

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DEL SUELO



Compósitos de Poliuretano, Grafito y Politiofeno como Materiales Anódicos en Celdas de Combustible Microbianas para la Generación de Voltaje a Partir de Agua Residual Municipal

Por:

LILIANA MARTÍNEZ CORTEZ

TESIS

Presentada como Requisito Parcial para

Obtener el Título de:

INGENIERO AGRÍCOLA Y AMBIENTAL

Buenavista, Saltillo, Coahuila, México

Noviembre 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DEL SUELO

Compósitos de Poliuretano, Grafito y Politiofeno como Materiales Anódicos en Celdas de Combustible Microbianas para la Generación de Voltaje a Partir de Agua Residual Municipal

Por:

LILIANA MARTÍNEZ CORTEZ

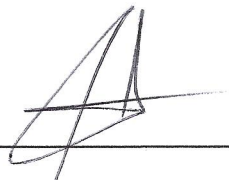
TESIS

INGENIERO AGRÍCOLA Y AMBIENTAL

Dirigido por el siguiente comité asesor:



Dra. Silvia Yudith Martínez Amador
Asesor principal



M.C. Pedro Pérez Rodríguez
Coasesor



M.C. Juan Manuel Cepeda Dovala
Asesor
Universidad Agraria
"ANTONIO NARRO"



Dr. Luis Samaniego Moreno
Coordinador de la División de **Coordinación de Ingeniería**



Buenavista, Saltillo, Coahuila; México Noviembre 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA AGRARIA ANTONIO NARRO

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DEL SUELO

Compósitos de Poliuretano, Grafito y Politiofeno como Materiales Anódicos en Celdas de Combustible Microbianas para la Generación de Voltaje a Partir de Agua Residual Municipal

Por:

LILIANA MARTÍNEZ CORTEZ

TESIS

INGENIERO AGRÍCOLA Y AMBIENTAL

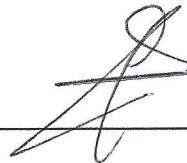
Que somete a consideración del H. Jurado examinador:



M.C. Juan Manuel Cepeda Dovala
Presidente del Jurado



M.C. Pedro Pérez Rodríguez de la Garza
Sinodal



M.C. Pedro Pérez Rodríguez
Universidad Autónoma Agraria
"ANTONIO NARRO"



Dr. Luis Samaniego Moreno
Coordinador de la División de Ingeniería



Buenavista, Saltillo, Coahuila; México Noviembre 2016

DEDICATORIAS

A mis padres Javier Martínez y Micaela Cortez con mucho cariño, admiración, por siempre estar en los momentos más difíciles, además de apoyarme durante toda mi preparación profesional impulsándome a dar lo mejor de mí y darme la confianza para volar en busca de mis metas y sueños, gracias a ustedes alcanzamos una de tantas metas planeadas.

A mis hermanas Fran, Cata, Eustolia (Osto), y Lucy por estar siempre a mi lado desde las primeras lecturas, resolviendo dudas, con su cariño y paciencia fue más fácil entender el ámbito escolar. Constantemente estuvieron para darme las palabras de aliento y consejos.

A mis sobrinos hermosos Pancho, Pepe, Diana, Aby, Diego, Paco y Javis, con su risas y pláticas la vida es más divertida además de ser los grandes confidentes de travesuras.

A mi novio Luis G. por su compañía, apoyo incondicional, y por caminar a mi lado en esta etapa importante de nuestras vidas, te convertiste en una persona muy especial.

A la M.C. Alejandra R. Escobar Sánchez, por su orientación y apoyo durante mi vida universitaria además de la confianza brindada para alcanzar algunas metas.

A mis amigos Dulce María, Luis Gerardo, Diana Rosales, Limber, Samuel, Gregorio, Ivan y Lino porque con su compañía, consejos, enseñanzas y amistad se hizo más agradable la estancia en la universidad, los momentos vividos estarán dentro de mi corazón para siempre.

A mis compañeras del internado femenino de máxima seguridad Matamoros 136, con quienes compartir pláticas en la madrugada, convivencia diaria Sujey, Zuly, Silvia, Blanquita, Enedelia (Nene) Mary, Yulí, convirtiéndose en una segunda familia.

AGRADECIMIENTOS

A dios por siempre darme fortaleza y permitirme lograr una meta importante en mi vida, además de siempre cuidarme y permitirme regresar a casa sin dificultades

.

A la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro mi alma mater, y quienes la integran por abrirme sus puertas, proporcionarme conocimientos y formarme profesionalmente, es para mí un orgullo ser buitre.

A la Dra. Silvia Yudith Martínez Amador, por brindarme la oportunidad y confianza de colaborar en su proyecto de investigación y laboratorios.

M.C. Pedro Pérez Rodríguez por sus conocimientos aportados a mi persona, apoyo incondicional durante la realización del experimento y críticas constructivas para la redacción de este escrito.

M.C. Juan Manuel Cepeda Dovala, por sus conocimientos compartidos, la motivación para siempre dar un plus, y por su apoyo en la revisión de este trabajo.

A mis compañeros y amigos por sus aportaciones y compañía durante la realización de proyecto de titulación Limber de León, Luis Gerardo y Andrea Yaqueline

A la planta académica de la universidad, pero en especial a los catedráticos del departamento de Ciencias del Suelo, por sus conocimientos compartidos.

INDÍCE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	vi
ÍNDICE DE ECUACIONES	vii
ÍNDICE DE TABLAS	vii
ABREVIATURAS.....	viii
RESUMEN	ix
I. INTRODUCCIÓN	1
Objetivo general	3
Objetivos específicos	3
HIPÓTESIS.....	4
II. REVISIÓN DE LITERATURA.....	5
2.1 Distribución del agua a nivel mundial y nacional	5
2.1.1 Importancia y usos del agua	5
2.2 Tratamiento de aguas residuales	6
2.2.2Tratamientos químicos	7
2.2.3Tratamientos biológicos.....	8
2.2.4 Sistemas bioelectroquímicos	9
2.3 Celdas de Combustión Microbiana (CCM)	9
2.3.1 Proceso histórico de las Celdas de Combustible Microbianas	10
2.3.2 Principios de operación de las celdas de combustible microbianas	11
2.3.3. Diseños empleados en las CCM.....	12
2.3.3.1 Sistemas de un compartimento	12
2.3.3.2 Sistemas de dos compartimentos	13
2.3.4 Materiales empleados en la construcción de las celdas de combustibles microbianas.....	14
2.3.4.1 Polímeros conductores como materiales anódicos	15
2.3.4.2 Sustratos utilizados en las Celdas de Combustible Microbianas	16
2.3.5 Microorganismos empleados en las Celdas de Combustible Microbianas.....	16
2.3.6 Mecanismos de transporte de electrones.....	18
2.3.6.1Transferencia directa de electrones	18
2.3.6.2 Transferencia de electrones a través de mediadores.....	18
2.3.6.3 Transferencia de electrones a través de nanocables	19

2.4. Biopelículas	19
2.4.1. Etapas de Formación de Biopelículas.....	19
2.4.3 Aplicación de las Biopelículas.....	21
2.4.4. Desventajas de la formación de biopelículas	22
III. MATERIALES Y METODOS	23
3.1 Descripción del sitio.....	23
3.2 Estrategia general de trabajo.....	23
3.3. Etapa 1: Preparación de electrodos.....	24
3.3.1. Producción de electrodos y lavado	25
3.3.2. Recubrimiento con grafito en aerosol	25
3.3.3. Polimerización química con politiofeno.....	25
3.4. Etapa 2: Cinética de remoción biológica	26
3.4.1. Acondicionamiento de electrodos.....	26
3.4.2. Cinética de Remoción Biológica de DQO.....	27
3.4.3. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)	29
3.4.6. Determinación de biomasa producida durante la cinética de remoción biológica .	31
3.5. Etapa 3: Preparación de materiales y ensamble de las celdas de combustible microbianas.....	32
3.5.1. Acondicionamiento de electrodos para CCM	32
3.5.2. Acondicionamiento de la MIP (Nafion 117)	33
3.5.3. Preparación de solución aceptara de electrones	33
3.5.4. Ensamble de las CCM empleadas.....	33
3.6. Etapa 4: Operación de las CCM.....	35
3.6.1. Voltaje (V).....	35
3.6.2 Corriente eléctrica (A).....	36
3.6.4. Potencia volumétrica	37
3.6.5. Eficiencia de remoción de materia orgánica en CCM	38
3.6.6. Eficiencia coulombica	38
3.7. Etapa 5 Ciclo de optimización de CCM T ₂	39
3.7.1 Curva de polarización con resistencia variable	39
3.7.2. Optimización de CCM T ₂ con resistencia de 4700 Ω.	40
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41

4.1. Eficiencia de remoción de materia orgánica (DQO) en reactores batch.....	41
4.2. Fijación de biomasa los materiales anódicos.....	42
4.3. Caracterización electroquímica de las CCM en etapa operativa.....	43
4.4. Eficiencia de remoción de materia orgánica en las CCM.....	46
4.5 Eficiencia Coulómbica en CCM.....	47
4.4. Ciclo de Optimización de la CCM T ₂	47
CONCLUSIONES	53
LITERATURA CITADA	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Celda de combustible diseñada por Sir Willian Gover (http://cdigital.dgb.uanl.mx/te/1080227434.pdf)	10
Figura2.2. Principio de operación de una CCM de doble compartimento	12
Figura 2.3. Sistema de un compartimento	13
Figura 2.4. CCM de doble compartimento	13
Figura 2.5. Etapas de formación de las biopelículas (Díaz, 2011).	20
Figura3.1. Polimerización química de electrodos con Politiofeno	26
Figura 3.2. Acondicionamiento de electrodos en reactores batch de 250 mL.	27
Figura 3.3. Agua residual al inicio de la cinética de remoción biológica en el experimento.....	28
Figura 3.4. Agua residual al culminar la cinética de remoción biológica.	29
Figura 3.5. Esquema del ensamble de las CCM.....	34
Figura 3.6. CCM en Incubadora a 35° C.....	35
Figura 3.7. Medición de voltaje de forma directa en CCM	36
Figura 4.1. Remoción de la DQO en los reactores batch.....	41
Figura 4.2. Voltaje generado por los diferentes tratamientos en las CCM.	44
Figura 4.3. Densidad de potencia (mW.m ⁻²) obtenida en los tratamientos.....	45
Figura 4.4. Densidad volumétrica en ciclo de operación de CCM.....	46
Figura 4.5. Curva de polarización para T ₂ PU/Grafito	48

Figura 4.6. Producción de voltaje por la CCM T ₂	49
Figura 4.7. Generación de densidad de potencia en CCM T ₂	50
Figura 4.8. Generación de potencia volumétrica en CCM T ₂	51

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1.1 Demanda química de oxígeno.....	30
Ecuación 1.2 Porcentaje de remoción biológica.....	31
Ecuación 1.3. Biomasa generada.....	32
Ecuación 1.4 Biomasa (g) por gramos de electrodo.....	32
Ecuación 1.5. Corriente eléctrica.....	36
Ecuación 1.6 Densidad de potencia (dp).....	37
Ecuación 1.7. Potencia volumétrica ($p_{vol.}$).....	37
Ecuación 1.8. Eficiencia coulombica.....	38

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1 Cantidad de biopelícula adherida a los electrodos durante la cinética de remoción biológica.....	42
Tabla 4.2. Eficiencia de remoción de la materia orgánica en el sustrato de las CCM	46
Tabla 4.3. Eficiencia Coulómbica de las CCM (%).....	47
Tabla 4.4. Comparación entre CCM de acuerdo a densidad volumétrica máxima y eficiencia de remoción de materia orgánica	48
Tabla 4.5. Diferentes modelos diseños de CCM con sus respectivas características	52

ABREVIATURAS

CCM	Celda de Combustible Microbiana
CS	Compartimento simple
DC	Doble compartimento
DQO	Demanda Química de Oxígeno
ERDQO	Eficiencia de remoción de demanda química de oxígeno
EC	Eficiencia coulombica
GEI	Gases de efecto invernadero
MIP	Membrana de intercambio protónico
mV	mili vols
mW	mili watt
nm	nanómetros
PTAR	Planta de tratamiento de aguas residuales
PTs	Politiofeno
PU	Poliuretano
RPM	Revoluciones por minuto
SBE	Sistemas bioelectroquímicos
SPE	Sustancia polimérica extracelular

RESUMEN

Las celdas de combustible microbianas han comenzado a generar gran interés por su capacidad de generar electricidad a partir del tratamiento de aguas residuales empleado microorganismos eléctricamente activos los cuales son capaces de transferir electrones a un ánodo mientras oxidan la materia orgánica presente en dichas aguas. La importancia del material anódico se relaciona con la compatibilidad de los microorganismos y producción de energía eléctrica. Por esta razón se evaluaron tres configuraciones espuma de poliuretano como ánodos en celdas de combustible microbianas (CCM) de dos compartimentos, los tratamientos consistieron en: T₁ espumas de poliuretano (PU), T₂ espuma de poliuretano y grafito en aerosol (PU/Grafito) y T₃ espuma de poliuretano, grafito en aerosol y politiofeno (PU/Grafito/PT). Las CCM contaban con un volumen de 50 mL por cámara, las cuales fueron rellenas con agua residual municipal extraída de la planta de tratamiento de agua residual del Gran Bosque Urbano Ejercito Mexicano, Saltillo; Coah., como aceptor de electrones en la cámara catódica se empleó ferricianuro de potasio (K₃[Fe(CN)₆]) 0.05 M. Con la finalidad de separar los compartimentos y mejorar el intercambio de protones se utilizó una membrana Nafion 117 y finalmente para cerrar el sistema se recurrió a una resistencia externa de 1000Ω. La operación de las CCM se realizó a una temperatura de 35°C en una incubadora por cuatro ciclos. La producción de voltaje máxima fue de 70.5 mV en la CCM T₃ con una densidad de potencia de 5.52 mW.m⁻² y una remoción de materia de 21.1%. Mientras la CCM T₂ obtuvo valores máximos de 69.8 mV de voltaje y 5.41 mW.m⁻² de potencia, la remoción obtenida fue 35.9%. En las CCM T₂ y T₃ la generación de energía eléctrica fue similar, mientras la remoción obtenida por CCM T₂ es superior y significativa que CCMT₃. Por lo tanto se implementó un ciclo de optimización en la CCM T₂ con una resistencia externa de 4700 Ω reportando un voltaje máximo de 322.7 mV y 24.618 mW.m⁻² de potencia máxima.

Palabras clave: Celda de combustible microbiana, tratamiento de agua residual, generación de energía eléctrica, remoción de materia orgánica, grafito, politiofeno, densidad de potencia

I. INTRODUCCIÓN

En el año 2010 las emisiones a la atmosfera de gases de efecto invernadero (GEI) medidas en CO₂ equivalente, fueron de un 67.3 % en el sector energético debido al uso irracional de combustibles fósiles como fuente de energía, además el sector de residuos orgánicos emitió el 5.9% (SEMARNAT, 2013), al incrementar la emisiones nos enfrentamos al cambio climático siendo uno de los problema medio ambientales más graves.

Por otra parte la sociedad cada día demanda más cantidad agua en procesos productivos, agrícolas de esta forma crecen los volúmenes de aguas residuales provenientes de diferentes fuentes. El cambio climático aumentara la temperatura del planeta y disminuirá la precipitaciones en diferentes partes del mundo, afectando la disponibilidad y calidad de agua.

Los sistemas bioelectroquímicos (SBE) como las celdas de combustible microbianas (CCM) son una alternativa que parecen ser prometedoras para solucionar problemas de gran importancia como la generación de energía eléctrica además de suministrar agua tratada, estos dispositivos emplean el metabolismo microbiano para la generación de protones y electrones a partir de la biomasa presente en las aguas residuales obteniendo energía.

Las CCM más complejas son de doble compartimento (anódico y catódico). La elección de los materiales anódicos son un aspecto importante para la generación de

energía, en el transcurso del tiempo se han utilizado diversos tipos de productos de carbono como ánodo, siendo los más comunes el papel, fibras, placas, barras, gránulos de grafito por ser económicos, fáciles de manipular y tener una mayor área de contacto para el desarrollo de la biopelícula, lo cual favorece la remoción de materia orgánica y la producción de voltaje (Logan *et al.*, 2006).

Para aumentar el desempeño del ánodo se han implementado compósitos o electrodos compuestos los cuales constan de dos elementos indispensables en su elaboración, una fibra y una matriz. Como fibra se utilizan materiales como fibras de carbón, vidrio o poliuretano. Los polímeros conductores pueden ser empleados como matriz puesto que son capaces de mejorar la transferencia de electrones por su conductividad eléctrica. Se han utilizado modificaciones de grafito con polipirrol, nanotubos de carbón recubiertos con polianilina, grafito mezclado con sulfato de manganeso, entre otros, obteniendo altas densidades de potencia (Wei *et al.*, 2011).

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar el desempeño de compósitos de poliuretano, grafito, politiofeno como materiales anódicos en celdas de combustible microbianas para la generación de voltaje a partir del tratamiento de aguas residual municipal.

Objetivos específicos

1. Determinar la cantidad de película adherida a cada uno de los electrodos utilizados.
2. Evaluar la remoción biológica de materia orgánica y generación de voltaje en las celdas de combustible microbianas durante la etapa operativa.
3. Caracterizar al sistema más eficiente mediante una curva de polarización con resistencia variable.
4. Implementar un ciclo de optimización en la celda de combustible microbiana con mayor generación de voltaje y remoción de materia orgánica.

HIPÓTESIS

La utilización de compósitos como material anódico permitirá obtener una mayor remoción de materia orgánica del agua residual municipal y por consecuencia una generación de energía eléctrica superior en comparación con el tratamiento donde solo se utiliza espuma de poliuretano.

II. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 Distribución del agua a nivel mundial y nacional

El 40 % de la población mundial se concentra en más de 80 países, sufriendo de una escases grave de agua, sin embargo las condiciones pueden llegar a empeorar en los próximos 50 años, en medida que aumenta la población y los efectos del cambio climático global perturbe los regímenes de precipitaciones (Flores *et al.*, 2006) las sequias serán más prolongadas y la disponibilidad del líquido vital será más reducida.

En México no existe una precipitación uniforme debido a la geografía que presenta el país, las precipitación aproximadamente es de 1 511 km³ de agua cada año, alrededor del 72% (1,084 km³) de agua de lluvia regresa a la atmósfera por evapotranspiración. La parte norte del país representa un 50%del territorio nacional donde solo llueve un 25%, a diferencia de la parte sur con una superficie del 27%, precipita un 49%. Existiendo una descompensación en la distribución de agua en México y sus usos. (Flores *et al.*, 2006).

2.1.1 Importancia y usos del agua

El agua es empleada de diversas formas en todas las actividades humanas, ya sea para subsistir, producir e intercambiar bienes y servicios. La mayor parte del agua en México se utiliza en la agricultura principalmente para riego, en el sector urbano y en el abastecimiento público doméstico (CONAGUA, 2014). Siendo la industria y la agricultura las responsables de los problemas de la contaminación del agua. Las descargas de aguas residuales se clasifican en municipales e industriales;

las municipales son las manejadas en los sistemas de alcantarillado urbanos y rurales, las industriales son aquellas que se descargan directamente a los cuerpos receptores de propiedad nacional.

De acuerdo a CONAGUA (2013) en el año 2012 se descargó un volumen de 7.24 millones de m³, logrando recolectar en el alcantarillado 6.63 millones de m³ de aguas residuales municipales, tratando 3.15 millones de m³. Las descargas de usos no municipales (incluyendo a la industria) generaron 6.61 millones de m³ de los cuales solo se trató 1.91 millones de m³.

Debido a la gran demanda de agua en el país es necesario duplicar esfuerzos para recolectar las aguas residuales generadas, e implementar diferentes tipos de tratamientos, para obtener aguas tratadas, las cuales puedan ser reutilizadas en procesos industriales, agrícolas y domésticos.

2.2 Tratamiento de aguas residuales

El tratamiento de aguas residuales consiste en emplear una serie de operaciones de tipo físico, químico o biológico con el propósito de remover material contaminante orgánico e inorgánico, y así poder alcanzar la calidad de agua requerida en la normatividad de descarga y mantener un control sanitario (Noyola *et al.*, 2013).

El tipo de tratamiento para el agua residual depende del uso o disposición final que se le quiera dar al agua tratada. A continuación se describen los distintos tipos de tratamientos.

2.2.1 Tratamiento físico

Son aquellos en los que se emplean fuerzas físicas para el tratamiento, cabe mencionar que entre los principales procesos físicos se encuentran los siguientes:

Sedimentación proceso en el cual se separan los componentes del agua en dos fases, fase sólida en la que se encuentran los fangos y está formada por partículas de sólidos suspendidos más pesados que el agua que por gravedad se depositan en el fondo, y una fase líquida formada por el agua y compuestos en disolución.

Filtración es la eliminación de sólidos en suspensión procedentes de las aguas después del tratamiento y sedimentación biológica. Se realiza generalmente a través de lechos filtrantes compuestos de material granular con o sin adición de productos químicos (Muñoz, 2008).

2.2.2 Tratamientos químicos

Eliminan los contaminantes del agua residual mediante la adición de reactivos químicos o mediante las propiedades químicas de diversos compuestos. Entre los más comunes podemos encontrar

La desinfección la cual consiste en la eliminación de organismos presentes en el agua los cuales pueden ocasionar enfermedades. Se puede realizar mediante productos químicos, agentes físicos, medios mecánicos y radiación. Los productos

químicos más utilizados como desinfectantes son: el cloro y sus compuestos, bromo, yodo y ozono.

Decloración es la eliminación de todo el cloro residual combinado, ya que el cloro reacciona con muchos compuestos orgánicos, el cual puede llegar a ser altamente tóxicos para la flora y fauna del medio ambiente (Muñoz, 2008).

2.2.3 Tratamientos biológicos

Utilizan la actividad metabólica de los microorganismos para la eliminación de materia orgánica y elementos nutritivos como nitrógeno y fósforo (N y P) los cuales son utilizados como fuente de energía y de carbono para su crecimiento. El metabolismo bacteriano juega un papel importante en el elemento aceptor de electrones en los procesos de oxidación de la materia orgánica.

Los principales procesos biológicos empleados en el tratamiento de aguas residuales son los siguientes:

Procesos aerobios. Ocurren en presencia de oxígeno (O_2), este elemento es el aceptor de electrones, obteniendo elevados rendimientos energéticos.

Procesos anaerobios. Tratamiento de aguas residuales con altos contenidos de materia orgánica, en donde intervienen varios grupos de bacterias como anaerobias estrictas y facultativas en ausencia de oxígeno, se genera la producción de biogás. En este proceso el aceptor de electrones puede ser el CO_2 o parte de la materia orgánica

Procesos anóxicos: sistemas en donde la ausencia de O_2 y la presencia de NO_3 hacen que este último elemento sea el aceptor de electrones, transformándose en un elemento inerte N_2 , donde se consigue una eliminación biológica de nitratos (Rodríguez *et al.*, 2006).

2.2.4 Sistemas bioelectroquímicos

En los últimos años se ha propuesto sistemas bioelectroquímicos, siendo una tecnología híbrida que acopla reactores biológicos con celdas electroquímicas para obtener electricidad.

Los sistemas bioelectroquímicos (SBE) utilizan el metabolismo de bacterias que se encuentran adheridos en forma de biopelículas en electrodo anódico para realizar la oxidación de la materia orgánica. Estos dispositivos pueden dividirse en dos tipos de celdas de acuerdo a la espontaneidad de las reacciones que se realizan en ellas: celdas de electrolisis microbianas donde se consume energía eléctrica para llevar a cabo reacciones químicas no espontáneas de oxidación- reducción y celdas de combustible microbianas en las cuales se genera corriente eléctrica de manera espontánea mediante la oxidación- reducción (Rivera, 2014).

2.3 Celdas de Combustión Microbiana (CCM)

Las celdas combustible microbianas son dispositivos que pueden convertir energía química en energía eléctrica a partir de la oxidación de una amplia gama de sustratos orgánicos por el metabolismo bacteriano para producir una corriente eléctrica. Convirtiéndose en dispositivos atractivos para la generación de energía renovable (Fanks y Nevin, 2010)

2.3.1 Proceso histórico de las Celdas de Combustible Microbianas

Las celdas de combustión microbianas se derivan de las celdas de combustible, Christian Friedfrich Schonbein en 1938 descubrió el principio de funcionamiento de las celdas de combustible, Sir Willian Grove en 1839 basándose en los estudios de Schonbein creó la primera celda de combustible, sumergió dos electrodos de platino en ácido sulfúrico y sello la parte saliente de un electrodo en un contenedor de hidrogeno, notó que había un flujo constante de corriente entre los electrodos y eventualmente los contenedores sellados contenían agua y gases (Vicini y Micheloudz, 2012)

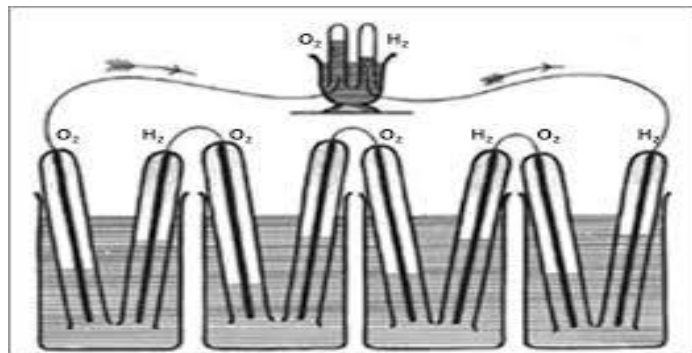


Figura 2.1. Celda de combustible diseñada por Sir Willian Gover (<http://cdigital.dgb.uanl.mx/te/1080227434.pdf>)

El M.C. Potter en 1911 realizó los primeros estudios en celdas de combustible microbiológicas, utilizando *Escherichia Coli* y un electrodo de platino. En 1931, Barnet retomó los experimentos de Potter obteniendo más de 35 V y una corriente de 2 mA. Davis y Yarborough en 1962 adhirieron bacterias tipo *E. Coli* en una celda de combustible microbiológica y usaron glucosa como sustrato. En los años 70 comenzó la investigación de microorganismos catalizadores en celdas de combustible microbiológicas. Habermann y Pommer en 1991 implementaron agua residual doméstica en una CCM observando la generación de energía eléctrica y al mismo tiempo el tratamiento de aguas residuales, este suceso convirtió a las CCM en

dispositivos atractivos en generación de energía y reducción de contaminación en el agua (González, 2015).

2.3.2 Principios de operación de las celdas de combustible microbianas

Las celdas de combustible microbianas más comunes consta de dos cámaras, (anódica y catódica) cada una con su respectivo electrodo, dichas cámaras se encuentran separadas por una membrana de intercambio catiónico (MIP).

La cámara anódica opera en condiciones anaeróbicas además contiene sustratos orgánicos que al ser oxidados por microorganismos de carácter anaerobio, generan protones y electrones los cuales son transferidos al ánodo, los electrones viajan hacia el cátodo por un circuito externo, el hidrogeno y los protones lo realizan a través de un electrolito (agua residual) y una membrana de intercambio de protones (Figura 2.2) (Revelo *et al*, 2013).

La cámara catódica funciona en condiciones aeróbicas y consta de un aceptor de electrones, el cual debe de ser un compuesto sostenible, biocompatible con los microorganismos y que no cause algún tipo de toxicidad, el oxígeno es considerado un buen receptor de electrones además no causa efectos tóxicos y es económico por qué se puede tomar del medio ambiente. El $K_3[Fe(CN)_6]$ se utiliza como aceptor adecuado por tener la capacidad de aumentar la densidad de potencia (Das y Mangwani, 2010)

El cátodo y el ánodo son conectados por un circuito externo, por el cual viajan los electrones de la cama anódica a la cámara aeróbica.

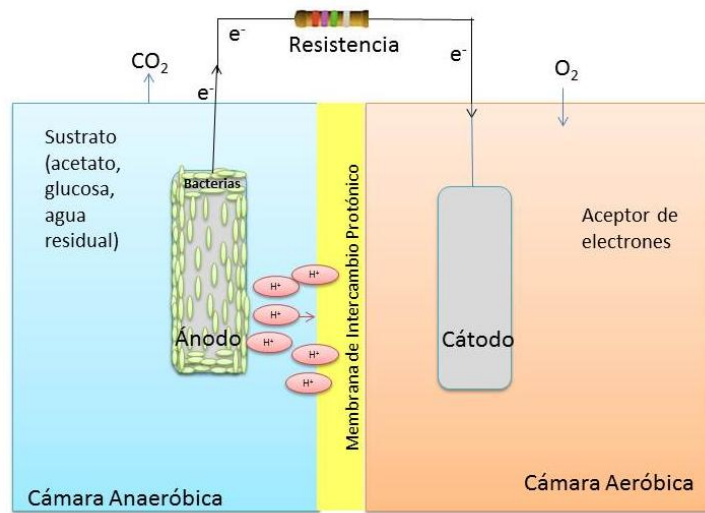


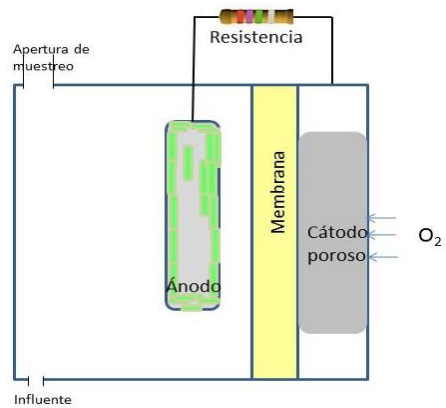
Figura 2.2. Principio de operación de una CCM de doble compartimento

2.3.3. Diseños empleados en las CCM

Las CCM pueden tener diferentes formas geométricas y funcionalidades, las cuales pueden variar de acuerdo a costos y materiales empleados en su construcción, los diseños más empleados son los sistemas de uno y dos compartimentos

2.3.3.1 Sistemas de un compartimento

El diseño de una CCM de un solo compartimento son diseños más simples y más económicos debido a que solo poseen una cámara anódica la cual está vinculada a un cátodo poroso (Figura 2.3) expuesto directamente al aire del ambiente en ausencia de solución catalítica, separados por una capa de difusión de gas o una membrana de intercambio protónico. Para completar el sistema los electrones se transfieren al cátodo por un circuito externo (Das y Mangwani, 2010).

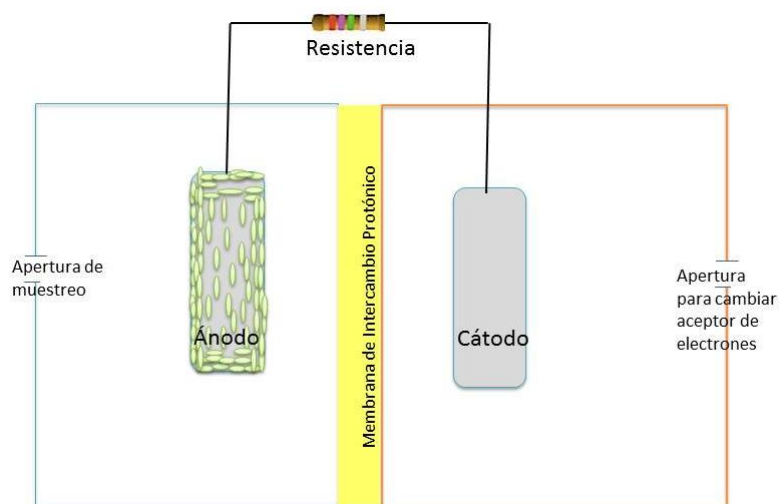


Logan B. and Regan J, 2006

Figura 2.3. Sistema de un compartimento

2.3.3.2 Sistemas de dos compartimentos

Las CCM de dos compartimentos están constituidas por una cámara anódica y una cámara catódica separadas por una membrana de intercambio protónico o un puente salino (Figura 2.4) que permiten el paso de protones (H^+) hacia la cámara catódica (Hernández, 2010), existiendo un bloque en la difusión del oxígeno en el ánodo.



Logan B. and Regan J, 2006

Figura 2.4. CCM de doble compartimento

2.3.4 Materiales empleados en la construcción de las celdas de combustibles microbianas

En la estructura externa de las CCM se pueden usar diversos materiales inertes como son vidrio o placas de policarbonato de alto impacto. Los materiales anódicos deben tener las siguientes características: conductivos, biocompatibles y químicamente estables con el sustrato a utilizar. Los materiales carbonosos como placas de grafito compacto, grafito en aerosol, barras o gránulos de grafito, tela de carbón, son los más versátiles en la fabricación de electrodos; siendo barras, gránulos y placas de carbón los más utilizados por ser fáciles de manejar y por contar con mayor área de contacto (Mustakeem, 2015).

Alazate *et al.*, (2008) mencionan que al incrementar el área expuesta en los electrodos para la colonización bacteriana se puede aumentar la densidad de corriente y potencia generada, además puede compensar las pérdidas por muerte y espacio ocupado por otras bacterias no generadoras de electricidad en la biopelículas.

El acoplamiento metálico utilizado para dar consistencia al ánodo debe ser consistente y no susceptible de corrosión en el medio en que se sumerge, se recomienda usar acero inoxidable, pero no cobre por que puede ocasionar toxicidad a las bacterias.

En el compartimento catódico se emplea el oxígeno como aceptor de electrones por su alto nivel de oxidación, disponibilidad y bajo costos. En los últimos años se ha utilizado ferricianuro de potasio como solución catalizadora por su buen desempeño, sin embargo puede dañar a la cámara anódica por su difusión a través de la MIP a largo plazo (Falcón *et al*, 2009).

Domínguez *et al.*, (2013) señalan que las membranas utilizadas en las CCM deben de ser resistentes mecánicamente, estables química y térmicamente, con baja permeabilidad al sustrato empleado y alta capacidad de intercambio protónico. Las membranas más empleadas en las CCM de acuerdo a costos y eficiencia son la Nafion 115 y 117, y Ultrex CMI-700.

2.3.4.1 Polímeros conductores como materiales anódicos

El rendimiento eléctrico de las CCM depende de varios aspectos entre ellos se encuentran la formación e interacción de la biopelícula, oxidación del sustrato y los mecanismos de transferencia de electrones. La mayoría de los microorganismos presentes en las CCM por su naturaleza están cargados negativamente, por lo tanto es necesario generar superficies de ánodos cargados positivamente para así aumentar la adhesión de microorganismos en los ánodos.

Sheridan (2014) señala que los polímeros conjugados como politiofenos o poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), se pueden polimerizar a los materiales de polímero que tienen grupos terminales reactivos, tales como sustratos de espuma de poliuretano en concentraciones que aumentan significativamente la conductividad eléctrica del material compuesto para su uso como un bioelectrodo en CCM.

Mahadevan *et al.*, (2014), han realizado investigaciones en las cuales se evaluarán diferentes recubrimientos de ánodos con polímeros conductores y materiales compuestos de nano-polímeros para modificar la superficie del ánodo y así poder aumentar la eficiencia de las CCM

Los polímeros conductores más estudiados para mejorar considerablemente el rendimiento de CCM son polipirrol, polianilina y politiofeno. Zou *et al.*, (2008) han utilizado nanotubos de carbón recubiertos con polipirrol en la cual la densidad de potencia de la CCM fue $228 \text{ mV}\cdot\text{m}^{-2}$, obteniendo la mayor densidad de potencia reportada en ese año.

La aplicación del politiofeno como material anódico en las CCM no se ha estudiado a fondo.

2.3.4.2 Sustratos utilizados en las Celdas de Combustible Microbianas

En los primeros años eran utilizados sustratos simples como glucosa y acetato, en los últimos años se manejan sustratos menos convencionales, empleando cualquier fuente de materia orgánica biodegradable para la generación de dicha energía, incluyendo moléculas simples, tales como hidratos de carbono y proteínas, así como mezclas complejas de materia orgánica presente en humanos, animales y procesamiento de alimentos, además de emplear aguas residuales de diverso tipo con la finalidad de aprovechar la biomasa presente en ellas y adicionalmente depurarlas (Logan, 2009).

2.3.5 Microorganismos empleados en las Celdas de Combustible Microbianas

Las celdas de combustible microbianas utilizan microorganismos que son capaces de oxidar materia orgánica y transferir electrones, las cuales son conocidas como bacterias exoelectrogénicas o electroquímicamente activas, entre ellas se encuentran diferentes géneros de bacterias como *Shewanella*, *Geobacter*, *Pelobacter*, *Desulfotomaculum* (Kiely *et al.*, 2011)

Las bacterias del género *Shewanella* y *Geobacter* son bacterias con la capacidad de reducir el hierro en ausencia de oxígeno. La familia *Geobacterceae* puede transferir electrones directamente a un electrodo tras la reducción del hierro, sin embargo, la gama de donadores de electrones que estas bacterias pueden utilizar está limitado principalmente a los ácidos orgánicos simples, tales como acetato (Kim *et al.*, 2008).

Además las bacterias del género *Shewanella* producen flavinas las cuales son empleadas como mediadores para la transferencia de electrones fuera de la célula, *Geobacter* pertenece a los microorganismos reductores de metales, los cuales producen energía útil biológicamente en forma de ATP durante la reducción de óxidos de metales bajo condiciones anaerobias en suelos y sedimentos (Falcón *et al.*, 2009).

Rhodoferrax ferrireducens es una bacteria importante en las CCM por su capacidad de oxidar azúcares como glucosa, fructosa, sacarosa, lactosa y xilosa a CO₂ con el 80% de la recuperación electrones, además de su facilidad de adhesión a la superficie del electrodo y su habilidad para mantenerse activa por largo tiempo, todo esto reflejado en la producción de bioelectricidad (Falcón *et al.*, 2009).

Los ánodos de las CCM pueden ser inoculados con cultivos puros existiendo un solo tipo de bacteria en el ánodo; o con cultivos mixtos donde se espera que las bacterias electroquímicamente activas estén relacionadas simbióticamente con otras bacterias para proliferar. El uso de cultivos mixtos suele ser más favorable que los cultivos puros por su determinación al sustrato e interacciones sinérgicas dentro de las comunidades, generando una mayor potencia eléctrica (Kim *et al.*, 2008).

2.3.6 Mecanismos de transporte de electrones

El transporte de electrones es considerado como el proceso en el cual los electrones derivados de la oxidación de compuestos orgánicos son transferidos a la superficie externa de la célula para reducir un aceptor terminal de electrones extracelular (Falcón *et al.*, 2009).

El transporte extracelular de electrones a los electrodos se realiza por tres diferentes formas.

2.3.6.1 Transferencia directa de electrones

Este tipo de transferencia lo realizan los géneros de *Shewanella* y *Geobacter* donde los electrones se transfieren directamente a la superficie del electrodo por las proteínas de la membrana de citocromo exterior (tipo C) (Mustakeem, 2015)

2.3.6.2 Transferencia de electrones a través de mediadores

Algunas bacterias no pueden realizar la transferencia de electrones de manera directa debido a la naturaleza no conductiva de su membrana celular, por lo cual requieren de mediadores de electrones exógenos en forma oxidada que sean capaces de atravesar la membrana celular, aceptar electrones de al menos un donante y posteriormente ser transferidos a través de la célula en su forma reducida para finalmente oxidar y transferir los electrones en el ánodo.

Los mediadores deberán tener la capacidad de atravesar la membrana celular fácilmente, tomar los electrones a partir de la cadena transportadora, además poseer una alta velocidad de reacción con el electrodo y no ser biodegradables ni tóxicos para los microorganismos. Los mediadores más comunes son rojo neutro, azul de metileno, tionina, azul de meldola, Fe (III) EDTA (Revelo *et al.*, 2013).

2.3.6.3 Transferencia de electrones a través de nanocables

Las bacterias *Geobacter sulfurreducens*, *Shewanella oneidensis* presentan nanocables bacterianos, siendo estructuras flexibles formadas de proteína llamada pillina que ayudan a las bacterias a adherirse a las superficies. Los pilis realizan la conexión eléctrica entre las células y los óxidos de Fe (III) conduciendo los electrones a la superficie del ánodo a través de la formación de redes internas en varias capas de las biopelículas (Mahadevan *et al.*, 2014).

2.4. Biopelículas

Las biopelículas hacen referencia a una serie de microorganismos que se encuentran viviendo dentro de un exopolímero compuesto de glicocálix. La organización y colonización de las bacterias crean exopolisacáridos y una matriz adherente donde la mayoría de los microorganismos quedan atrapados comenzando una formación de colonias con diferentes requerimientos metabólicos (García, 2013).

2.4.1. Etapas de Formación de Biopelículas

El proceso de formación de las biopelículas (Figura 2.5) inicia con la absorción de moléculas orgánicas en la superficie formando una fina película atractiva para la adherencia de bacterias (Naves, 2010).

Durante la segunda etapa existe la adhesión de bacterias mediante flagelos o pilis, cubriendo totalmente la superficie y facilitan la llegada de los colonizadores tardíos o secundarios produciendo el desarrollo de los consorcios multiespecie. En la etapa de adhesión reversible las bacterias no se encuentran adheridas totalmente a la superficie debido a la poca existencia de material polimérico extracelular (EPS) que las sujete a la superficie (Muro *et al.*, 2012)

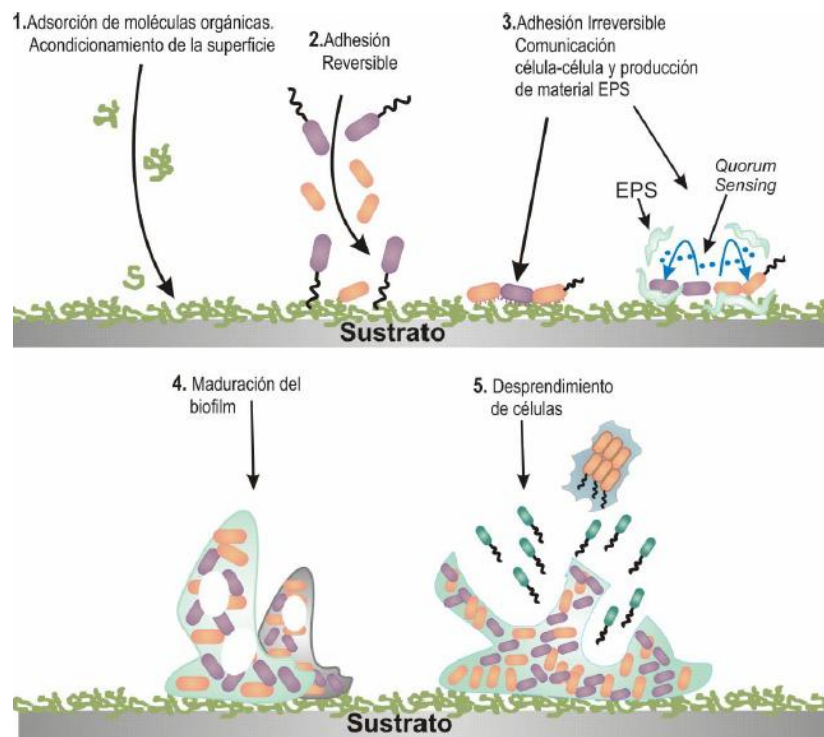


Figura 2.5. Etapas de formación de las biopelículas (Díaz, 2011).

En la tercera etapa las células adheridas se encuentran sujetas a la superficie por capas de EPS rodeando completamente a las colonias de bacterias, permitiendo compartir información genética además de desarrollar de canales, poros y puentes de célula a célula permitiendo una unión con micro colonias.

La maduración de la biopelícula es el crecimiento tridimensional y definición de una arquitectura por las interacciones entre bacterias adheridas. El potencial de crecimiento se encuentra limitado por la cantidad de nutrientes en el ambiente, la penetración de dichos nutrientes en la biopelícula y la eliminación de residuos (Diaz, 2011)

En la última etapa se realiza un proceso activo y estrictamente regulado en el cual las capas más externas de las células adheridas comienzan a generar células planctónicas metabólicamente activas, capaces de dividirse y dispersarse a otras regiones formando una nueva biopelícula (Naves, 2010).

2.4.2. Nutrición de las biopelículas

Las bacterias son extremadamente versátiles y tienen la habilidad para utilizar una amplia gama de nutrientes que van desde compuestos inorgánicos simples a compuestos orgánicos más complejos. El carbono y el nitrógeno son los nutrientes más requeridos por su utilización en el desarrollo de las células bacterianas, seguido por el fósforo ya que es utilizado en la síntesis de ácidos nucleicos y de fosfolípidos la mayoría de las bacterias lo usan en forma inorgánica. Las bacterias del género *Pseudomonas* pueden usar más de cien compuestos orgánicos (Varela y Grotiuz, 2002).

2.4.3 Aplicación de las Biopelículas

Las biopelículas representan un papel fundamental en diferentes técnicas de biorremediación de aguas residuales y subterráneas así como la remediación de suelos.

Las aguas residuales por su alto contenido de materia orgánica deben de ser tratadas antes de devolverlos al medio ambiente. En los tratamientos de aguas residuales se emplean biopelículas las cuales tienen la función de degradar las sustancias orgánicas presentes en los desechos a bióxido de carbono, gas metano y otros nutrientes inorgánico (Betancourth, 2004).

En la biorremediación de suelos contaminados se circulan soluciones acuosas con altos contenidos de nutrientes y oxígeno para estimular la actividad de los microorganismo autóctonos, para degradar los contaminantes orgánicos o la inmovilización de contaminantes inorgánicos (Sepúlveda, 2002).

2.4.4. Desventajas de la formación de biopelículas

En el campo Industrial la formación de biopelículas se considera un problema debido a la corrosión de equipos, cascos de barcos, tuberías y campos petroleros, generando pérdidas económicas de hasta billones de dólares anualmente, además de producir contaminación microbiana en diferentes superficies. En el área de medicina genera grandes daños a la salud por que causan un gran número de infecciones en los seres humanos como la caries dental, infección del tracto biliar (Betancourth, 2004).

III. MATERIALES Y METODOS

3.1 Descripción del sitio

La presente investigación se realizó en el laboratorio de Biología General perteneciente al Departamento de Botánica en la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, localizada en Saltillo, Coahuila; México.

Las muestras de agua residual empleadas durante la realización de este experimento fueron obtenidas de la planta de tratamiento de agua residual (PTAR) municipal del Gran Bosque Urbano Ejército Mexicano, Saltillo, Coah.

3.2 Estrategia general de trabajo

En el presente trabajo de investigación se evaluó el desempeño bioelectroquímico de tres configuraciones de espumas de poliuretano utilizados como material anódico en celdas de combustible microbianas.

Los tratamientos utilizados fueron:

T₁ Espuma de Poliuretano (PU)

T₂ Espuma de Poliuretano recubierta con Grafito en aerosol (PU/Grafito)

T₃ Espuma de Poliuretano recubierta con Grafito en aerosol y politiofeno (PU/Grafito/PTs).

Se ensamblaron tres celdas de combustible microbianas de dos compartimentos utilizando una membrana de intercambio protónico Nafion 117 con la finalidad de separar los compartimentos y mejorar el intercambio de protones. Se empleó agua residual municipal como sustrato en el compartimento anódico y ferricianuro de potasio $K_3[Fe(CN)_6]$ al 0.05 M como aceptor de electrones en el compartimento catódico, para cerrar el sistema se recurrió a una resistencia externa de 1000 Ω .

Dicho experimento se efectuó en cinco etapas abarcando la producción de electrodos hasta el ciclo de optimización.

Etapa 1 Preparación de electrodos

Etapa 2: Cinética de remoción biológica

Etapa 3: Preparación de materiales y ensamble de las celdas de combustible microbianas.

Etapa 4: Operación de las CCM

Etapa 5 Ciclo de optimización de CCM T₂

3.3. Etapa 1: Preparación de electrodos

En esta etapa se obtuvieron las espumas de poliuretano de acuerdo a cada tratamiento

3.3.1. Producción de electrodos y lavado

Se recortaron cuadros de 9 cm² de espuma de poliuretano (PU), los cuales fueron lavados con agua destilada y acetona para remover impurezas, posteriormente fueron colocados en charolas de aluminio para ser secados en una estufa de calentamiento (Harsa, modelo AR-290) a 80 °C por 45 minutos, consecutivamente se metieron a un desecador por 15 min y se procedió a tomar el peso de cada electrodo en una balanza analítica.

3.3.2. Recubrimiento con grafito en aerosol

Se colocaron los electrodos de los tratamientos T₂ y T₃ en charolas de aluminio los cuales fueron recubiertos con grafito en aerosol hasta saturar, más tarde se cambiaron a nuevas charolas de aluminio debidamente identificadas. Los electrodos fueron sometidos a un secado en una estufa a 80° C por 30 min posteriormente se situaron por 15 min en el desecador, para después ser pesados (peso registrado como W_{Graf}).en la balanza analítica.

3.3.3. Polimerización química con politiofeno

Los electrodos del tratamiento tres (T₃) se sometieron a una polimerización química de tiofeno la cual se realizó de la siguiente forma: en vasos precipitados de 250 mL se agregaron 100 mL etanol y 0.25 g de tiofeno, se agitó durante 5 min en una parrilla de agitación para homogenizar la solución, posteriormente se añadieron los electrodos previamente hidratados con agua destilada, agitando por una hora en la solución, se agregó una solución elaborada con 2.32 gr. de FeCl₃+6H₂O y 5 g de agua destilada, y se dejaron en agitación por una hora más.

Al concluir el tiempo de agitación, se retiraron los electrodos y se enjuagaron ligeramente con agua destilada, inmediatamente fueron secados en una estufa a 80° C por 1 hora, se colocaron por 15 min en el desecador. Se tomaron los pesos de los electrodos, el cual fue registrado como W_{PTS} .



Figura 3.1. Polimerización química de electrodos con Politiofeno

3.4. Etapa 2: Cinética de remoción biológica

Comprende el acondicionamiento de los electrodos con lodo anaeróbico y agua residual, el monitoreo de los reactores batch para determinar la remoción de materia orgánica en agua residual municipal y la generación de biomasa en electrodos.

3.4.1. Acondicionamiento de electrodos

El acondicionamiento tiene como finalidad la generación de biopelículas en los electrodos (Figura 3.2.), dicho acondicionamiento se realizó de la siguiente forma: se emplearon dos repeticiones de cada tratamiento por lo tanto se utilizaron seis

reactores batch de 250 mL, debidamente identificados. A cada reactor se le agrego un electrodo previamente sintetizado e hidratados con agua destilada además se le adiciono 40 mL de lodo granular anaerobio previamente macerado y 80 mL de agua residual municipal.

Los reactores fueron llevados a la incubadora (Boekel, modelo 133000) durante 15 días a una temperatura constante de 35°C, agitándose manualmente cada 48 horas para homogenizar el medio.



Figura 3.2. Acondicionamiento de electrodos en reactores batch de 250 mL.

3.4.2. Cinética de Remoción Biológica de DQO

Los electrodos previamente acondicionados fueron ligeramente enjuagados con agua destilada procurando no remover la biopelícula generada.

En reactores batch de 500 mL se colocaron los electrodos agregando 200 mL de agua residual municipal como sustrato, realizándose el proceso con las dos repeticiones de cada tratamiento.

Para poder obtener la cinética de remoción biológica fue necesario muestrear los reactores durante los días 0, 2, 6 y 10; para determinar la demanda química de oxígeno (DQO).

El muestreo se realizó de la siguiente manera: se agitaron manualmente los reactores batch dejando reposar cinco minutos, posteriormente se tomó una muestra de 6 mL la cual fue colocada en tubos de ensaye; después de realizar el muestreo los reactores se trasladaron a la incubadora durante 15 días a una temperatura constante de 35° C.

En las siguientes figuras se puede observar el agua residual al inicio y al finalizar de la cinética de remoción biológica

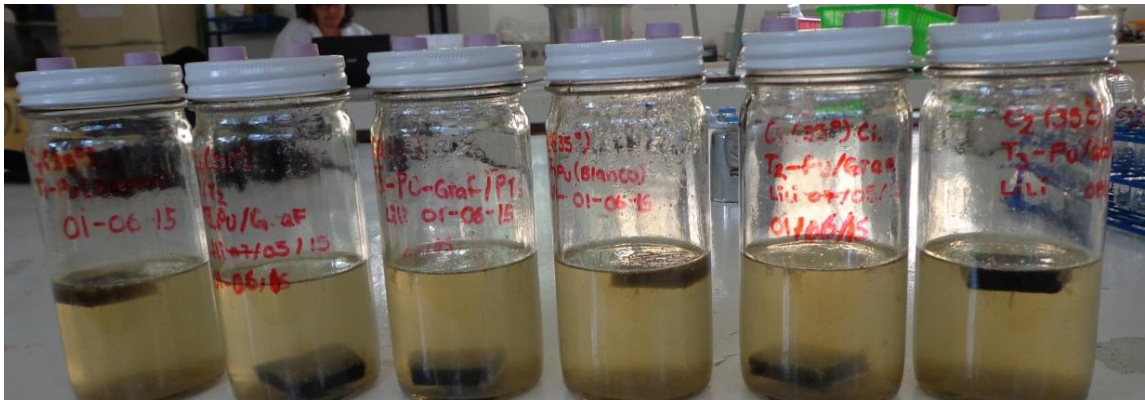


Figura 3.3. Agua residual al inicio de la cinética de remoción biológica en el experimento

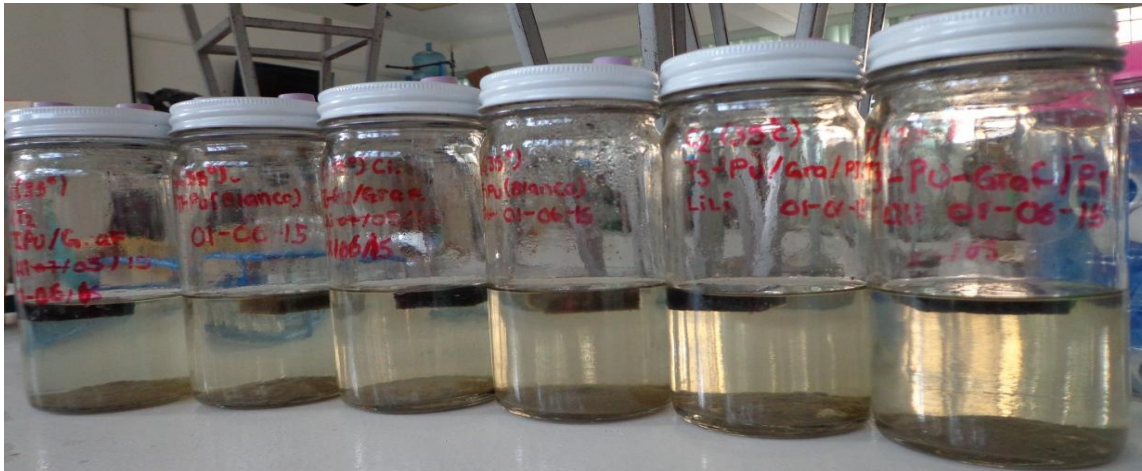


Figura 3.4. Agua residual al culminar la cinética de remoción biológica.

3.4.3. Determinación de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

La DQO es considerada como la cantidad de materia orgánica e inorgánica susceptible a ser oxidada por un oxidante fuerte, en un cuerpo de agua, en este experimento la DQO se realizó de acuerdo al método reflujado cerrado o método espectrofotométrico, utilizando como oxidante fuerte dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).

La determinación de la DQO se efectuó de la siguiente manera: una vez tomadas las muestras, se centrifugaron a 3000 RPM durante 3 min en una centrifugadora (Solbat J600), subsiguientemente se colocaron 2.5 mL de muestra en cada tubo eppendorf, agregando 1.5 mL de dicromato de potasio y 3.5 mL de la solución sulfato de plata disuelto en ácido sulfúrico, se realizaron dos repeticiones por cada muestra y dos blancos con 2.5 mL de agua destilada. Posteriormente se agitaron los tubos por inversión lentamente.

Precautado el reactor (Hach DRB 200) a 150° C se introdujeron las muestras y blancos, durante 2 horas de reacción, posteriormente fueron retirados los tubos y se dejaron enfriar en una gaveta a temperatura ambiente y en ausencia de luz.

Finalmente se calibro el espectrofotómetro (Hach DR5000) con las lecturas de los dos blancos a una longitud de onda de 600 nm., estando calibrado el equipo se tomaron las lecturas de las muestras por duplicado en la misma longitud de onda que los blancos

Se empleó la ecuación 1.1 para obtener la concentración mg.L de DQO en cada muestra

Ecuación 1.1 Demanda química de oxígeno

$$DQO = \frac{Y + 0.0016}{0.0003}$$

Dónde:

Y: el promedio de absorbancia de las dos repeticiones por muestra

3.4.4. Calculo de la eficiencia de remoción de materia orgánica en el sustrato

La eficiencia de remoción de materia orgánica durante la cinética de remoción biológica se calculó mediante el porcentaje de remoción biológica con la ecuación 1.2

Ecuación 1.2 Porcentaje de remoción biológica

$$\% \text{ de Remoción} = \frac{DQO_i - DQO_f}{DQO_i} * 100$$

Dónde:

DQO_i : demanda química de oxígeno del primer día de la cinética de remoción.

DQO_f : demanda química de oxígeno del día en el cual se desea conocer la remoción de materia orgánica.

El porcentaje de remoción biológica fue calculado para los mismos días de muestreo.

3.4.6. Determinación de biomasa producida durante la cinética de remoción biológica

Al concluir la cinética de remoción los electrodos fueron retirados de los reactores batch y se enjuagaron ligeramente con agua destilada para eliminar solidos suspendidos, posteriormente se colocaron en crisoles de porcelana previamente identificados y tarados ($W_{i_{\text{crisol}}}$). Los crisoles se llevaron a la estufa de secado durante 48 horas a una temperatura de 80°C y finalmente se ubicaron en un desecador por 15 minutos, transcurrido el tiempo se procedió a tarar los crisoles con los electrodos ($W_{f_{\text{crisol}}}$).

Para determinar la cantidad de biomasa generada durante el acondicionamiento y la cinética de remoción se empleó la ecuación 1.3 tomando en consideración que $W_{f_{\text{electrodo}}}$ es el peso de electrodos después de ser lavados con agua destilada y acetona en T_1 , en T_2 pesos tomado después del recubrimiento de grafito y en T_3 es el peso después de la polimerización química con tiofeno

Ecuación 1.3. Biomasa generada

$$\text{Biomasa generada} = W_{f \text{ crisol}} - W_{i \text{ crisol}} - W_{f \text{ electrodo}}$$

Para calcular la biomasa generada por gramos de electrodo se utilizó la ecuación 1.4

Ecuación 1.4 Biomasa (g) por gramos de electrodo

$$\text{Biomasa [g/g]} = \frac{\text{Biomasa generada}}{W_{f \text{ elec}}}$$

3.5. Etapa 3: Preparación de materiales y ensamble de las celdas de combustible microbianas.

Esta etapa consta de la preparación de los materiales y acondicionamiento previo de electrodos con lodo anaeróbico y agua residual municipal. Asimismo el armado de las CCM.

3.5.1. Acondicionamiento de electrodos para CCM

Se realizó el acondicionamiento previo de electrodos al armado de las CCM como se describió anteriormente en la cinética de remoción.

3.5.2. Acondicionamiento de la MIP (Nafion 117)

El acondicionamiento de la membrana se realizó de acuerdo a lo descrito por Logan y Liu H (2004), en un baño maría las membranas fueron sumergidas en peróxido de hidrogeno (H_2O_2) al 30% hirviendo por una hora, se retiró el H_2O_2 y fueron enjuagadas ligeramente con agua destilada, en seguida se sumergieron por una hora en agua destilada hirviendo, transcurrido el tiempo fueron colocadas en H_2SO_4 0.5 M hirviendo durante una hora, finalmente fueron enjuagadas y se colocaron en agua destilada hirviendo por una hora. Las membranas fueron conservadas en agua destilada a temperatura ambiente para su posterior utilización.

3.5.3. Preparación de solución aceptara de electrones

En el compartimento catódico se utilizó la solución de ferricianuro de potasio 0.05 M, como aceptor de electrones, el procedimiento para la preparación del dicha solución fue: colocar 4.11 g de $K_3[Fe(CN)_6]$ en un matraz aforado de 250 mL, después se aforo con agua destilada, agitando hasta disolver el $K_3[Fe(CN)_6]$.

3.5.4. Ensamble de las CCM empleadas.

Se utilizaron tres celdas de combustiones microbianas de dos compartimentos, compuestas por placas de policarbonato de alto impacto, tornillería y empaques con un volumen de 50 mL en cada compartimento. Como ánodo se utilizó un electrodo de acuerdo a los tratamientos y una pequeña varilla de acero inoxidable, el cátodo empleado fue de acero inoxidable con una perforación en el centro para mejorar el flujo de la solución catalizadora, se manejó la membrana Nafion 117 para efectuar el transporte de protones además de separar los compartimentos y una resistencia externa de 1000 Ω .

Kim I. *et al.*, (2008) consideran que las pérdidas potenciales en una CCM se producen durante la transferencia de electrones, mismas que pueden ser disminuidas al reducir la separación del cátodo y el ánodo, al estar a una distancia de dos centímetros la resistencia interna es baja lo que facilita el transporte de electrones a través de la CCM. En las CCM utilizadas se empleó una distancia de 2 cm, con la finalidad de disminuir la resistencia interna del sistema.

En la figura 3.5. Se muestra partes de la CCM y el orden en el que fueron colocadas.

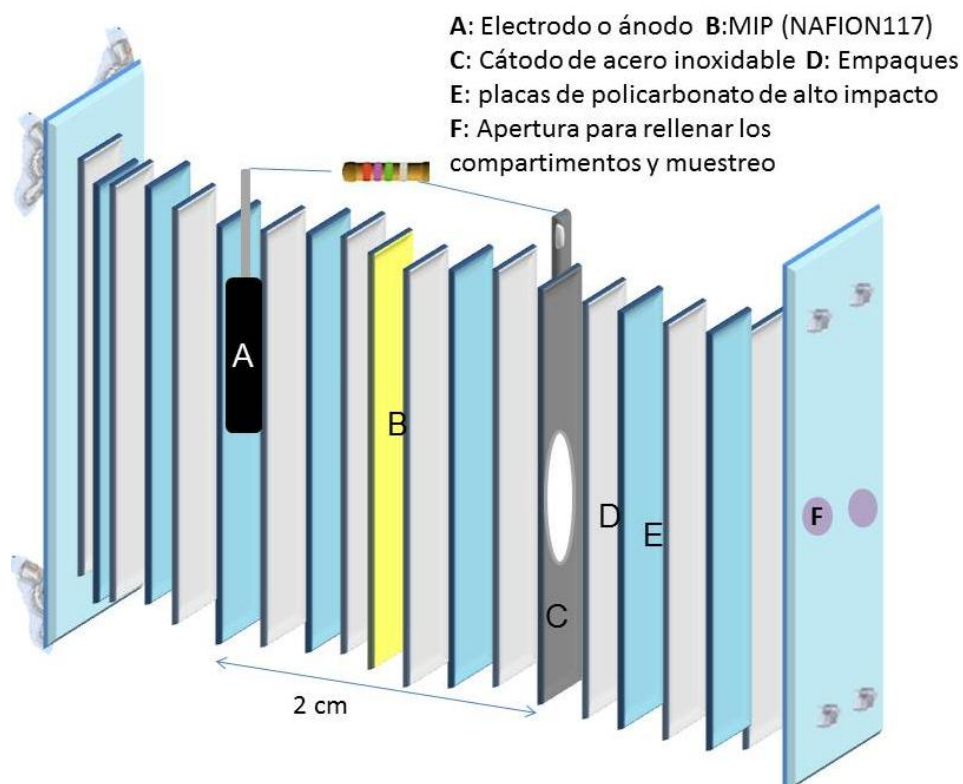


Figura 3.5. Esquema del ensamblado de las CCM

Al finalizar el ensamblado de las CCM los compartimentos anódicos fueron llenados con 50 mL de agua residual municipal, y las cámaras catódicas se les adicionó ferricianuro de potasio 0.05 M, durante la etapa operativa las CCM fueron colocadas en una incubadora (Bod incubator, modelo 205) a 35°C (figura 3.6.).

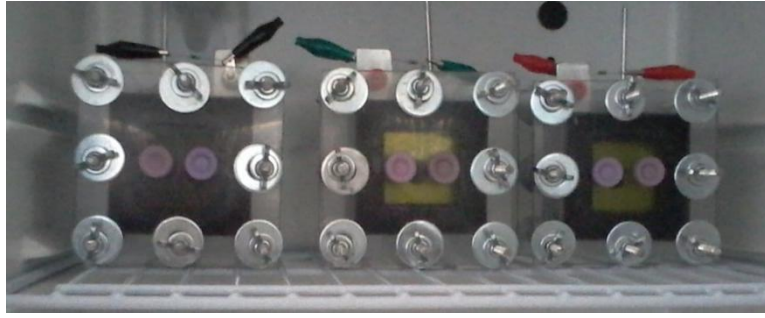


Figura 3.6. CCM en Incubadora a 35° C.

3.6. Etapa 4: Operación de las CCM

La operación de las CCM consta del monitoreo de la producción eléctrica y remoción de materia orgánica en cuatro ciclos de siete días, el primer ciclo se considera como adaptación de la biopelículas al sustrato. En cada ciclo se reemplazó el sustrato y la solución aceptora de electrones.

Durante la operación de las CCM se tomaron mediciones de voltaje (V) (figura 3.7.) para determinar parámetros de Corriente (A), densidad de potencia ($\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$), potencia volumétrica ($\text{mW}\cdot\text{m}^{-3}$), remoción de materia orgánica (%) y eficiencia coulombica (%) y así evaluar desempeño de las CCM.

3.6.1. Voltaje (V)

Es una magnitud física que impulsa a los electrones a lo largo de un conductor en un circuito cerrado, provocando el flujo de una corriente eléctrica. El voltaje en las CCM se midió de manera directa (figura 3.7.) cada 12 horas con un multímetro auto rango RMS (Steren 630).



Figura 3.7. Medición de voltaje de forma directa en CCM

3.6.2 Corriente eléctrica (A)

Flujo de electrones del compartimento anódico a compartimento catódico a través de un circuito externo por unidad de tiempo. Se determinó corriente eléctrica de acuerdo a la ecuación 1.5.

Ecuación 1.5. Corriente eléctrica

$$A \frac{V}{R_{ext}}$$

Donde

V: voltaje

R_{ext} : resistencia externa en ohm

3.6.3. Densidad de potencia

Es la cantidad de energía generada por unidad de área del electrodo, se puede calcular por la siguiente ecuación.

Ecuación 1.6 Densidad de potencia (dp)

$$dp = \frac{V^2}{A_{\text{electrodo}} * R_{\text{ext}}} = \frac{mW}{m^2}$$

3.6.4. Potencia volumétrica

Es el factor que nos indica la producción de energía respecto al volumen del compartimento anódico, se calcula la ecuación siguiente.

Ecuación 1.7. Potencia volumétrica ($p_{vol.}$)

$$p_{vol} = \frac{V^2}{vol_{\text{comp.anodico}} * R_{\text{ext}}} = \frac{mW}{m^3}$$

Donde

V: voltaje

A: área del electrodo

Vol *com. anódico*: volumen del compartimento anódico

R *ext.*: resistencia externa empleada

3.6.5. Eficiencia de remoción de materia orgánica en CCM

Al iniciar cada ciclo se tomó una muestra de agua residual municipal con la cual fue llenado el compartimento anódico y al concluir el ciclo se muestreo el compartimento anódico, se realizó la DQO a cada muestra, y así poder calcular el porcentaje de remoción de materia orgánica en las CCM.

Se calculó el porcentaje de remoción de materia orgánica de la misma forma que en la cinética de remoción.

3.6.6. Eficiencia coulombica

Se define como la producción de electricidad a partir de los electrones generados por las reacciones biológicas redox en el sustrato, para determinar la eficiencia coulombica (%) se empleó la ecuación.

Ecuación 1.8. Eficiencia coulombica

$$\varepsilon_c = \frac{M \int_0^t Idt}{FbV_{an} \Delta DQO} * 100$$

Donde

M: peso molecular del O₂ (32^g/_{mol})

F: constante de Faraday (96485^c/_{mol. ē})

b: número de electrones intercambiables de O₂ (4ē)

ΔDQ : remoción de DQO durante el ciclo de operación de la CCM (^{mg}/_L)

V_{an} : volumen del compartimento anódico (0.05 L)

I_{dt} : área de la corriente generada en la operación de la CCM (A*h)

3.7. Etapa 5 Ciclo de optimización de CCM T₂

Una vez culminada la etapa operativa se realizó una curva de polarización con resistencia variable para identificar la resistencia interna de la CCM y así igualar con una resistencia externa y optimizar para el funcionamiento de la CCM T₂.

3.7.1 Curva de polarización con resistencia variable

Para efectuar la curva de polarización se alimentó nuevamente el sistema y se dejó reposar por 12 h, posteriormente se midió el voltaje en circuito abierto.

Las resistencias externas empleadas fueron 19 en un rango 100000 a 1 Ω , conectando primero la de mayor corriente (100000 Ω), posteriormente se esperó 15 min para que el sistema estabilizará, consecutivamente se toma la medición del voltaje y de desconecto la resistencia esperando 30 min para conectar otra resistencia, hasta cubrir las resistencias seleccionadas.

Al concluir la curva de polarización con resistencia variable se graficó la corriente volumétrica y la potencia volumétrica para poder determinar la resistencia con la cual la CCM T₂ obtendrá un mejor desempeño.

3.7.2. Optimización de CCM T₂ con resistencia de 4700 Ω.

Con la resistencia de 4700 Ω se ejecutó un ciclo de optimización para la CCM T₂, durante el ciclo se monitorio el voltaje generado, densidad de potencia y potencia volumétrica.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en los parámetros utilizados en la valoración del desempeño de las CCM y de la determinación del material anódico con el cual se obtuvieron una mayor remoción de materia orgánica y generación de voltaje.

4.1. Eficiencia de remoción de materia orgánica (DQO) en reactores batch

La DQO permitió determinar la degradación de materia orgánica en el agua residual contenida en los reactores batch a través del tiempo de reacción, y así mismo poder inferir su comportamiento en las CCM.

La figura 4.1 muestra el comportamiento de la oxidación de materia orgánica durante el monitoreo de los reactores, los tratamientos se comportaron de forma similar sin embargo el T₃ alcanzó una degradación de 32.1% ya que al inicio de la reacción contenía 673 mg.L⁻¹ y al concluir la reacción se detectaron 457.5 mg.L⁻¹, mientras tanto los tratamientos T₁ y T₂ obtuvieron una remoción similar alcanzando una remoción de la DQO de 27.4 % y 26.98%, respectivamente

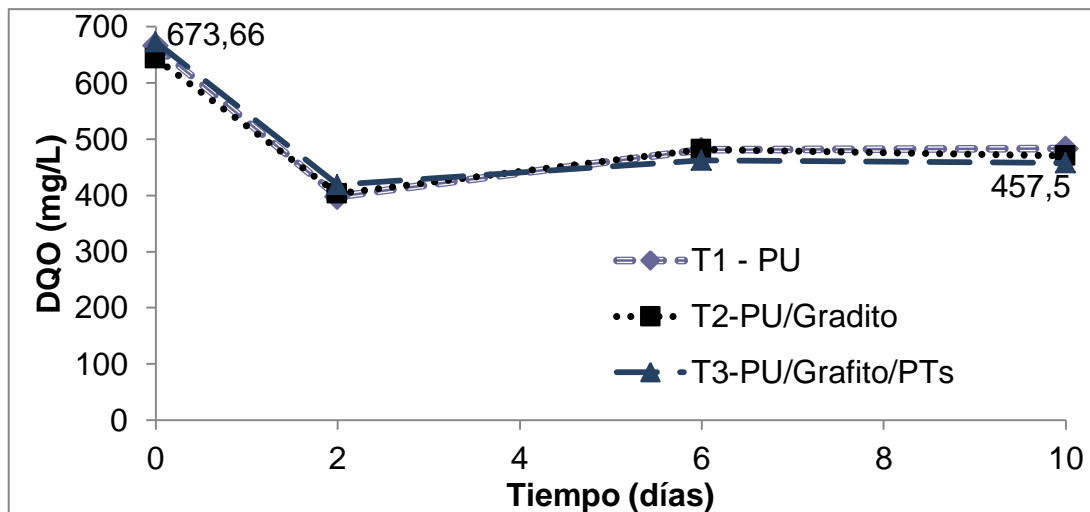


Figura 4.1. Remoción de la DQO en los reactores batch.

4.2. Fijación de biomasa en los materiales anódicos

La adhesión de biopelículas depende de la biocompatibilidad y porosidad de la superficie del material con los microorganismos, en la Tabla 4.1 se presenta la cantidad de biopelícula adherida en los electrodos durante la fase de acondicionamiento, dicha biopelícula fue cuantificada como g.g^{-1} , donde T_1 muestra 0.167 g.g^{-1} , siendo el tratamiento donde hubo una mayor fijación de biomasa en los electrodos.

Tabla 4.1 Cantidad de biopelícula adherida a los electrodos durante la cinética de remoción biológica

Tratamientos	T_1	T_2	T_3
Biopelícula (g/g)	0.167	0.066	0.096

Qiao *et al.*, (2007) Produjeron compositos de polianilina y nanotubos de carbón (CNT) con polianilina como materiales anódicos, los cuales fueron evaluados mediante una microscopía electrónica de barrido (SEM) obteniendo áreas de superficie de absorción de $34.1 \text{ m}^2.\text{g}$ y 50.2 m^2 .respectivamente, asimismo observaron que la adición de CNT a la polianilina además de mejorar la conductividad y el área superficial específica del electrodo, aumenta la capacidad de adherir bacterias electrocatalicas más eficientes para el funcionamiento del ánodo en CCM.

Por otro lado autores como Yuan y Kim (2008) elaboraron ánodos de papel carbón polimerizados con polipirrol, el papel carbón tiene una estructura tridimensional compuesta por fibras de carbono entrelazadas donde las bacterias pueden entrar y salir libremente, en el electrodo con polipirrol gran parte del espacio libre entre las fibras de carbón fue ocupado por el polímero. Los materiales

modificaron la carga eléctrica del ánodo, el grafito puede añadir a sus láminas compuestos electronegativos como electropositivos, mientras el polipirrol se cargó positivamente favoreciendo que las bacterias con cantidades grandes de polisacáridos como lo es la *E. Coli* (Gran Negativa) se adhirieran a la superficie del electrodo. La presencia de polipirrol y papel carbón en electrodos realizan un efecto sinérgico aumentando las densidades de potencia en las CCM

De acuerdo a lo descrito por los autores anteriores se puede inferir que el diámetro de los poros en los tratamientos T₂ y T₃ fue afectada por la adición de grafito y politiofeno, sin embargo aumentaron el área superficial específica del electrodo, reflejándose en la adherencia de bacterias más electro activas debido a las cargas expuesta por el material anódico.

4.3. Caracterización electroquímica de las CCM en etapa operativa

Durante el primer ciclo de operación no se generaron altos voltajes, debido a la cantidad de biomasa formada en el acondicionamiento de electrodos, Revelo *et al.*, (2013) mencionan que algunos compuestos del sustrato orgánico son utilizados para el crecimiento bacteriano y no para la generación de electricidad, lo cual sucede en el primer ciclo, debido a esto comienzan a aumentar los valores de voltaje a partir del segundo ciclo.

El voltaje generado por los diferentes tratamientos en las CCM durante 612 horas de operación se muestra en la figura 4.2. El voltaje máximo obtenido fue de 70.50 mV en CCM T₃, mientras T₂ y T₃ alcanzaron valores de 69.8 mV y 65.mV respectivamente.

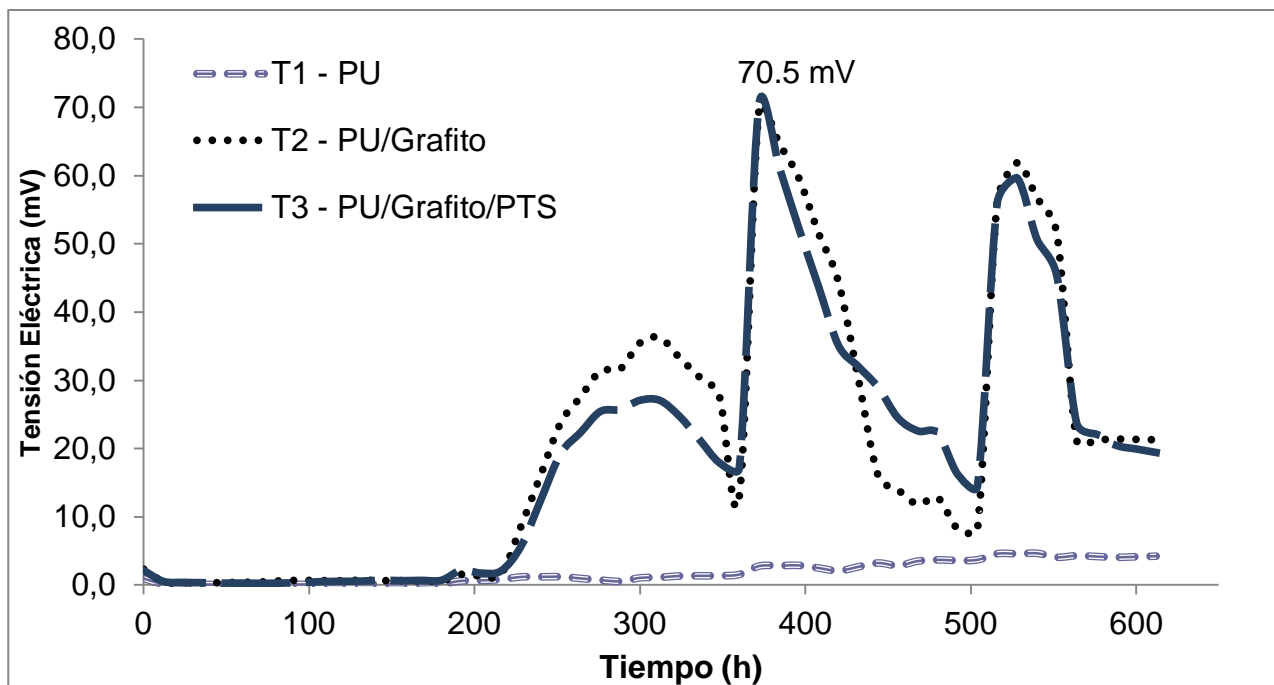


Figura 4.2. Voltaje generado por los diferentes tratamientos en las CCM.

Yuan y Kim (2008), señalan que la generación de energía eléctrica aumenta en función a la cantidad de bacterias presentes en el ánodo y al comenzar el proceso browniano los microorganismos que se encuentran en el centro del ánodo empiezan a morir y por consecuencia disminuye la generación de voltaje, por tal motivo ya no se implementó un quinto ciclo, ya que a partir del cuarto ciclo la generación de voltaje decayó considerablemente en comparación al tercer ciclo.

La potencia generada en las CCM fue medida en base al área superficial del ánodo en $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$. En la figura 4.3 se exhiben las potencias alcanzadas durante los cuatro ciclos de operación de las CCM, donde la CCM T₃ obtuvo la densidad de potencia máxima de $5.52 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ a las 372 horas de reacción. En el caso de la CCM T₂ logró obtener $5.41 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ a las 372 horas de operación. Ambas CCM mostraron comportamientos similares en las cuales la densidad de potencia llega a su máximo y decae, lo anterior como resultado de la activación del sistema en cada ciclo y la

disponibilidad de materia orgánica en el sustrato. La CCM T₁ alcanzó 0.024 mW.m⁻² sin embargo su comportamiento fue uniforme durante los cuatro ciclos.

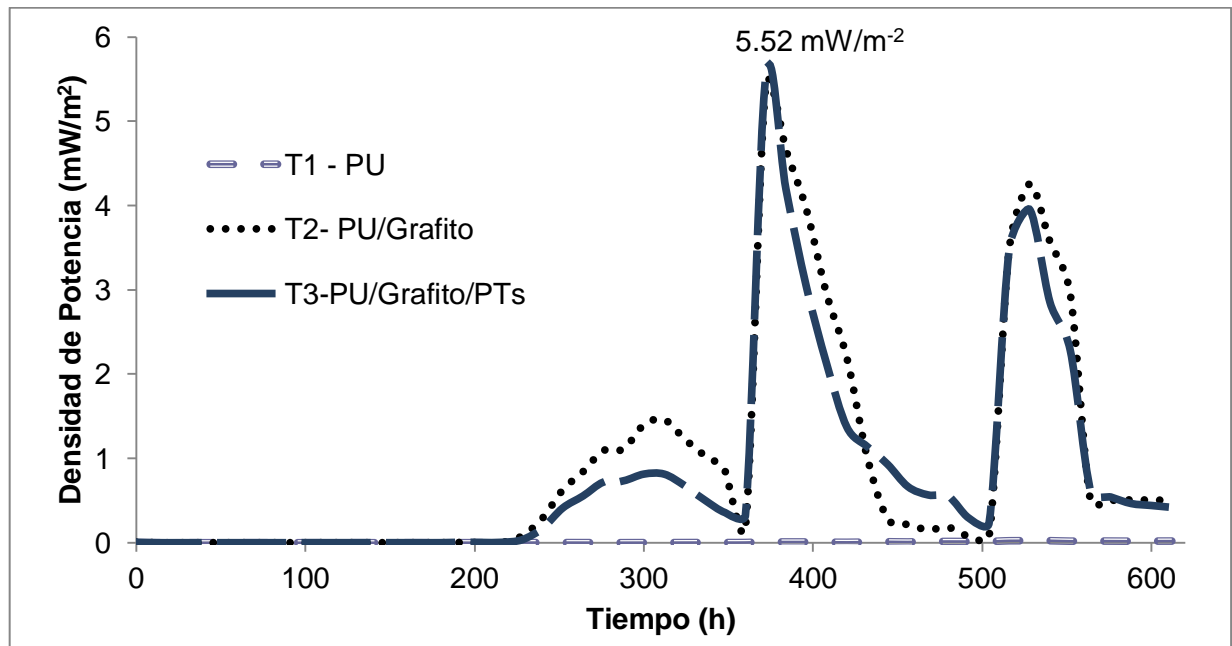


Figura 4.3. Densidad de potencia (mW.m⁻²) obtenida en los tratamientos.

En la figura 4.4 se presenta la potencia volumétrica obtenida en los tratamientos empleados, utilizando un volumen de $5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ en el compartimento anódico. Por lo anterior, el valor máximo alcanzado fue de 99.41 mW.m⁻³ por la CCM T₃, mientras que la CCM T₂ generó 97.44 mW.m⁻³, CCM T₁ solo logró alcanzar 0.4324 mW.m⁻³.

Lain, *et al*; (2011) evaluaron ánodos de carbón recubiertos con polianilina dopada en una CCM de doble compartimiento, obteniendo una potencia máxima de 5.16 W m⁻³ superando las densidades de potencia en las CCM con ánodos de carbón y las obtenidas en este experimento.

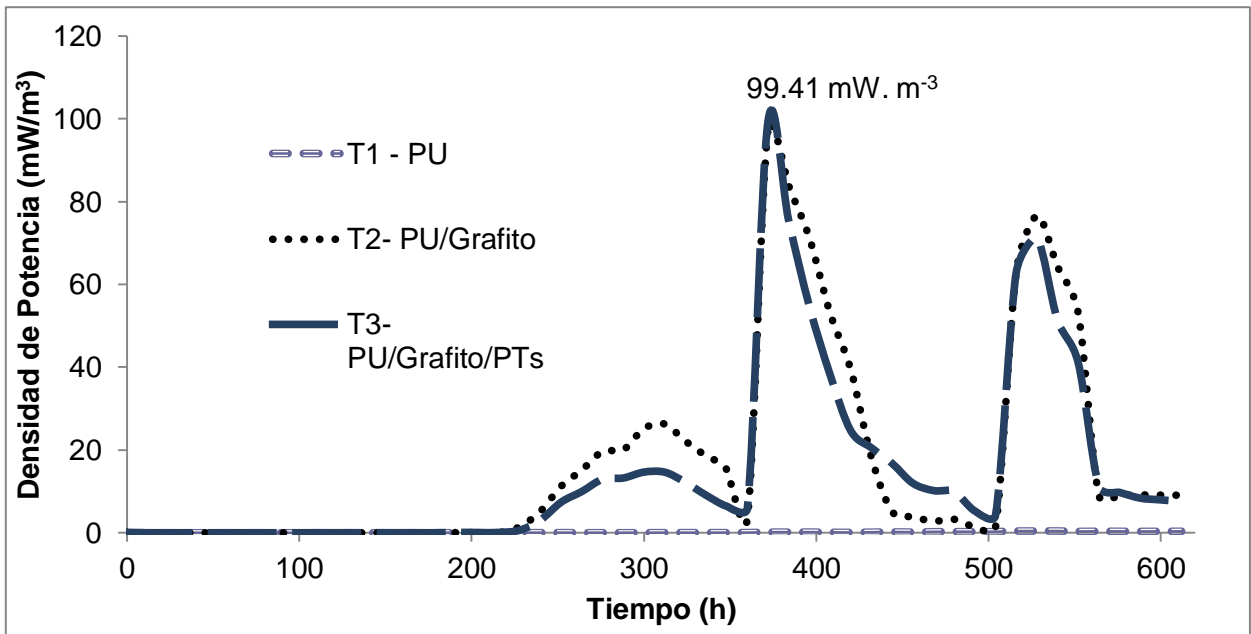


Figura 4.4. Densidad volumétrica en ciclo de operación de CCM

4.4. Eficiencia de remoción de materia orgánica en las CCM

La remoción de la materia orgánica es un aspecto fundamental en el tratamiento de aguas residuales. En la Tabla 4.1 se muestra el eficiencia remoción de la materia orgánica (DQO) presente en el sustrato (agua residual municipal), donde la CCM T₂ fue el tratamiento donde se logró remover un mayor porcentaje de DQO alcanzando un 35.9%, seguido por T₃, y T₁. Esto se debe a la presencia de microorganismos electroactivos en los tratamientos T₂ y T₃.

Tabla 4.2. Eficiencia de remoción de la materia orgánica en el sustrato de las CCM

Tratamientos	T ₁	T ₂	T ₃
ERDQO (%)	9.1	35.9	21.1

4.5 Eficiencia Coulómbica en CCM

Logan y Regan; (2006) mencionan que al incrementar la densidad de potencia se obtienen una eficiencia coulómbica más alta, debido a que existe menos tiempo para que se pierda sustrato durante la competencia en procesos físico y biológicos. En este experimento los valores EC se observan en la Tabla 4.3, donde se aprecia que la eficiencia máxima de 15.46 % en la CCM T₃.

Tabla4.3. Eficiencia Coulómbica de las CCM (%)

Tratamientos	T ₁	T ₂	T ₃
Eficiencia coulombica (%)	2.7	8.54	15.46

Alazate *et a*; (2010) emplearon CCM de vidrio tipo H con dos diferentes ánodos: carbón plano y carbón granular, usando como sustrato agua residual sintética y un inóculo mixto como biocatalizador, con las cuales obtuvieron valores de EC de 25 y 55%, respectivamente, logrando EC superiores a las alcanzados en este experimento, sin embargo las condiciones de operación no fueron semejantes debido a que ellos utilizaron un cátodo acuoso saturado en O₂ y un volumen de 300 mL cada compartimento.

4.4. Ciclo de Optimización de la CCM T₂

Se realizó una comparación entre las tres celdas de acuerdo a los parámetros de densidad volumétrica máxima generada y a la eficiencia de remoción de la materia orgánica (Tabla 4.4), determinado que no existe diferencia significativa en la densidad volumétrica máxima obtenida por CCM T₂ y CCM T₃; sin embargo es

superior la remoción materia orgánica obtenida en CCM T₂, por lo cual se consideró la CCM más eficiente.

Tabla 4.4. Comparación entre CCM de acuerdo a densidad volumétrica máxima y eficiencia de remoción de materia orgánica

Tratamientos	T ₁	T ₂	T ₃
Densidad de potencia máxima (mW.m ⁻³)	0.432	97.44	99.40
ERDQO (%)	9.1	35.9	21.1

La CCM T₂ fue sometida a un ciclo de optimización el cual comenzó con una curva de polarización con resistencia variable (Figura 4.5) donde la densidad de potencia máxima alcanzada fue de 0.085 W.m⁻³ a una densidad de corriente de 0.175 A.m⁻³. Posteriormente se determinó la resistencia interna del sistema de la CCM.

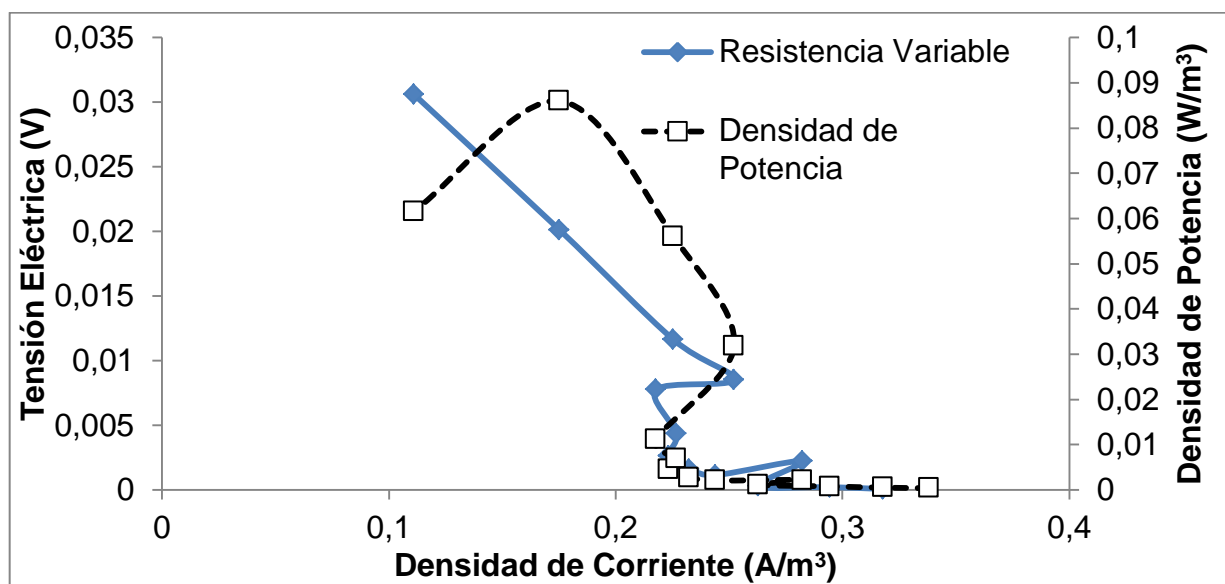


Figura 4.5. Curva de polarización para T₂ PU/Grafito

Debido a la forma de la recta se logró obtener un promedio de la resistencia interna la cual fue igualada con una resistencia externa de 4700Ω , para tener en equilibrio el sistema y alcanzar su máxima eficiencia.

Al emplear una resistencia de 4700Ω la CCM T_2 logro una producción de voltaje de 322.7 mV a las 24 horas de reacción, la cual se muestra en la figura 4.6.

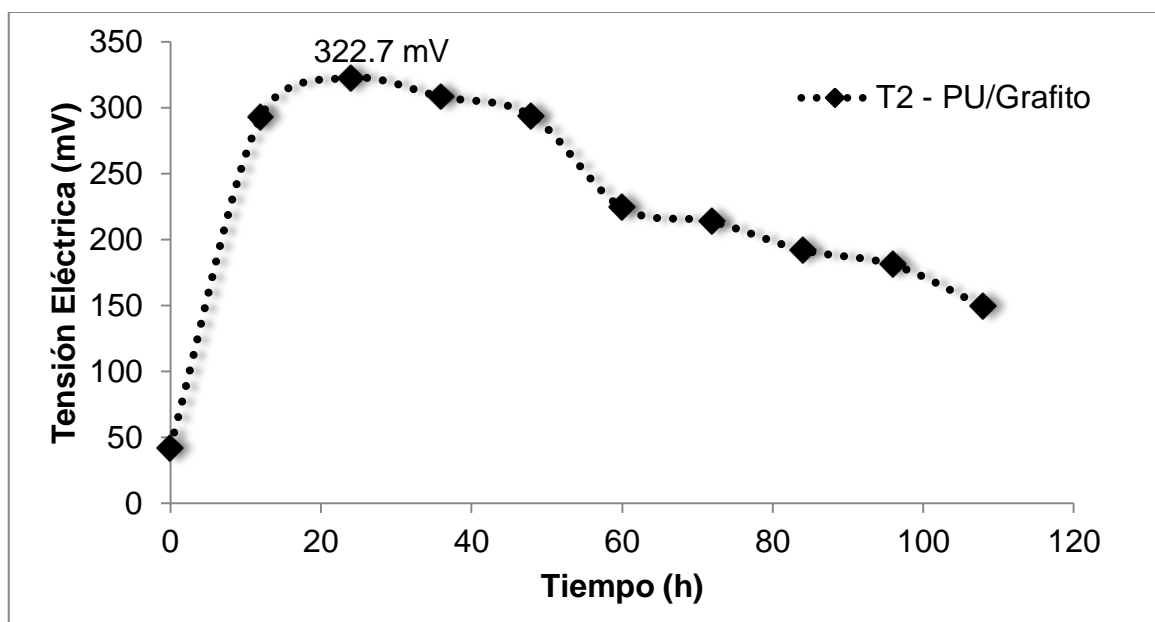


Figura 4.6. Producción de voltaje por la CCM T_2 .

Buitrón y Cervantes (2013), emplearon una celda de combustible microbiana con un ánodo de cepellón de carbono y un cátodo de platino/carbón alimentado con agua residual, reportando valores máximos de $2.4\text{-}9.2 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, mismos que son superados en el ciclo de optimización de la CCM T_2 puesto que logro alcanzar $24.61\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ de densidad de máxima de potencia a las 24 horas de reacción (figura 4.7).

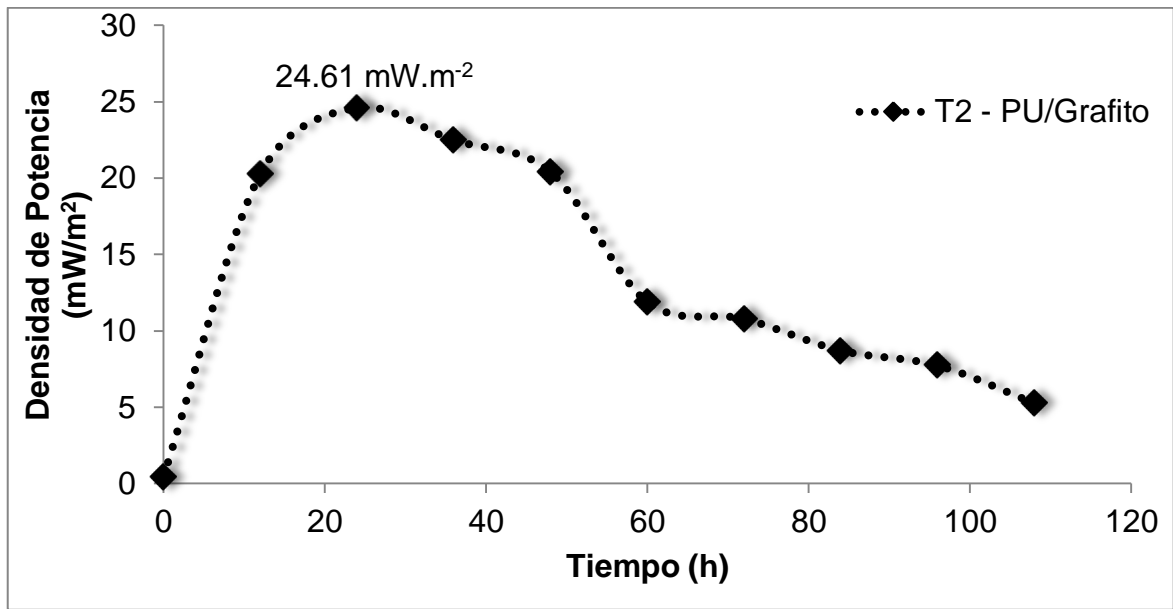


Figura 4.7. Generación de densidad de potencia en CCM T₂

La figura 4.8 muestra la potencia volumétrica conseguida por la CCM T₂ la cual fue de 443.12 mW.m⁻³. Este valor es superado por Korneel *et al*; (2005) quienes obtuvieron 48-59 W. m⁻³ en una CCM de dos compartimentos utilizando un ánodo de grafito granular, agua residual doméstica como sustrato y una solución ferricianuro de potasio en el cátodo.

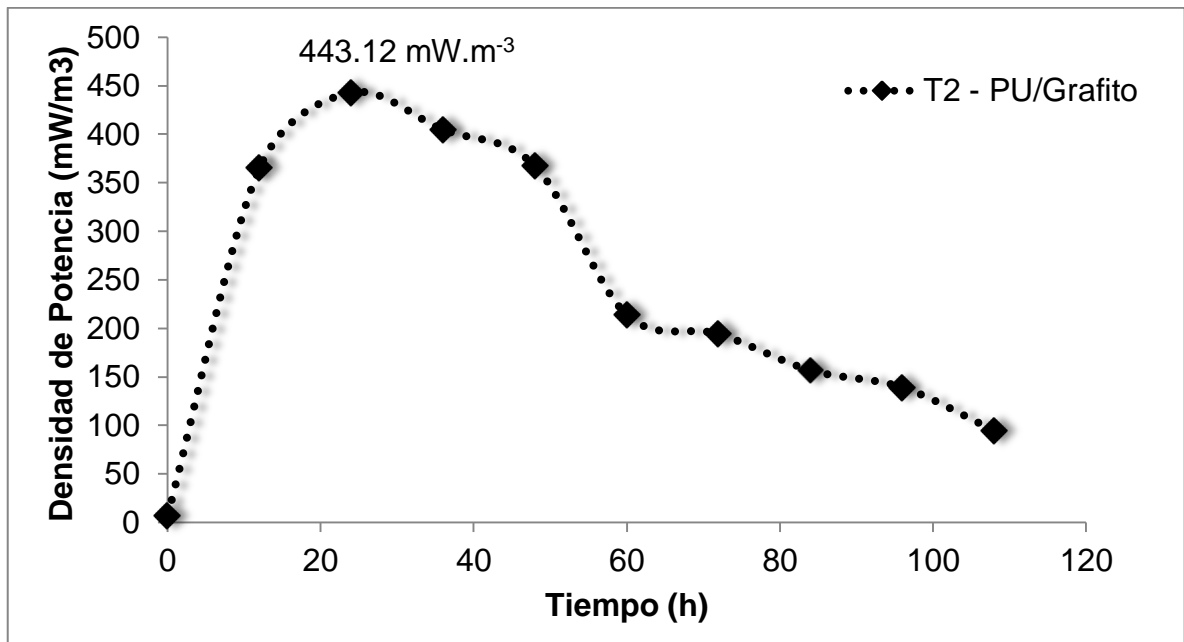


Figura 4.8. Generación de potencia volumétrica en CCM T₂

Se han empleado diversos modelos de SBE en diferentes partes del mundo, entre ellos se pueden encontrar los presentado en la Tabla 4.5 con sus respectivas características, los sistemas empleados en este proyecto de investigación se encuentran en un rango medio, puesto que algunos los superan en densidad de potencia y eficiencia coulombica, pero generando valores sobresalientes.

Tabla 4.5. Diferentes modelos diseños de CCM con sus respectivas características

Tipo de celda	Ánodo	Cátodo	Sustrato	Resistencia (Ω)	DP (mW/m^2)	Eficiencia coulombica (%)	Referencia
CCM DC	Escobillo de fibra de carbón	Tela de carbón recubierta con carbón activado y platino	Agua residual	1000	176	8	<i>Martínez et al., 2016</i>
-	Grafito	-	Agua residual	300000 en circuito abierto	568	-	<i>Larrosa et al., 2010</i>
CCM CS electrodos separados	Fibra de grafito	De aire	Agua residual	-	328	9- 31	<i>Ahn et al., 2014</i>
CCM DC	Grafito granular	Ferricianuro	Agua residual	-	59- 48 $W.m^{-3}$	22	<i>Korneel et al., 2005</i>
CCM DC	Cepellón de grafito	De aire	Agua residual	31	2400	60	<i>Logan B. et al., 2007</i>
CCM DC con MIP	Papel carbón	Acuoso con aire	Agua residual sintética	1000	336	59.8	<i>Alánzate et al., 2008</i>
CCM CS con MIP	Carbón	Aire	Agua residual	1000	28	28	<i>Liu H. and Logan B. 2004</i>
CCM DC con MIP	Grafito de superficie plana	Acuoso saturado en O_2	Agua residual	1000	- 6 ($W.m^{-3}$)	70	<i>Alánzate et al., 2010</i>
	Grafito granular				48 ($W.m^{-3}$)	95	
CCM CS	Grafito	De aire	Agua residual	-	26	<12	<i>Liu H. et al., 2004</i>
CCM CS Con membrana hidrófila	Grafito	-	Agua residual	-	9.5	-	<i>Scott K. et al. 2007</i>
CCM DC MIP (CMI-7000)	Poliuretano y grafito	Ferricianuro de potasio	Agua residual domestica	1000	1.99	-	<i>Pérez et al., 2015</i>
CCM DC	Papel carbón	Papel carbón con aire			40.43	66	<i>Tardast et al., 2012</i>
	Cepillo de fibra de grafito	-	Agua residual	-	1200	60	<i>Lanas and Loga, 2013</i>

CONCLUSIONES

Los resultados de la evaluación del desempeño bioelectroquímico revelan que la aplicación de compósitos PU/Grafito y PU/Grafito/Politiofeno, al utilizarse como materiales anódicos mostraron mayor adhesión de microorganismos eléctricamente activos obteniendo una alta remoción de materia orgánica en el agua residual, como consecuencia de lo anterior, la producción de las densidades de potencia fueron superiores a las alcanzadas T₁.

La CCM T₂ logro remover el 35.9% de la materia orgánica presente en el agua residual obtener valores de densidad de potencia de 5.41 mW.m⁻², en cuestión generación eléctrica fueros similares a los de la CCMT₃ sin embargo CCM T₂ obtuvo una mayor remoción de materia orgánica, razón por la cual fue considerada la más eficiente.

La aplicación de grafito y polímeros conductores a materiales utilizados como ánodos en las CCM son una alternativa para incrementar la eficiencia del proceso de generación de energía eléctrica y tratamiento de aguas residuales, además son redituables en relación costo- beneficio.

LITERATURA CITADA

- Ahn** Y., C. Marta., Zhang F. y Logan B. 2014. Different electrode configurations to optimize performance of multi-electrode microbial fuel cells for generating power or treating domestic wastewater. *Journal of Power Sources*. 249: 440-445.
- Alzate** L., Fuentes C., Álvarez A., Álvarez A., Sebastian P. 2008. Generación de electricidad a partir de una celda de combustible microbiana tipo PEM. *Interciencia*. 33 (007): 503–509.
- Alzate** L., González K., Peraza I., García O., Domínguez J., Valdez J., Tzec M. y Canto B. 2010. Evaluación del desempeño e identificación de exoelectrógenos en dos tipos de celdas de combustible microbianas con diferente configuración en el ánodo. *Interciencia*.35 (1):19-25.
- Betancourth** M., Enrique J., Rivera M. y Valle U. 2004. Biopelículas: Una comunidad microscópica en desarrollo. *Colombia Médica*. 35 (003): 34-39.
- Buitrón** G. and Cervantes-Astorga. 2013. Performance Evaluation of a Low-Cost Microbial Fuel Cell Using Municipal Wastewater. *Water Air Soil Pollution*. 224: 2-8.
- CONAGUA**. 2013. Estadísticas del Agua en México. CONAGUA 2013, 165.

CONAGUA. 2014. Estadísticas del Agua en México. CONAGUA 2014, 242.

Das S., and Mangwani N. 2010. Recent developments in microbial fuel cells: A review. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 69(10):727–731.

Diaz C. 2011. Capítulo 1. Descripción de biofilms, desarrollo e importancia de sus estudios. Impacto de las técnicas de micronanofabricación en sistemas biológicos. 1- 14.

Domínguez M., García O., Aguilar., Smit M., y Alánzate L. 2013. Disminución de la capacidad de intercambio catiónico en una pila de combustible y su relación con la densidad de potencia. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 13 (2): 23-40.

Falcón A., Lozano E., y Juárez K. 2009. Bioelectricidad. *BioTecnología*, 13(3): 62–78.

Flores C., y Montesillo L. 2006. El agua en México: lo que todas y todos debemos saber. CEMDA. Pp. 1–96. Disponible en: http://www.cemda.org.mx/wp-content/uploads/2011/12/agua-mexico_001.pdf consultado (10/11/2015)

Franks A. y Nevin K. 2010. Microbial Fuel Cells, a Current Review. *Energies*. 3(5): 899-819.

García L. y Pontificia Universidad Católica de Puerto Rico .2013. Técnicas Y Métodos De Uso De Las Biopelículas En La Búsqueda De Procesos De Biorremediación. *Scientific International Journal*. 10(3): 43.

González C. 2015. Valorización energética y tratamiento de efluentes residuales mediante celdas de combustible microbiológicas. Tesis de Doctorado. Universidad de Castilla- La Mancha. Ciudad Real. Pp. 410.

Hernandez S.; Citalán S; Díaz J.; González R; Hernandez E., Karinjlottu P., Manzo A., Poggi-Varaldo, Rodríguez A., Rodríguez J., Sánchez M., Savadogo O., Solorza O. y Vázquez A. L. 2010. *Celdas de Combustible*: 222

Kiely P. D., Regan, J. M., and Logan, B. E. (2011). The electric picnic: Synergistic requirements for exoelectrogenic microbial communities. *Current Opinion in Biotechnology*. 22(3): 378–385.

Kim I.-S., Chae, K.-J., Choi, M.-J., and Verstraete, W. (2008). Microbial Fuel Cells: Recent Advances, Bacterial Communities and Application Beyond Electricity Generation. *Environmental Engineering Research*. 13(2): 51–65.

Korneel R., Clauwaert P. Aeltman P. and Verstraete W. 2005. Tubular Microbial Fuel Cells for Efficient Electricity Generation. *Environmental Science and Technology*. 39 (20): 8077–8082

- Lai B.**, Tang X., Li H., Du Z., Xinwei L., and Qian Z. 2011. Power production enhancement with a polyaniline modified anode in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronic*. 28 (1): 373- 377.
- Lanas V.**, and Logan, B. E. 2013. Evaluation of multi-brush anode systems in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*.148: 379–385.
- Larrosa A.**, Scott K., Katuri K, Godínez C. Cabeza I. y Curtis T. 2010. Open circuit versus closed circuit enrichment of anodic biofilms in MFC: effect on performance and anodic communities. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 87 (5): 1699 -1713.
- Liu H.** y Logan B. 2004. Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane. . *Environmental Science and Technology*. 38 (14): 4040–4046.
- Liu H.**, Ramnarayanan R, y Logan B. 2004. Production of Electricity during Wastewater Treatment Using a Single Chamber Microbial Fuel Cell. *Environmental Science and Technology*. 38 (7): 2281–2285
- Logan B. E.** 2009. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. *Nature Reviews Microbiology*. 7: 375–381.

Logan B. E., Cheng S., Watson V. y Estadt G. 2007. Graphite Fiber Brush Anodes for Increased Power Production in Air-Cathode Microbial Fuel Cells. *Environmental Science and Technology*. 41(9): 3341–3346.

Logan B. E. y Liu H. 2004. Electricity Generation Using an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell in the Presence and Absence of a Proton Exchange Membrane. *Environmental Science & Technology*. 38(14): 4040–4046.

Logan B. E. y Regan J. 2006. Microbial fuel cells challenges and applications. *Environmental Science & Technology*. 40 (17): 5172–5180.

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. *Environmental Science and Technology*. 40(17): 5181–5192.

Mahadevan A., Gunawardena, D. and Fernando, S. 2014. Technology and Application of Microbial Fuel Cells. *Technology and Application of Microbial Fuel Cells*, 13–32.

Martinez C. Y., Herrera D., Gutiérrez R. F., y Bello R. 2016. Tratamiento de agua residual doméstica mediante un reactor Rafa y una Celda Microbiana de Combustible. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. 32(3): 267–279.

- Muñoz A.** 2008. Caracterización y tratamiento de aguas residuales. Monografía de Licenciatura. *Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo*. Mineral de la Reforma Hidalgo. 296.
- Muro L., Castillo, R., Yazmín, F., González, A., Javier, F., Barrera, G., & Muro, A. L.** (2012). Biopelículas multi-especie : asociarse para sobrevivir. *Investigación Y Ciencia de La Universidad Autónoma de Aguascalientes*. 20(54): 49–56.
- Mustakeem.** 2015. Electrode materials for microbial fuel cells: Nanomaterial approach. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*. 4(4): 1–11.
- Naves P. L. F.** (2010). Formación de Biopelículas por *Escherichia coli* y su correlación con factores de virulencia : prevención y actividad de antimicrobianos frente a organismos planctónicos y asociados a biopelículas. Tesis de Doctorado Universidad Complutense de Madrid. Madrid España. 164.
- Noyola A., Morgan P.** 2013. Selección de Tecnologías para el Tratamiento de Aguas Residuales Municipales, Guía de Apoyo para ciudades pequeñas y mediana. UNAM. México.
- Pérez R., Ovando V., Rodríguez J., y Martínez S.** (2015, Junio). Producción de energía eléctrica en una celda de combustible microbiana utilizando Compósitos de poliuretano/grafito/polipirrol. Poster presentado en el XVI Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería.

Qiao Y., Li, C. M., Bao, S.-J., & Bao, Q.-L. (2007). Carbon nanotube/polyaniline composite as anode material for microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*. 170(1): 79–84.

Revelo D. M., Hurtado, N. H., y Ruiz, J. O. (2013). Celdas de Combustible Microbianas (CCMs): Un Reto para la Remoción de Materia Orgánica y la Generación de Energía Eléctrica. *Información Tecnológica*. 24(6): 7–8.

Rivera A. I (2014). Generación de Hidrógeno en una Celda de electrólisis Microbiana Alimentada con ácidos grasos volátiles. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. Distrito Federal. Pp. 65.

Rodriguez A., Letón P. y Rosal R. 2006. Tratamientos Avanzados De Aguas Residuales Industriales. *CITME*. 136.

SEMARNAT. 2013. Inventario Nacional de Emisiones de Gases de Efecto Invernadero 1990-2010. *Journal of Chemical Information and Modeling*. 53: 384.

Sheridan G. 2014. Microbial fuel cell having electrically conductive foam electrode. *Unite States*. 1 (19).

- Scot K.**, Rimbu G., Katuri K., Prasad K. and Head I. 2007. Application of Modified Carbon Anodes in Microbial Fuel Cells. *Process Safety and Environmental protection*. 85 (5):481–488.
- Tardast A.**, Rahimnejad M., Najafpour, G., Asghar A, y Zare H. 2012. Fabrication and Operation of a Novel Membrane-less Microbial Fuel Cell as a Bioelectricity Generator. *Iranica Journal of Energy & Environment*. 3: 1–5
- Varela G.** y Grotiuz G. 2002. Fisiología y metabolismo bacteriano. *Uruguay, Editorial Cefa*. 43–58.
- Vicini R.** y Micheloudz M. 2012. Fundamentos, tecnologías y aplicaciones. Tecnológico de Monterrey y Smart Gried. 1ª Edición. México. 123.
- Wei J.**, Liang P., and Huang X. 2011. Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. 102(20): 9335–9344.
- Yuan Y.**, and Kim, S. (2008). Improved Performance of a Microbial Fuel Cell with Polypyrrole / Carbon Black Composite Coated Carbon Paper Anodes. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 29(7): 1344–1348.
- Zou Y.**, Xiang C., Yang L., Xian L., Xu F. and Cao Z. 2008. A mediatorless microbial fuel cell using polypyrrole cated carbón nanotubes composite as anode material. *Intenational. Hydrogen Energy*. Vol. 33 (18). Pp. 4856-4862.