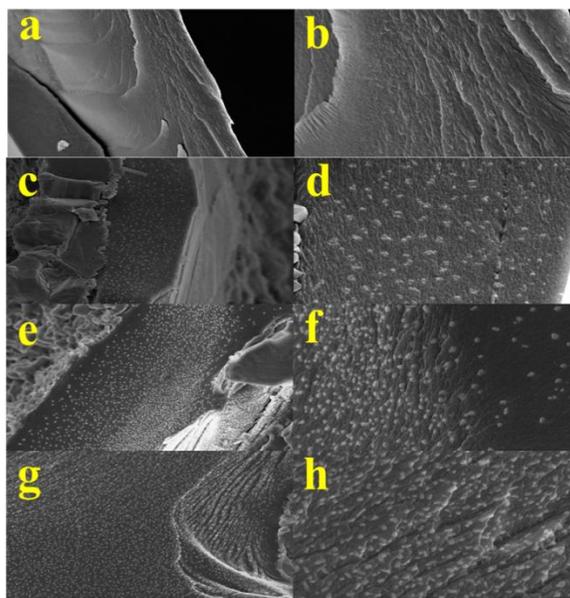


Figura 25. Micrografía de cortes transversales de varias membranas: agar 2% cuadros “a” y “b” a 1000 y 3500 X, respectivamente; agar 2% - KCl 2% cuadros “c” y “d” a 1000 y 3500 X, respectivamente; agar 2%-KCl 10% cuadros “e” y “f” a 1000 y 3500 X, respectivamente; agar 8%-KCl 10% cuadros “g” y “h” a 1000 y 3500 X, respectivamente.

En conclusión, todas las membranas propuestas y analizadas tienen características interesantes y pueden ser utilizadas bajo diferentes condiciones.

6.3.3 Caracterización electroquímica de celdas de combustible microbianas usando nuevas membranas

Una vez que se caracterizaron todas las membranas propuestas, se eligieron 3 membranas para probar su uso directamente en celda: agar 2% (*M2*); agar 6% (*M6*), agar 2%-Nafion 1% (*MH*). Todas ellas comparadas bajo las mismas condiciones de operación de la celda contra la membrana *NF-117*.

La tabla 19 muestra un detallado reporte de los valores obtenidos a partir de las caracterizaciones electroquímicas de las celdas equipadas con estas membranas. En general, las R_{int} fueron bajas para todas las celdas. Es decir, los valores obtenidos respecto a este parámetro por las membranas alternativas fueron bastante alentadores.

Las R_{int} más bajas fueron obtenidas con las membranas *M6* y *MH*. Sin embargo, en términos de potencia, la $P_{v,max}$ obtenida fue con la *MH* (3 400 mW/m³). Por otro lado, el valor más bajo obtenido de $P_{v,max}$ fue con la *M2* (2 150 mW/m³). La *M2* es la membrana de menor costo de síntesis de las 14 membranas sintetizadas.

Tabla 19. Caracterización electroquímica de celdas de combustible microbianas, equipadas con diferentes membranas.

Parámetros	Membranas			
	<i>M2</i> ^a	<i>M6</i> ^b	<i>MH</i> ^c	<i>NF-117</i> ^d
R_{int} (Ω)	112 ± 4	90 ± 5	88 ± 3	110 ± 1
$P_{v,max}$ (mW/m ³) ^e	2146 ± 358	2374 ± 234	3383 ± 474	14246 ± 1450
I_{CCM} (mA) ^f	1.24 ± 0.10	1.44 ± 0.07	1.56 ± 0.11	3.20 ± 0.23
P_s (mW/m ²) ^g	61 ± 10	67 ± 6	96 ± 13	403 ± 41
$E_{CCM,CA}$ (mV) ^h	363 ± 26	339 ± 25	444 ± 15	724 ± 17

Notas: ^amembrana de agar 2%. ^bmembrana de agar 6%. ^cmembrana de agar 2% + Nafion 1%. ^dMembrana Nafion 117. ^ePotencia volumétrica máxima. ^fDensidad de corriente a la máxima potencia. ^gDensidad de potencia superficial con respecto al cátodo. ^hVoltaje a circuito abierto.

Por otro lado, usando la membrana *NF-117* como membrana de comparación, la *CCM* mostró una $P_{V,max}$ de 14 200 mW/m³, sin embargo el valor de R_{int} fue de mismo orden que las *M2*, *M6* y *MH*. Es decir, las P_V s obtenidas por las membranas alternativas fueron desde un 14 a 25% de la potencia observada con la *CCM* usando la membrana convencional *NF-117*.

Debido a la dificultad para poder concluir sobre cuál membrana era mejor, debido a que las membranas *M2*, *M6* y *MH* son considerablemente más económicas que la *NF-117*, pero por otro lado su producción de potencia durante la caracterización fue considerablemente menor, se decidió establecer una relación de potencia producida contra el costo de la membrana utilizada. Es decir, una relación potencia-costo.

A partir de este índice, a pesar de las potencias bajas, se obtuvo que las membranas alternativas exhibieron una relación alta de potencia-costo, 0.9 a 4.4 mW/US\$, comparado con *NF-117*, para la cual el índice fue de 0.23 mW/US\$ (tabla 20). De acuerdo a este índice, los mejores resultados corresponden a las membranas *M2*, *M6* y *MH*.

Tabla 20. Relación potencia producida-costo de la membrana.

Membrana	P_s^a (mW/m ²)	Costo (US\$/m ²)	Relación Potencia-Costo (mW/US\$)
<i>NF-117</i>	403 ± 41	1733	0.23
<i>M2</i>	61 ± 10	14	4.36
<i>M6</i>	67 ± 6	41	1.63
<i>MH</i>	96 ± 13	107	0.89

^aDensidad de potencia catódica

Vale la pena mencionar que existen solo unos pocos trabajos en los cuales las membranas o separadores, son similares a las membranas probadas en este trabajo: Puente salino y una pared de agar (Min *et al.* 2005; Patil *et al.* 2009; Kargi & Eker 2007). En la tabla 21 se resumen las características de operación usando estas membranas/separadores y resultados de su uso.

Tabla 21. Rendimiento de las CCMs usando separadores de agar y membrana de Nafion.

Separador/ membrana	Tipo de celda	operación	Resultados (Densidad de potencia; Resistencia interna; Potencial)	Referencia
Puente salino	Doble cámara	Lote; 4.22 g/L acetato de sodio; 30 °C; <i>G. metallirreducens</i>	2.2 mW/m ² ; 19920 Ω; < 20 mV	Min <i>et al.</i> 2005
Nafion 117	Doble cámara	Lote; 4.22 g/L acetato de sodio; 30 °C; <i>G. metallirreducens</i>	4071 mW/m ² ; 1286 Ω; < 350 mV	Min <i>et al.</i> 2005
Puente salino	Doble cámara	Lote; 1.46 g DQO/L industria chocolatera; 28 ± 2 °C; Lodos activados como inóculo	145 mW/m ² ; R _{int} NR; 190 mV (estimados de la figura 1 del artículo)	Patil <i>et al.</i> 2009
Nafion 117	Doble cámara	Lote; 1.46 g DQO/L industria chocolatera; 28 ± 2 °C; Lodos activados como inóculo	230 mW/m ² ; R _{int} NR; 235 mV (estimados de la figura 1 del artículo)	Patil <i>et al.</i> 2009
Nafion 117	Doble cámara	Lote; 2.0 g DQO/L 28 ± 2 °C; glucosa; Lodos activados como inóculo	245 mW/m ² ; R _{int} NR; 242 mV (estimados de la figura 1 del artículo)	Patil <i>et al.</i> 2009
Pared de agar- salina	Doble cámara	Lote; 6.0 g DQO/L; aguas residuales sintéticas compuesta de melazas 26 ± 2 °C; Cultivo mixto acidogénico	2.9 mW/m ² ; R _{int} NR; Potential NR	Kargi & Eker 2007
Membrana de agar	Unicameral	3.5 g DQO/L lixiviados semisintéticos; 22 ± 1 °C; <i>I-SR</i>	96 ± 13 mW/m ² ; 88 ± 3 Ω; 444 ± 15 mV	Este trabajo
Nafion 117	Unicameral	3.5 g DQO/L lixiviados semisintéticos; 22 ± 1 °C; <i>I-SR</i>	403 ± 41 mW/m ² ; 110 ± 1 Ω; 724 ± 17 mV	Este trabajo

NR: No reportado

En general, los valores reportados de densidad de potencia por el uso de las membranas alternativas propuestas en este trabajo, son superiores a los reportados por Min *et al.* (2005) y Kargi & Eker (2007) pero ligeramente inferior a los reportados por Patil *et al.* (2009).

Es importante mencionar que el costo de las membranas propuestas y analizadas en esta actividad representa solo del 2.5 al 6% de costo total de la NF-117. Además, las membranas M2, M6 y MH no requieren de ningún tipo de pretratamiento fisicoquímico utilizando H₂O₂ y H₂SO₄ como si es necesario para la NF-117. Esto es una ventaja competitiva más de las membranas probadas en esta actividad, en la forma de evitar costos de reactivos y la disposición final de estos residuos.

6.3.4 Operación en lote de la CCM, usando LRS-BP de la etapa IV, I-En y una membrana de agar 2%

Una vez que se tuvo el mejor material anódico (EG) y el mejor inóculo (I-En), se decidió llevar a cabo una operación en lote con estos factores constantes utilizando un efluente real (LRS-BP etapa IV), usando M2 como membrana y se comparó su eficiencia contra otra celda usando NF-117.

Inicialmente las CCMs fueron caracterizadas electroquímicamente con las respectivas membranas en análisis: M2 y NF-117. Sin embargo, el panorama fue desalentador para la celda equipada con M2. Se obtuvo una R_{int} y una $P_{v,max}$ de 650 Ω y 9 mW/m³, respectivamente para la M2, mientras la CCM equipada con NF-117 mostró una R_{int} y una $P_{v,max}$ de 350 Ω y 1100 mW/m³, respectivamente (Tabla 22).

Sin embargo, a los 8 d, en la segunda caracterización electroquímica la celda equipada con M2 mejoró significativamente su rendimiento, alcanzando una $P_{v,max}$ de 22 500 mW/m³. La R_{int} disminuyó un 94% (40 Ω) y la $P_{v,max}$ incrementó 4 órdenes de magnitud. Por el contrario, en esta segunda caracterización la celda equipada con NF-117 mostró una R_{int} y una $P_{v,max}$ de 80 Ω y 8 600 mW/m³ (Tabla 22).

Tabla 22. Caracterización electroquímica de las celdas de combustible microbianas equipadas con membrana de agar 2% y Nafion 117.

Parámetros	Tiempo (d)			
	0 d		8 d	
	<i>M2</i> ^a	<i>NF-117</i> ^b	<i>M2</i>	<i>NF-117</i>
R_{int} (Ω)	649.3 \pm 21.8	350.0 \pm 218.1	40.8 \pm 6.7	79.7 \pm 1.3
$P_{v,max}$ (mW/m^3) ^c	9.31 \pm 3.2	1142.7 \pm 379.2	22560.0 \pm 2727.0	8594.9 \pm 1069.8
I_{CCM} (mA) ^d	0.026 \pm 0.004	0.49 \pm 0.08	8.59 \pm 0.05	2.75 \pm 0.17
P_s (mW/m^2) ^e	0.26 \pm 0.09	32.34 \pm 10.73	638.40 \pm 77.20	243.22 \pm 30.30
$E_{CCM,max}$ (mV) ^f	25.6 \pm 4.3	163.0 \pm 27.7	189.0 \pm 11.5	225.2 \pm 14.02
$E_{CCM,CA}$ (mV) ^g	29.4 \pm 19.4	380.0 \pm 29.5	619.4 \pm 47.7	549.7 \pm 28.3

Notas: ^aMembrana de agar 2%. ^bmembrana Nafion 117. ^cPotencia volumétrica máxima. ^dDensidad de corriente a la potencia máxima. ^eDensidad de potencia catódica. ^fPotencial a la máxima potencia. ^gPotencial a circuito abierto.

De acuerdo a la primera caracterización, en el primer periodo de la operación en lote las R_{ext} usadas para las CCMs fueron 470 y 680 Ω para la CCM usando *NF-117* y *M2* como membranas, respectivamente.

Las potencias volumétricas promedio (P_V) registradas fueron 9 000 y 4 000 mW/m^3 para las CCMs equipada con *M2* y *NF-117*, respectivamente (Figura 26, Tabla 23). La celda equipada con *M2* alcanzó una P_V mucho más alta que la celda equipada con *NF-117* como membrana, a pesar de los valores obtenidos durante la primera caracterización electroquímica (Tabla 22).

En el segundo periodo (8 a 15 d), de acuerdo a la segunda caracterización realizada, una nueva R_{ext} fue definida para ambas celdas. 47 y 82 Ω fueron las nuevas resistencias bajo las cuales, se llevó a cabo la operación en lote del segundo periodo para la celda usando *M2* y *NF-117*, respectivamente.

En este segundo periodo, nuevamente la CCM equipada con *M2* arrojó resultados bastante atractivos. Una P_V promedio de 20 000 mW/m^3 , un valor bastante cercano a la $P_{V,max}$ predicha durante la segunda caracterización (Tablas 22 y 23). Además, la producción de P_V a lo largo de este periodo fue muy estable (Figura 26). En términos de η_{Coul} , se obtuvo más del doble que con el uso de *NF-117* como membrana (Tabla 23).

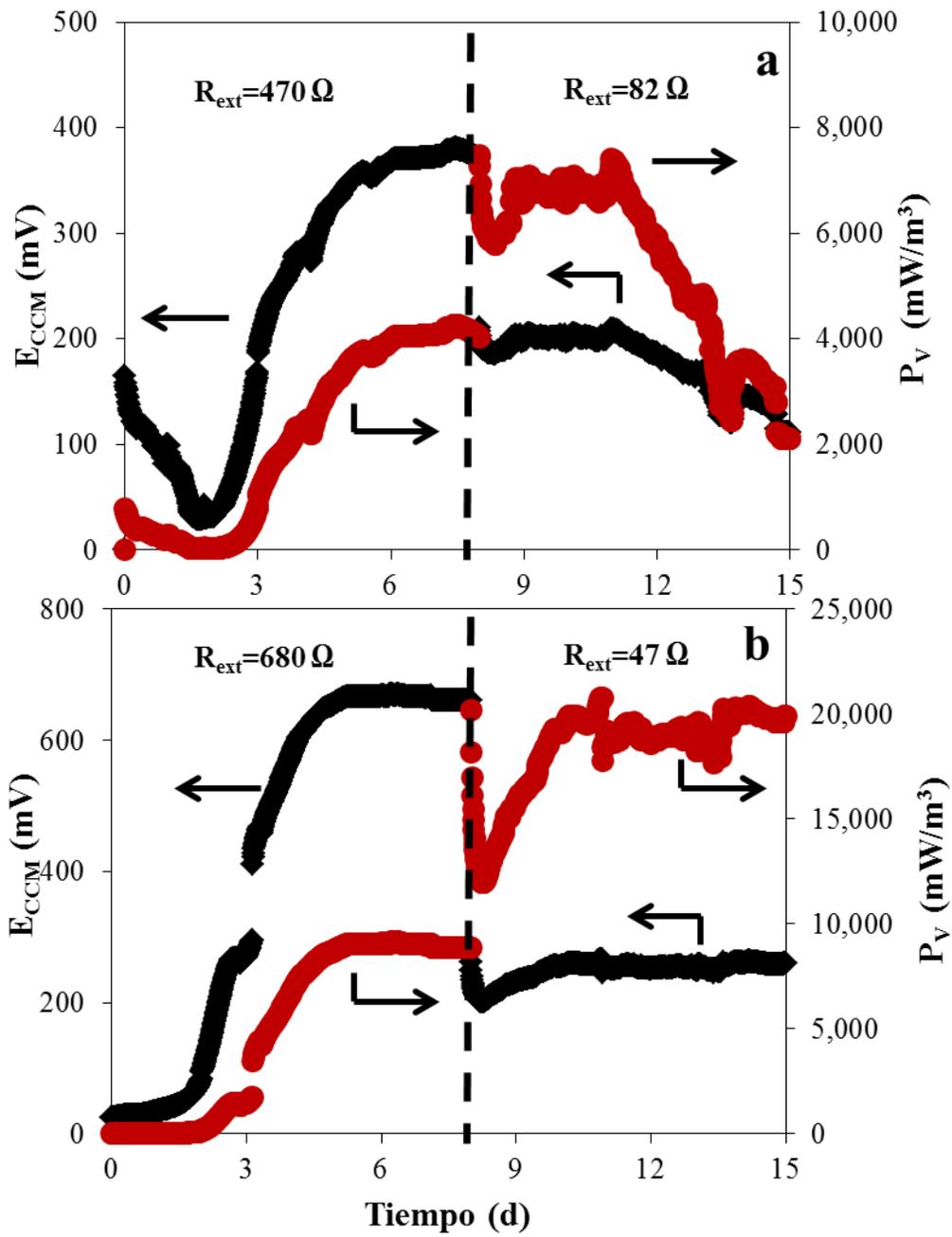


Figura 26. Monitoreo de voltaje y potencia volumétrica usando (a) NF-117 y (b) M2 como membranas.

Tabla 23. Rendimiento de las celdas de combustible microbianas equipadas con la membrana de agar 2% y Nafion 117.

Parámetro	Primer periodo (0 to 8 d)		Segundo periodo (8 to 15 d)	
	M2 ^a	NF-117 ^b	M2	NF-117
$R_{ext} (\Omega)^c$	680	470	47	82
$P (mW)^d$	0.65 ± 0.01	0.30 ± 0.01	1.40 ± 0.04	0.50 ± 0.01
$P_v (mW/m^3)^e$	8954 ± 139	4104 ± 80	19343 ± 570	6876 ± 162
$I_{CCM} (mA)^f$	0.98 ± 0.01	0.79 ± 0.01	5.45 ± 0.08	2.46 ± 0.03
$P_s (mW/m^2)^g$	253.4 ± 3.9	116.1 ± 2.3	547.4 ± 16.1	194.6 ± 4.6
$E_{CCM} (mV)^h$	663.0 ± 5.2	373.2 ± 3.6	256.2 ± 3.8	201.8 ± 2.4
$\eta_{DQO}(\%)^i$	NA ^k	NA	39.32	28.29
$\eta_{Coul}(\%)^j$	NA	NA	71.72	32.67
Costo (US\$/m ²)	14	1733	14	1733
Relación Potencia-Costo (mW/US\$)	18.10	0.07	39.10	0.11

Notas: ^aMembrana de agar 2%. ^bMembrana Nafion 117. ^cResistencia externa. ^dPotencia. ^ePotencia volumétrica. ^fIntensidad de corriente. ^gDensidad de potencia catódica. ^hPotencial. ⁱEficiencia de remoción de materia orgánica. ^jEficiencia coulombica. ^kNo aplica.

Por otro lado, la celda equipada con NF-117, alcanzó solamente una P_v de 6 800 mW/m³ durante los días 8 a 11. Después de esto, la P_v inició a caer drásticamente (Figura 26). Este patrón puede ser explicado, porque a partir del día 11, fue posible apreciar la aparición de depósitos de sales en la parte externa del cátodo (Figura 27).



Figura 27. Depósitos de sales en la parte externa del cátodo de la CCM equipada con NF-117, bservados a partir del día 11 de operación en lote.

De acuerdo a las características descritas para los *LRS-BP*, este influente tiene una alta salinidad y pH. Estos parámetros pudieron haber incidido en este comportamiento. Sin embargo, este efecto no fue observado en la *CCM* equipada con la *M2*.

Los depósitos de sal pudieron ser los responsables de la disminución drástica de potencia generada durante los días 11 a 15 en la celda equipada con *NF-117*.

Respecto al efluente de las *CCMs*, ambas tenían aún suficiente combustible para convertirlo en energía eléctrica. Es por ello que no hubo una realimentación durante esta operación en lote. La η_{DQO} al final de la operación en lote fue de 39.32 y 28.29% para las celdas equipada con *M2* y *NF-117*, respectivamente. Una vez más, la celda equipada con *M2* exhibió una η_{DQO} superior que la *CCM* equipada con *NF-117* (Tabla 23). Interesantemente, como evidencia visual de la remoción de contaminación, el color del influente al finalizar la operación en lote fue significativamente reducido, el efluente de la celda en ambos sistemas fue más claro que el influente (Figura 28).

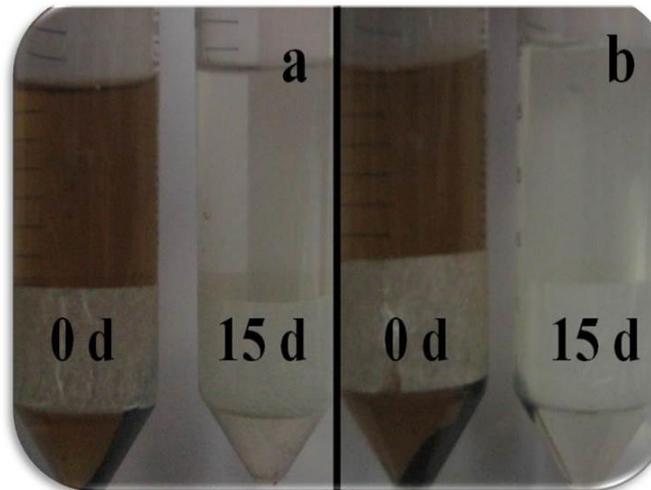


Figura 28. Evidencia visual de la depuración de los lixivados después de 15 d de operación en lote en las *CCMs* equipadas con (a) *M2* y (b) *NF-117*.

En general, el rendimiento de la CCM equipada con M2 fue mucho mayor que la CCM equipada con NF-117.

Vale la pena mencionar, que el costo de la M2 fue de \$14/m², comparado con el costo de la NF-117, \$1733/m². De esto modo, la relación de costo M2/NF-117 es muy bajo (\$14/m²)/ (\$1733/m²) ~ 1/120 ~ 0.8%. Además, el índice de potencia-costo calculado para la celda con M2, es notablemente más alto que el valor correspondiente obtenido para la CCM equipada con NF-117, 39.1 y 0.11 mW/US\$, respectivamente.

Todo lo analizado anteriormente muestra que la M2 puede ser considerada como una prometedora membrana para ser usada en CCMs.

6.3.5 Operación en lote de la CCM, usando LRS-BP de la etapa IV y una membrana aniónica, Zirfon

El experimento fue dividido en tres periodos de operación, correspondiente a las tres tipos de concentraciones de las mezclas de agua de alimentación.

El primer periodo fue realizado utilizando una mezcla de 30% L-4-70% I-SR, para el cual se realizó una caracterización electroquímica a 0 d y a los 8 d para hacer un reajuste de la R_{ext} en la operación en lote. En la tabla 24, se pueden apreciar los valores de caracterización a 0 y 8 d.

Tabla 24. Caracterización electroquímica de las celdas de combustible microbianas equipada con las membranas NF-117 y Zirfon usando una mezcla 30% L-4 + 70% I-SR.

Parámetros	Tiempo (d)			
	0 d		8 d	
	Zirfon ^a	NF-117 ^b	Zirfon	NF-117
$R_{int}(\Omega)$	222.54 ± 92.78	2911.90 ± 214.68	43.24 ± 10.32	3204.65 ± 230.87
$P_{v,max} (mW/m^3)^c$	2014.46 ± 547.75	500.70 ± 31.44	1923.46 ± 248.35	1.00 ± 0.02
$I_{CCM} (mA)^d$	0.82 ± 0.12	0.088 ± 0.003	2.12 ± 0.14	49.37 ± 0.76
$P_s (mW/m^2)^e$	40.66 ± 11.06	10.11 ± 0.63	38.83 ± 5.01	0.0278 ± 0.0002
$E_{CCM,max} (mV)^f$	123.60 ± 17.83	291.60 ± 9.16	46.60 ± 2.99	91.60 ± 0.70
$E_{CCM,CA} (mV)^g$	330.44 ± 26.40	563.24 ± 18.72	253.88 ± 9.33	257.32 ± 11.65

Notas: ^aMembrana Zirfon. ^bMembrana Nafion 117. ^cPotencia volumétrica máxima. ^dDensidad de corriente a la máxima potencia. ^eDensidad de potencia catódica. ^fPotencial a la máxima potencia. ^gPotencial a circuito abierto.

Después de 15 d de operación en lote, la celda fue purgada y realimentada con una nueva mezcla de agua de alimentación (Periodo II; 70% L-4 + 30% I-SR). Los

valores del agua alimentada y purgada de la celda correspondiente al primer periodo son los que se muestran en la tabla 25.

Tabla 25. Periodo I, usando 30% L-4 + 70% I-SR.

Parámetros	Sustrato inicial	CCM usando NF-117 (15 d de operación)	CCM usando la membrana Zirfon (15 d de operación)
DQO (mg/L)	2685.33 ± 244.8	848 ± 244.80	989.33 ± 424
η_{DQO} (%)	NA	68.42 ± 3.42	63.16 ± 3.16
pH	7.9 ± 0.3	7.93 ± 0.3	7.83 ± 0.3
Conductividad (ms)	23.25 ± 0.13	15.85 ± 0.05	16.3 ± 0.07
SSV (mg/L)	0.54 ± 0.18	ND ^a	ND
Temperatura (°C)	22 ± 1	25 ± 1	25 ± 1

Notas: ^aNo determinado

Para el segundo periodo, los valores de la caracterización electroquímica se muestran en la tabla 26 y los valores iniciales y finales del agua de alimentación y purga, respectivamente, se describen en la tabla 27.

Tabla 26. Caracterización electroquímica de las celdas de combustible microbianas equipada con las membranas NF-117 y Zirfon usando una mezcla 70% L-4 + 30% I-SR.

Parámetro	Zirfon ^a	NF-117 ^b
R_{int} (Ω)	32.92 ± 3.85	815.35 ± 12.30
$P_{v,max}$ (mW/m ³) ^c	22654.70 ± 818.26	97.05 ± 1.86
I_{CCM} (mA) ^d	7.28 ± 0.13	0.071 ± 0.001
P_s (mW/m ²) ^e	457.29 ± 16.52	1.96 ± 0.04
$E_{CCM,max}$ (mV) ^f	160.20 ± 2.90	70.70 ± 0.67
$E_{CCM,CA}$ (mV) ^g	525.08 ± 15.96	193.21 ± 9.39

Notas: ^aMembrana Zirfon. ^bMembrana Nafion 117. ^cPotencia volumétrica máxima. ^dDensidad de corriente a la máxima potencia. ^eDensidad de potencia catódica. ^fPotencial a la máxima potencia. ^gPotencial a circuito abierto.

Tabla 27. Periodo II, usando 70% L-4 + 30% I-SR.

Parámetros	Sustrato inicial	CCM usando NF-117 (5 d de operación)	
		CCM usando NF-117 (5 d de operación)	CCM usando la membrana Zirfon (5 d de operación)
DQO (mg/L)	4409.60 ± 293.75	1584 ± 249.52	2826.67 ± 244
η_{DQO} (%)	NA	64.08 ± 3.2	35.90 ± 1.79
pH	8.39 ± 0.3	8.17 ± 0.28	7.70 ± 0.33
Conductividad (ms)	36.25 ± 0.05	29.7 ± 0.09	22.3 ± 0.08
SSV (mg/L)	0.33 ± 0.22	ND	ND
Temperatura (°C)	28 ± 1	25 ± 1	25 ± 1

Finalmente, en el tercer ciclo se usó una mezcla de 50% L-4 + 50% I-SR para alimentar a la CCM. Los resultados de la caracterización electroquímica se muestran en la tabla 28.

Tabla 28. Caracterización electroquímica de las celdas de combustible microbianas equipada con las membranas NF-117 y Zirfon usando una mezcla 50% L-4 + 50% I-SR.

Parámetros	Zirfon ^a	NF-117 ^b
R_{int} (Ω)	62.23 ± 0.01	1118.90 ± 64.21
$P_{v,max}$ (mW/m ³) ^c	11411.32 ± 239.75	120.56 ± 1.29
I_{CCM} (mA) ^d	3.54 ± 0.04	0.0788 ± 0.0004
P_s (mW/m ²) ^e	230.34 ± 4.84	2.43 ± 0.033
$E_{CCM,max}$ (mV) ^f	166.20 ± 1.75	78.80 ± 0.42
$E_{CCM,CA}$ (mV) ^g	493.96 ± 23.06	216.75 ± 7.04

Notas: ^aMembrana Zirfon. ^bMembrana Nafion 117. ^cPotencia volumétrica máxima. ^dDensidad de corriente a la máxima potencia. ^eDensidad de potencia catódica. ^fPotencial a la máxima potencia. ^gPotencial a circuito abierto.

Por otro lado, en la tabla 29 se pueden observar los valores de las propiedades fisicoquímicas de la mezcla del agua de alimentación y purga de la CCM, usada en este tercer periodo.

Tabla 29. Periodo III, usando 50% L-4 + 50% I-SR.

Parámetros	Sustrato inicial	CCM usando NF-117 (8 d de operación)	CCM usando la membrana Zirfon (8 d de operación)
DQO (mg/L)	3052.80 ± 587.51	1584 ± 249.52	2826.67 ± 244.80
η_{DQO} (%)	NA	48.11 ± 2.41	7.41 ± 0.37
pH	8.23 ± 0.25	8.10 ± 0.1	7.60 ± 0.33
Conductividad (ms)	33.5 ± 0.07	30.45 ± 0.05	27.8 ± 0.1
SSV (mg/L)	0.42 ± 0.09	ND	ND
Temperatura (°C)	28.5 ± 1	25.5 ± 1	25.5 ± 1

Respecto al primer periodo de operación en lote (0 a 15 d), la celda equipada con la membrana catiónica (NF-117) alcanzó una P_V menor a los 100 mW/m³ (Figura 29). Mientras que la celda equipada con la membrana alcalina (Zirfon) en un tiempo de 0 a 15 d de operación en lote alcanzó una P_V superior a los 5 000 mW/m³ (Figura 30). Posteriormente, la CCM equipada con NF-117 en los dos periodos siguientes (II y III) logró alcanzar una P_V de 100 mW/m³. Por otro lado, la CCM usando la membrana alcalina (Zirfon) logró alcanzar una P_V de 15 000 mW/m³ e incluso en algún momento fue superior. Estos resultados fueron hasta cierto punto esperables por la naturaleza alcalina de los efluentes. En el caso de la celda equipada con la membrana Zirfon, a medida que pasó el tiempo se notó una ligera tendencia a incrementar la P_V , a pesar de que no fueron valores que se mantenían constantes a lo largo de los periodos, los valores si fueron superiores en cada ciclo a los obtenidos por la celda usando NF-117 como membrana.

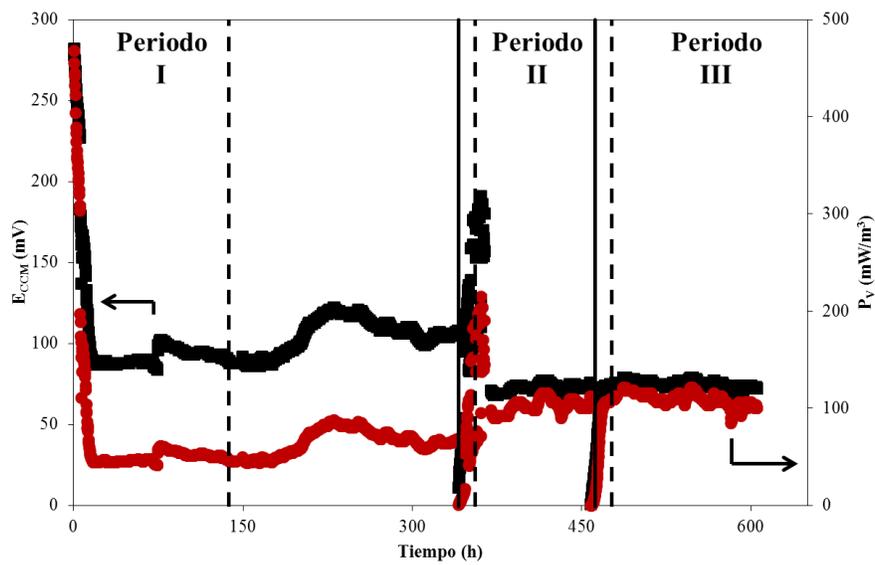


Figura 29. Celda de combustible microbiana equipada con Nafion 117, operación en lote.

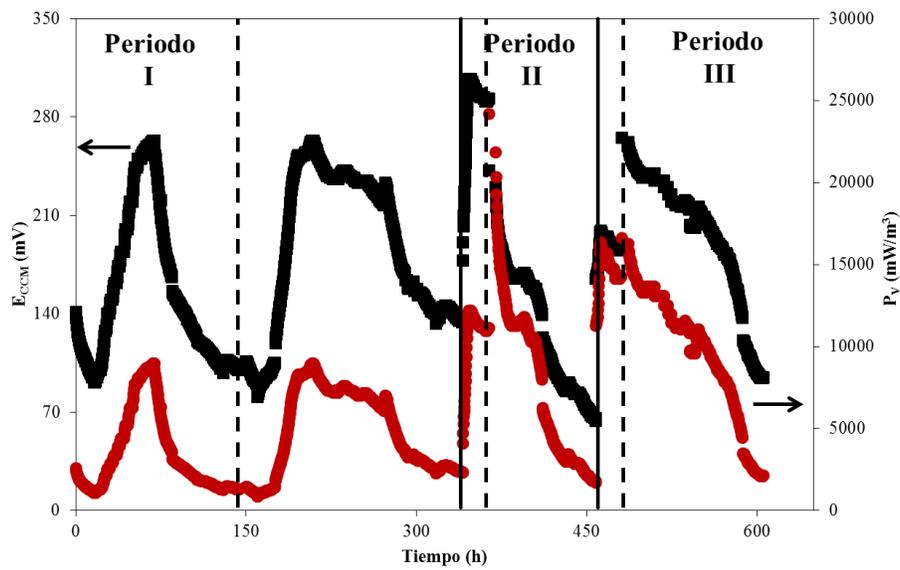


Figura 30. Celda de combustible microbiana equipada con membrana Zirfon, operación en lote.

Por otro lado, aproximadamente al día 15 de operación en lote, en ambas CCMs, aparecieron depósitos de sales en el lado externo de la sección del cátodo. Estos depósitos podrían ser responsables de la disminución de la producción de potencia. Este mismo fenómeno se observó en la actividad anterior durante la operación en lote. Otro fenómeno en ambos sistemas fue la disminución del nivel de agua por evaporación a través de las membranas. Para contrarrestar este fenómeno, la CCM era suministrada de una cantidad equivalente de agua destilada estéril.

7. Conclusiones

Fase I

El uso de las *EG* como material anódico mejoró significativamente las características electroquímicas de la *CCM*. Disminuyó el valor de la R_{int} y aumentó el valor de la $P_{V,max}$, con respecto al uso de una *BG* y *TG* como materiales anódicos. La R_{int} fue 35% menor que la mostrada por *TG* como ánodo y la $P_{V,max}$ alcanzó los 3052 mW/m³, potencia 45% superior que la obtenida por *TG*. Además, la relación del área específica (A'_s) incrementó 4 veces más usando *EG* con respecto al uso de *TG*, este incremento es la razón de la mejora de la eficiencia de *CCM* usando *EG*, ya que esto permite una mayor área de colonización para los microorganismos y por lo tanto una mayor área para transferir electrones.

Por otro lado, se logró desarrollar un modelo teórico para relacionar la $P_{V,max}$ y la R_{int} con respecto a la A'_s , basado en el rendimiento electroquímico de la celda. Se lograron establecer una serie de ecuaciones que se ajustaron adecuadamente a los datos experimentales, con coeficientes de determinación superiores a 0.85. En este sentido, comparando tres ánodos de grafito (*BG*, *TG* y *EG*), se encontró que el tipo y tamaño del material anódico tiene un efecto significativo sobre la R_{int} y la $P_{V,max}$. La $P_{V,max}$ y la R_{int} aumentó y disminuyó, respectivamente, con el incremento del logaritmo del A'_s de cada uno de los materiales anódicos (*BG*, *TG* y *EG*) de acuerdo a los modelos propuestos. La importancia de estos modelos matemáticos propuestos se centra, en que a partir de ellos, es posible predecir el comportamiento del rendimiento de la *CCM* con respecto a las propiedades fisicoquímicas de algún material anódico de grafito. Esto es muy importante, ya que permite ayudar a predecir el comportamiento de alguna *CCM* utilizando algún material anódico de grafito si se quiere llevar a gran escala, sin necesidad de arriesgar la inversión. Hasta lo mejor de nuestro conocimiento, este modelo es la primera relación cuantitativa que relaciona la P_V de las *CCMs* con el logaritmo del A'_s , partiendo de un conocimiento teórico (ecuación de Tafel) y permitiendo establecer un par de modelos simples.

Fase II

Se observó una disminución en la R_{int} y un incremento en el valor de $P_{V,max}$ obtenidos a partir de la caracterización electroquímica de la CCM, cuando se usó un *I-En* en bacterias reductoras de Fe(III) (alimentadas con lixiviados producto de un proceso hidrogenogénico donde se usaron residuos orgánicos como sustrato). Los valores de R_{int} y P_V fueron comparados con el uso de *I-SR*. La $P_{V,max}$ observada con el uso de *I-En* fue cerca de 5 000 mW/m³. Es decir, la potencia obtenida con *I-En* fue 40% superior que la $P_{V,max}$ producida utilizando *I-SR*. El uso de *I-En* en bacterias reductoras de Fe(III) mejoraron sustancialmente las características electroquímicas de la CCM. Los valores relativamente altos de $P_{V,max}$ obtenidos con *I-En* y lixiviados de la producción de biohidrógeno, fueron cercanos a los valores de potencia eléctrica obtenidos a partir de la digestión anaerobia de ARM. En este sentido, estos resultados indican una propuesta prometedora para el uso futuro de estos lixiviados como sustrato en combinación con *I-En*, para la producción de bioelectricidad.

Por otro lado, en el experimento donde se usaron dos efluentes reales como sustratos para la celda: ARM y LRS-BP; se obtuvo que durante la operación en lote, con ARM en el primer periodo, una η_{DQO} de 60%, mientras que una baja EC, 4%. Estos resultados fueron esperados hasta cierto punto, debido a la baja cantidad de materia orgánica presente en las ARMs. Sin embargo, la EC mejoró significativamente en los posteriores dos periodos, alcanzando un 78%, mientras que la η_{COD} disminuyó ligeramente a 48%. Este incremento en la EC puede deberse a que durante ese periodo de tiempo, los microorganismos se adaptaron al sistema, particularmente al material anódico y tipo de sustrato. Pero la disminución en la η_{COD} , pudo ser afectada porque en el tercer periodo ya que no hubo una reinoculación de microorganismos. Por otro lado, considerando los bajos valores de materia orgánica presente en ARM, se llevó a cabo una mezcla de ARM con LRS-BP de la etapa IV debido al alto contenido de materia orgánica de estos lixiviados (superior a 12 g/L) y se observó que con esta mezcla, se alcanzó una η_{COD} bastante alta (86%), sin embargo, las características electroquímicas de la CCM fueron menores que con el uso de solo el ARM. Esto se puede justificar por la naturaleza agresiva de los lixiviados, pH elevado, conductividad eléctrica

alta y una elevada concentración de sulfatos, aceptor de electrones que compite con el ánodo por los electrones. Es decir, este cambio afectó el inóculo y con ello las características electroquímicas de la celda. Contrario a lo esperado, la mezcla de sustrato *ARM* con *LRS-BP* de la etapa IV no mejoró las características electroquímicas de la celda.

Se observó que la reinoculación a lo largo de este proceso tuvo un efecto significativo sobre la *EC*. Además, se observó una evidencia preliminar que indica que se generó un enriquecimiento de microorganismos en la celda a lo largo del proceso de operación en lote, así como un proceso de aclimatación.

En general, la aplicación de *CCMs* al tratamiento de estos efluentes reales municipales, son una alternativa prometedora para la depuración de la materia orgánica, sin embargo es necesario seguir investigando al respecto para tratar de incrementar los valores de interés.

Fase III

Se lograron sintetizar dentro del *GBAER*, 14 membranas con potencial uso para *CCMs*, con un rango de costo que va desde los 14 a los 200 dólares/m², dependiendo de la composición de la membrana.

La materia prima principal para la síntesis de estas membranas (agar-agar: polímero orgánico natural), resultó ser un material con propiedades electroquímicas adecuadas bajo condiciones de hidratación. Se observó que a medida que se incrementó la concentración de agar-agar, la conductividad eléctrica aumenta. Sin embargo, con el incremento de la concentración de KCl, también incrementa la conductividad hasta un máximo, pero posteriormente este valor se ve afectado por un valor de difusión o permeabilidad al oxígeno mayor debido a que al hidratarse la membrana, los cristales de la sal KCl se redisuelven, dejando poros por lo que el oxígeno puede atravesar hacia el ánodo.

La concentración de KCl es modificada durante el proceso de síntesis de las membranas y preparación de la muestra antes de ser analizada. Esta variación en la concentración de KCl tiene un efecto directo sobre la determinación y

reproducibilidad de los resultados de conductividad eléctrica y permeabilidad a oxígeno.

Además, las membranas de agar con KCl en su composición, son membranas frágiles y quebradizas.

En términos económicos, el costo de síntesis de estas membranas es bastante bajo, comparando con el precio comercial de la *NF-117*, donde el costo alcanza los 1733 dólares/ m². Además, no se necesita infraestructura cara o sofisticada para poder llevar a cabo la síntesis de estas membranas.

Una conclusión general respecto a las 14 membranas: todas las membranas propuestas y analizadas tienen características interesantes y pueden ser utilizadas bajo diferentes condiciones.

El uso directo en *CCM* como posibles membranas para reemplazar a la *NF-117*, de varias membranas propuestas (membrana de agar 2%; membrana de agar 6% y membrana híbrida de agar 2%-Nafion líquido 1%) fue muy prometedor. Esto se obtuvo, a partir de llevar a cabo una caracterización electroquímica y comparar los resultados contra el uso de *NF-117*, como control bajo las mismas condiciones de operación. En general, la R_{int} obtenida fue baja para cada una de las *CCMs* equipadas con las diferentes membranas mencionadas. De las 3 membranas analizadas, la R_{int} más baja obtenida fue con el uso de la membrana híbrida, ca. 90 Ω , sin embargo en términos de costo, la incorporación de Nafion líquido en su composición incrementa el costo de dicha membrana hasta 107 dólares/m² y términos de densidad de potencia, no mejora sustancialmente con respecto a las otras membranas. Las densidades de potencia generadas con estas membranas fueron desde un 4 a un 40% con respecto a la densidad de potencia obtenida por una *CCM* equipada con *NF-117*. Por otro lado, el costo de estas membranas a base de agar, fue de solo 2.5 a 6% del costo con respecto a *NF-117*.

Para poder establecer una conclusión en términos de la densidad de potencia generada y el costo/m² de cada membrana, se definió un índice de densidad de potencia-costo, el cual como es fácil de entender, relaciona la densidad de potencia generada con cada membrana contra el costo de la

membrana/m². Este índice, permitió concluir que a pesar de las densidades de potencia bajas, las membranas de bajo costo presentan un mayor índice de densidad de potencia-costo (0.9 a 4.4 mW/dólar) contra el valor del índice obtenido utilizando la *NF-117* (0.23 mW/dólar), es decir, a pesar de que el valor de densidad de potencia obtenido por la membrana control es alto, el costo para obtener esta densidad de potencia también es alto, por lo cual obtener una potencia atractiva usando la membrana *NF-117* resulta más caro que usar las membranas de agar propuestas.

Una par de ventajas más, ecológica y económica, para las membranas propuestas de agar se describen a continuación. No es necesario llevar a cabo un pretratamiento físicoquímico usando peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico como es necesario para el caso de la membrana *NF-117*, donde al ser necesario este tratamiento, se generan residuos peligrosos que se desechan al ambiente. Estos costos del gasto de energía térmica y de reactivos para el tratamiento de la *NF-117*, no está incluido en el costo comercial de la membrana (1733 dólares/m²).

La membrana de agar 2%, es la membrana de más bajo costo de las 14 membranas sintetizadas, esta membrana representa un ahorro de aproximadamente 99.2%. Se demostró que esta membrana y las otras dos estudiadas tienen un gran potencial para ser usadas en *CCMs*.

Posteriormente, cuando la membrana de agar 2% fue probada en operación en lote durante 15 d, y nuevamente comparando contra la membrana *NF-117*, utilizando un efluente real y altamente recalcitrante *LRS-BP*, *I-SR* y *EG* como ánodo, sorprendentemente, los resultados fueron bastante alentadores. La P_V alcanzada por la *CCM* equipada con la membrana de agar 2% fue de 20 000 mW/m³ contra 6 800 mW/m³ generados por la *CCM* equipada con *NF-117*. Además la producción de P_V usando la membrana de agar 2% fue más estable que con el uso de *NF-117*.

El valor de la P_V de la celda equipada con *NF-117*, se afectó por la aparición de cristales de sales por el lado externo del cátodo, observados a partir del día 11 por la elevada concentración producto de la acumulación a lo largo del tiempo de operación. Estas sales son producto de la elevada concentración de

sales en los *LRS-BP* y el poco control del cruce de cationes de la *MIP NF-117*. Por otro lado, los valores de remoción de materia orgánica de los *LRS-BP* fueron muy similares utilizando ambas membranas, 30 – 40%.

Respecto al análisis del índice de densidad de potencia-costo, para el uso de la membrana de agar 2% en operación en lote, se obtuvo una relación de 39 mW/dólar, comparado con un bajo valor obtenido con la *CCM* equipada con *NF-177*, 0.11 mW/dólar.

Por lo anterior mencionado, la combinación de una de las membranas propuestas, agar 2%, equipada en una *CCM* para el tratamiento de *LRS-BP* y los lixiviados de la producción de biohidrógeno, muestra el potencial de dicha membrana y la tecnología de *CCMs* para llevar a cabo el tratamiento de estos lixiviados y la generación de bioelectricidad utilizándolos como sustratos.

Finalmente, en busca de una membrana más adecuada para el tratamiento de los *LRS-BP* por su naturaleza alcalina, se utilizó la membrana aniónica Zirfon y se comparó su eficiencia nuevamente contra la membrana catiónica *NF-117*. Se observó que con la membrana de Zirfon se logró alcanzar una P_V de 10 380 mW/m³ y una η_{DQO} de 63%. Caso contrario con la *NF-117*, donde nuevamente se apreció la aparición de cristales de sales por la parte externa del cátodo y razón por la cual sólo se logró alcanzar una P_V de tan solo 104 mW/m³ mientras que la η_{DQO} obtenida fue de 68%, ligeramente mayor que con el uso de la membrana de Zirfon.

En general, en términos de P_V , la membrana de agar 2%, se muestra como la mejor opción para llevar a cabo la generación de bioelectricidad utilizando *LRS-BP* con *I-En*.

8. Referencias

- Ahn Y. & Logan B.E. (2013). Domestic wastewater treatment using multi-electrode continuous flow MFCs with a separator electrode assembly design. *Applied Microbiology and Biotechnology* 97:409-416.
- Aiba S., Ohishi M., Huang S. (1968). Rapid determination of oxygen permeability of polymer membranes. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 7:497-502.
- APHA (1989). *Standard methods for examination of water and wastewater*. 17th ed. APHA-AWWA-WEF, Washington DC.
- APHA, AWWA & WPCF (2005). *Standard Methods for the Examination of water and Wastewater*. 21st ed. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington, 874 pp.
- Ávila García P. (2002) Agua, cultura y sociedad en México. Co-edición El Colegio de Michoacán: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. ISBN 970-679-083-7.
- Barsoukov E. & Macdonald J.R. (2005). *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd Edition. Wiley-Interscience.
- Belleville P., Strong P.J., Dare P.H. & Gapes D.J. (2011). Influence of nitrogen limitation on performance of a microbial fuel cell. *Water Sci Technol.* 63:1752-1757.
- Belmonte-Jiménez S.I., Bortolotti-Villalobos A., Campos-Enríquez J.O., Pérez-Flores M.A., Delgado-Rodríguez O. & Ladrón de Guevara-Torres M.A. (2014). Electromagnetic methods application for characterizing a site contaminated by leachates. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 30(3): 317-329.
- Cheng S., Liu H., Logan B.E. (2006). Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. *Environ. Sci. Technol.* 40:2426-2432.
- Cheng-Dar Y., Chung-Ming L. & Liou E.M.L. (2001). A transition toward a sustainable energy future: feasibility assessment and development strategies of wind power in Taiwan. *Energy Policy* 29:951-963.
- Compañ V., Andrio A. López-Aleman A. Riande E., ReFojo M. F. (2002). Oxygen permeability of hydrogel contact lenses with organosilicon moieties. *Biomaterials* 23:2767-2772.
- Compañ V., San Román J., Riande E., Sorensen T.S., Levenfeld B. & Andrio A. (1996a). Oxygen transport through methacrylate based hydrogels with potential biological capability. *Biomaterials* 17:1243-9.
- Compañ V., Villar M.A., Valles E., Riande E. (1996b). Permeability and diffusional studies on silicone polymer networks with controlled dangling chains. *Polymer* 37(1):101-107.
- Damiano L., Jambeck J.R. & Ringelberg D.B. (2014) Municipal solid waste landfill leachate treatment and electricity production using microbial fuel cells. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 173: 472-485.
- Das Gupta M., Engelman R., Levy J., Luchsinger G., Merrick T. & Rosen J.E. (2014). UNFPA, Estado de la población mundial 2014.
- Das, D. & Veziroglu, T.N. (2001). Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. México, D. F. *Int. J. Hydrogen Energy.* 26:13-28.
- Dewan A., Beyenal H. & Lewandowski Z. (2008). Scaling up microbial fuel cells *Environ. Sci. Technol.* 42:7643-7648.
- Di Lorenzo M., Scott K., Curtis T.P. & Head I.M. (2010). Effect of increasing anode surface area on the performance of a single chamber microbial fuel cell. *Chem. Eng. J.* 156:40-48.
- Domínguez-Montero L.E., Poggi-Varaldo H.M., Pérez-Angón M.A., Jiménez-Cisneros B.E., Cañizares-Villanueva R.O., Caffarel-Méndez S. & Frixione-Garduño E. (2015).

- Instrumentos tecnológicos patentados en México para tratar aguas residuales. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental In Press*.
- Du Z., Li H. & Gu T. (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology Advances* 25: 464-482.
- Duun S. (2002). Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *Int. J. Hydrogen Energy* 27:235-264
- EIMekawy A., Hegab H.M., Vanbroekhoven K. & Pant D. (2014). Techno-productive potential of photosynthetic microbial fuel cells through different configurations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39:617-627.
- EIMekawy A., Srikanth S., Vanbroekhoven K., Wever H.D. & Pant D. (2014). Bioelectro-catalytic valorization of dark fermentation effluents by acetate oxidizing bacteria in bioelectrochemical system (BES). *Journal of Power Sources*. 262, 183-191.
- Escamilla-Alvarado C., Ponce-Noyola T., Ríos-Leal E. & Poggi-Varaldo H.M. (2013). A multivariable evaluation of biohydrogen production by solid substrate fermentation of organic municipal wastes in semi-continuous and batch operation. *Int J Hydrogen Energy* 38:12527-12538.
- Escamilla-Alvarado C., Ríos-Leal E., Ponce-Noyola T. & Poggi-Varaldo H.M. (2012). Gas biofuels from solid substrate hydrogenogenic-methanogenic fermentation of the organic fraction of municipal solid waste. *Process Biochemistry* 47:1572-1587.
- F. Kargi, S. Eker. Electricity generation with simultaneous wastewater treatment by a microbial fuel cell (MFC) with Cu and Cu-Au electrodes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2007; 82: 658-662
- Feng Ch., Wan Q., Lv Z., Yue X., Chen Y. & Wei Ch. (2011). One-step fabrication of membraneless microbial fuel cell cathode by electropolymerization of polypyrrole onto stainless steel mesh. *Biosensors and Bioelectronics* 26:3953-3957.
- Feng Y., Yang Q., Wang X. & Logan B.E. (2010). Treatment of carbon fiber brush anodes for improving power generation in air-cathode microbial fuel cells. *J. Power Sources*. 195: 1841-1844.
- Fornero J.J., Rosenbaum M. & Angenent L.T. (2010). Electric power generation from municipal, food, and animal wastewaters using microbial fuel cells. *Electroanalysis* 22(7-8): 832-843.
- Fornero J.J., Rosenbaum M., Cotta M.A. & Angenent L.T. (2008). Microbial fuel cell performance with a pressurized cathode chamber. *Environmental Science & Technology* 42:8578-8584.
- Galvez A., Greenman J. & Ieropoulos I. (2009). Landfill leachate treatment with microbial fuel cells; scale-up through plurality. *Bioresour. Technol.* 100:5085-5091.
- Greenman J., Gálvez A., Giusti L. & Ieropoulos I. (2009). Electricity from landfill leachate using microbial fuel cells: comparison with a biological aerated filter. *Enzyme Microb. Technol.* 44(2):112-119.
- Halliday D., Resnick R. & Walker J. (2005). *Fundamentals of Physics*. 7th ed. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Harnisch F., Schröder U. & Scholz F. (2008). The suitability of monopolar and bipolar ion exchange membranes as separators for biological fuel cells. *Environmental Science & Technology* 42:1740-1746.
- Hays S., Zhang F. & Logan B.E. (2011). Performance of two different types of anodes in membrane electrode assembly microbial fuel cells for power generation from domestic wastewater. *J. Power Sources* 195:8293-8300.
- He Z., Minteer S.D. & Angenent L.T. (2005). Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* 39 (14):5262-5267.
- Hernández M.E. & Newman D.K. (2001). Extracellular electron transfer. *Cell. Mol. Life Sci.* 58:1562-1571.

- Hernández-Flores G. (2011). Bioelectricidad en celdas de combustible unicameral: Efecto del material del electrodo y del proceso de enriquecimiento. Departamento de Biotecnología y Bioingeniería, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. México, D.F.
- Hernández-Flores G., Poggi-Varaldo H.M., Solorza-Feria O., Ponce Noyola M.T., Romero-Castañón T. & Rinderknecht-Seijas N. (2015a). Improvement of microbial fuel cell performance by selection of anodic materials and enrichment of inoculum. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 18. In press.
- Hernández-Flores G., Poggi-Varaldo H.M., Solorza-Feria O., Romero-Castañón T., Ríos-Leal E., Galíndez-Mayer J. & Esparza-García F. (2015b). Batch operation of a microbial fuel cell equipped with alternative proton exchange membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*. In press DOI 10.1016/j.ijhydene.2015.06.057.
- Hernández-Flores G., Poggi-Varaldo H.M., Solorza-Feria O., Ponce Noyola M.T., Romero-Castañón T. & Rinderknecht-Seijas N. (2015c). Tafel equation based model for the performance of a microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. In press. DOI 10.1016/j.ijhydene.2015.06.119.
- Hernández-Flores G., Poggi-Varaldo H.M., Solorza-Feria O., Ponce Noyola M.T., Romero-Castañón T., Rinderknecht-Seijas N. & J. Galíndez-Mayer (2015d). Characteristics of a single chamber microbial fuel cell equipped with a low cost membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*. Aceptado. In press.
- Holmes D.E., Bond D.R., O'Neil R.A., Reimers C.E., Tender L.R. & Lovley D.R. (2004). Microbial communities associated with electrodes harvesting electricity from a variety of aquatic sediments. *Microb. Ecol.* 48:178-190.
- Hsu L., Chadwick B., Kagan J., Thacher R., Wotawa-Bergen A. & Richter K. (2013). Scale up considerations for sediment microbial fuel Cells. *RSC Adv.* 3:15947-15954.
- Jiang D. & Li B. (2009). Granular activated carbon single-chamber microbial fuel cells (GAC-SCMFCs): A design suitable for large-scale wastewater treatment processes. *Biochemical Engineering Journal* 31-37.
- Jin T., Zhou L., Luo J., Yang J., Zhao Y., Zhou M. (2013). Hydrazine hydrate chemical reduction as an effective anode modification method to improve the performance of microbial fuel cells *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88:2075-2081.
- Juarez K., Kim B.C., Nevin K., Olvera L., Reguera G., Lovley D.R. & B. A. Methe. (2009). PilR, a Transcriptional Regulator for Pilin and Other Genes Required for Fe(III) Reduction in *Geobacter sulfurreducens*. *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.* 16:146-158.
- Kano T., Suito E., Hishida K. & Miki N. (2012). Effect of microscale surface geometry of electrodes on performance of microbial fuel cells. *Japanese Journal of Applied Physics.* 51(6):1349-1351.
- Kargi F. & Eker S. (2007). Electricity generation with simultaneous wastewater treatment by a microbial fuel cell (MFC) with Cu and Cu-Au electrodes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82:658-662.
- Kim J., Min B. & Logan B.E. (2005). Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 68:23-30.
- Larrosa-Guerrero A., Scott K., Katuri K.P., Godinez C., Head I.M. & Curtis T. (2010). Open circuit versus closed circuit enrichment of anodic biofilms in MFC: effect on performance and anodic communities. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 87:1699-1713.
- Lefebvre O., Al-Mamun A., Ooi W.K., Ng H.Y., Tang Z. & Chua D.H.C. (2008). An insight into cathode options for microbial fuel cells. *Water Science and Technology* 57(12): 2031-2037.

- Li, S. Guo-Ping, L. Xian-Wei, Y. Han-qing. Recent advances in the separators for microbial fuel cells. *Bioresour Technol.* 2011; 102: 244-252.
- Li F., Sharma Y., Lei Y., Li B. & Zhou Q. (2010). Microbial fuel cells: the effects of configurations, electrolyte solutions, and electrode materials on power generation. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 160:168-181.
- Li W-W., Guo-Ping S., Xian-Wei L. & Han-qing Y. (2011). Recent advances in the separators for microbial fuel cells. *Bioresour Technol.* 102:244-252.
- 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. *Environ. Sci. Technol.* 38:4040-4046.
- Liu H., Cheng S. & Logan B.E. (2005). Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration. *Environ. Sci. Technol.* 39:5488-5493.
- Liu Y., Harnisch F., Fricke K., Schröder U., Climent V. & Feliu J.M. (2010). The study of electrochemically active microbial biofilms on different carbon- based anode materials in microbial fuel cells. *Biosens. Bioelectron.* 25:2167-2171.
- Logan B.E. & Rabaey K. (2012). Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies. *Science* 337:686-690.
- Logan B.E. & Regan J. (2006). Microbial and challenges and harnessing the metabolic activity of bacteria can provide energy for a variety of applications, once technical and cost obstacles are overcome. *Environmental science and technology.* 5172-5180.
- Logan B.E. (2005). Simultaneous wastewater treatment and biological electricity generation. *Water Sci. Technol.* 52:31-37.
- Logan B.E. (2007). *Microbial Fuel cells.* ISBN 978-0-470-23948-3.
- Logan B.E. (2012). Essential data and techniques for conducting microbial fuel cell and other types of bioelectrochemical system experiments. *ChemSusChem* 5(6):988-994.
- Logan B.E., Hamelers B., Rozendal R., Schröder U., Keller J., Freguia S., Aelterman P., Verstraete, W. and Rabaey K. (2006). Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environ. Sci. Technol.* 40 (17):5181-5192.
- Lovley D.R. & Phillips E.J.P. (1986). Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 51(4):683-689.
- Lovley D.R. & Phillips E.J.P. (1987). Rapid assay for microbially reducible ferric iron in aquatic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 53(7):1536-1540.
- 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, 6:1472-1480.
- Manguson T.S., Hodges-Myerson A.L. & Lovley D.R. (2000). Characterization of a membrane-bound NADH-dependent Fe³⁺ reductase from the dissimilatory Fe³⁺-reducing bacterium *Geobacter sulfurreducens*. *FEMS Microbiol. Lett.* 185:205-211.
- Min B. & Logan B.E. (2004). Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology* 38(21):5809-5814.
- Min B., Cheng S. & Logan B.E. (2005). Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. *Water Res.* 39:1675-1686.
- Montgomery D. (1991). *Design and analysis of experiments.* 3rd ed John Wiley & Sons, New York.
- Oh S.E. & Logan B.E. (2006). Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells. *Appl Microbiol Biotechnol* 70:162-169.
- Ortega-Martínez A., Juárez-López K., Solorza-Feria O., Ponce-Noyola M.T., Ríos-Leal E., Rinderknecht-Seijas N.F. & Poggi-Varaldo H.M. (2012). Parallel Connection and Sandwich

- Electrodes Lower the Internal Resistance in a Microbial Fuel Cell. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 15(3):187-194.
- Ortega-Martínez A.C., Juárez-López K., Solorza-Feria O., Ponce-Noyola M.T., Galindez-Mayer J., Rinderknecht-Seijas N. & Poggi-Varaldo H.M. (2013). Analysis of microbial diversity of inocula used in a five-face parallelepiped and standard microbial fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 38:12589-12599.
- Quitrakul S., Sriyudthsak M., Charojrochkul S. & Kakizono T. (2007). Impedance analysis of bio-fuel cell electrodes. *Biosens Bioelectron* 23:721-727.
- Pandit S., Sengupta A., Kale S. & Das D. (2011). Performance of electron acceptors in catholyte of a two-chambered microbial fuel cell using anion exchange membrane. *Bioresource technology* 102:2736-2744.
- Pant D., Bogaert G.V., Diels L. & Vanbroekhoven K. (2010). A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology* 101: 1533-1543.
- Paterson R. & Doran P.J. (1986). A spray technique for the determination of membrane diffusion and distribution coefficients by time-lag method: evaluated for electrolyte transport through charged and uncharged membranes. *J. Membr Sci* 26:289-301.
- Patil S.A., Surakasi V.P., Koul S., Ijmulwar S., Vivek A., Shouche Y.S. & Kapadnis B.P. (2009). Electricity generation using chocolate industry wastewater and its treatment in activated sludge based microbial fuel cell and analysis of developed microbial community in the anode chamber. *Bioresource Technology*. 100:5132-5139.
- Perry R. (1963). *Chemical Engineers Handbook*, pp 5.50 & ff 4th ed., McGraw-Hill Co, New York.
- Poggi-Varaldo H.M. & Rinderknecht-Seijas N. (2003). A differential availability enhancement factor for the evaluation of pollutant availability in soil treatments. *Acta Biotechnologica* 23:271-280.
- Poggi-Varaldo H.M., Carmona-Martínez A., Vázquez-Larios A.L. & Solorza-Feria O. (2009). Effect of inoculum type on the performance of a microbial fuel cell fed with spent organic extracts from hydrogenogenic fermentation of organic solid wastes. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 12: 49-54.
- Poggi-Varaldo H.M., Muñoz-Paez K.M., Escamilla-Alvarado C., Robledo-Narvaez P.N., Ponce-Noyola M.T., Calva-Calva G., *et al.* (2014). Biohydrogen, biomethane and bioelectricity as crucial components of biorefinery of organic wastes: a review. *Waste Manag Res* 32:353-365. <http://dx.doi.org/10.1177/0734242X14529178>.
- Poggi-Varaldo H.M., Valdés L., Esparza-García F.J. & Fernández-Villagómez G. (1997). Solid substrate anaerobic co-digestion of paper mill sludge, bio-solids, and municipal solid waste. *Water Sci. Technol.* 35:197-204.
- Poggi-Varaldo H.M., Vázquez-Larios A. & Solorza-Feria O. (2010). Microbial fuel cells. In Rodríguez-Varela F.J., Solorza-Feria O., Hernández-Pacheco, E. (Eds). *Fuel cells*. Book Livres, Montréal, Canada.
- Rabaey K. & Verstraete W. (2005). Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Trends Biotechnol.* 23(6):291-298.
- Rabaey K., Lissens G., Steven D.S. & Verstraete W. (2003). A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnol. Lett.* 25:1531-1535.
- Rabaey K., Van de Sompel K., Maignien L., Boon N., Aelterman P., Clauwaert P., *et al.*, (2006). Microbial fuel cells for sulfide removal. *Environ. Sci. Technol.* 40:5218-5224.
- Rismani-Yazdi H., Carver S.M., Christy A.D. & Tuovinen O.H. (2008). Cathodic limitations in microbial fuel cells: an overview. *J. Power Sources*, 180:683-694.

- Rozendal R.A., Hamelers H.V.M. & Buisman C.J.N. (2006). Effects of membrane cation transport on pH and microbial fuel cell performance. *Environmental Science & Technology* 40:5206-5211.
- Rozendal R.A., Hamelers H.V.M., Rabaey K., Keller J. & Buisman C.J.N. (2008). Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment. *Trends in Biotechnology* 26(8): 450-459.
- Sathish-Kumar K., Solorza-Feria O., Tapia-Ramírez J., Rinderknecht-Seijas N. & Poggi-Varaldo H.M. (2013). Electrochemical and chemical enrichment methods of a sodic-saline inoculum for microbial fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (28):12600-12609.
- Schröder U. (2007). Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9:2619-2629.
- Sevda S., Dominguez-Benetton X., Vanbroekhoven K., Sreekrishnan T.R. & Pant D. (2013). Characterization and comparison of the performance of two different separator types in air-cathode microbial fuel cell treating synthetic wastewater. *Chem Eng J.* 228:1-11.
- Sharma M., Aryal N., Sarma P.M., Vanbroekhoven K., Lal B., Dominguez Benetton X. & Pant D. (2013). Bioelectrocatalyzed reduction of acetic and butyric acids via direct electron transfer by a mixed culture of sulfate-reducers drives electrosynthesis of alcohols and acetone. *Chemical Communications.* 49:6495-6497.
- Singh S.K. & Tang W.Z. (2013). Statistical analysis of optimum Fenton oxidation conditions for landfill leachate treatment. *Waste Management* 33(1):81-88.
- Sivasankaran A. & Sangeetha D. (2011). Development of MFC using sulphonated polyether ether ketone (SPEEK) membrane for electricity generation from waste water. *Bioresour. Technol.* 102(24):11167-11171.
- Sorensen J. (1982). Reduction of ferric iron in anaerobic, marine sediment and interaction with reduction of nitrate and sulfate. *Appl. Environ. Microbiol.* 43:319-324.
- Tchobanoglous G. & Kreith F. (2002). *Handbook of solid waste management* McGraw-Hill, 2nd edition.
- Tchobanoglous G., Burton F. L. and Stensel H. D. (2003) *Wastewater Engineering-Treatment and Reuse*, McGraw-Hill's, 4th edition.
- Tender L.M., Reimers C.E, Stecher H.A, Holmes D.E., Bond D.R., Lowy D.A., Pilobello K., Fertig S.J. & Lovley D.R. (2002). Harnessing microbially generated power on the seafloor. *Nat. Biotechnol.* 20(8):821-825.
- Torres C.I., Kato M.A. & Rittmann B.E. (2007). Kinetics of consumption of fermentation products by anode-respiring bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology* 77(3):689-697.
- Torres C.I., Marcus A.K., Lee H.S., Parameswaran P., Krajmalnik-Brown R. & Rittmann B.E. (2010). A kinetic perspective on extracellular electron transfer by anode-respiring bacteria. *FEMS Microbiology Reviews* 34(2010): 3-17.
- Tye Y. Y., Lee K. T., Abdullah W.N.W. & Leh C.P. (2011). Second-generation bioethanol as a sustainable energy source in Malaysia transportation sector: Status, potential and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15:4521-4536.
- Valdez-Vazquez I. & Poggi-Varaldo H.M. (2009). Alkalinity and high total solids affecting H₂ production from organic solid waste by anaerobic consortia. *Int J Hydrogen Energy* 34:3639-3646.
- Valdez-Vázquez I., Ríos-Leal E., Esparza-García F.J., Cecchi F. & Poggi-Varaldo H.M. (2005). Semi-continuous solid substrate anaerobic reactors for hydrogen production from organic waste: mesophilic vs. thermophilic regime. *Int. J. Hydrogen Energy* 30:1383-1391.

- Valdez-Vazquez I., Ríos-Leal E., Muñoz-Páez K.M., Carmona-Martínez A. & Poggi-Varaldo H.M. (2006). Improvement of biohydrogen production from solid wastes by intermittent venting and gas flushing of batch reactors headspace. *Environ Sci Technol* 40(10):3409-3415.
- Vázquez-Larios A.L., Solorza-Feria O., Vázquez-Huerta G., Esparza-García F., Rinderknecht-Seijas N. & Poggi-Varaldo H.M. (2011). Effects of architectural changes and inoculum type on internal resistance of a microbial fuel cell designed for the treatment of leachates from the dark hydrogenogenic fermentation of organic solid wastes. *Int. J. Hydrogen Energy* 36(10):6199-6209.
- Vázquez-Larios A.L. (2014). Generación de bioelectricidad en una celda de combustible microbiana usando catalizadores bimetalicos en el cátodo. Departamento de Biotecnología y Bioingeniería, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. México, D.F.
- Vázquez-Larios A.L., Solorza-Feria O., Vazquez-Huerta G., Esparza-Garcia F., Rios-Leal E., Rinderknecht-Seijas N. & Poggi-Varaldo H.M. (2010). A New Design Improves Performance of a Single Chamber Microbial Fuel Cell. *J. New Mat. Electrochem. Systems*. 13:219-226.
- Watson V.J. & Logan B.E. (2011). Analysis of polarization methods for elimination of power overshoot in microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications* 13:54-56.
- Wei J., Liang P. & Huang X. (2011). Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. *Bioresource technology* 102:9335-9344.
- Xia X., Tokash J.C., Zhang F., Liang P., Huang X. & Logan B.E. (2013). Oxygen-Reducing Biocathodes Operating with Passive Oxygen Transfer in Microbial Fuel Cells. *Environ. Sci. Technol.* 47(4): 2085-2091.
- Xiao-Zi Y., Li H., Zhang S., Martin J. & Wang H. (2011). A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols. *Journal of power sources* 196:9107-9116.
- Yang W., Swallen V.F. & Peppas N.A. (1981). Oxygen permeability coefficients of polymers for hard and soft contact lenses applications. *J. Membr Sci* 9:53-67.
- Yang Y., Sun G. & Xu M. (2011). Microbial fuel cells come of age. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 86, 625-632.
- You S.J., Zhao Q.L., Jiang J.Q., Zhang J.N. & Zhao S.Q. (2006). Sustainable approach for leachate treatment: Electricity generation in microbial fuel cell. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 41:2721-2734.
- Zhang F., Brastad K.S. & He Z. (2011). Integrating forward osmosis into microbial fuel cells for wastewater treatment, water extraction and bioelectricity generation. *Environ. Sci. Technol.* 45: 6690-6696.
- Zhang G., Zhao Q., Zhang J., Ren N. & Kim B. H. (2011). Improved performance of microbial fuel cell using combination biocathode of graphite fiber brush and graphite granules. *Journal of power sources* 196:6036-6041.
- 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(7):1017-1021.
- Zhao F., Harnisch F., Schröder U., Scholz F., Bogdanoff P. & Herrmann I. (2006). *Environmental Science & Technology* 40:5191-5199.
- Zhou M., Chi M., Luo J., He H. & Jin T. (2011). An overview of electrode materials in microbial fuel cells. *J. Power sources*. 196:4427-4435.
- Zhuang L., Feng Ch., Zhou S., Li Y. & Wang Y. (2010). Comparison of membrane- and cloth-cathode assembly for scalable microbial fuel cells: Construction, performance and cost. *Process Biochemistry* 45:929-934.
- Zhuang, L., Zhou S., Wang, Y., Liu C. and Geng S. (2009). Membrane-less cloth cathode assembly (CCA) for scalable microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics* 24:3652-3656.

9. Productividad del trabajo experimental de la tesis

9.1 Publicaciones en revistas indexadas

1. **G. Hernández-Flores**, H. M. Poggi-Varaldo, O. Solorza-Feria, M. T. Ponce Noyola, T. Romero-Castañón and N. Rinderknecht-Seijas (2015). Improvement of microbial fuel cell performance by selection of anodic materials and enrichment of inoculum. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 18. In press
2. **G. Hernández-Flores**, H. M. Poggi-Varaldo, O. Solorza-Feria, T. Romero-Castañón, E. Ríos-Leal, J. Galíndez-Mayer and F. Esparza-García (2015). "Batch operation of a microbial fuel cell equipped with alternative proton exchange membrane". *International Journal of Hydrogen Energy*. In press DOI 10.1016/j.ijhydene.2015.06.057.
3. **G. Hernández-Flores**, H. M. Poggi-Varaldo, O. Solorza-Feria, M. T. Ponce Noyola, T. Romero-Castañón and N. Rinderknecht-Seijas (2015). "Derivation of mathematical model based on Tafel equation explains microbial fuel cell performance". *International Journal of Hydrogen Energy*. In press. DOI 10.1016/j.ijhydene.2015.06.119.
4. **G. Hernández-Flores**, H. M. Poggi-Varaldo, O. Solorza-Feria, M. T. Ponce-Noyola, T. Romero-Castañón, N. Rinderknecht-Seijas and J. Galíndez-Mayer (2015). "Characteristics of a single chamber microbial fuel cell equipped with a low cost membrane". *International Journal of Hydrogen Energy*. Aceptado

9.2 Tesis de licenciatura

1. Ingeniera Bioquímica, Perla Adriana Bello Mayén (2014) "Tratamiento de agua residual doméstica y lixiviados empleando celdas de combustible microbianas". Instituto Tecnológico de Acapulco, Guerrero México.
2. Técnico Superior Universitario en Química Área Biotecnología, Alan Christopher Luna Monroy (2015) "Producción de Bioelectricidad a partir de Agua residual" Universidad Tecnológica de Tecámac, división académica químico biológicas. Tecámac Edo. De México, México.

3. Técnico Superior Universitario en Química Área Biotecnología, Sandra Canchola Alvizo (2015) “Uso de una membrana alternativa en celdas de combustible microbianas” Universidad Tecnológica de Tecámac, división académica químico biológicas. Tecámac Edo. De México, México.

9.3 Editor en libros

1. Héctor M. Poggi-Varaldo; **Giovanni Hernández-Flores** and Omar Solorza-Feria.
Advances in Hydrogen Energy-2015
ISBN en trámite.
2. **Giovanni Hernández-Flores**; Héctor M. Poggi-Varaldo and Omar Solorza-Feria.
Book of Abstracts XV International Congress of the Mexican Hydrogen Society
Mexico City, Mexico. ISBN en trámite.
3. Poggi-Varaldo, H.M.; Bretón-Deval, L.M.; Camacho-Pérez, B.; Escamilla-Alvarado, C.; Escobedo-Acuña, G.; **Hernández-Flores, G.**; Muñoz-Páez, K.M.; Romero-Cedillo, L.; Sastre-Conde, I.; Macarie, H.; Solorza-Feria, O.; Ríos-Leal, E.; Esparza-García, F. (Editors): Environmental Biotechnology and Engineering – 2014, **Volume 1, ISBN – 978-607-9023-28-7**. This Edition Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., México D.F., México.
4. Poggi-Varaldo, H.M.; Bretón-Deval, L.M.; Camacho-Pérez, B.; Escamilla-Alvarado, C.; Escobedo-Acuña, G.; **Hernández-Flores, G.**; Muñoz-Páez, K.M.; Romero-Cedillo, L.; Sastre-Conde, I.; Macarie, H.; Solorza-Feria, O.; Ríos-Leal, E.; Esparza-García, F. (Editors): Environmental Biotechnology and Engineering – 2014, **Volume 2, ISBN - 978-607-9023-29-4**. This Edition Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., México D.F., México.
5. Poggi-Varaldo, H.M.; Bretón-Deval, L.M.; Camacho-Pérez, B.; Escamilla-Alvarado, C.; Escobedo-Acuña, G.; **Hernández-Flores, G.**; Muñoz-Páez, K.M.; Romero-Cedillo, L.; Sastre-Conde, I.; Macarie, H.; Solorza-Feria, O.; Ríos-Leal, E.; Esparza-García, F. (Editors): Environmental Biotechnology and Engineering – 2014, **Volume 3, ISBN - 978-607-9023-30-0**. This Edition Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., México D.F., México.

6. Poggi-Varaldo, H.M.; Bretón-Deval, L.M.; Camacho-Pérez, B.; Escamilla-Alvarado, C.; Escobedo-Acuña, G.; **Hernández-Flores, G.**; Hernández-Vera, R.; Muñoz-Páez, K.M.; Romero-Cedillo, L.; Sotelo-Navarro, P.X.; Ortega-Clemente, A.; Sastre-Conde, I.; Macarie, H.; Solorza-Feria, O.; Ríos-Leal, E.; Esparza-García, F.; Camarillo-Ravelo, D.; Romero-Ramírez, Y.; Balagurusamy, N. Book of Abstracts "Environmental Biotechnology and Engineering – 2014" **ISBN 978-607-9023-24-9**. Ed. Cinvestav, Mexico D.F., Mexico.

9.4 Capítulos en libros

- 2015 **Microbial fuel cells equipped with low cost membranes for the treatment of leachates from biohydrogen production**
G. Hernández-Flores, H. M. Poggi-Varaldo and O. Solorza-Feria
Advances in Hydrogen Energy-2015. ISBN en trámite.
- 2015 **Microbial fuel cells fed with municipal wastewater and leachates**
G. Hernández-Flores and H. M. Poggi-Varaldo
Advances in Hydrogen Energy-2015. ISBN en trámite.
- 2015 **Leachates from sanitary landfill treated in microbial fuel cell equipped with a low-cost membrane**
Giovanni Hernández-Flores, Omar Solorza-Feria, Héctor M. Poggi-Varaldo, Elvira Ríos-Leal, Fernando J. Esparza-García, María T. Ponce-Noyola, Tatiana Romero-Castañón and Juvencio Galíndez-Mayer. In: R. Darlington and A.C. Barton (Chairs), Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies-2015. Third International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies (Miami, FL; May 2015). ISBN 978-0-9964071-0-6, Battelle Memorial Institute, Columbus, OH.
- 2015 **Comparison of alternative proton exchange membranes to replace high cost nafion ones in microbial fuel cells**
Giovanni Hernández-Flores, Omar Solorza-Feria, Héctor M. Poggi-Varaldo, Elvira Ríos-Leal, Fernando J. Esparza-García, María T. Ponce-Noyola, Tatiana Romero-Castañón and Juvencio Galíndez-Mayer. In: R. Darlington and A.C. Barton (Chairs), Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies-2015. Third International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies (Miami, FL; May 2015). ISBN 978-0-9964071-0-6, Battelle Memorial Institute, Columbus, OH.

- 2014 **Microbial fuel cell fitted with an alternative proton exchange membrane treating landfill leachates**
Giovanni Hernández-Flores, Omar Solorza-Feria, Héctor M. Poggi-Varaldo, Juvencio Galíndez-Mayer, Elvira Ríos-Leal, María T. Ponce-Noyola, Tatiana Romero-Castañón.
Environmental Biotechnology and Engineering-2014. México D. F., México. Editorial Cinvestav, *Volume 1*, Pags. 556, ISBN – 978-607-9023-28-7.
- 2014 **A low cost membrane fitted in a single chamber microbial fuel cell**
Giovanni Hernández-Flores, Omar Solorza-Feria, Héctor M. Poggi-Varaldo, Juvencio Galíndez-Mayer, Elvira Ríos-Leal, María T. Ponce-Noyola, Fernando J. Esparza-García, Tatiana Romero-Castañón.
Environmental Biotechnology and Engineering-2014. México D. F., México. Editorial Cinvestav, *Volume 1*, Pags. 556, ISBN – 978-607-9023-28-7.
- 2014 **Membranes in microbial fuel cells: a review**
Giovanni Hernandez-Flores, Héctor M. Poggi-Varaldo, Omar Solorza-Feria, Juvencio Galíndez-Mayer, Elvira Ríos-Leal, María T. Ponce-Noyola, Noemí Rinderknecht-Seijas, Tatiana Romero-Castañón.
Environmental Biotechnology and Engineering-2014. México D. F., México. Editorial Cinvestav, *Volume 1*, Pags. 556, ISBN – 978-607-9023-28-7.
- 2014 **A mathematical model based on the tafel equation to predict the microbial fuel cell performance**
Giovanni Hernández-Flores, Omar Solorza-Feria, Héctor M. Poggi-Varaldo, Juvencio Galíndez-Mayer, Elvira Ríos-Leal, María T. Ponce-Noyola, Tatiana Romero-Castañón, Fernando J. Esparza-García.
Environmental Biotechnology and Engineering-2014. México D.F., México. Editorial Cinvestav, *Volume 3*, Pags. 551, ISBN - 978-607-9023-30-0.
- 2013 **Remediation of municipal waste water using microbial fuel cells**
Giovanni Hernández-Flores, Omar Solorza-Feria, María T. Ponce-Noyola, Héctor M. Poggi-Varaldo, Perla Adriana Bello-Mayen, Tatiana Romero-Castañón, Noemí Rinderknecht-Seijas, Juvencio Galíndez-Mayer. In: R.R. Sirabian and R. Darlington (Chairs), *Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies-2013*. Second International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies (Jacksonville, FL; June 10–13, 2013). ISBN 978-0-9819730-7-4, Battelle Memorial Institute, Columbus, OH.
- 2013 **Improvement of microbial fuel cell characteristics by inoculum enrichment and selection of anodic materials**
Giovanni Hernández-Flores, Omar Solorza-Feria, María T. Ponce-Noyola, Héctor M. Poggi-Varaldo, Tatiana Romero-Castañón, Noemí Rinderknecht-Seijas, Juvencio Galíndez-Mayer. In: R.R. Sirabian and R. Darlington (Chairs), *Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies-*

2013. Second International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies (Jacksonville, FL; June 10–13, 2013). ISBN 978-0-9819730-7-4, Battelle Memorial Institute, Columbus, OH.

2010 **Procedimientos de enriquecimiento de bacterias electroquímicamente activas en celda de combustible microbiana y ventajas del uso de biocátodos**

Arelí del C. Ortega-Martínez, Ana Line Vázquez-Larios, **Giovanni Hernández-Flores**, Katy Juárez-López, Juvencio Galíndez-Mayer, Noemí Rinderknecht-Seijas, María T. Ponce-Noyola, Omar Solorza-Feria, Héctor M. Poggi-Varaldo.

In: Ríos-Leal, E.; Solorza-Feria, O.; Poggi-Varaldo, H.M. (Editors). *Renewable Biological Energies Hydrogen-Fuel Cells II*. pp 171-191. Ed. CINVESTAV, México D.F., México. ISBN 978-607-00-3608-8.

9.5 Simposios y congresos: Artículos in extenso y abstracts

1. **G. Hernández-Flores**, H. M. Poggi-Varaldo and O. Solorza-Feria (2015). **Microbial fuel cells equipped with low cost membranes for the treatment of leachates from biohydrogen production**. *XV International Congress of the Mexican Hydrogen Society*. ISBN en trámite
2. **G. Hernández-Flores** and H. M. Poggi-Varaldo (2015). **Microbial fuel cells fed with municipal wastewater and leachates**. *XV International Congress of the Mexican Hydrogen Society*. ISBN en trámite
3. **G. Hernández-Flores**, H. M. Poggi-Varaldo, T. Romero-Castañón and O. Solorza-Feria (2015). **Harvesting energy from leachates in microbial fuel cells using an anion exchange membrane**. *XV International Congress of the Mexican Hydrogen Society*. ISBN en trámite
4. **G. Hernández-Flores**, H. M. Poggi-Varaldo, V. Compañ and O. Solorza-Feria (2015). **Synthesis and characterization of membranes based on agar-agar-KCl**. *XV International Congress of the Mexican Hydrogen Society*. ISBN en trámite
5. **G. Hernández-Flores**, V. Compañ, H. M. Poggi-Varaldo and O. Solorza-Feria (2015). **Hybrid membranes for microbial fuel cells**. *XV International Congress of the Mexican Hydrogen Society*. ISBN en trámite
6. **G. Hernández-Flores** and H. M. Poggi-Varaldo (2015). **Separators in microbial fuel cells: A Review**. *XV International Congress of the Mexican Hydrogen Society*. ISBN en trámite

7. **Giovanni Hernandez-Flores**, Omar Solorza-Feria, María T. Ponce-Noyola, Héctor M. Poggi-Varaldo, Perla Adriana Bello-Mayen, Tatiana Romero-Castañón, Noemí Rinderknecht-Seijas, Juvencio Galíndez-Mayer (2013). Remediation of Municipal Waste Water Using Microbial Fuel Cells. E-61, in: R.R. Sirabian and R. Darlington (Chairs), *Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies. Second International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies*. Jacksonville, Florida. **ISBN 978-0-9819730-7-4**.
8. **Giovanni Hernandez-Flores**, Omar Solorza-Feria, María T. Ponce-Noyola, and Héctor M. Poggi-Varaldo, Tatiana Romero-Castañón, Noemí Rinderknecht-Seijas, Juvencio Galíndez-Mayer (2013). Improvement of Microbial Fuel Cell Characteristics by Inoculum Enrichment and Selection of Anodic Materials. E-66, in: R.R. Sirabian and R. Darlington (Chairs), *Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies. Second International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies* Jacksonville, Florida. **ISBN 978-0-9819730-7-4**.
9. **G. Hernández-Flores**, H. M. Poggi-Varaldo, O. Solorza-Feria, M. T. Ponce Noyola, T. Romero-Castañón, N. Rinderknecht-Seijas, J. Galíndez-Mayer (2014). Characteristics of a single chamber microbial fuel cell fitted with a low cost membrane. *XIV International Congress of the Mexican Hydrogen Society*. Cancún, México. ISBN en trámite.
10. **G. Hernández-Flores**, H. M. Poggi-Varaldo, O. Solorza-Feria, M. T. Ponce Noyola, T. Romero-Castañón and N. Rinderknecht-Seijas (2014). Derivation of mathematical model based on Tafel equation explains microbial fuel cell performance. *XIV International Congress of the Mexican Hydrogen Society*. Cancún, México. ISBN en trámite.
11. **G. Hernández-Flores**, H. M. Poggi-Varaldo, O. Solorza-Feria, T. Romero-Castañón, E. Ríos-Leal, J. Galíndez-Mayer, F. Esparza-García (2014). Alternative proton exchange membrane fitted in a microbial fuel cell in batch operation. *XIV International Congress of the Mexican Hydrogen Society*. Cancún, México. ISBN en trámite.
- 12.A. C. Ortega-Martínez, H. M. Poggi-Varaldo, O. Solorza-Feria, **G. Hernández-Flores**, E. Ríos-Leal, M. T. Ponce-Noyola, K. Juárez-López, J. Galíndez-Mayer, N. F. Rinderknecht-Seijas (2014). A Microbial Fuel Cell Equipped with a Denitrifying Biocathode Effectively Degrades the Toxic

Carbon Tetrachloride. *XIV International Congress of the Mexican Hydrogen Society*. Cancún, México. ISBN en trámite.

13. B. Camacho-Pérez, H.M. Poggi-Varaldo, J. García-Mena, O. Solorza-Feria, **G. Hernández-Flores**, E. Ríos-Leal, N. Rinderknecht-Seijas, Selvasankar Murugesan, Alberto Piña Escobedo (2014). Production of Electricity in an Electrobiochemical Slurry Reactor used for the Bioremediation of Pesticide Contaminated Soil. *XIV International Congress of the Mexican Hydrogen Society*. Cancún, México. ISBN en trámite.
14. A.L. Vázquez-Larios, H.M. Poggi-Varaldo, O. Solorza-Feria, M.T. Ponce-Noyola, R. de G. Gonzalez-Huerta, **G. Hernández-Flores**, E. Ríos-Leal, N. Rinderknecht-Seijas (2014). Bioelectricity from Recalcitrant Municipal Leachate in a Microbial Fuel Cell. *XIV International Congress of the Mexican Hydrogen Society*. Cancún, México. ISBN en trámite.
15. A.L. Vázquez-Larios, O. Solorza-Feria, H.M. Poggi-Varaldo, M.T. Ponce-Noyola, R. de G. González-Huerta, **G. Hernández-Flores**, E. Ríos-Leal, J. Barrera Cortés, José I. Tapia-Ramírez (2014). Effect of Type of Inoculum and Application of RuxMoySez on Microbial Fuel Cell Performance. *XIV International Congress of the Mexican Hydrogen Society*. Cancún, México. ISBN en trámite.
16. **Giovanni Hernández-Flores**, Omar Solorza-Feria, Héctor M. Poggi-Varaldo, Elvira Ríos-Leal, Fernando J. Esparza-García, María T. Ponce-Noyola, Tatiana Romero-Castañón and Juvencio Galíndez-Mayer. Leachates from Sanitary Landfill Treated in Microbial Fuel Cell Equipped with a Low-Cost Membrane has been accepted for presentation as a platform talk at the *Third International Symposium on Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies* (Miami, Florida; May 18-21, 2015). ISBN en proceso.
17. **Giovanni Hernández-Flores**, Omar Solorza-Feria, Héctor M. Poggi-Varaldo, Elvira Ríos-Leal, Fernando J. Esparza-García, María T. Ponce-Noyola, Tatiana Romero-Castañón and Juvencio Galíndez-Mayer. Comparison of Alternative Proton Exchange Membranes to Replace High Cost Nafion Ones in Microbial Fuel Cells. has been accepted for presentation as a poster at the *Third International Symposium on*

Bioremediation and Sustainable Environmental Technologies (Miami, Florida; May 18-21, 2015). ISBN en proceso.

18. **G. Hernández-Flores**, O. Solorza-Feria, M. T. Ponce Noyola, N. Rinderknecht-Seijas, H. M. Poggi-Varaldo (2012). Effect of Anodic Material On The Internal Resistance of a Single Chamber Microbial Fuel Cell. *Environmental Microbiology and Biotechnology in the frame of the Knowledge-Based Bio and Green Economy*. Session 2. *Environmental Engineering and Management Journal* 11, 3, Supplement, S75-S88 (Abstract). Bologna, Italy. **ISSN 1843-3707**
19. **Hernández-Flores, G.**; Solorza-Feria, O.; Galíndez-Mayer, J.; Ríos-Leal, E.; Ponce-Noyola, M. T.; Romero-Castañón, T.; Poggi-Varaldo, H. M. (2014). *Microbial fuel cell fitted with an alternative proton exchange membrane treating landfill leachates*. In: Poggi-Varaldo, H.M.; Bretón-Deval, L.M.; Camacho-Pérez, B.; Escamilla-Alvarado, C.; Escobedo-Acuña, G.; Hernández-Flores, G.; Hernández-Vera, R.; Muñoz-Páez, K.M.; Romero-Cedillo, L.; Sotelo-Navarro, P.X.; Ortega-Clemente, A.; Sastre-Conde, I.; Macarie, H.; Solorza-Feria, O.; Ríos-Leal, E.; Esparza-García, F.; Camarillo-Ravelo, D.; Romero-Ramírez, Y.; Barrera-Cortés, J.; Balagurusamy, N. (Editors): *Book of Abstracts Environmental Biotechnology and Engineering – 2014*, page 24. Ed. Cinvestav, Mexico D.F., Mexico. **ISBN 978-607-9023-24-9**
20. **Hernández-Flores, G.**; Galíndez-Mayer, J.; Solorza-Feria, O.; Ríos-Leal, E.; Ponce-Noyola, M. T.; Esparza-García, F. J.; Romero-Castañón, T.; Poggi-Varaldo, H. M. (2014). *A low cost membrane fitted in a single chamber microbial fuel cell*. In: Poggi-Varaldo, H.M.; Bretón-Deval, L.M.; Camacho-Pérez, B.; Escamilla-Alvarado, C.; Escobedo-Acuña, G.; Hernández-Flores, G.; Hernández-Vera, R.; Muñoz-Páez, K.M.; Romero-Cedillo, L.; Sotelo-Navarro, P.X.; Ortega-Clemente, A.; Sastre-Conde, I.; Macarie, H.; Solorza-Feria, O.; Ríos-Leal, E.; Esparza-García, F.; Camarillo-Ravelo, D.; Romero-Ramírez, Y.; Barrera-Cortés, J.; Balagurusamy, N. (Editors): *Book of Abstracts Environmental Biotechnology and Engineering – 2014*, page 68. Ed. Cinvestav, Mexico D.F., Mexico. **ISBN 978-607-9023-24-9**
21. **Hernández-Flores, G.**; Solorza-Feria, O.; Galíndez-Mayer, J.; Ríos-Leal, E.; Ponce-Noyola, Rinderknecht-Seijas, N.; Romero-Castañón, T.; Poggi-Varaldo, H. M. (2014). *Membranes in microbial fuel cells: a review*. In:

Poggi-Varaldo, H.M.; Bretón-Deval, L.M.; Camacho-Pérez, B.; Escamilla-Alvarado, C.; Escobedo-Acuña, G.; Hernández-Flores, G.; Hernández-Vera, R.; Muñoz-Páez, K.M.; Romero-Cedillo, L.; Sotelo-Navarro, P.X.; Ortega-Clemente, A.; Sastre-Conde, I.; Macarie, H.; Solorza-Feria, O.; Ríos-Leal, E.; Esparza-García, F.; Camarillo-Ravelo, D.; Romero-Ramírez, Y.; Barrera-Cortés, J.; Balagurusamy, N. (Editors): Book of Abstracts Environmental Biotechnology and Engineering – 2014, page 31. Ed. Cinvestav, Mexico D.F., Mexico. **ISBN 978-607-9023-24-9.**

22. **Hernández-Flores, G.**; Galíndez-Mayer, J.; Solorza-Feria, O.; Ríos-Leal, E.; Ponce-Noyola, M. T.; Esparza-García, F. J.; Romero-Castañón, T.; Poggi-Varaldo, H. M. (2014). *A mathematical model based on the Tafel equation to predict the microbial fuel cell performance*. In: Poggi-Varaldo, H.M.; Bretón-Deval, L.M.; Camacho-Pérez, B.; Escamilla-Alvarado, C.; Escobedo-Acuña, G.; Hernández-Flores, G.; Hernández-Vera, R.; Muñoz-Páez, K.M.; Romero-Cedillo, L.; Sotelo-Navarro, P.X.; Ortega-Clemente, A.; Sastre-Conde, I.; Macarie, H.; Solorza-Feria, O.; Ríos-Leal, E.; Esparza-García, F.; Camarillo-Ravelo, D.; Romero-Ramírez, Y.; Barrera-Cortés, J.; Balagurusamy, N. (Editors): Book of Abstracts Environmental Biotechnology and Engineering – 2014, page 273. Ed. Cinvestav, Mexico D.F., Mexico. **ISBN 978-607-9023-24-9.**

9.6 Organización de congresos, asociaciones y concursos

1. Organizador del “**The XV International Congress of the Mexican Hydrogen Society**”, 22 - 25 de Septiembre del 2015 en Cinvestav del IPN, México, D.F. (<http://smh2015.cinvestav.mx/>)
2. Organizador del “**Fourth International Symposium on Environmental Biotechnology and Engineering**”, 9-12 de Septiembre del 2014, Cinvestav del IPN, México, D.F. (<http://isebe.cinvestav.mx/>)
3. Socio-Fundador de la Asociación de Biotecnología, Ingeniería Ambiental y Energías Renovables (**ABIAER**), 26 de Septiembre, 2014. México, D.F.
4. Finalista en el concurso de emprendedores IDI4BIZ (2014), con el proyecto “membranas de bajo costo para dispositivos generadores de energía.”
5. Miembro de la sociedad Mexicana del Hidrógeno