



# GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA A PARTIR DEL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES POR MEDIO DE BIOCELDAS

## TC1314.1 Informe final

COORDINACIÓN DE TRATAMIENTO Y CALIDAD DEL AGUA  
SUBCOORDINACIÓN DE TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES

JEFE DE PROYECTO  
Dr. Edson Baltazar Estrada Arriaga

PARTICIPANTES  
María del Socorro Salazar Orihuela

## ÍNDICE

	Página
Resumen Ejecutivo	6
1. Introducción	7
2. ESTADO DE ARTE	9
2.1. Tecnología de celdas de combustible microbianas	9
2.2. Celdas de combustible microbianas: Principios de operación	9
2.3. Configuración y arquitectura de las CCM's	11
2.4. Sustratos utilizados en las celdas de combustible microbianas	16
2.5. Reacciones para generar bioelectricidad	20
2.6. Micro-organismos electroquímicamente activos	22
2.7. Mecanismo de transferencia de electrones	25
2.8. Termodinámica de las reacciones bioquímicas en la CCM's	29
2.9. Caracterización de las celdas	33
2.9.1. Voltaje	33
2.9.2. Corriente eléctrica	33
2.9.3. Potencia	34
2.9.4. Densidad de corriente	34
2.9.5. Densidad de potencia	35
2.9.6. Potencia volumétrica	35
2.9.7. Eficiencia coulombica y producción de energía	36
2.10. Material de los electrodos de la CCM's	40
2.10.1. Ánodos	40
2.10.2. Cátodos	41
2.10.3. Biocátodos	43
2.10.4. Membranas y separadores	44
2.11. Factores que determinan la disminución del voltaje	46
2.11.1. Pérdidas de voltaje en la CCM	46
2.11.2. Caracterización de las pérdidas de voltaje en la CCM	47
2.11.3. Curvas de polarización	50
2.11.3.1. Polarizaciones que ocurren dentro de las CCM	51
3. ETAPA EXPERIMENTAL	58
3.1. Configuración de las celdas de combustible microbianas	58
3.2. Inoculación y operación de las CCM	60
3.3. Análisis	60
3.4. Monitoreo del voltaje en línea	61
3.4.1. Arduino	61
3.4.1.1. Arduino Duemilanove	63
3.4.1.2. Firmata Arduino	64
3.4.2. Processing	64
3.4.2.1. Librería Arduino en Processing	65
3.5. Programa de monitoreo	65
3.6. Esquema del sistema híbrido CCM's con panel fotovoltaico	66
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	67
4.1. Voltaje a circuito abierto	69



4.2.	Monitoreo de las CCM con carga (R= 1 K $\Omega$ )	72
4.3.	Monitoreo panel fotovoltaico	73
5.	CONCLUSIONES	74
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75



## ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 2.1. Sustratos e inóculos utilizados en las CCM's para la producción de electricidad y su efecto en la densidad de potencia y corriente producida	16
Tabla 2.2. Principales micro-organismos encontrados en las cámaras anódicas de las CCM's que generan una alta producción de electricidad	25
Tabla 2.3. Semi-reacciones redox de procesos biológicos	32
Tabla 2.4. Parámetros que afectan el funcionamiento de las CCM's	56
Tabla 3.1. Características del Arduino Duemilanove	63

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1. Número de artículos científicos publicados desde 1983 hasta el 2013 relacionados con estudios en celdas combustibles microbianas	10
Figura 2.2. Celda de combustible microbiana de dos cámaras	12
Figura 2.3. Celda de combustible microbiana de una sola cámara	13
Figura 2.4. Arquitectura de las CCM's; (A) CCM de una sola cámara tipo tubular; (B) CCM de una sola cámara; (C, D, E) CCM's de dos cámaras; (F) CCM de dos cámaras tipo H; (G, H, I) CCM de una sola cámara; (J) CCM de dos cámaras; (K) CCM de una sola cámara tipo tubular; (L, M) CCM de una sola cámara; (N) CCM de dos cámaras tipo H; (O) CCM con electrodos rotatorios	14
Figura 2.5. Funcionamiento de una celda de combustible microbiana (CCM)	15
Figura 2.6. Principales vías de transferencia de electrones en una CCM: (A) micro-organismos que transfieren electrones a través de estructuras inmovilizadas (biopelícula) por medio de una proteína periférica membranal; (B) transferencia de electrones a través de mediadores redox; (C) transferencia de electrones a través de nanohilos	23
Figura 2.7. Vista general del transporte de electrones en una CCM a través de la formación de una biopelícula formada en la superficie del ánodo	24
Figura 2.8. Micro-organismos que contienen nanohilos para el transporte de electrones a través del ánodo. (A, B y C) Micrografía microscopio electrónico de barrido. (D) Micrografía microscopio de efecto túnel. (E) Micrografía microscopio de epifluorescencia. (imágenes tomadas de Gorby et al., 2006)	26
Figura 2.9. Modelo de transferencia de electrones en una celda de combustible microbiana (modelo para <i>Geobacter sulfurreducens</i> ). La formación del NADH deriva de la oxidación de la materia orgánica. La conservación de la energía es el resultado del bombeo de protones (H <sup>+</sup> ) hacia el periplasma el cual ocurre dentro de la membrana interna de la célula. El transporte de electrones desde el interior de la bacteria hasta el ánodo es mediante la superficie del citocromo (imagen modificada de Lovley, 2008)	28
Figura 2.10. Método para la determinación de la eficiencia coulombica en las CCM's	39
Figura 2.11. Determinación de los coulombios generados en una CCM por el método de los trapecios (n = 5)	39
Figura 2.12. Principales materiales utilizados como electrodos en las CCM's: (A) tela de carbón; (B) fieltro de grafito; (C) fibra de carbón; (D) placa de grafito; (E)	42

barra de grafito; (F) grafito granular o carbón activado granular; (G) carbón activado en polvo; (H) carbón vítreo reticulado	
Figura 2.13. Membrana de Nafion® 117	45
Figura 2.14. Pasos en donde ocurren las pérdidas de voltaje durante la transferencia de electrones en una CCM	48
Figura 2.15. Curva de polarización. El punto máximo de densidad de potencia corresponde al voltaje óptimo y a la densidad de corriente óptima. La máxima densidad de corriente es alcanzada cuando la resistencia externa es cero	50
Figura 2.16. Determinación de la resistencia interna de la CCM a través de la curva de polarización. La línea roja indica la pendiente del voltaje de la curva de polarización	54
Figura 2.17. Pérdidas de voltaje en una celda de combustible microbiana	55
Figura 3.1. CCM's de 156 mL	59
Figura 3.2. CCM de 8.4 L	59
Figura 3.3. Sistema de monitoreo de las tres CCM's en tiempo real	60
Figura 3.4. Placa Arduino	62
Figura 3.5. Plataforma de programación Processing	64
Figura 3.6. Diagrama de flujo del sistema de monitoreo	65
Figura 3.7. Sistema híbrido CCM's-panel fotovoltaico	66
Figura 4.1. Pantalla del sistema de monitoreo	67
Figura 4.2. Corrientes de las CCM's	68
Figura 4.3. Potencias de las CCM's	68
Figura 4.4. Voltaje solo de las CCM's	69
Figura 4.5. Muestreo de la CCM con capacidad de 8.4 L	70
Figura 4.6. Monitoreo de la CCM2	71
Figura 4.7. Monitoreo de la CCM3	71
Figura 4.8. Voltaje generado al conectar en serie las 3 CCM's	72
Figura 4.9. Muestreo de Voltaje CCM's en serie con carga (R=1KΩ)	73
Figura 4.10. Comportamiento del panel fotovoltaico	74

## Resumen Ejecutivo

Actualmente, la recuperación de bioenergía (electricidad, metano e hidrógeno) a través de las aguas residuales ya sean de origen industrial o municipal ha despertado un gran interés en la comunidad científica. En este caso, la bioconversión de la materia orgánica presente en el agua residual a electricidad por medio de celdas de combustible microbianas (CCM's) ofrece una atractiva tecnología para lograr la generación de energía eléctrica y a su vez reducir la carga orgánica de las aguas residuales. Las CCM's son sistemas bioelectroquímicos capaces de generar electricidad a partir de la oxidación de la materia orgánica (glucosa, acetato y aguas residuales). Los electrones producidos por el metabolismo microbiano en la cámara anódica son transferidos hacia un electrodo. Los electrones fluyen a través de una resistencia externa o circuito externo hacia el cátodo donde se combinan con oxígeno y protones ( $H^+$ ) para formar agua. Los protones son producidos en la cámara anódica y migran a través de una membrana de intercambio de protones hacia el cátodo. Los potenciales redox entre el ánodo y cátodo genera una diferencia de potencial traducida como electricidad. La generación de electricidad por medio de CCM's es un proceso complejo que dependen de una gran variedad de factores físicos, químicos y biológicos por ejemplo, la naturaleza fisicoquímica del sustrato o electrolito, tipo de micro-organismo, material de los electrodos, tamaño y forma de los electrodos, membranas de intercambio iónico, catalizadores, arquitectura de la CCM, etc. Aunque ya existen publicaciones sobre esta tecnología, falta un enfoque integral y sistemático sobre su diseño, configuración y su escalamiento a nivel proceso. Además es necesario realizar estudios con aguas residuales reales con un bajo y alto contenido de materia orgánica. Debido al hecho de que las CCM's pueden ser enigmáticas, es una tecnología prometedora para la producción de energías alternativas la cual a su vez ofrece simultáneamente un tratamiento del agua residual.

Para entender mejor la operación de las CCM's en la generación de energía eléctrica a partir de un sustrato biodegradable, en este trabajo se presenta información acerca del funcionamiento de las CCM's y su caracterización asiendo énfasis en los mecanismos de transporte de electrones y los factores que influyen en la operación de las CCM's. Asimismo se presenta resultados preliminares de la operación de tres CCM's a nivel laboratorio. Se usaron diferentes celdas de combustible microbianas de material acrílico-pexiglass con una arquitectura de una sola cámara para la producción de electricidad durante el tratamiento de un agua residual de una unidad habitacional. Todos los reactores utilizaron una lámina de grafito como cátodo de elaboración nacional. Los cátodos fueron impregnados con platino como catalizador. La cámara catódica de las CCM's estuvo constituido por dos capas en el siguiente orden: membrana de Nafion® 117 (Dupont) y un el electrodo de grafito. El cátodo fue expuesto al ambiente y fue aireado por convección natural. Se construyeron dos CCM's con un volumen de la cámara anódica (reactor anaerobio) de 156 mL. Las CCM's son cilindros horizontales. Se construyó un nuevo diseño de una CCM de una cámara de forma vertical de 8.4 L. La configuración de la celda fue semejante a las CCM's de 156 mL, sin embargo, el ánodo que se utilizó en esta celda fue una barra de grafito sólido. Para la evaluación de las CCM's se monitoreo en tiempo real el voltaje, corriente eléctrica y potencia utilizando un código abierto: Processing y Arduino.

En las CCM de 8.4 L se obtuvo un voltaje aproximado a circuito abierto de 1.0 V y en las CCM's de 156 mL se obtuvo un voltaje a circuito entre 0.5 y 0.7 V. Con una carga de 1 Kohms los voltajes en las celdas fueron entre 30 y 110 mV.

## 1. Introducción

La explotación de combustibles fósiles ha afectado significativamente el crecimiento económico de los países desarrollados en los últimos 20 años. El consumo de energía en el mundo para el 2001 fue proyectado de 13.5 TeraWatts (TW<sup>1</sup>) a 27 TW y para el 2100 fue de 43 TW (Lewis y Nocera, 2006). El consumo de combustibles líquidos por ejemplo, petróleo crudo, gas natural y biocombustibles se verá incrementado en los años siguientes debido al rápido crecimiento económico y poblacional.

Si se incrementa la conciencia de los efectos antropogénicos sobre el cambio climático y combinando la inestabilidad en el mercado del petróleo, las energías renovables son una alternativa real para su implementación. Existen diversas tecnologías de energías renovables que pueden ser desarrolladas en sinergia. De los 170,000 TW que genera el flujo de radiación solar hacia la tierra, cerca de 200 TW es continuamente transformada en viento, mientras que 100 TW es almacenada como biomasa a través de la fotosíntesis y 6 TW es transformada en energía hidráulica a través del ciclo del agua (Niele, 2005). Estas formas indirectas de energía solar ya son capturadas para generar electricidad a través de los aerogeneradores, combustión de biomasa y presas hidroeléctricas. Referente al agua, la urbanización y la migración de la población esta potencialmente ligado a un incremento en la demanda de agua, comida y energía. Este aumento en la demanda de agua en la población incrementa los caudales de aguas residuales y, por lo tanto, existe la presencia de grandes cantidades de materia orgánica y nutrientes en el ambiente. El desarrollo de tecnologías renovables capaces de recuperar simultáneamente agua, nutrientes y energía a través de las aguas residuales es un tema de gran interés para la comunidad científica debido a su importancia de proporcionar energía eléctrica a través de un residuo líquido generado por las diferentes actividades antropogénicas.

Hoy en día, las aguas residuales representan una fuente de agua reciclable a pesar de que contiene muchos contaminantes fisicoquímicos y bacteriológicos que pueden afectar a la salud pública y al ambiente. Sin embargo, el agua residual tiene un 99.9% de agua y por lo tanto, no debe considerarse como un residuo. El agua residual contiene grandes cantidades de energía renovables en forma de puentes químicos. Por ejemplo, el agua residual doméstica podría potencialmente generar una energía de hasta 2.2 kW/h.m<sup>3</sup> (DQO de 500 mg O<sub>2</sub>/L), esto considerando que la energía que contiene la glucosa es de 4.4 kW/h.kg DQO. Ahora si la energía se recupera correctamente, la energía química a través de las aguas residuales crudas puede cubrir hasta el 7% de la energía consumida por las viviendas (Virdis *et al.* 2011).

La eficiencia y la viabilidad económica de convertir residuos sólidos en electricidad o bioenergía dependen de las características y componentes del material orgánico y la naturaleza fisicoquímica del medio, en este caso el agua residual. Es importante conocer la

---

<sup>1</sup> (TW = 10<sup>12</sup> watts)

composición química y las concentraciones de los componentes orgánicos y/o inorgánicos que pueden ser convertidos en productos o combustibles ya que de esta manera se puede seleccionar el mejor sustrato para la producción de electricidad a partir de un contaminante orgánico e inorgánico.

Recientemente se ha demostrado que las celdas de combustible microbianas (CCM's) o Microbial Fuel Cells (MFC por sus siglas en inglés) pueden ser utilizadas para producir bioenergía (electricidad, metano e hidrógeno) a partir del tratamiento de aguas residuales (Logan *et al.*, 2005; Rabaey y Verstraete, 2005; Wagner *et al.*, 2009). Las CCM's son sistemas bio-electroquímicos capaces de generar electricidad a partir de la oxidación de la materia orgánica (glucosa, acetato y aguas residuales).

El alto consumo de energía eléctrica que se genera en las plantas de tratamiento de aguas residuales invita a desarrollar tecnologías alternativas de tratamiento. Tales tecnologías deberán requerir menor consumo de energía y un menor costo-efectivo para su operación eficiente y generar menos lodos residuales. Además, los sistemas de tratamiento deberán recuperar energía o generar energía para hacer una operación global sostenible en el tratamiento de aguas residuales. Las CCM's generan una nueva oportunidad para la producción sostenible de energía en forma de electricidad a partir de compuestos biodegradables presentes en las aguas residuales realizándose simultáneamente el tratamiento del agua. Las CCM's no necesitan ser construcciones grandes, tienen que ser procesos de intensificación.

Las CCM's tienen ventajas sobre otras tecnologías usadas para la generación de energía a partir de materia orgánica:

1. La conversión directa de sustrato a electricidad permite altas eficiencias de conversión.
2. Operan eficientemente a temperatura ambiente, incluidas a bajas temperaturas.
3. No requieren del tratamiento del biogás generado en la celda.
4. No requieren de energía extra para airear el cátodo, pues éste puede ser aireado pasivamente.
5. Tienen aplicación potencial en lugares alejados con ausencia de infraestructura eléctrica, convirtiéndose en una opción más de energía renovable para los requerimientos de energía a nivel mundial.

Por ahora, las CCM's no son comercializadas pero ha mostrado ser alternativa con alto potencial para el tratamiento de aguas residuales con una producción simultánea de energía eléctrica. La principal razón por la cual se ha comenzado a estudiar nuevamente esta tecnología es la generación de nuevos métodos para la producción de energías alternativas.



## 2. ESTADO DE ARTE

### 2.1. Tecnología de celdas de combustible microbianas

Luigi Galvani (1790) fue el primero en observar el fenómeno bio-eléctrico en micro-organismos. Después en 1910, Michael Cresse Potter profesor de botánica en la Universidad de Durham Reino Unido demostró que micro-organismos pueden generar un voltaje y una corriente eléctrica. Las CCM's llegan a ser populares en los años 1960 cuando la NASA (Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio de los Estados Unidos) presentó un interés convertir los residuos orgánicos en electricidad para los vuelos espaciales. Las algas y bacterias fueron entre los primeros organismos usados en las CCM's. Para 1963, las CCM's ya estaban comercialmente disponibles para su venta como una fuente de energía para radios, señales de vuelos y otras más en aplicaciones en el mar. Sin embargo, las ventas de estas celdas no fueron exitosas y desaparecieron del mercado rápidamente aunado con el desarrollo de tecnologías alternativas para generar electricidad como las celdas fotovoltaicas para suministrar energía en los vuelos espaciales. Durante la crisis de petróleo entre los años 70's y 80's, el interés en el desarrollo de las CCM's comenzó a resurgir. Ahora con la crisis de agua, el agotamiento de los yacimientos petroleros y el cambio climático que atraviesa todo el mundo, esta tecnología se hace cada día fuerte. El real interés en las CCM's han tenido un incremento y un interés muy grande en los últimos años en términos de investigaciones (artículos), así como también en la aplicación de estos sistemas. La aplicación de las CCM's al tratamiento de las aguas residuales domésticas fue introducida por Habermann y Pommer (1991). En la Figura 2.1 se muestra el número de artículos que han sido publicados desde 1983 hasta el 2013 de acuerdo a la base de datos de Reuters Thomson con la palabra "Microbial Fuel Cells".

### 2.2. Celdas de combustible microbianas: Principios de operación

La celda de combustible microbiana (CCM) es un dispositivo que se encarga de convertir energía bioquímica en energía eléctrica con la intervención de micro-organismos principalmente bacterias (Logan *et al.*, 2006; Schröder, 2007; Torres *et al.*, 2010). En una CCM, la energía química contenida dentro de las moléculas orgánicas solubles tales como carbohidratos y ácidos grasos volátiles (AGV's) pueden ser directamente recuperados como energía eléctrica. Esto se consigue cuando las bacterias, a través de su metabolismo, transfieren electrones desde un donador, tal como la glucosa y los AGV's, hacia un aceptor de electrones, como el oxígeno. En una CCM, las bacterias no transfieren directamente los electrones producidos a su receptor terminal, sino que estos son desviados hacia el ánodo.

La reacción electroquímica que sucede en el interior de la celda se lleva a cabo de la siguiente forma: el sustrato o agua residual es oxidado anaeróbicamente por micro-organismos en el ánodo, produciendo CO<sub>2</sub>, electrones y protones los cuales toman diferentes

camino migrando hacia el cátodo. El hidrógeno o protón ( $H^+$ ) lo hará a través del electrolito (agua residual) y a través de una membrana de intercambio de protones (MIP), mientras que los electrones lo hacen a través del ánodo y por medio de un circuito externo. En este cátodo, un oxidante (normalmente  $O_2$ ) es reducido para formar  $H_2O$ . En la Figura 2.2 y 2.3 se muestran los procesos básicos que ocurren en la CCM.

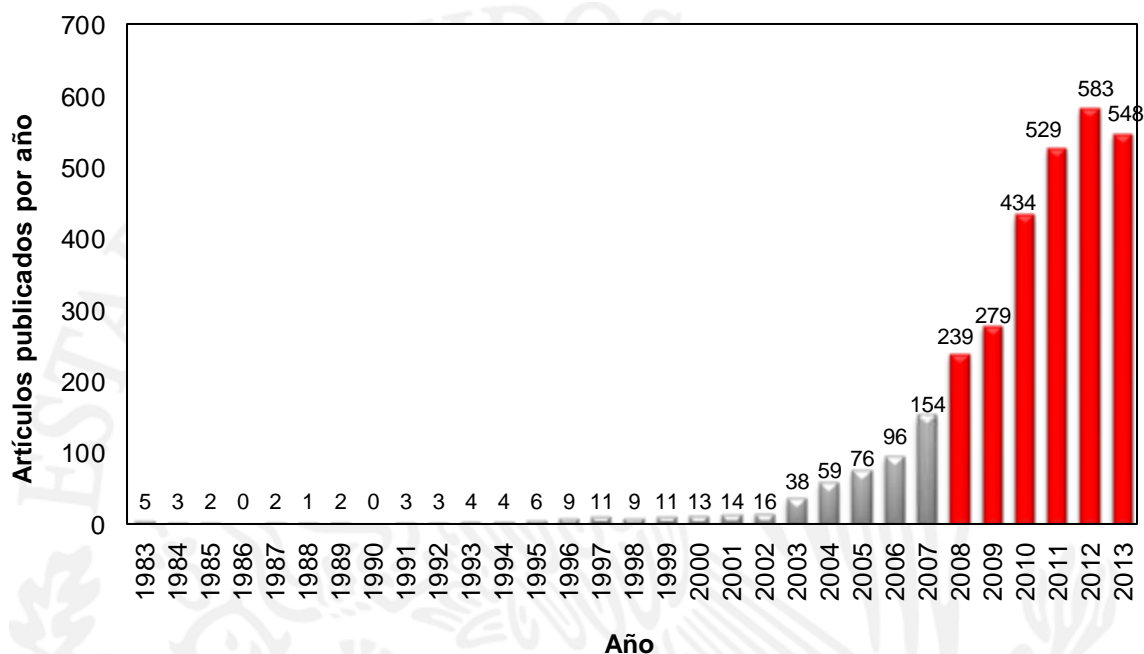
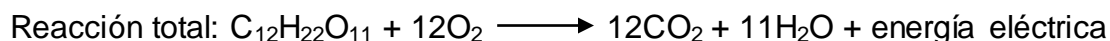
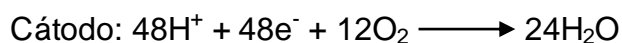
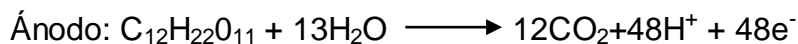


Figura 2.1. Número de artículos científicos publicados desde 1983 hasta el 2013 relacionados con estudios en celdas combustibles microbianas

El ánodo y el cátodo son conectados por un circuito externo y el flujo de electrones del compartimiento biológico (cámara anódica) hacia el cátodo (que es el aceptor de electrones) se debe a una diferencia de potencia electroquímica (potencial redox) que se crea entre el ánodo y el cátodo. Este flujo de electrones hacia el cátodo es el resultado de un potencial electroquímico entre la enzima respiratoria y el aceptor de electrones que está en el cátodo. La transferencia de electrones entre el ánodo y el cátodo debe ser igual al número de protones entre estos electrodos y su electroneutralidad.

En la siguiente reacción se muestran unas de las reacciones que ocurren en la CCM. En el ánodo o cámara anódica la sucrosa (sustrato o dador de electrones) es donde se generan los electrones y protones. En el cátodo ocurre una reducción del oxígeno ya que el oxígeno trabaja como un aceptor de electrones recibiendo los electrones generados en la cámara anódica.



$$\Delta G^\circ = -5792.2 \text{ kJ/mol}$$

### 2.3. Configuración y arquitectura de las CCM's

Básicamente existen dos tipos de CCM's, la CCM de dos cámaras y la CCM de una sola cámara. En las Figuras 2.2 y 2.3 se muestra las dos configuraciones existentes de esta tecnología. En la CCM de dos cámaras, existe una cámara anódica en donde se lleva la degradación microbiana del sustrato por medio de una formación de biopelícula para la liberación de electrones y protones hacia cátodo y la cámara catódica en donde se lleva a cabo la reducción de un aceptor de electrones ( $O^2$ ,  $NO_3$ ,  $SO_4^{2-}$ ) en una solución catolita.

En la configuración de una sola cámara, el cátodo es expuesto directamente al aire del ambiente con la ausencia de una solución catolita. La arquitectura de la CCM consiste en una cámara anódica y una cámara catódica separadas por una membrana. Diferentes materiales y configuraciones de las CCM's se han desarrollado a escala laboratorio dependiendo de los objetivos del estudio. Los diseño pueden variar desde CCM con dos cámaras a CCM's de una sola cámara CCM tubulares y CCM con y sin membranas o con puentes salinos (Figura 2.4).

De manera general, en la Figura 2.5 se describen las reacciones anódicas y catódicas en este tipo de sistema bio-electroquímico. Las reacciones que ocurren en los electrodos se deben a la biopelícula formada en el ánodo y/o en algunos casos por el catalizador (biocátodo) utilizado para la reducción del oxígeno. En el ánodo, el material polimérico puede ser degradado a moléculas simples, tales como ácidos grasos e hidrógeno, que puede ser utilizado para la generación de electricidad. Otras reacciones de conversión; tal como la conversión de glicerol a etanol, puede producir compuestos para la generación de energía. En el cátodo, las reacciones pueden resultar en la generación de energía o adicionalmente en la formación de subproductos.

El cuadro con color púrpura indica reacciones que no resultan directamente en la generación de energía; el color verde, indica reacciones que pueden producir corriente; el color amarillo, las reacciones que pueden ocurrir espontáneamente o se pueden acelerar mediante la adición de energía adicional, de color anaranjado, las adiciones de potencia requeridas. La estequiometría de las reacciones es principalmente teórica, porque muchas conversiones conducen a productos secundarios, así como la formación de biomasa (Logan y Rabaey, 2012).

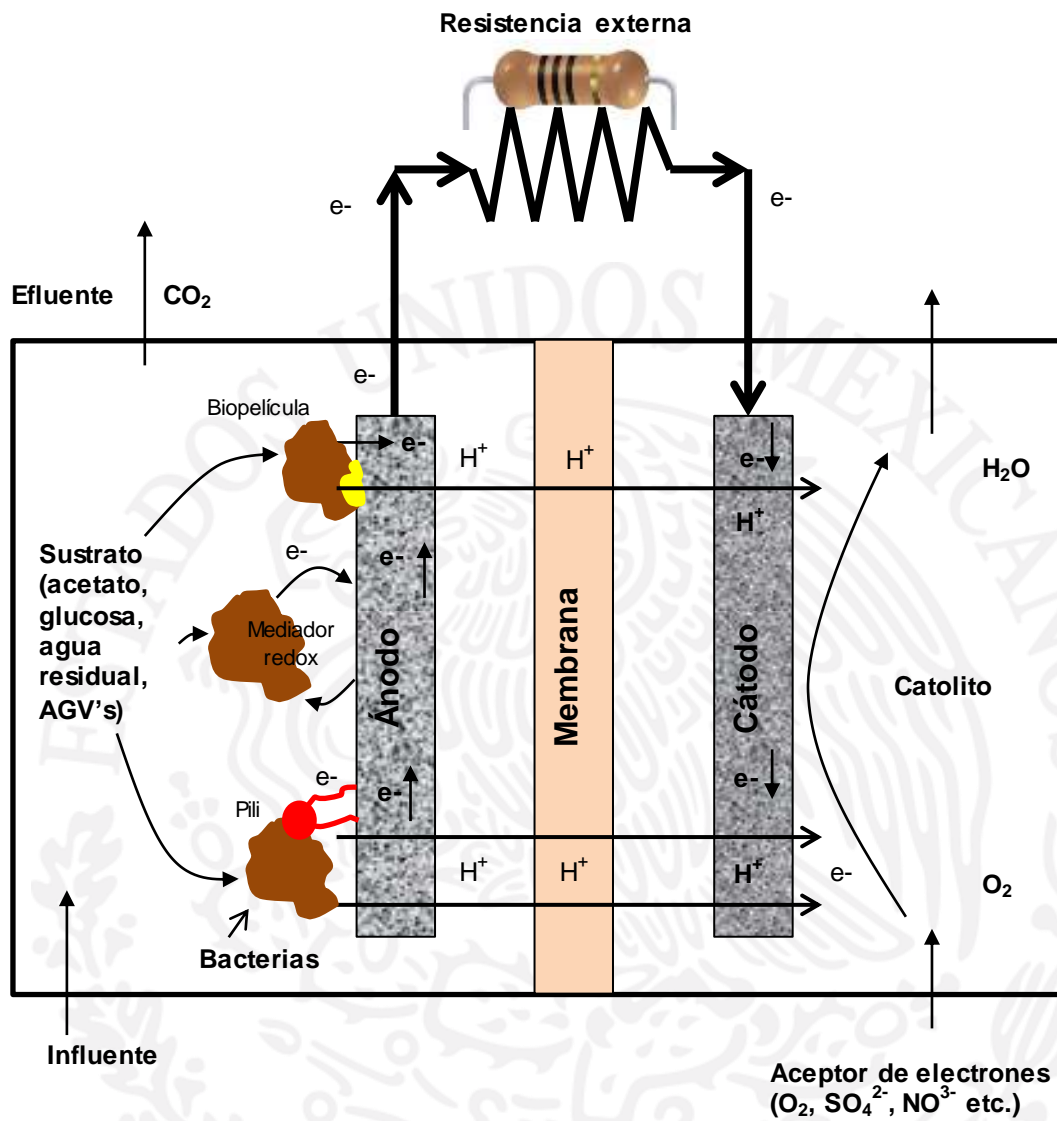


Figura 2.2. Celda de combustible microbiana de dos cámaras

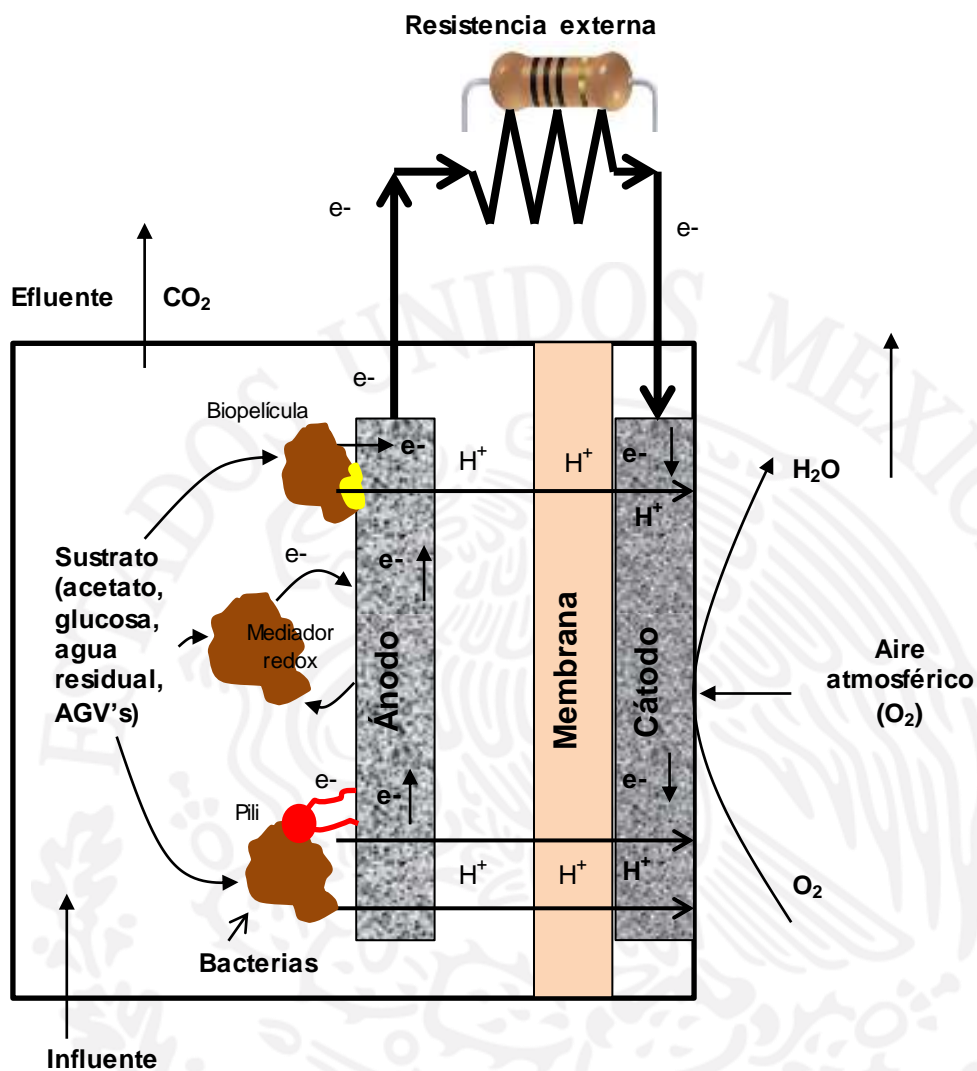


Figura 2.3. Celda de combustible microbiana de una sola cámara



Figura 2.4. Arquitectura de las CCM's; (A) CCM de una sola cámara tipo tubular; (B) CCM de una sola cámara; (C, D, E) CCM's de dos cámaras; (F) CCM de dos cámaras tipo H; (G, H, I) CCM de una sola cámara; (J) CCM de dos cámaras; (K) CCM de una sola cámara tipo tubular; (L, M) CCM de una sola cámara; (N) CCM de dos cámaras tipo H; (O) CCM con electrodos rotatorios

### Producción de energía eléctrica

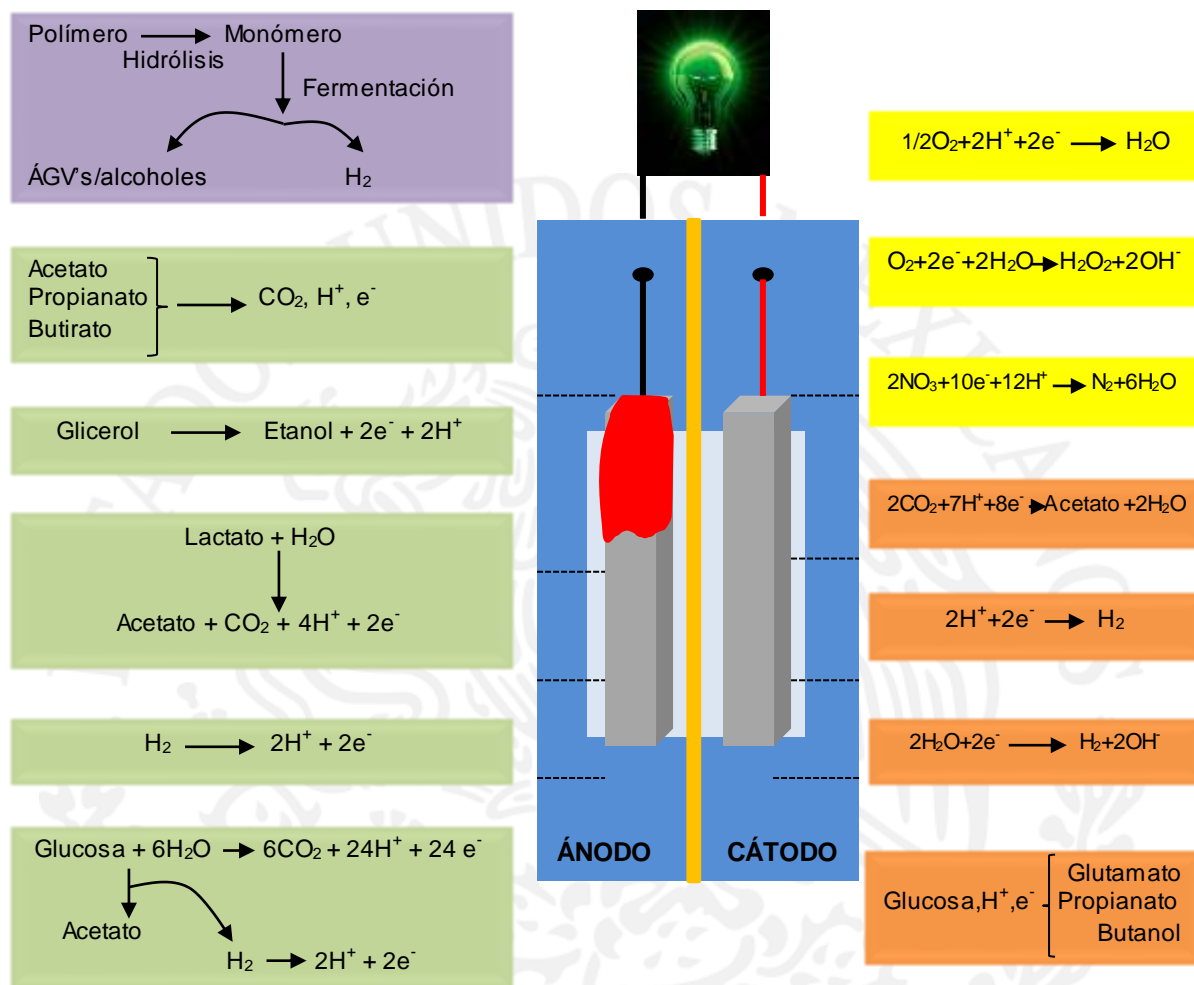


Figura 2.5. Funcionamiento de una celda de combustible microbiana (CCM)

El factor más importante para que una CCM genere una corriente de electrones es el micro-organismo o micro-organismos utilizados para llevar a cabo el proceso de degradación de la materia orgánica a compuestos como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y de la liberación de electrones y protones al sistema. Otro factor importante es el tipo de inóculo que se puede utilizar en las CCM. El inóculo puede provenir de un proceso lodos activados (Lee *et al.*, 2003), lodos anaerobios (Rabaey *et al.*, 2003), aguas residuales domésticas (Min y Logan, 2004) y aguas residuales industriales (Prasad *et al.*, 2006). Los mejores resultados se han obtenido manejando inóculos de lodos activados o y de lodos anaerobios (Rabaey *et al.*, 2003).

La eficiencia de las CCM's es afectada por la velocidad de conversión o eliminación del sustrato, los sobrepotenciales que ocurren en el ánodo y cátodo, el comportamiento de las membranas de intercambio de protones y las resistencias internas de las celdas.

#### 2.4. Sustratos utilizados en las celdas de combustible microbianas

Cualquier fuente de carbono biodegradable puede ser utilizada en una CCM para la generación de electricidad incluyendo moléculas simples tales como carbohidratos y proteínas así como una mezcla compleja de materia orgánica presente en los humanos, animales y diferentes tipos de aguas residuales principalmente aguas residuales domésticas, municipales y de la industria alimentaria. La producción de electricidad a través de la materia orgánica depende de los micro-organismos adheridos sobre el ánodo. Por lo tanto, en las CCM's, el sustrato es considerado como uno de los factores biológicos más importantes que afectan a la generación de electricidad (Liu *et al.*, 2009).

En la Tabla 2.1 se muestra una lista de los sustratos utilizados en las celdas de combustible microbianas. Dependiendo del tipo de configuración de la celda, sustrato utilizado y del micro-organismo o inóculo utilizado, las densidades de corriente y de potencia pueden variar entre 0.0005 y 1.8 mA/cm<sup>2</sup> y 0.005 y 2,530 mW/m<sup>2</sup> respectivamente.

Tabla 2.1. Sustratos e inóculos utilizados en las CCM's para la producción de electricidad y su efecto en la densidad de potencia y corriente producida

Tipo de sustrato	Concentración	Fuente de inóculo	Tipo de CCM	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Densidad de potencia (mW/m <sup>2</sup> )	Referencia
Cisteína	385 mg/L	Muestra de sedimentos (30 cm de profundidad)	Doble cámara Electrodo: papel carbón (11.25 cm <sup>2</sup> )	0.0186	230	Logan <i>et al.</i> (2005)
Propionato	0.53 mM	Lodo anaerobio	Doble cámara Electrodo: discos de grafito como electrodos (22.5 cm <sup>2</sup> ).	0.035	248	Oh y Logan (2005)
Aguas residuales alimenticias	1,642 mg DQO/L	Lodo anaerobio	Doble cámara Electrodo: discos de grafito (22.5 cm <sup>2</sup> ).	0.05	115.6	Oh y Logan (2005)



Tipo de sustrato	Concentración	Fuente de inóculo	Tipo de CCM	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Densidad de potencia (mW/m <sup>2</sup> )	Referencia
Aguas residuales porcinas	8,320 mg DQO /L	Agua residual porcina	Una cámara Electrodo: papel carbón y tela de carbón (25 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	0.0015	408	Min <i>et al.</i> (2005)
Maíz	1,000 mg DQO /L	Agua residual doméstica	Una cámara sin MIP Electrodo: papel carbón y tela de carbón (7.1-9 cm <sup>2</sup> )	0.15	242	Zuo <i>et al.</i> (2006)
Ácido nitrilotriacético (NTA)	48.5 mg/L	Consortio oligotrófico enriquecido con agua de río	Doble cámara Electrodo: discos de grafito (24 cm <sup>2</sup> )	0.0005	1,430	Jang <i>et al.</i> (2006)
Aguas residuales de plantas procesadora de carne	1,420 mg DQO/L	Agua residual doméstica	Una cámara Electrodo: papel carbón	0.115	24	Heilmann y Logan (2006)
Etanol	10 mM	Lodos activados	Doble cámara Electrodo: papel carbón (22.5 cm <sup>2</sup> )	0.025	0.097	Kim <i>et al.</i> (2007)
Celulosa micro cristalina	48.5 mg/L	<i>Enterobacter cloacae</i>	Tipo U Electrodo: tela y fibra de carbón (1.13 cm <sup>2</sup> )	0.02	286	Rismani-Yazdi <i>et al.</i> (2007)
Estiércol	3 kg en el agua (20% a/v)	Lodo anaerobio	Reactor anaerobio con ánodo en la parte inferior y el cátodo encima del estiércol; Electrodo: Tela de carbono (256 cm <sup>2</sup> )	0.004	788	Scott y Murano (2007)
Acetato	1 g/L	Lodo aclimatado de otra CCM (originalmente inoculado con lodo sedimentador primario)	Una cámara Electrodo: fibra de carbón (0.22 m <sup>2</sup> )	-	2,400	Logan <i>et al.</i> (2007)

Tipo de sustrato	Concentración	Fuente de inóculo	Tipo de CCM	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Densidad de potencia (mW/m <sup>2</sup> )	Referencia
Aguas residuales urbanas	330 mg DQO/L	Agua residual doméstica	Doble cámara Electrodo: grafito (20 cm <sup>2</sup> )	0.018	542.3	Rodrigo <i>et al.</i> (2007)
Agua residual sintética con melaza y urea	1,000 mg DQO/L	Mezcla anaerobia	Doble cámara Electrodo: cobre y oro (20.1 cm <sup>2</sup> )	0.005	10.5	Kargi y Eker (2007)
Arabitrol	1,220 mg/L	Lodo aclimatado de otra CCM	Una cámara Electrodo: tela de carbón (2cm <sup>2</sup> )	0.78	39.4	Catal <i>et al.</i> (2008b)
Glucosa	6.7 mM	<i>Rhodococcus</i> y <i>Paracoccus</i>	Una cámara Electrodo: tela de carbón (2-7cm <sup>2</sup> )	0.70	480	Catal <i>et al.</i> (2008a)
Extracto de malta, levadura y glucosa	1,220 mg/L	<i>E. cloacae</i>	Doble cámara Electrodo: placa de grafito (15 cm <sup>2</sup> )	0.067	560	Mohan <i>et al.</i> (2008)
Ácido glucurónico	6.7 mM	Consortio bacteriano mixto	Una cámara Electrodo: tela de carbón (2-7cm <sup>2</sup> )	1.18	50	Catal <i>et al.</i> (2008a)
Manitol	2,500 mg/L	Lodo aclimatado de otra CCM	Una cámara Electrodo: tela de carbón (2-7cm <sup>2</sup> )	0.58	766	Catal <i>et al.</i> (2008b)
Lactato	18 mM	<i>S. oneidensis</i> MR-1	Doble cámara Electrodo: fieltro de grafito (20 cm <sup>2</sup> )	0.005	115.6	Manohar y Mansfeld (2009)
Lixiviado	6,000 mg/L	Lixiviado	Doble cámara Electrodo: tela de carbón (30 cm <sup>2</sup> )	0.004	33.4	Greenman <i>et al.</i> (2009)

Tipo de sustrato	Concentración	Fuente de inóculo	Tipo de CCM	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Densidad de potencia (mW/m <sup>2</sup> )	Referencia
Micro algas, lactato de Uva	1 %	Lodo residual primario	Una cámara Electrodo: fibra de grafito	0.25	600	Velasquez-Orta <i>et al.</i> (2009)
Sacarosa	2,674 mg/L	Lodo anaerobio	Doble cámara Electrodo: acero inoxidable (213.29 cm <sup>2</sup> )	0.19	5.6	Behera y Ghagrekar (2009).
Furfural	6.8 mM	Lodo aclimatado de otra CCM	Una cámara Electrodo: papel carbón (7cm <sup>2</sup> ).	0.17	286	Lu <i>et al.</i> (2010)
Cisteína	770 mg/L	<i>Shewanella spp.</i>	Una cámara	1.6	19	Liu <i>et al.</i> (2010)
Agua residual doméstica	440-490 mg DQO/L	Lodo anaerobio	Una cámara Electrodo: fibra de grafito (0.22 m <sup>2</sup> )	-	422	Ahn y Logan (2010)
Tripton, y levadura	10 g/L y 5 g/L	<i>E. Coli</i>	Dos cámaras Electrodo: Tela, papel y felpa de carbón,	1.42-1.75	450-680	Ho <i>et al.</i> (2011)
Acetato	1 g/L	Lodo aclimatado de otra CCM	Una cámara Electrodo: fibra y tela de grafito	0.42	1,260	Cheng <i>et al.</i> (2011)
Acetato	1-2 g/L	Lodo aclimatado de otra CCM	Una cámara Electrodos: fibra y tela de grafito	15 (A/m <sup>2</sup> )	60 (W/m <sup>3</sup> )	Cheng y Logan (2011)
Agua residual municipal	-	Efluente sedimentador primario y secundario. Sedimentos	Una cámara Electrodo: fibra de grafito (0.22 m <sup>2</sup> )	-	590	Yate <i>et al.</i> (2012)

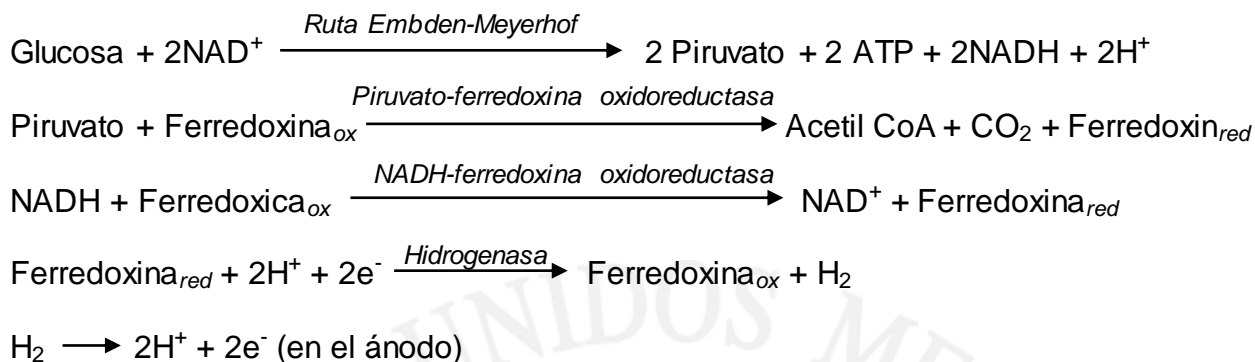
Tipo de sustrato	Concentración	Fuente de inóculo	Tipo de CCM	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Densidad de potencia (mW/m <sup>3</sup> )	Referencia
Lodo residual primario	15,830 mg DQO/L	Lodo residual primario	Dos cámaras Electrodo: Fibra y gránulos de grafito	-	13 W/m <sup>3</sup>	Zhang <i>et al.</i> (2012)
Pentaclorofenol	5-20 mg PCF/L	Agua residual doméstica	Una cámara Electrodo: felpa de grafito	-	264	Huang <i>et al.</i> (2012)

En promedio 1 kg de carbohidrato representa 1.06 kg de DQO, el cual puede ser convertida en energía alrededor de 4.41 kWh o  $13 \times 10^6$  coulombios. En una CCM, 1 kg de DQO puede producir teóricamente 4 kWh de energía eléctrica y la corriente generada no sobrepasa los 0.1 amperes. En promedio, la densidad de potencia en una celda es alrededor de 40 W/m<sup>3</sup>, sin embargo, ya se han alcanzado densidades de potencia de hasta 250 W/m<sup>3</sup> (Aelterman *et al.*, 2006a, 2006b).

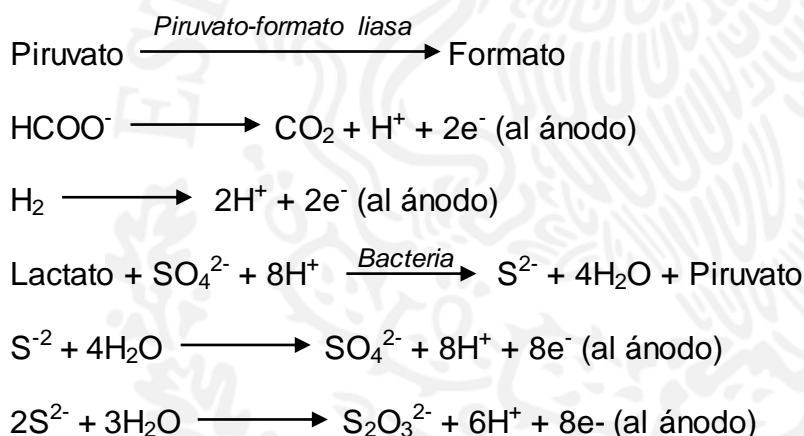
## 2.5. Reacciones para generar bioelectricidad

Existen 4 vías por los cuales los micro-organismos pueden transformar la materia orgánica biodegradable en electricidad:

1. Los micro-organismos pueden producir sustancias electroquímicamente activas a través de la fermentación y/o hidrólisis de la materia orgánica: Para realizar esto la materia orgánica es hidrolizada y fermentada en un reactor separado de la CCM. El combustible o el producto de la fermentación es transportado al ánodo de una CCM y es en donde se genera la electricidad. La ruta de Embden-Meyerhof (EM) o glucólisis es la vía metabólica más común en todo tipo de organismos incluyendo hongos filamentosos, levaduras y muchos tipos de bacterias para oxidar la glucosa y por lo tanto, obtener energía para la célula. Esta ruta puede funcionar tanto en condiciones aerobias como en anaerobias y se lleva a cabo por una serie de 10 enzimas citoplásmicas. La mayoría de los pasos de la ruta son reversibles, aunque hay tres (los catalizados por las enzimas *hexoquinasa*, *fosfofructoquinasa* y *piruvato quinasa*) que son irreversibles. En los procesos anabólicos hay unos desvíos metabólicos para evitar estos pasos irreversibles. Como resultado de esta ruta se obtiene una pequeña cantidad de energía (dos moles de ATP por mol de glucosa) por procesos de fosforilación.



2. En la segunda vía, los procesos de fermentación microbológica se generan directamente en la cámara anódica de la celda. En este caso, los subproductos de la fermentación de la glucosa como el hidrógeno, metabolitos activos de especies de sulfuros, ácido fórmico, ácido acético y ácido láctico son usados como combustibles y pueden contribuir a la generación de energía.



3. En la tercera ruta, se adicionan mediadores redox o compuestos externos que provocan una electrotransferencia entre el electrodo (ánodo) y el anolito (agua residual). Las moléculas del mediador aceptan electrones de la cadena del transporte biológico de los microorganismos y los transportan hacia el ánodo. En el ánodo el mediador es oxidado y los electrones son liberados del mediador hacia el ánodo y el mediador oxidado se encuentra en un estado reducido. Los mediadores deben de cubrir ciertas características: el mediador oxidado debe penetrar fácilmente la membrana bacteriana para alcanzar las especies reductoras dentro de la bacteria, el potencia redox del mediador deberá tener el potencial del metabolito reductor, ningún estado de oxidación del mediador deberá interferir con los otros procesos metabólicos de la bacteria, el mediador reducido deberá escapar fácilmente de la célula a través de la membrana bacteriana, el mediador oxidado y reducido deberá ser químicamente estable en la solución ser soluble en el agua y no deberá adsorberse en la

bacteria o en la superficie del electrodo y el mediador redox deberá tener un potencial redox bajo. Algunos mediadores redox son tionina, azul de metileno, ácido húmico entre otros. Los electrones son capturados por el mediador oxidado y transferido al ánodo.

4. En una cuarta vía, la utilización de bacterias metal-reductoras las cuales tienen citocromos en la superficie de su membrana celular tienen la habilidad de comunicarse eléctrica y directamente con la superficie del electrodo. A este tipo de configuración de CCM se le conocen como “CCM sin mediadores” o “mediator-less MFC”. A estas bacterias se les conocen como bacterias electrógenas o bacterias electroquímicamente activas y estas son usadas para asegurar tasas altas de oxidación del combustible y una alta transferencia de electrones para la producción de energía eléctrica.

## 2.6. Micro-organismos electroquímicamente activos

Uno de los aspectos más difíciles en una CCM es aprovechar el transporte electrónico intracelular y el transporte de los electrones desde los receptores naturales o receptores transmembrana fuera de la célula hasta el ánodo. Esta transferencia electrónica se puede conseguir por contacto directo a través de componentes de la cadena respiratoria por mediadores redox externos o mediadores redox sintetizados por el micro-organismo.

El principio de trabajo de una CCM es la transferencia de electrones extracelulares (TEE). Este término se refiere al mecanismo por el cual la bacteria cede o acepta electrones hacia el electrodo (Chang *et al.*, 2006). Los micro-organismos usan este mecanismo para utilizar ya sea el electrón aceptor a dador insoluble que no pueden entrar en la célula (Rabaey *et al.*, 2007). En la Figura 2.6 se muestra la posible interacción en la TEE entre las bacterias y el ánodo. Existen dos posibles vías por el cual se lleva a cabo la TEE a través de los micro-organismos:

- A través de componentes móviles (mediadores redox)
- A través de estructuras inmovilizadas sobre el electrodo (transferencia directa de electrones).

Varios estudios han encontrado que diferentes tipos de bacterias en las biopelículas anódicas pueden producir electricidad sin la necesidad de un mediador externo (Tabla 2.2). Los micro-organismos que son capaces de transferir electrones exocelulares sin la adición de un mediador redox externo son definidos como micro-organismos exoelectrogenos, bacterias electroquímicamente activas (electroactivos) y bacterias eléctricas (Lovley, 2008; Chang *et al.*, 2006).

En la Figura 2.7 se muestra un diagrama general de como se puede llevar a cabo el transporte de electrones hacia el ánodo cuando una biopelícula ha sido formada en la superficie del electrodo (ánodo). De color verde se encuentran las bacterias exoelectrogenas,

de color morado las bacterias que cuentan con nanohilos, las de color café son bacterias no exoelectrogenas y los círculos azules son los mediadores redox externos.

Los micro-organismos que facilitan el transporte de electrones directamente al electrodo son: *Geobacter sulfurreducens*, *Alteromonas sp* y *Shewanella spp* (Gorby *et al.*, 2006). En los últimos años se ha aumentado en el número de reportes de micro-organismos que pueden generar corriente eléctrica en las CCM's (Tabla 2.2).

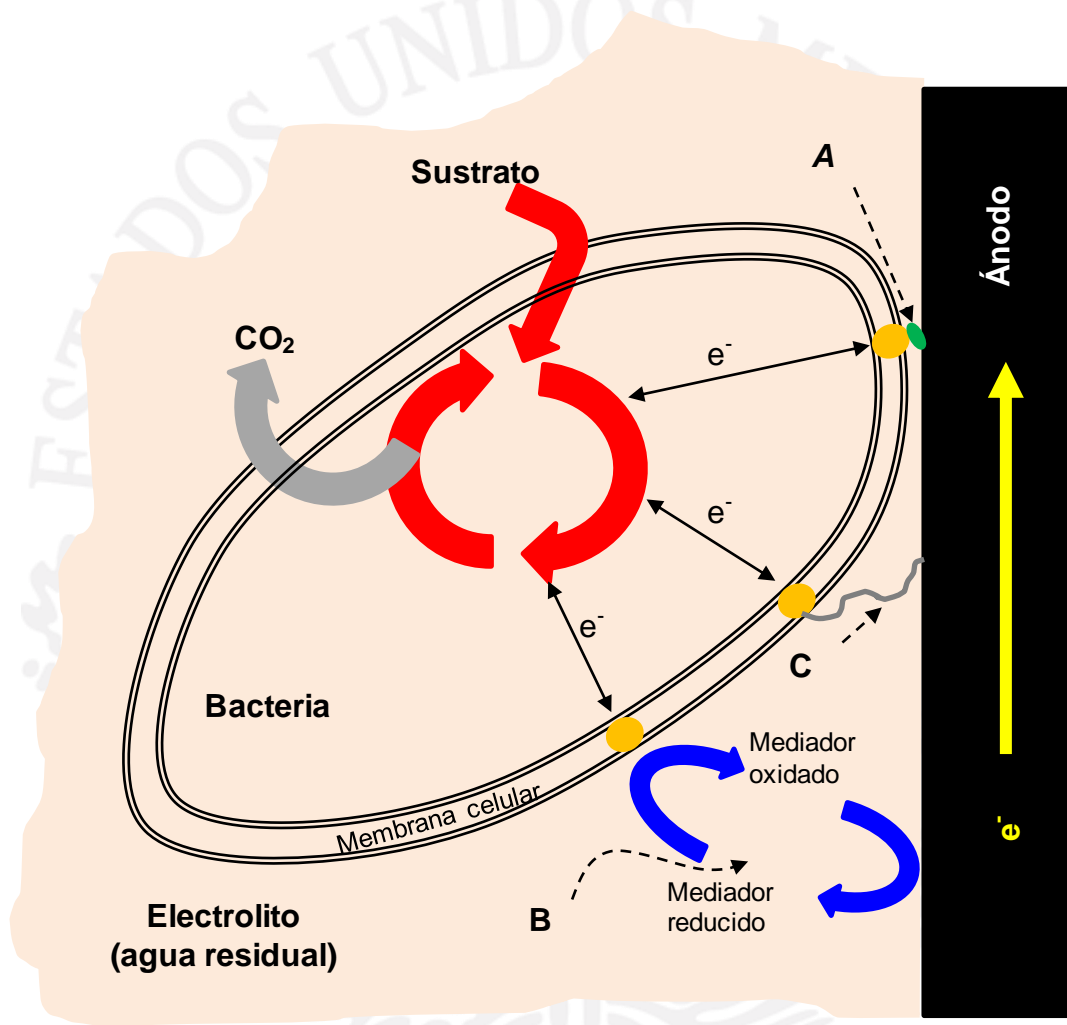


Figura 2.6. Principales vías de transferencia de electrones en una CCM: (A) micro-organismos que transfieren electrones a través de estructuras inmóviles (biopelícula) por medio de una proteína periférica membranar; (B) transferencia de electrones a través de mediadores redox; (C) transferencia de electrones a través de nanohilos

En el 2005, se descubrieron los micro-organismos *Geopsychrobacter electrophilus* y los *Geothrix fermentans*. Para el 2006, los micro-organismos *Shewanella*, *S. oneidensis* DSP10 y *Escherichia coli*. En el 2008, los micro-organismos *Rhodospseudomonas palustris* DX-1, *Acidiphilium* sp., *Thermincola* sp., *Pichia anómala* y *Desulfovibrio desulfuricans* (Logan, 2009).

Recientemente se ha demostrado que los micro-organismos fermentativos pueden tener poca o ninguna capacidad para la transferencia de electrones hacia el ánodo, sin embargo su metabolismo es la clave para alimentar a las CCM's (Lovley, 2008).

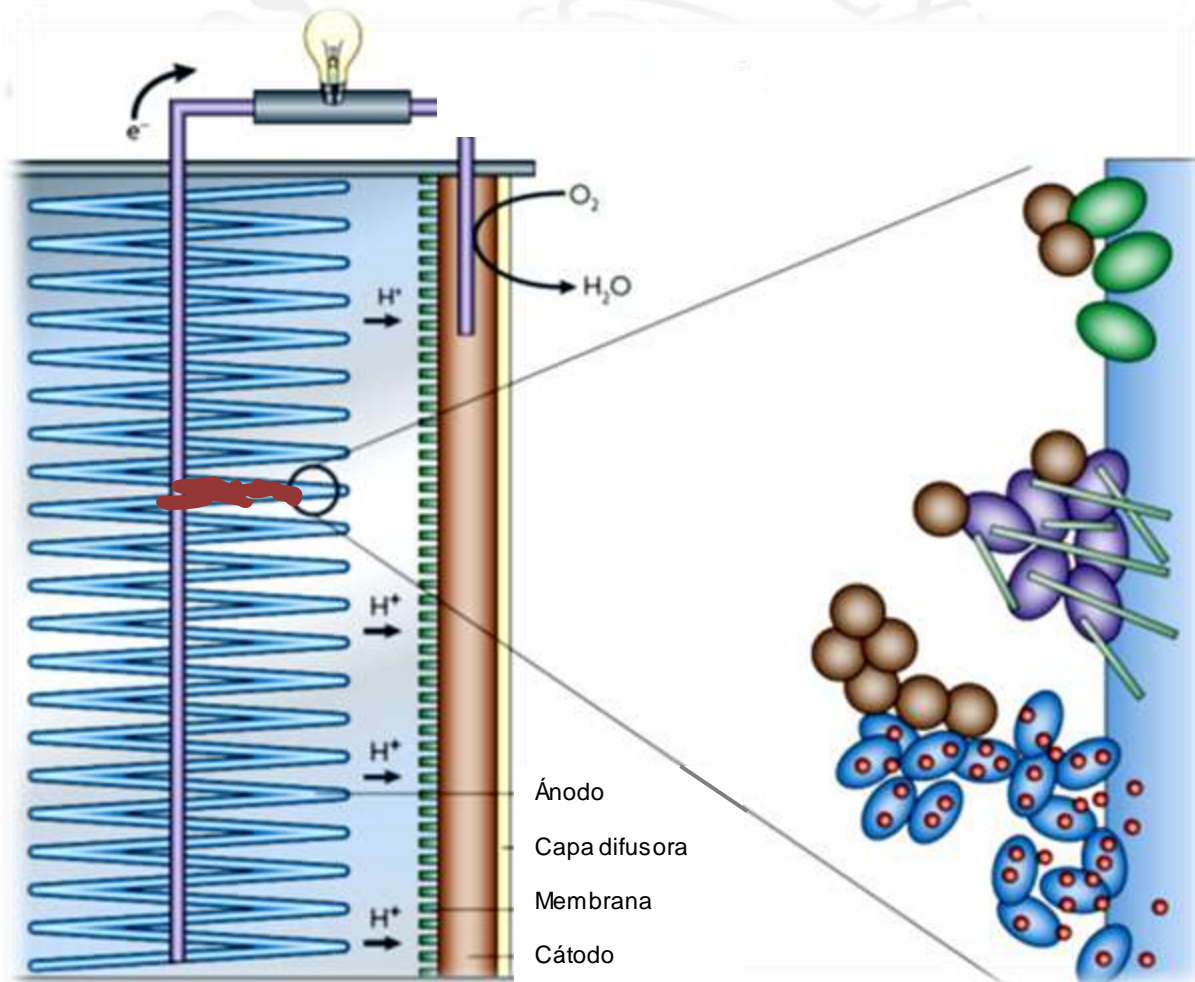


Figura 2.7. Vista general del transporte de electrones en una CCM a través de la formación de una biopelícula formada en la superficie del ánodo



## 2.7. Mecanismo de transferencia de electrones

Se ha descubierto que los electrones liberados por estos micro-organismos son transportados o conducidos por unas ramificaciones o alambres llamados “nanowires”, “nanohilos” o “pili” que permiten el contacto directo con el electrodo (ánodo). Los nanohilos son estructuras (citocromos) formados por filamentos altamente conductoras que se forman entre las bacterias y la superficie del ánodo (Figura 2.8). Existen posibles razones por las cuales los micro-organismos pueden usar la transferencia de electrones exocelulares, la cual resulta en la generación de energía eléctrica en las CCM’s. El primero y el mejor estudiado es la respiración celular usando óxidos metálicos tales como el hierro (Fe). Muchas cepas de bacterias pueden liberar electrones de una terminan *oxidasa*. La segunda razón, es posible que las células puedan transferir electrones directamente a otras células sin la necesidad de un intermediario tal como el hidrógeno.

Tabla 2.2. Principales micro-organismos encontrados en las cámaras anódicas de las CCM’s que generan una alta producción de electricidad

Especie	Referencia
<i>E. Coli</i>	Potter (1911), Habermann y Pommer (1991), Zou <i>et al.</i> , (2008), Qiao <i>et al.</i> , (2008)
<i>Shewanella oneidensis DSP10</i>	Ringeisen <i>et al.</i> , (2006), Biffinger <i>et al.</i> , (2007)
<i>Shewanella oneidensis MR-1</i>	Manohar <i>et al.</i> , (2008), Biffinger <i>et al.</i> , (2009)
<i>Shewallena putrefaciens</i>	Kim <i>et al.</i> , (2002), Park y Zeikus (2002)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Habermann y Pommer (1991), Rabaey <i>et al.</i> , (2004, 2005)
<i>Geobacter sulfurreducens</i>	Bond <i>et al.</i> , (2003), Reguera <i>et al.</i> , (2006), Holmes <i>et al.</i> , (2008), Kim <i>et al.</i> , (2008), Trinh <i>et al.</i> , (2009).
<i>Geobacteraceae</i>	Bond <i>et al.</i> , (2002), Holmes <i>et al.</i> , (2004b)
<i>Geobacter metallireducens</i>	Min <i>et al.</i> , (2005)
<i>Dessulfobulbus propionicus</i>	Holmes <i>et al.</i> , (2004a)
<i>Geothrix fermentans</i>	Bond y Lovley (2005)
<i>Paracoccus denitrificans</i>	Rabaey <i>et al.</i> , (2006)
<i>Paracoccus pantotrophus</i>	Rabaey <i>et al.</i> , (2006)
<i>Rhodopseudomonas palustris DX-1</i>	Xing <i>et al.</i> , (2008)

A pesar de existir estos mecanismos de transporte de los electrones, la mayoría de los micro-organismos son incapaces de transportar electrones directamente al ánodo debido a la

composición externa de la célula lo que impide dicha transferencia por ejemplo la membrana lipídica, peptidoglicanos y polisacáridos, los cuales son estructuras no conductoras.

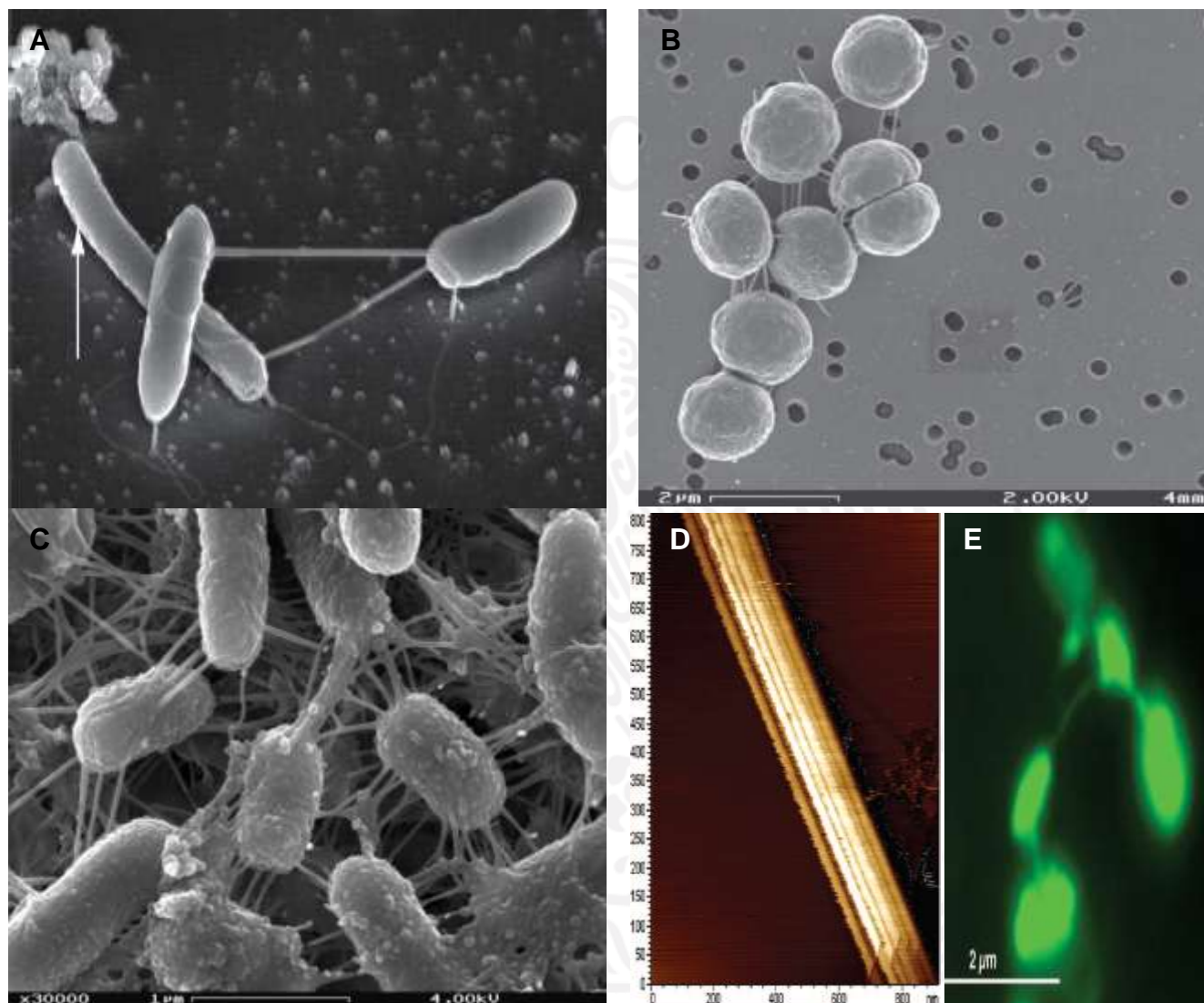


Figura 2.8. Micro-organismos que contienen nanohilos para el transporte de electrones a través del ánodo. (A, B y C) Micrografía microscopio electrónico de barrido. (D) Micrografía microscopio de efecto túnel. (E) Micrografía microscopio de epifluorescencia. (imágenes tomadas de Gorby *et al.*, 2006)

La diferencia en los potenciales de reducción entre el electrón primario (donador) y el aceptor final de electrones determina la energía neta de la reacción. La energía es conservada por la

producción de las moléculas de fosfato de adenosin (ATP) y depende de la habilidad del aceptor de electrones en el proceso de fermentación y/o respiración. En el caso de los procesos de fermentación, el aceptor de electrones es un compuesto que se genera internamente, producto de la degradación del sustrato. En la respiración, el aceptor de electrones es externo. Cuando el oxígeno es el aceptor de electrones se trata de una respiración aerobia. Si el aceptor de electrones es un oxígeno conjugado con otro compuesto se trata de una respiración anóxica. En los procesos de respiración, la transferencia de electrones se lleva a cabo a través de dadores de electrones como nicotinamida adenina dinucleótido (abreviado NAD<sup>+</sup> en su forma oxidada y NADH en su forma reducida) desde un potencial redox bajo hasta un aceptor final de electrones con un alto potencial redox. Esta transferencia ocurre en la cadena de transporte de electrones que se encuentran en la membrana plasmática interna de las bacterias.

La oxidación anódica se basa en la glicolisis, en la oxidación del piruvato (ciclo del acetyl-CoA), en el ciclo del ácido tricarboxílico (ciclo de Krebs) y la cadena de transporte de electrones. Esta serie de procesos internos permite la conversión bioquímica de los sustratos orgánicos en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y energía en la forma de ATP. Mientras más complejo sea el sustrato o el carbohidrato a degradar, se requiere una mayor actividad de la glicolisis antes de entrar al ciclo de Krebs. El NADH, nicotinamida adenina dinucleótido fosfato (NADPH) y flavín adenín dinucleótido (abreviado FAD en su forma oxidada y FADH<sub>2</sub> en su forma reducida) son generados en el ciclo de Krebs. Estas son moléculas reducidas que representan el dador primario de electrones en la cadena de transporte de electrones a través de una serie de acarreadores de electrones que se encuentran entre el citoplasma y el periplasma de la célula. Estos acarreadores incluyen flavoproteínas, proteínas hierro-azufre, pool de quinonas y una serie de citocromos. La cadena de transporte de electrones tiene dos funciones: (1) aceptar los electrones de un dador de electrones y transferir estos electrones al siguiente aceptor de electrones y (2) conservar la energía liberada durante la transferencia de electrones para la síntesis del ATP.

El electrón abandona el centro de reacción y pasa a otra quinona perteneciente al "pool" de quinonas que se encuentra libre en la bicapa lipídica. Esta quinona, una vez reducida forma quinol, el cual es un buen reductor (donador de electrones). El electrón pasa de la cadena de transporte de electrones al periplasma mediante el citocromo *c*. El citocromo *c* es de localización periplásmica e inyecta los electrones al ánodo y conecta el citocromo *bc* con el centro de reacción (Figura 2.9).

El funcionamiento de esta cadena transportadora de electrones provoca una translocación de protones (átomos de hidrógeno H<sup>+</sup>) fuera de la membrana, o sea, un potencial electroquímico de protones, cuya disipación a favor de las ATP-*sintasas* se traduce en producción de ATP celular. Se asume que tres protones se necesitan para generar una molécula de ATP, aunque recientes investigaciones sugieren que los protones pueden variar entre 3 y 5 átomos de hidrógeno por cada mol de ATP producida (Nakanishi-Matsui y Futai, 2008). Estos átomos de hidrógeno removidos de los acarreadores de electrones como el NADH son separados de los

electrones. Mientras los electrones son acarreados y son transferidos al siguiente aceptor de electrones, los átomos de hidrógeno son liberados fuera de la célula o hacia el periplasma. Esta liberación genera una fuerza móvil de protones a través de la membrana celular, en el cual se liberan aproximadamente 10 protones por cada par de electrones derivado de un NADH.

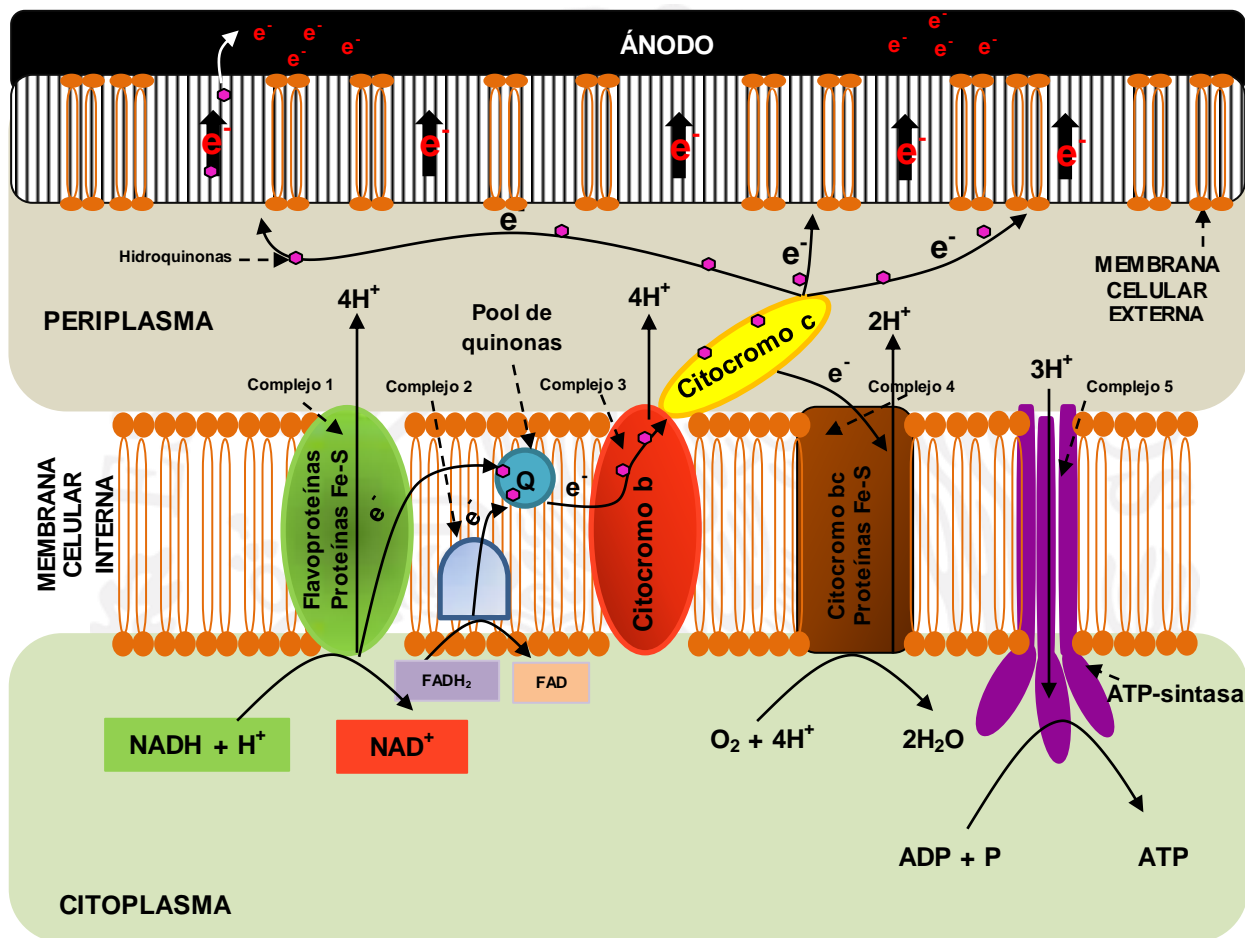


Figura 2.9. Modelo de transferencia de electrones en una celda de combustible microbiana (modelo para *Geobacter sulfurreducens*). La formación del NADH deriva de la oxidación de la materia orgánica. La conservación de la energía es el resultado del bombeo de protones ( $H^+$ ) hacia el periplasma el cual ocurre dentro de la membrana interna de la célula. El transporte de electrones desde el interior de la bacteria hasta el ánodo es mediante la superficie del citocromo (imagen modificada de Lovley, 2008)

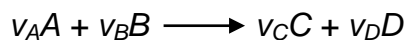
La máxima producción de ATP en micro-organismos electroquímicamente activos es limitada por las condiciones redox dentro de la CCM bloqueando de esta manera la cadena de transporte de electrones o la fosforilación. Como el potencial del ánodo determina el último paso de la transferencia de electrones hacia el electrodo, el crecimiento de los micro-organismos dependerá de este potencial (Schroder, 2007; Aelterman et al., 2008; Freguia et al., 2008b).

Los valores de la potencia o voltaje en el ánodo varían con la carga o con las resistencias externas debido al potencial redox de los portadores de electrones (NADH y FADH<sub>2</sub>) de la cadena respiratoria que presentan en su sitio activo fierro (citocromo). Cuando una CCM opera a circuito abierto, es decir, sin ninguna resistencia externa, la potencia en el ánodo es negativa y se aproxima a los límites termodinámicos debido a la oxidación del sustrato. Cuando la CCM es conectada a una carga externa, la potencia del ánodo incrementa porque la respiración enzimática y los portadores de electrones con los electrones son oxidados. Si el valor de la potencia en el ánodo es más negativa debido a la resistencia, más grande es la energía recuperada en una celda de combustible microbiana y es más grande la energía de salida y es más baja la energía capturada por los micro-organismos. Usando un potencióstato para polarizar el ánodo a una potencia específica se puede entender mejor estos procesos. La proporción de los portadores de electrones pueden afectar el transporte de electrones y por lo tanto, dificulta a la bacteria respirar y limita la potencia que puede ser alcanzada por una bacteria.

## 2.8. Termodinámica de las reacciones bioquímicas en la CCM's

El voltaje teórico de una CCM es la diferencia entre el potencial del ánodo y el potencial del cátodo y es determinado por la ecuación de Nernst. En condiciones normales de operación de una CCM ( $T = 20^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7$  y  $\text{presión atmosférica} = 0.2 \text{ bar}$ ), el potencial de un cátodo aireado es de +0.805 V, mientras que en el ánodo el potencia es de -0.331 V dependiendo del sustrato utilizado y la comunidad microbiana. (Fricke *et al.*, 2008). Como consecuencia el potencial teórico es de 1.13 V.

Los electrodos en la CCM's virtualmente se interponen entre los procesos de transferencia de electrones y la reacciones bioquímicas de las bacterias. El trabajo máximo que se pueden derivar de los dos procesos puede determinarse mediante la energía libre de Gibbs de la reacción redox (Ecuación 1), por lo tanto, la energía libre de Gibbs representa la máxima cantidad de trabajo útil que puede ser obtenida de una reacción.



$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \left( \frac{a_C^{v_C} a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} a_B^{v_B}} \right)$$

Ecuación 1

Donde

$\Delta G_r$  = energía libre de Gibbs de la reacción en Joules (J).

$\Delta G_r^0$  = energía libre de Gibbs en condiciones estándar ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Presión} = 1 \text{ bar}$  y  $1 \text{ M}$  de concentración de especies) en Joules (J)

$R$  = Constantes universal de los gases ideales ( $8.3144 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ )

$T$  = temperatura absoluta en grados Kelvin (K)

$a$  = actividad de los reactantes y productos

$v$  = coeficiente estequiométrico

Para sistemas diluidos, la ecuación puede simplificarse sustituyendo las actividades por las concentraciones de los reactantes y productos (Ecuación 2).

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \left( \frac{[C]^{v_C} [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}} \right)$$

Ecuación 2

Para que la CCM pueda generar una corriente eléctrica, el proceso debe ser termodinámicamente espontáneo, esto requiere que la energía libre de Gibbs sea negativa. Para una conversión bio-electroquímica es útil evaluar la reacción en términos de la fuerza electromotriz ( $E_{emf}$ ) el cual es expresado en voltaje (V). La expresión matemática entre la fuerza electromotriz y la energía libre de Gibbs se muestra en la Ecuación 3.

$$-\Delta G_r = Q E_{emf} = n F E_{emf}$$

Ecuación 3

Donde

$Q$  = carga transferida en la reacción en coulombios (C)

$n$  = número de electrones transferidos en la reacción (mol)

$F$  = Constante de Faraday ( $96,485 \text{ C/mol } e^-$ )

La ecuación 3 puede expresarse de la siguiente manera (Ecuación 4). En condiciones estándar  $\Delta G_r$  es igual  $\Delta G_r^0$  (Ecuación 5).

$$E_{emf} = -\frac{\Delta G_r}{nF}$$

Ecuación 4

$$E_{emf}^0 = -\frac{\Delta G_r^0}{nF}$$

Ecuación 5

Donde  $E_{emf}^0$  representa la fuerza electromotriz en condiciones estándar. La ecuación 2 y 4 pueden combinarse para calcular la fuerza electromotriz total generada por una reacción (Ecuación 6). A esta ecuación se le conoce como la ecuación de Nernst.

$$E_{emf} = E_{emf}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{[C]^{v_C} [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}} \right)$$

Ecuación 6

Valores positivos para  $E_{emf}$  indica que la reacción es espontánea, mientras que valores negativos, indica que la reacción no es espontánea.

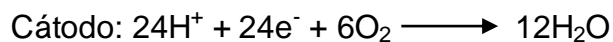
En la Tabla 2.3 se muestran los potenciales de oxidación-reducción más importantes que se llevan a cabo dentro de una CCM y en sistemas biológicos. De la Tabla 2.3, si la glucosa es dador de electrones ( $E^\circ = -0.43$  V) y el oxígeno es el aceptor de electrones ( $E^\circ = +0.82$  V) una fuerza electromotriz de 1.25 V debería generarse a través de la CCM en condiciones estándar (pH 7 a 25°C).

Si la diferencia entre el potencia redox del sustrato y el electrodo es alta, la energía teórica que gana la bacteria para su crecimiento en la superficie del electrodo por electron-mol transferido es alta. Bajo condiciones generales la aplicación de la ecuación de Nernst en la degradación de la glucosa dentro de una CCM y siguiendo los potenciales de las dos semi-reacciones redox de la Tabla 2.3 se obtienen las siguientes Ecuación 7 y Ecuación 8:



$$E_{ánodo} = E_{ánodo}^0 - \frac{RT}{24F} \ln \left( \frac{[C_6H_{12}O_6]}{[CO_2]^6 [H^+]^{24}} \right)$$

Ecuación 7



$$E_{\text{cátodo}} = E_{\text{cátodo}}^0 - \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{1}{p\text{O}_2 [\text{H}^+]^{24}} \right)$$

Ecuación 8

Donde

$p\text{O}_2$  = la presión parcial del oxígeno en bares

Tabla 2.3. Semi-reacciones redox de procesos biológicos

Reacción redox	$E^{\circ}$
<b>ÁNODO</b>	
$6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^- \longrightarrow \text{Glucosa} + 6\text{H}_2\text{O}$	-0.43 V
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$	-0.42 V
$\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{NADH}$	-0.32 V
$2\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \longrightarrow \text{Acetato} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.28 V
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S}$	-0.28 V
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.22 V
$\text{Piruvato}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Lactato}^-$	-0.19 V
$\text{FAD}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{FADH}_2$	-0.18 V
<b>CÁTODO</b>	
$\text{Fumarato}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Succinato}^{2-}$	+0.03 V
$\text{Citocromo b (Fe}^{3+}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Citocromo b (Fe}^{2+})$	+0.035 V
$\text{Ubiquinona} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ubiquinona H}_2$	+0.11 V
$\text{Citocromo c (Fe}^{3+}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Citocromo c (Fe}^{2+})$	+0.25 V
$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0.35 V
$\text{Fe(CN)}_6^{3-} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe(CN)}_6^{4-}$	+0.36 V
$\text{Citocromo a (Fe}^{3+}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Citocromo a (Fe}^{2+})$	+0.39 V
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	+0.433 V
$\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.44 V
$\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow 0.5\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.74 V
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.76 V (pH = 2)
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+0.82 V
$\text{NO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow 0.5\text{NO} + 0.5\text{H}_2\text{O}$	+1.175 V
$0.5\text{N}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow 0.5\text{N}_2 + 0.5\text{H}_2\text{O}$	+1.355 V



## 2.9. Caracterización de las celdas

El desempeño de las CCM's está relacionado con diversos factores, los cuales son evaluados mediante la medición de los siguientes parámetros: voltaje, intensidad de corriente eléctrica o corriente eléctrica, potencia, densidad de corriente, densidad de potencia, potencia volumétrica y eficiencia coulombica.

### 2.9.1. Voltaje

El "voltaje", también llamada "tensión" o "diferencia de potencial" es la magnitud física que en un circuito eléctrico impulsa a los electrones a moverse a lo largo de un conductor medidos en Joules por coulombio (Ecuación 9). A mayor diferencia de potencial que ejerce la fuerza electromotriz (*fem*) sobre las cargas eléctricas o electrones contenidos en un conductor, mayor será el voltaje en el circuito eléctrico. La *fem* representa la energía por unidad de carga. Se puede considerar una fuente de *fem* como una "bomba de carga", cuando una diferencia de potencial eléctrico  $\Delta V$  existe entre dos puntos, la fuente de *fem* mueve las cargas desde un potencial eléctrico menor (o región de baja energía potencial eléctrica) hasta un potencial eléctrico mayor (o región de alta energía potencia eléctrica).

$$V = \frac{W}{q}$$

Ecuación 9

Donde

V = voltaje en volts (V)

W = Energía en Joules (J)

q = carga en coulombios (C)

### 2.9.2. Corriente eléctrica

La intensidad de corriente o corriente eléctrica es el flujo de carga eléctrica por unidad de tiempo que recorre un conductor, por lo tanto, es la circulación de electrones a través de un circuito eléctrico que se mueve del polo negativo al polo positivo de la fuente de suministro de *fem*. Su unidad de medición es el Amperio (A). Un amperio es igual a 1 C/s (C = coulombios). Si una carga ofrece poca resistencia al paso de la corriente, la cantidad de electrones que circulen por el circuito será mayor en comparación con otra carga que ofrezca mayor resistencia y obstaculice más el paso de los electrones. Si se aumenta la resistencia externa se disminuye la corriente eléctrica y viceversa. La diferencia de potencia a través de las terminales del circuito de la CCM aumenta debido a que una menor corriente eléctrica implica una menor disminución del voltaje y viceversa. Según la ley de Ohm, la intensidad de

corriente es igual al voltaje medido en la CCM entre una resistencia externa utilizada en la CCM (Ecuación 10).

$$I = \frac{dq}{dt} = \frac{V}{R_{ext}}$$

Ecuación 10

Donde

- $I$  = intensidad de corriente en amperios o amperes (A)
- $q$  = carga en coulombios (C)
- $t$  = tiempo en segundos (s)
- $V$  = voltaje en volts (V)
- $R_{ext}$  = resistencia externa en ohms ( $\Omega$ )

### 2.9.3. Potencia

La potencia de salida de una CCM se calcula mediante la medición del voltaje y la corriente eléctrica (Ecuación 11). La potencia indica la cantidad de energía entregada o generada por la CCM en un tiempo determinado. Cuanto mayor sea la potencia mayor es la energía eléctrica suministrada por la CCM y viceversa.

$$P = V * I = \frac{V^2}{R_{ext}} = I^2 * R_{ext}$$

Ecuación 11

Donde

- $P$  = potencia en watts (W) (1 watt = 1 Joules/s)
- $V$  = voltaje en volts (V)
- $I$  = corriente eléctrica en amperes (A)
- $R_{ext}$  = resistencia externa en ohms ( $\Omega$ )

### 2.9.4. Densidad de corriente

La densidad de corriente es la cantidad de carga o corriente eléctrica que pasa a través del área del electrodo o es la corriente por unidad de área (Ecuación 12). Cuanta más carga haya, mayor es la densidad de corriente; cuanto más rápida se mueva, mayor en la densidad. Si no hay cargas (vacío) o no se mueven (electrostática) la densidad de corriente se anula.

$$J = \frac{q}{at} = \frac{1}{a} \left( \frac{q}{t} \right) = \frac{I}{a}$$

Ecuación 12

Donde

$J$  = densidad de corriente en amperes/m<sup>2</sup> (A/m<sup>2</sup>)

$I$  = corriente eléctrica en amperes (A)

$a$  = área del electrodo en metros cuadrados (m<sup>2</sup>)

### 2.9.5. Densidad de potencia

La densidad de potencia es la cantidad de energía generada por unidad de área del electrodo y esta expresada por la siguiente Ecuación 13.

$$P^* = \frac{V^2}{aR_{ext}} = \frac{P}{a}$$

Ecuación 13

Donde

$P^*$  = densidad de potencia en watts/m<sup>2</sup> (W/m<sup>2</sup>)

$V$  = voltaje en volts (V)

$P$  = potencia en watts (W)

$a$  = área del electrodo en metros cuadrados (m<sup>2</sup>)

$R_{ext}$  = resistencia externa en ohms ( $\Omega$ )

### 2.9.6. Potencia volumétrica

La potencia volumétrica es un factor que nos indica la producción de energía respecto al volumen total del reactor y esta dada por la siguiente expresión (Ecuación 14).

$$P_v = \frac{V^2}{vR_{ext}} = \frac{P}{v}$$

Ecuación 14

Donde

$P_v$  = potencia volumétrica en watts/m<sup>3</sup> (W/m<sup>3</sup>)

$V$  = voltaje en volts (V)

$P$  = potencia en watts (W)

$v$  = volumen total del reactor en metros cúbicos (m<sup>3</sup>)

$R_{ext}$  = resistencia externa en ohms ( $\Omega$ )

### 2.9.7. Eficiencia coulombica y producción de energía

La eficiencia coulombica (EC) o la eficiencia de transferencia de coulombios, se define como la carga o el número de coulombios (C) que se transfiere al ánodo y la máxima carga que debería de transferir si todo el sustrato es convertido a electricidad, por lo tanto, representa la fracción de electrones recuperados como electricidad a partir del sustrato removido (Ecuación 15).

$$EC = \frac{\text{Coulombios recuperados}}{\text{Coulombios totales en el sustrato}}$$

Ecuación 15

La oxidación del sustrato ocurre con la remoción de los electrones o con los moles de los electrones ( $e^-$ ) generados teóricamente por un sustrato de acuerdo a las semi-reacciones biológicas redox. La eficiencia coulombica está dada de acuerdo a la Ecuación 16 para un sustrato conocido.

$$EC = \frac{M \int_0^t I(t) dt}{F b v_{an} \Delta c}$$

Ecuación 16

Donde

$M$  = peso molecular del sustrato en gramos/mol (g/mol)

$I(t)dt$  = coulombios reales generados en la operación de la CCM en coulombios (C)

$t$  = tiempo de reacción o ciclo de operación de la CCM en segundos (s)

$F$  = constante de Faraday (96,485 C/mol  $e^-$ )

$b$  = número de moles de electrones generados por mol de sustrato (mol)

$v_{an}$  = volumen total de la cámara anódica en litros (L)

$\Delta c$  = cantidad de sustrato eliminado durante el ciclo de operación de la CCM en mg/L

Para una mezcla de sustratos o para un agua residual, se debe utilizar la demanda química de oxígeno (DQO) como parámetro para medir las concentraciones de los sustratos. La EC para estos casos se describe mediante la siguiente Ecuación 17.

$$EC = \frac{M_{O_2} \int_0^t I(t) dt}{F b_{O_2} v_{an} \Delta DQO}$$

Ecuación 17

Donde

$M_{O_2}$  = peso molecular del oxígeno en gramos/mol (32 g/mol)

$I(t)dt$  = coulombios reales generados en la operación de la CCM en coulombios (C)

$F$  = constante de Faraday (96,485 C/mol e<sup>-</sup>)

$t$  = tiempo de reacción o ciclo de operación de la CCM en segundos (s)

$b_{O_2}$  = número de moles de electrones generados por mol de oxígeno (4 mol)

$V_{an}$  = volumen total de la cámara anódica en litros (L)

$\Delta DQO$  = cantidad de DQO eliminado durante el ciclo de operación de la CCM en mg/L

Las ecuaciones 16 y 17 son utilizada para CCM's que operan batch. Para CCM's que trabajan con un flujo continuo, las EC's se expresan con las siguientes Ecuación 18 Ecuación 19. La  $Q$  representa el caudal alimentado a la CCM en litros por segundo (L/s).

$$EC = \frac{M * I}{FbQ\Delta c}$$

Ecuación 18

$$EC = \frac{8 * I}{FQ\Delta DQO}$$

Ecuación 19

Una alta eficiencia coulombica en las CCM es deseable, sin embargo, las bacterias que producen altas eficiencias coulombicas puede generar una producción baja de biomasa debido a que los electrones están generando corriente y no están siendo utilizados en el metabolismo microbiano.

La producción total de energía teórica generada a partir de la remoción de DQO o de cualquier sustrato en específico se determina con la Ecuación 20 Ecuación 21. La energía teórica es la energía que se debe producir de acuerdo a las características de la CCM en relación a la DQO utilizada (Li *et al.*, 2010).

$$W_{teo} = \frac{\Delta c}{M} * b * F * V$$

Ecuación 20

$$W_{teo} = \frac{\Delta DQO}{M_{O_2}} * 4 * F * V$$

Ecuación 21

Donde

$W_{teo}$  = energía teórica en Joules (J)

$\Delta c$  = cantidad de sustrato eliminado en mg/mol

$\Delta DQO$  = cantidad de DQO eliminado en mg/mol

$b$  = número de moles de electrones generados por mol de sustrato (mol)  
 $4$  = número de moles de electrones generados por mol de oxígeno  
 $F$  = constante de Faraday (96,485 C/mol e<sup>-</sup>)  
 $V$  = voltaje de salida de la CCM en volts (V)  
 $M$  = peso molecular del sustrato en gramos/mol (g/mol)  
 $M_{O_2}$  = peso molecular del oxígeno en gramos/mol (32 g/mol)

La siguiente Ecuación 22 determina la generación total de energía experimental ( $W$ , Joules) medido durante el periodo de funcionamiento de la CCM. Esta es la energía que se logra generar aprovechando la remoción de la DQO o de un sustrato único. La energía experimental se utiliza para evaluar la energía producida a través del tiempo de operación de la CCM.

$$W = \int_0^t \frac{V^2}{R_{ext}} dt * \frac{R_{ext} + R_{int}}{R_{ext}}$$

Ecuación 22

Donde

$W$  = energía experimental en Joules (J)

$\int_0^t \frac{V^2}{R_{ext}} dt$  = energía real generada durante el periodo de tiempo ( $t$ ) =  $P * t$

$V$  = voltaje de salida de la CCM en volts (V)

$R_{int}$  = resistencia interna en ohms ( $\Omega$ )

$R_{ext}$  = resistencia externa en ohms ( $\Omega$ )

$t$  = tiempo de reacción o ciclo de operación de la CCM en segundos (s)

Para la determinación de la eficiencia coulombica, energía teórica y energía experimental se realiza mediante la determinación del área bajo la curva de la gráfica de la corriente eléctrica en función del tiempo de operación de la CCM utilizando un método de integración (por ejemplo, el método de los trapecios y Simpson 1/3). En la Figura 2.10 y 2.11 se muestra como se determina los coulombios producidos en una CCM por el método de los trapecios tomando 5 puntos.

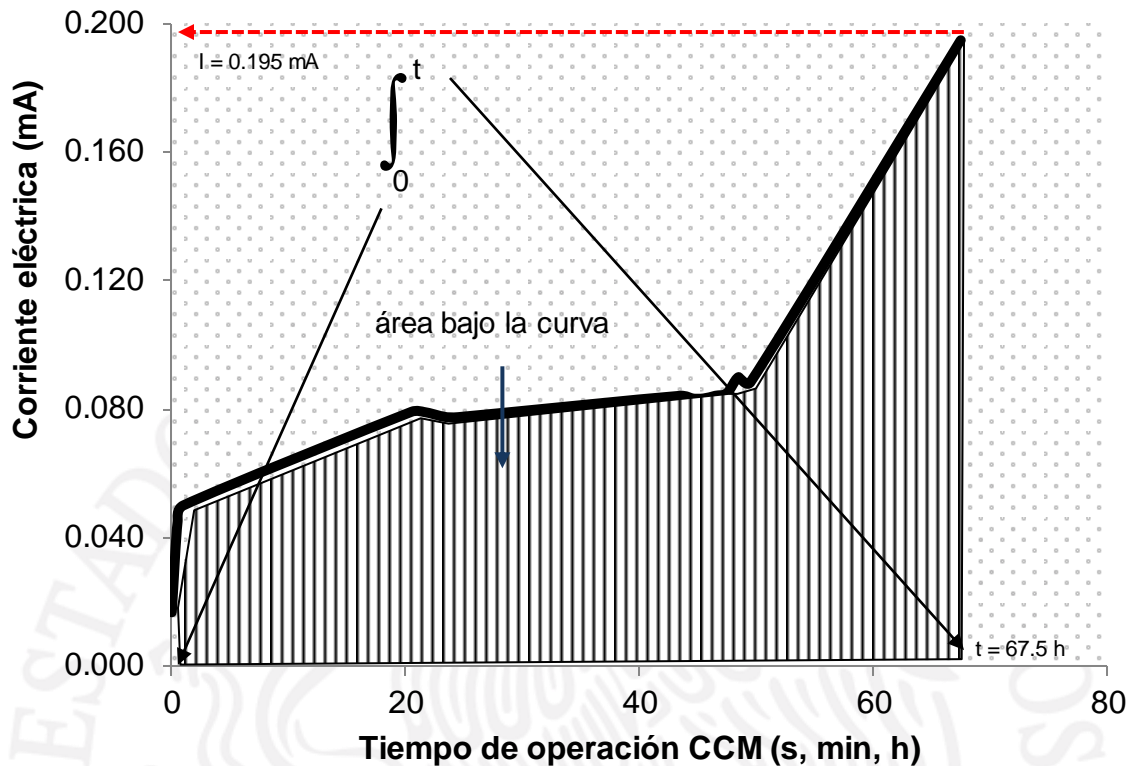


Figura 2.10. Método para la determinación de la eficiencia coulombica en las CCM's

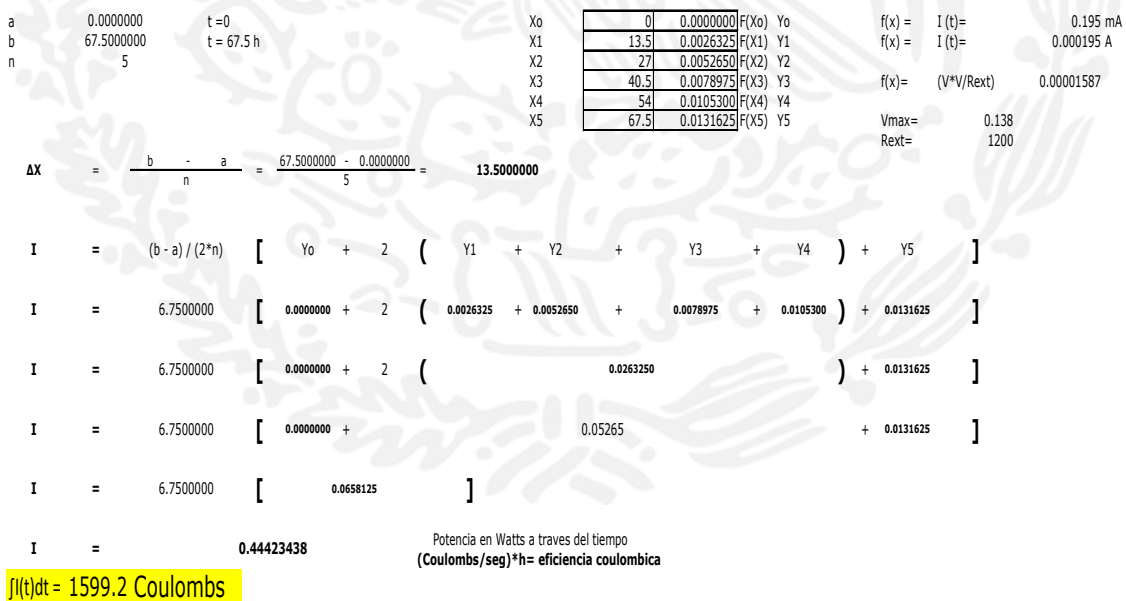


Figura 2.11. Determinación de los coulombios generados en una CCM por el método de los trapecios (n = 5)

## 2.10. Material de los electrodos de la CCM's

Varios materiales han sido utilizados en las CCM's a nivel laboratorio pero se esta poniendo atención a electrodos que contienen colectores de corriente. Una pieza de tela de carbón o papel carbón aún si es altamente optimizada para la adhesión de micro-organismos todavía requiere de metales para transferir los electrones sobre largas distancias. Así, muchos electrodos nuevos incorporan metales con colectores de corriente. Los tratamientos químicos o metales preciosos pueden mejorar la producción de energía en el laboratorio, sin embargo, estas modificaciones no pueden ser prácticas debido a su costo.

Los materiales fabricados a base de carbono, como la tela de carbón, papel carbón, grafito y acero inoxidable, son utilizados como electrodos en la mayoría de las CCM's debido a su buena estabilidad en el inoculo microbiano, a su alta conductividad eléctrica, a su baja toxicidad en el medio ambiente y a su facilidad relativa de síntesis (Borole *et al.*, 2009) (Figura 2.12). No obstante, éstos materiales poseen poca actividad electrocatalítica durante las reacciones microbianas sobre el electrodo, por lo que la modificación de los materiales a base de carbono ha sido una de las principales estrategias para mejorar el rendimiento de las celdas de combustible microbianas. Además, se ha empezado a utilizar nanotubos de carbón para incrementar las densidades de potencia de las CCM's.

### 2.10.1. Ánodos

La tela de carbón es un sustrato excelente para la aplicación en la cámara anaerobia de la CCM pero este material es muy caro y se encuentre en el mercado mexicano entre \$ 6,500 y 10,000/m<sup>2</sup>. La felpa de carbón es otro material que se utilizan en las CCM (Borole *et al.* 2009; Deng *et al.*, 2009). También pueden ser utilizados fibra de grafito el cual posee un gran área superficial basada en el tamaño pequeño de la fibras (Logan *et al.*, 2007; Nielsen *et al.* 2007; Feng *et al.*, 2009). La malla de carbón trabaja bien o mejor que la tela de carbón y/o el papel de carbón, es más barato con un costo aproximado de \$500/m<sup>2</sup>. Un tratamiento a altas temperaturas con gas de amonio o baño ácido se usa para incrementar la adherencia de los micro-organismos sobre la superficie del carbón y la densidad de corriente (Cheng y Logan 2007), sin embargo, un simple calentamiento a la malla de carbón por ejemplo, es suficiente para pre-tratar el material (Wang *et al.*, 2009).

Los colectores de corriente no han sido todavía utilizados en la CCM's debido a que estos colectores son de material de aluminio, acero inoxidable y cobre. Por ejemplo, el cobre presenta una alta velocidad de corrosión, es tóxico para las bacterias y pueden dar la impresión de obtenerse altas densidades de potencia debido a la corrosión galvánica. La corrosión galvánica del cobre o aluminio se debe a un proceso electroquímico en el que el metal se corroe preferentemente cuando está en contacto eléctrico con un tipo de metal diferente y ambos metales se encuentran inmersos en un electrolito o medio húmedo. Varios



tipos de aceros inoxidable también son susceptibles a la corrosión y pueden ser tóxicos para los micro-organismos debido al cromo.

### 2.10.2. Cátodos

El cátodo es el aspecto más desafiante en el diseño de una CCM debido a que en el cátodo existen tres fases o interfaces: aire (oxígeno), agua (protones) y sólido (electricidad); de esta manera el cátodo es el que limita la generación de energía más que el ánodo. Los materiales más utilizados como cátodos en las CCM's son de grafito.

El oxígeno es el aceptor de electrones más utilizado en las CCM's debido a que no genera subproductos tóxicos, además de su alto potencial redox, bajo costo y disponibilidad. El sobrepotencial catódico para la reacción de la reducción del oxígeno en CCM es el principal limitante para el buen funcionamiento de esta tecnología. El funcionamiento del cátodo puede ser incrementado por dos vías, usando catalizadores químicos para reducir la energía de activación para la reducción del oxígeno o incrementando el área superficial del electrodo. En muchos casos se estudia la reducción del oxígeno usando un cátodo en tres dimensiones usando telas, felpa, esponja o granos de grafito. La adición de PTFE (politetrafluoroetileno) mejor conocido como Teflón en el cátodo incrementa la eficiencia coulombica y la densidad de potencia (Cheng *et al.*, 2006a). Esta capa de Teflón se utiliza para asegurar que la superficie del cátodo por donde se difunde el O<sub>2</sub> no se congestione con el agua líquida (efecto flooding).

Toda reacción electroquímica consta de dos reacciones separadas, una semi-reacción oxidación que se produce en el ánodo, y otra de reducción en el cátodo. La reacción que se produce entre los iones de hidrógeno y el oxígeno ocurre muy lentamente, por lo que es necesario acelerar el proceso para que la celda funcione y produzca potencia eléctrica.

Utilizar catalizadores o aumentar la temperatura son soluciones para incrementar las velocidades de las reacciones químicas, sin embargo, las CCM's operan a temperaturas por debajo de 55°C, por lo cual, a estas temperaturas las reacciones son muy lentas, por lo tanto, la única solución es utilizar catalizadores que aumenten la velocidad de las semi-reacciones de oxidación y reducción en la CCM's. Es importante señalar que el funcionamiento de las CCM's está limitado en gran medida por la baja velocidad de reacción que presenta la reducción del oxígeno, la cual es 100 veces más lenta que la reacción de oxidación del hidrógeno. Este último punto es muy importante para la fabricación y diseño de las CCM's ya que se requiere de reducir al máximo la cantidad de catalizador, debido a su elevado precio, sin dañar el buen funcionamiento de la CCM.

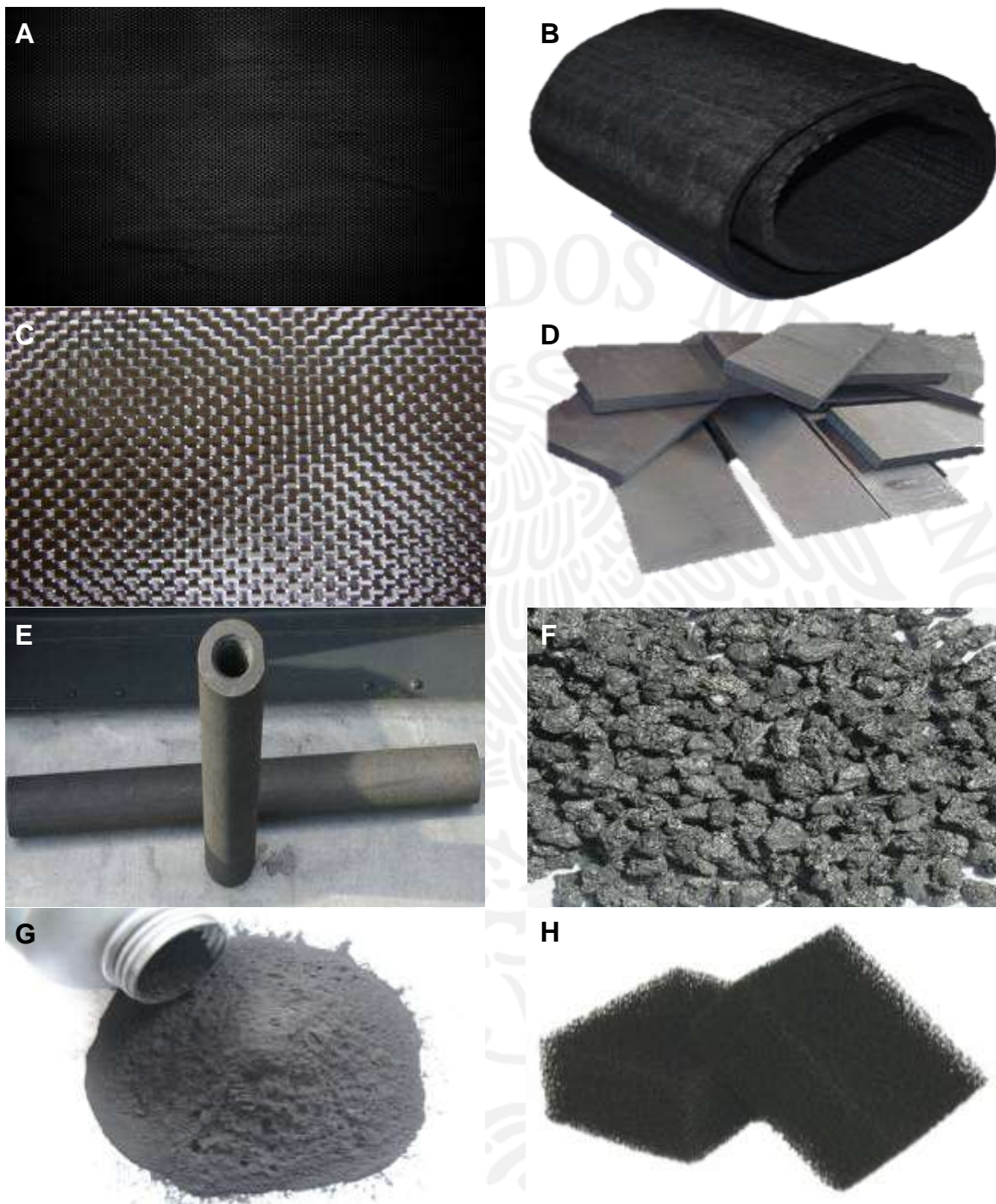


Figura 2.12. Principales materiales utilizados como electrodos en las CCM's: (A) tela de carbón; (B) fieltro de grafito; (C) fibra de carbón; (D) placa de grafito; (E) barra de grafito; (F) grafito granular o carbón activado granular; (G) carbón activado en polvo; (H) carbón vítreo reticulado

El catalizador situado entre la membrana polimérica y el cátodo se encarga de combinar los protones  $H^+$  provenientes de la cámara anódica con el oxígeno del aire y los electrones que fluyen del circuito exterior para generar agua como subproducto. Lo relevante del catalizador es la superficie de contacto entre los electrodos y los  $H^+$ .

Existen tres problemas principales cuando se utiliza oxígeno como aceptor de electrones en las CCM's: (1) debido a la baja solubilidad de oxígeno en el agua se limita la transferencia de electrones en la superficie del electrodo; (2) la reducción de oxígeno es baja cuando los electrodos están expuestos directamente al aire atmosférico generándose grandes sobrepotenciales; y (3) el oxígeno se puede difundir a través de membranas causando pérdidas coulombicas por la oxidación directa del dador de electrones orgánico.

Para mejorar la actividad catalítica del oxígeno, el electrodo del lado del cátodo es modificado adicionando platino (Pt) como catalizador para reducir los niveles de saturación del oxígeno hasta 2 mg/L. El platino no es recomendado para su aplicación en las CCM's ya que el platino se ensucia o envenena debido a los constituyentes del agua residual (principalmente el  $H_2S$ ) y además es un material extremadamente costoso que encarece enormemente la utilización de este tipo de celdas. La concentración de platino que se utiliza en los electrodos se encuentra entre 0.1 y 0.5 mg Pt/cm<sup>2</sup> (Liu y Logan 2004, Cheng *et al.*, 2006b). Los electrodos que hasta ahora se han utilizado en las CCM's son Pt, Pt-carbón, grafito, Pt-tela de carbón y acero inoxidable principalmente. Los materiales con platino presentan una mayor actividad catalítica y permiten obtener mayor densidad de corriente (Logan *et al.*, 2006). Diferentes grupos de investigación han utilizado la modificación de electrodos como estrategia para mejorar el costo y desempeño de las celdas de combustible microbianas (Watanabe, 2008).

El platino que se utiliza como catalizador en el cátodo para la reducción del oxígeno ya se está reemplazando por metales no preciosos y compuestos organometálicos basados en cobalto, manganeso, cobre, vanadio, tungsteno, fierro, molibdeno y dióxido de plomo entre otros (Zhao *et al.*, 2005; Cheng *et al.*, 2006a). Los compuestos organometálicos son compuestos en el que los átomos de carbono forman enlaces covalentes con átomos metálicos por ejemplo el ferroceno, cobaltoceno y tetrametoxifenilporfirina de cobalto (CoTMPP).

El ferricianuro (hexacianoferrato) de potasio, permanganato de potasio, nitritos, nitratos uranio hexavalente, percloratos, y tricloroetano han sido utilizados en las CCM's de dos cámaras como aceptores de electrones (Gregory y Lovley, 2005; Clauwaert *et al.*, 2007a; Kim *et al.*, 2007; Thrash *et al.*, 2007; Virdis *et al.*, 2008; Aulenta *et al.*, 2009).

### 2.10.3. Biocátodos

El sistema convencional de la CCM de dos cámaras consiste en un ánodo y un cátodo que están separados por una membrana de intercambio de protones (MIP). Sólo el ánodo

contiene micro-organismos electroquímicamente activos, mientras que el cátodo se encuentra en una cámara abiótica. Por esta razón, algunos investigadores han comenzado a trabajar en el concepto de biocátodos. En lugar de que el oxígeno sea catalizado o reducido por el platino el cual es utilizado como catalizador, la combinación de protones, electrones y oxidantes en el cátodo pueden ser catalizados por reacciones biológicas (Lovley, 2008).

Existen dos tipos de biocátodos: (1) los biocátodos aerobios que utilizan al oxígeno como oxidante y micro-organismos que asisten la oxidación de los metales de transición tales como el  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$  que sirven para entregar al electrón al oxígeno y este sea reducido, (2) biocátodos anaerobios que usan compuestos como nitratos, sulfatos, fierro, manganeso, selenato, arsenato, urinatos, fumaratos y dióxido de carbono como aceptor final de electrones y (3) biocátodos que excretan mediadores redox naturales.

En el biocátodo, la transferencia directa de los electrones provenientes del ánodo requiere de un contacto físico entre la bacteria y la superficie del cátodo, de esta manera los electrones son directamente recibidos por la membrana exterior de la células en donde existe la presencia de mediadores redox naturales. Este mecanismo de transferencia de electrones fue reportado con especies *Geobacter* y otros consorcios microbianos usando fumaratos, nitratos, tetracloroetano,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  y  $\text{U}^{6+}$  como aceptores de electrones (Gregory y Lovley, 2005; Dumas *et al.*, 2008a; Dumas *et al.*, 2008b; Strycharz *et al.*, 2008; Cao *et al.*, 2009; Tandukar *et al.*, 2009). Otras especies de bacterias *Gram positivas* y *Gram negativas* incluyendo los de la Tabla 2 pueden excretar mediadores redox naturales, los cuales pueden ser utilizados para la transferencia de electrones catódicas para la reducción del oxígeno (Huang *et al.*, 2011a).

Desde 5 años, la producción de energía ha continuado incrementándose hasta seis órdenes de magnitud. Densidades de potencia de hasta  $6.9 \text{ W/m}^2$  han sido alcanzadas usando oxígeno como aceptor de electrones (en este caso el cátodo fue más grande que el ánodo). Investigadores han mejorado las densidades de potencia volumétrica incrementando el área de la superficie total de los electrodos por volumen del reactor y reduciendo de esta manera el volumen de la celda.

#### 2.10.4. Membranas y separadores

La mayoría de las CCM's tienen una membrana que separan al ánodo del cátodo (Logan *et al.*, 2006). En las CCM's de una sola cámara no necesariamente se deben utilizar membranas de intercambio catiónico a de intercambio de protones. La resistencia óhmica y por lo tanto, la resistencia interna disminuye y la energía se incrementa cuando la membrana se quita. La membrana se utiliza para no provocar corto circuito entre el ánodo y cátodo, para separar el sustrato del cátodo, y que el transporte de protones sea mayor hacia el cátodo y que se reduzca la difusión del oxígeno hacia el ánodo; de esta manera se incrementa la producción de electricidad. Además, estas membranas prevén al electrólito de variaciones del pH debido a la producción de protones en la cámara anódica. Un transporte de protones

ineficiente provoca un gradiente de pH a través de la membrana, generándose condiciones ácidas en la cámara anódica y condiciones alcalinas en el cátodo. Este gradiente de pH provoca un rendimiento bajo de las CCM's debido a la reducción de la fuerza electromotriz. De acuerdo a la ecuación de Nernst, un aumento en la concentración de protones en el ánodo genera un mayor potencial anódico y, asimismo, una reducción en el potencial catódico, causando una disminución del voltaje de aproximadamente 0.06 V por unidad de pH (Rozendal *et al.*, 2007).

La membrana de intercambio de protones (MIP) es un polímero que requiere un pretratamiento químico para destacar sus características como medio ácido y favorecer la conducción de iones. El tratamiento se realiza sulfonando al polímero. Los grupos sulfónicos son los encargados del intercambio de iones dentro de la membrana.

La membrana más utilizada en la CCM's es la membrana de Nafion<sup>®</sup> fabricada por DuPont aunque también pueden ser utilizadas membranas catiónicas y aniónicas (Harnisch *et al.*, 2008; Rozendal *et al.*, 2008c), por ejemplo, las membranas Ultrex CMI-7000 fabricada por Membranes International. El Nafion tiene como base un polímero de polietileno el cual se modifica sustituyendo átomos de hidrógeno por átomos de flúor (perfluorinización) obteniendo un politetrafluoroetileno (PTFE) o comúnmente llamado Teflón. Finalmente el polímero-Teflón se sulfona y en uno de sus lados de la cadena se añade un grupo sulfónico (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Este grupo se enlaza iónicamente obteniéndose al final de la cadena lateral un ión SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Por esta razón, la estructura resultante se le denomina "ionómero". En la Figura 2.13 se muestra una membrana de Nafion<sup>®</sup> 117 y su estructura química.



Figura 2.13. Membrana de Nafion<sup>®</sup> 117

Debido a la presencia de los iones SO<sub>3</sub><sup>-</sup> y de los iones H<sup>+</sup> se produce una fuerte atracción entre los iones positivos y negativos de cada molécula, generándose la formación de zonas

hidrofílicas dentro de la estructura del material. Como el ácido utilizado para sulfonar la membrana es fuertemente hidrofílico, esto hace que las zonas formadas puedan absorber grandes cantidades de agua. Por lo tanto, la membrana, al estar hidratada puede incrementar su peso hasta en un 38% con respecto a su peso seco. En estas regiones hidratadas, los protones son atraídos por los grupos sulfónicos y debido a esto son capaces de moverse o ser transportados a través de la membrana.

Por otro lado, los separadores de tela fueron usados para remplazar a las membranas de las celdas (Fan *et al.*, 2007). En general, los separadores incrementan la resistencia óhmica y reduce la energía en un área superficial debido a que el transporte de los protones en el cátodo es menor. Sin embargo, los separadores permiten que el espacio entre los electrodos esté más cercano mejorándose las densidades de potencia en un tanque volumétrico siempre y cuando el oxígeno en la cámara anódica no penetre.

## 2.11. Factores que determinan la disminución del voltaje

### 2.11.1. Pérdidas de voltaje en la CCM

En resumen, la generación de electricidad es el resultado de cuatro pasos los cuales deben ocurrir en serie. El primer paso es la transferencia de los reactantes y productos de la parte líquida hacia el electrodo adherido con micro-organismos y viceversa. En el segundo paso se lleva a cabo la liberación de electrones debido al metabolismo microbiano (cinéticas). Los micro-organismos requieren energía para su crecimiento y mantenimiento, por lo tanto, la biopelícula anódica deberá tomar parte de la energía disponible por el sustrato orgánico disminuyéndose el voltaje. El tercer paso, la transferencia de electrones de las células microbianas hacia el electrodo y viceversa y, el cuarto paso, la transferencia de cargas a través de los electrodos, el electrólito y la membrana de intercambio de protones. Algunos de estos pasos pueden limitar la transferencia de electrones causando pérdidas de voltajes en la CCM (Figura 2.14). Para maximizar el voltaje en la CCM el potencial del ánodo y cátodo deberá mantenerse como negativo y positivo respectivamente de acuerdo al sustrato utilizado. Cuando el potencial del ánodo llega ser muy bajo, los procesos competitivos tales como la fermentación y la metanogénesis acetoclástica se pueden favorecer (Finkelstein *et al.*, 2006; Freguia *et al.*, 2007b; Aelterman *et al.*, 2008; Viridis *et al.*, 2009).

Cuando otros aceptores de electrones sobre el electrodo están presentes en la cámara anódica, el dador de electrones orgánico se puede oxidar usando diferentes vías metabólicas reduciéndose la transferencia de electrones. En particular, los nitratos y los sulfatos que se encuentran en las aguas residuales es probable que puedan desviar los electrones hacia el ánodo ya que sus potenciales redox de estos contaminantes los hace más favorecedores como aceptores de electrones en vez del ánodo. La presencia de oxígeno en el compartimiento anódico disminuye los electrones generados en la cámara anódica mediante una oxidación aerobia (Viridis *et al.*, 2011). El oxígeno puede estar presente en la cámara

anódica debido a un tratamiento previo del agua o a través de la difusión del oxígeno del cátodo hacia la membrana (Liu y Logan, 2004).

El metano es el producto final de los procesos anaerobios y se le considera como uno de los principales compuestos que pueden interferir en las operaciones del ánodo dentro de una CCM debido a que los micro-organismos metanogénicos compiten con los micro-organismos electroquímicamente activos para el consumo de la materia orgánica que esta presente en las aguas residuales. Recientemente se ha demostrado que en la producción de metano se consumen entre un 15% y 50% los productos fermentables que aportan electrones a las CCM's (Freguia *et al.*, 2007a; 2007b; Torres *et al.*, 2007; Lee *et al.*, 2008).

El hidrógeno puede ser utilizado por los micro-organismos electroquímicamente activos para la producción de electricidad y también puede ser transformado en metano a través de la metanogénesis hidrogenotrófica generándose una disminución de la corriente eléctrica (Freguia, 2008). Cuando el sistema esta operado con una potencia controlada o cuando existe una potencia baja, la energía que requieren las bacterias electrógenas puede llegar a ser demasiado baja como para competir con éxito con otras bacterias que requieran niveles bajos de energía para llevar a cabo sus funciones metabólicas (metanogénesis acetoclática) obteniéndose bajas corrientes eléctricas en las celdas.

Para controlar los diferentes procesos biológicos competitivos dentro de las CCM's, se requieren de diversas estrategias de operación de las CCM's con el objetivo de evitar la formación de otros micro-organismos y de esta manera disminuir el consumo de electrones aumentándose la actividad de los micro-organismos electroquímicamente activos.

### **2.11.2. Caracterización de las pérdidas de voltaje en la CCM**

La fuerza electromotriz define termodinámicamente la cantidad de electrones transferidos en una reacción bio-electroquímica, es decir, la diferencia de potencial generada por esta reacción. El voltaje a circuito abierto (VCA) es el voltaje máximo que puede ser medido bajo una resistencia infinita, es decir, que el ánodo y cátodo no son conectados entre sí a través de una resistencia externa. Existe una serie de limitaciones por parte de las comunidades bacterianas que catalizan la reacción anódica en la cámara anaerobia que reduce la diferencia de potencial total que se puede alcanzar en una CCM (Logan, 2008).

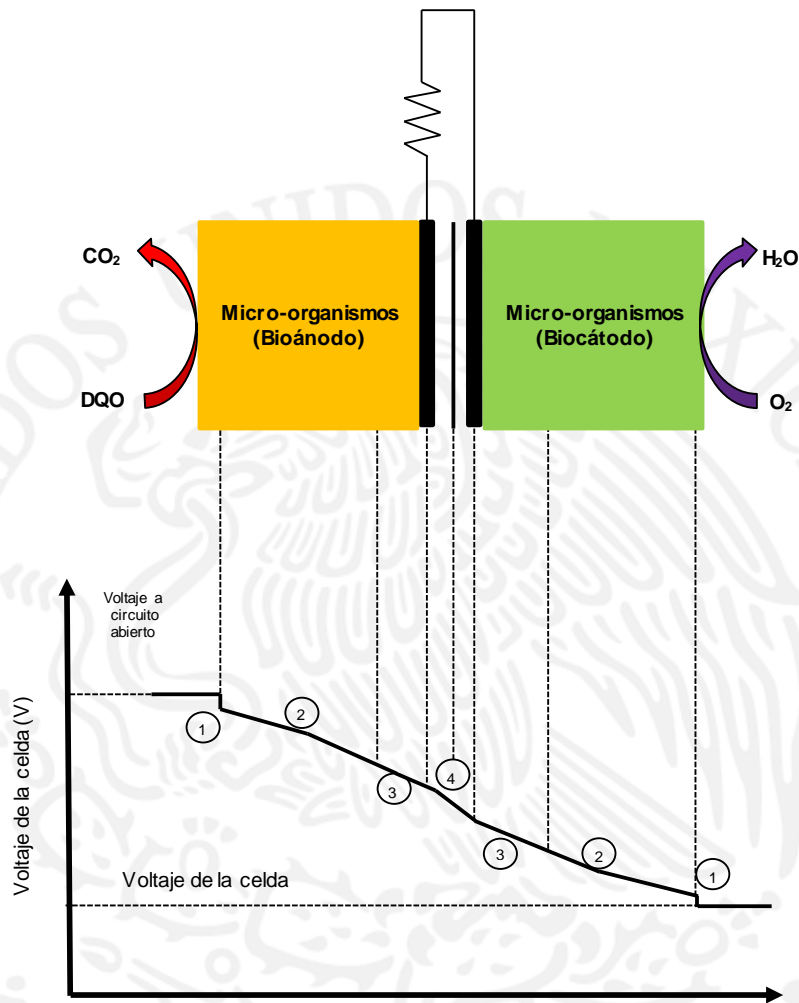


Figura 2.14. Pasos en donde ocurren las pérdidas de voltaje durante la transferencia de electrones en una CCM

Si se alimenta a una CCM con agua residual y el circuito eléctrico externo está abierto, no se observará la circulación de corriente eléctrica. Se puede pensar que a circuito abierto, el voltaje de la celda sería igual al voltaje teórico, sin embargo, lo que en realidad se obtiene es un voltaje más pequeño que la obtenida termodinámicamente, lo cual sugiere que existe ciertas pérdidas que afectan el funcionamiento de la CCM, incluso cuando no circula corriente a través de la carga. Este fenómeno recibe el nombre de "crossover" o "pérdidas por tensión"; en electroquímica se utiliza el término de "sobrepotencial" o "polarización".



Aunque la fuerza electromotriz representa el límite superior para el voltaje total que se puede generar en la CCM bajo ciertas condiciones, el voltaje real siempre será menor en la práctica debido a una serie de pérdidas del voltaje ya sea de naturaleza electroquímica y/o biológica. Estas pérdidas del voltaje se aumentan con el aumento de las corrientes y pueden tener un efecto adverso en el rendimiento de la celda, la pérdida de voltaje resultaría en una menor potencia de salida de acuerdo a la Ecuación 23.

$$P = VI$$

Ecuación 23

Donde  $P$  es la densidad de potencia ( $W/m^2$ ),  $V$  es el voltaje (V) e  $I$  es la densidad de corriente ( $mA/m^2$ ). Para permitir la comparación entre los dos sistemas, la corriente y la potencia son usualmente normalizadas para alguna característica de la CCM, tales como el área superficial proyectada del ánodo o cátodo o en su defecto por el volumen neto de la cámara anódica y catódica. Manteniendo un alto voltaje bajo una corriente alta es esencial para una mejor operación de la CCM. Para determinar estas condiciones se traza una curva de polarización que representa el voltaje de la celda en función de la corriente (Figura 2.15).

El voltaje de las CCM's está determinada por el VCA menos las pérdidas de voltajes que ocurren en la celda cuando la corriente eléctrica es producida. El VCA es la diferencia entre los potenciales anódicos y catódicos en el equilibrio, los sobrepotenciales en el ánodo y cátodo y por las pérdidas de voltaje óhmico en el sistema (Ecuación 24).

$$\Delta E = VCA - \Delta E_n - \Delta E_\Omega = (E_e^{cátodo} - E_e^{ánodo}) - (\Sigma n^{ánodo} - \Sigma n^{cátodo}) - I * \Sigma R_\Omega$$

Ecuación 24

Donde

$\Delta E$  = voltaje de la CCM en volts (V)

VCA = voltaje a circuito abierto en volts (V)

$\Delta E_n$  = sobrepotencial del ánodo y cátodo en volts (V)

$I$  = corriente eléctrica en amperes (A)

$R$  = resistencia en ohms ( $\Omega$ )

$\Delta E_\Omega$  = pérdidas de voltaje óhmico en volts (V)

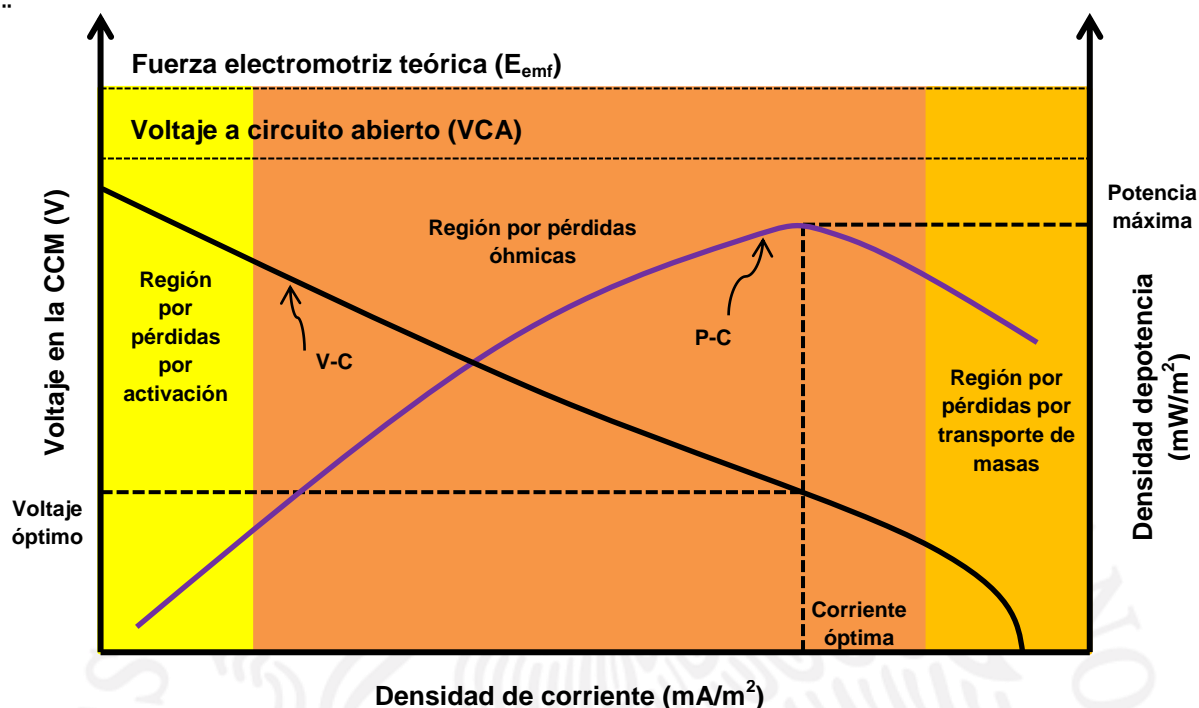


Figura 2.15. Curva de polarización. El punto máximo de densidad de potencia corresponde al voltaje óptimo y a la densidad de corriente óptima. La máxima densidad de corriente es alcanzada cuando la resistencia externa es cero

### 2.11.3. Curvas de polarización

Graficando el voltaje de la CCM y la densidad de potencia en función de la densidad de corriente eléctrica generada se obtiene la curva de polarización de la CCM. De acuerdo con Logan *et al.* (2007), las curvas de polarización son consideradas como una herramienta muy útil para el análisis y la caracterización de una CCM. Este tipo de curvas en particular se utilizan para encontrar los puntos máximos de potencia (PCCM en mW), voltaje (ECCM en V) con respecto a la corriente (ICCM en mA).

El trazo de la curva de polarización se puede hacer de manera manual o automática por medio de un potencióstato. Las curvas de polarización se deben de trazar con resistencias externas desde los valores bajos hasta los valores altos y viceversa. Primero es necesario operar la CCM sin necesidad de conectarla a una  $R_{ext}$  y analizar su comportamiento con respecto al voltaje a circuito abierto. Una vez que el VCA presente un comportamiento estable, la CCM se somete a una  $R_{ext}$ , la cual se irá variando hasta obtener una curva que permita conocer el punto máximo de potencia y voltaje de la CCM.

### 2.11.3.1. Polarizaciones que ocurren dentro de las CCM

En la curva de polarización se pueden identificar tres regiones o zonas durante la operación de la CCM (Figura 2.16) las cuales son:

1. A circuito abierto no existe un flujo de corriente eléctrica. Cuando la corriente comienza a fluir, el voltaje en la celda cae rápidamente como resultado de la energía de activación de las reacciones o bio-reacciones que ocurren en los electrodos.; esta zona se le conoce como “*región de polarización por activación*” o *sobrepotencial de activación*”. El voltaje a circuito abierto mide las actividades de los reactantes en la superficie del ánodo y cátodo.

Los compuestos que se están oxidando en la superficie de ánodo o compuestos que se están reduciendo en la superficie de la bacteria o en el interior de la bacteria requieren cierta energía para activar la reacción de oxidación. Esta activación incurre en una pérdida del potencial generalmente descrita como sobrepotencial de activación.

Para que se lleve a cabo una reacción electroquímica, es necesario que exista una cierta diferencia de voltaje desde el equilibrio. Esta diferencia es la polarización de activación que esta directamente relacionada con la lentitud de la reacciones bio-electroquímicas que tienen lugar en los electrodos, ligada, a su vez, con la barrera de potencial que tienen que superar todas la reacciones bioquímicas para iniciarse. Cuanto mayor sea la densidad de corriente, menor será las pérdidas por activación. Estas pérdidas se producen tanto en el ánodo como en el cátodo de la CCM, pero la reducción del oxígeno requiere superar unas barreras energéticas más elevadas y, por lo tanto, se trata de una reacción mucho más lenta que otras reacciones biológicas. Para disminuir las pérdidas por la activación se puede seguir algunas de las siguientes estrategias:

1. Aumentar la temperatura de operación: De este modo, se aumenta la energía total disponible en el sistema. Sin embargo, tienen el problema de favorecer la disminución de concentración de agua en las membranas de intercambio de protones, lo que provoca que la conductividad iónica de este materia caiga bruscamente.
2. Emplear catalizadores más eficaces el y finamente distribuidos.
3. Aumentar el área efectiva del contacto de los electrodos.
4. Aumentar las concentraciones de los reactivos.

2. A densidades de corriente medianas, el voltaje disminuye casi linealmente con la corriente; a esta zona se le conoce como “*región de polarización óhmica*” o “*sobrepotencial óhmico (crossover)*”, el cual esta dominada por pérdidas óhmicas que se produce por la resistencia de los electrolitos (conductividad iónica) y el transporte de iones a través de la membrana de intercambio de iones y el electrólito. A esta zona se le conoce como “*zona de trabajo de la CCM*”.

En un principio, esta pérdida de electrones se puede considerar insignificante mientras la CCM esta generando potencia, ya que la cantidad de hidrógeno que atraviesa la membrana es varias órdenes de magnitud inferior al consumo como tal. En las CCM es necesario que se trabajen en esta región. El hidrógeno que atraviesa a la membrana no participa en la reacción que se produce en el ánodo, de modo que la corriente que circula por el circuito externo será la misma que la obtenida en la reacción bioquímica. Por lo tanto, una vez que el hidrógeno haya atravesado la membrana y haya reaccionado con el oxígeno del cátodo para formar agua, se producirá un efecto de disminución de potencial en el cátodo y, al mismo tiempo, en la CCM.

Por otra parte, también podría existir la posibilidad de que el oxígeno traspasara la membrana de intercambio de protones hasta llegar al ánodo, degenerando en los mismos problemas de crossover. El efecto crossover del hidrógeno es función de la permeabilidad de la membrana polimérica, de su grosor y de la presión parcial del hidrógeno. Cuando la CCM empieza a generar potencia, la concentración de hidrógeno en las capas del catalizador disminuye, con lo que se atenúa la intensidad de los factores que provocan que el gas pueda atravesar la membrana polimérica. Esta es la principal razón por la que las pérdidas de electrones en esta región se consideran despreciables en los cálculos de potencia para condiciones normales de operación.

El transporte de carga es un fenómeno que describe el modo en que las cargas eléctricas se desplazan a través de una CCM. Por desgracia, solo se trata de un proceso exento de pérdidas. La explicación de este proceso se traduce en las imperfecciones de los materiales conductores que llevan asociadas ciertas resistencias intrínsecas al flujo de las cargas. Los dos tipos de cargas que participan en este proceso son los electrones y los iones hidrógenos, cuyo movimiento a través de la celda va directamente asociado a lo que se conoce como polarización resistiva. Estas pérdidas se pueden minimizar utilizando una membrana electrolítica lo más fina posible, así como materiales de elevada conductividad y conexiones de baja resistencia. Debido a que este tipo de pérdidas van directamente asociadas a la resistencia eléctrica en general, también se las suele denominar polarizaciones óhmicas, y contribuyen a ello tanto la parte eléctrica como la parte iónica.

Para poder evaluar correctamente estas pérdidas, hay que tener en cuenta la conductividad de los materiales y el contenido de humedad de la membrana de intercambio de protones. Por otra parte, la diferencia entre la conducción eléctrica y la iónica es que en la primera, los electrones tienen total libertad para moverse a lo largo y ancho del conductor, mientras que los iones se mueven entre los distintos espacios que quedan vacantes en la estructura cristalográfica, aprovechando así los defectos estructurales del material. Por lo tanto, la conductividad eléctrica de un material es mayor que la conductividad iónica.

Uno de los métodos más efectivos para reducir las pérdidas óhmicas, es reducir el grosor de la membrana polimérica lo más que se pueda.

3. A densidades de corriente altas, el voltaje cae drásticamente como resultado de un bajo transporte de masa de los reactantes o productos de las reacciones hacia el electrodo, el cual limita las reacciones. A esta zona se le conoce como “*polarización de la concentración o sobrepotencial de concentración*”.

Estas pérdidas se pueden definir como la incapacidad de la CCM para suministrar la potencia necesaria a una carga, todo ello relacionado con el dador de electrones o el sustrato disponible dentro de la CCM. A altas densidades de corriente, los reactantes son rápidamente eliminados en los electrodos dando como resultados gradientes de concentraciones altas y limitaciones de transferencia de masas. La generación de potencia depende de la concentración de los reactantes en la capa del catalizador de los electrodos y no de su concentración en la entrada de alimentación, de manera que tanto un defecto en la alimentación como un exceso en los productos resultantes, pueden resultar perjudiciales para el funcionamiento del biogenerador eléctrico. Las pérdidas por transporte de masas se pueden optimizar mediante la variación en la concentración del suministro de los reactantes y, modificando las superficies de contacto catalizadas.

La resistencia interna ( $R_{int}$ ) es un problema muy común que se presenta en las CCM's. Una alta resistencia interna causa una considerable caída de potencia debido a una pérdida óhmica. Con y sin membrana, la resistencia interna es un factor limitante en el diseño de una celda. Para disminuir la resistencia interna es necesario modificar la configuración de la CCM. La resistencia interna dentro de una CCM puede ser distribuida en la cámara anódica, la cámara catódica, la membrana de intercambio de protones y el electrolito. De acuerdo a la Ecuación 25 la resistencia interna puede ser determinada de la curva polarización de la CCM mediante una función lineal. Cuando se alcanza una densidad de potencia máxima la resistencia interna es igual a la resistencia externa de la CCM (Figura 2.16).

$$E_{CCM} = E_{emf} - R_{int} * I_{CCM}$$

Ecuación 25

Donde

$E_{emf}$  = fuerza electromotriz de la CCM en volts (V)

$E_{CCM}$  = voltaje de la CCM en volts (V)

$R_{int}$  = resistencia interna en ohms ( $\Omega$ )

$I_{CCM}$  = corriente eléctrica de la CCM en amperes (A)

Existen varios métodos para evaluar la resistencia interna de una CCM los cuales son: pendiente del voltaje de la curva de polarización, pico de densidad de potencia, espectroscopia de impedancia electroquímica mediante un diagrama de Nyquist y los actuales métodos de interrupción. Los primeros dos métodos son muy fáciles de hacer y proporcionar métodos rápidos para la estimación de la resistencia interna. Los dos últimos métodos son los preferidos, pero requieren el uso de un potenciostato (Logan, 2008). La

resistencia interna mediante el método de la pendiente del voltaje de curva de polarización es la relación entre la pendiente ( $m$ ) y el área del electrodo utilizado ( $A_{\text{electrodo}}$ ) (Ecuación 26)

$$R_{\text{int}} = \frac{m}{A_{\text{electrodo}}}$$

Ecuación 26

Donde

$R_{\text{int}}$  = resistencia interna en ohms ( $\Omega$ )

$m$  = pendiente de la línea recta de la curva de polarización (V)

$A_{\text{electrodo}}$  = área del ánodo en  $\text{m}^2$

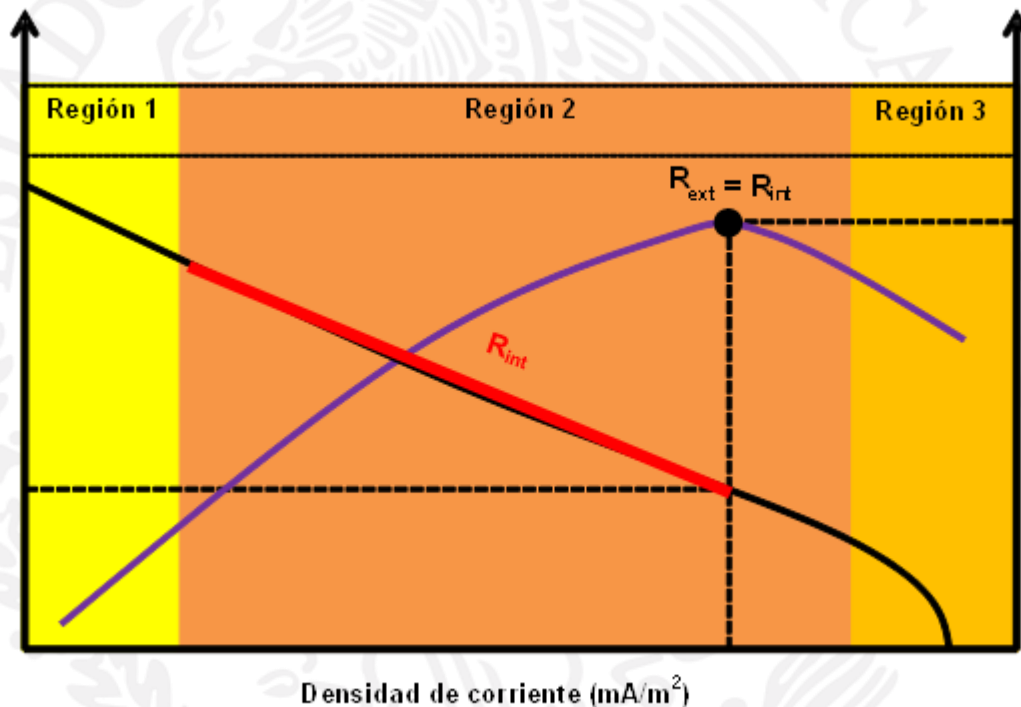


Figura 2.16. Determinación de la resistencia interna de la CCM a través de la curva de polarización. La línea roja indica la pendiente del voltaje de la curva de polarización

Una vez visto los tres tipos de polarizaciones que intervienen en el funcionamiento de la CCM, se puede dibujar una gráfica que representa la proporción que existe entre ellas (Figura 2.17). Se puede observar en la Figura 2.17 que la polarización por activación es la que más influye en las pérdidas de potencia para cualquier densidad de corriente en una CCM.

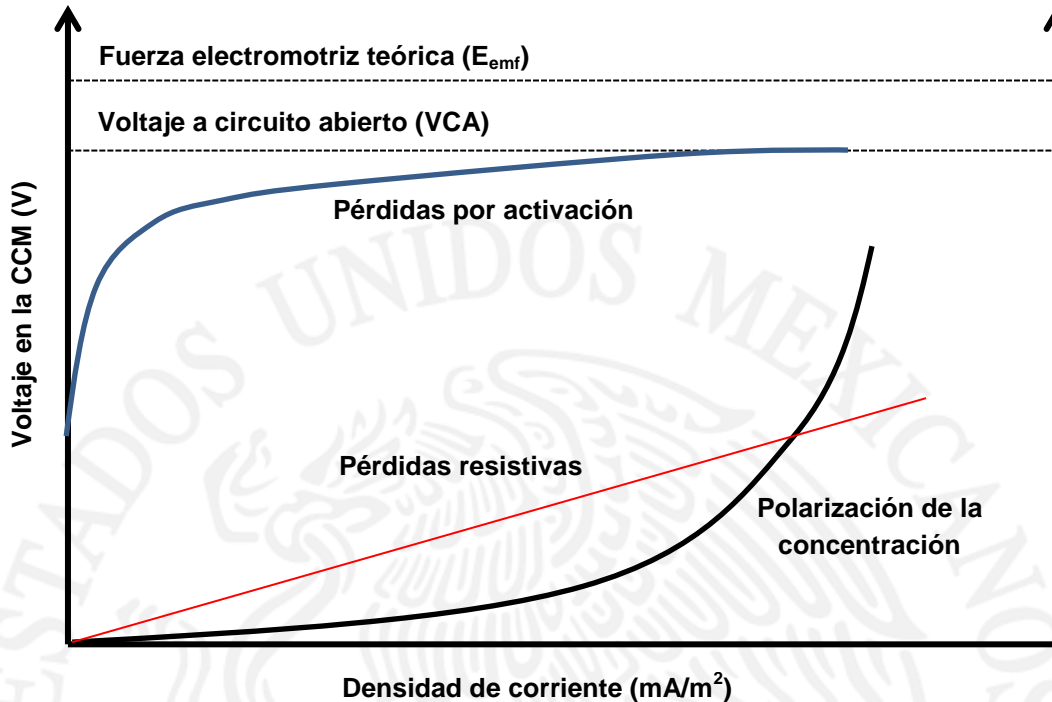


Figura 2.17. Pérdidas de voltaje en una celda de combustible microbiana

De la relación entre el voltaje de la CCM y el voltaje a circuito abierto se obtiene la eficiencia de la potencia de la celda (EP) (Lee *et al.*, 2008). Es esencial determinar la porción de dadores y aceptores de electrones que son utilizados para la producir electricidad.

En una CCM lo que se requiere es alcanzar una mayor potencia y la mayor eficiencia conversión de energía (ECE). La ECE se obtiene multiplicando la EP y la eficiencia coulombica (EC). La máxima energía se obtiene cuando la corriente eléctrica y el voltaje son altos, mientras que la máxima ECE es alcanzada cuando la EP y la EC son mayores. Sin embargo, la EP es afectada negativamente por la densidad de corriente que a su vez es necesaria para obtener potencias altas. De acuerdo con esto, la ECE y la potencia de salida no pueden ser simultáneamente optimizadas. Es posible alcanzar altas ECE pero con potencias bajas.

Para poder disminuir las polarizaciones dentro de las CCM's es necesario realizar diferentes estrategias de construcción y operación de las celdas. La arquitectura de las CCM's es la barrera más importante para alcanzar altas densidades de potencia. También los materiales utilizados en las CCM's deberán ser conductivos, biocompatibles y químicamente estables. Las estructuras de las diferentes comunidades microbianas y así como sus actividades son afectadas por los parámetros ambientales tales como el pH, conductividad eléctrica y la

temperatura (Watanabe, 2008). En la Tabla 2.4 se presentan los diferentes factores que afectan el desempeño de las CCM's para la producción de electricidad a partir del tratamiento de la aguas residuales

Tabla 2.4. Parámetros que afectan el funcionamiento de las CCM's

Factor	Efectos	
<i>Tipo de material del electrodo</i>	El espacio entre el ánodo y cátodo, área superficial, topografía y conductividad, afecta la generación de electricidad	
Placa o lámina de grafito	Barato, fácil de manejar, área superficial definida, estable para las comunidades microbianas, fácil de escalar	Área superficial baja para la catálisis de reducción del O <sub>2</sub> (cátodo)
Papel y tela de carbón	Excelente adherencia de la biopelícula, estable para las comunidades microbianas	Precio elevado, dificultad para escalamiento
Fibra de grafito en forma de cepillo	Área superficial alta, estructura porosa, excelente formación de la biopelícula estable para las comunidades microbianas, fácil de escalar	Diseño difícil
Carbón activado	Área superficial alta, capacidad de adsorción, alta conductividad, relativamente barato, estructura porosa, excelente formación de la biopelícula, estable para las comunidades microbianas, fácil de escalar	Rendimiento bajo para la reducción del O <sub>2</sub> (cátodo)
<i>Material catalizador</i>	Los catalizadores afectan la generación de electricidad. Catálisis de la reducción del O <sub>2</sub>	
Platino (Pt)	Excelente catalizador Bajo sobrepotencial para la reducción del O <sub>2</sub>	Precio elevado, envenenamiento por CO y H <sub>2</sub> S
Dióxido de plomo (PbO <sub>2</sub> )	Barato, bajo sobrepotencial para la reducción del O <sub>2</sub> , puede remplazar al Pt	Tóxico para los microorganismos (biocátodo)
Tetrametoxifenilporfirina de cobalto (CoTMPP)	Excelente catalizador, altamente poroso, barato, puede remplazar al Pt	
Dióxido de manganeso (MnO <sub>2</sub> )	Barato, fácil de preparar, buena actividad para la reducción del O <sub>2</sub>	
Ftalocianina de fierro II	Excelente catalizador, barato, puede remplazar al Pt	
Biocátodo	Se reduce los costos de operación y construcción de las CCM's, reducción biológica del O <sub>2</sub> , no se requiere de metales preciosos y no	Se requiere de una fuente de carbón, mediadores redox externos, los metabolitos que atraviesan la membrana



Factor	Efectos	
	preciosos para la reducción del O <sub>2</sub>	pueden interferir la reducción del O <sub>2</sub>
<p><i>Membrana de intercambio de protones (MIP)</i> <i>Membrana de intercambio de iones (MII)</i></p>	<p>Transporte selectivo de protones (H<sup>+</sup>), reduce la difusión del O<sub>2</sub> hacia el ánodo, incrementa la eficiencia coulombica, se puede reducir el espacio entre el ánodo y cátodo</p>	<p>Precio elevado, incremento de la resistencia interna, ensuciamiento de la membrana, en las MII existe competencia entre el transporte de cationes y H<sup>+</sup> disminuyendo el pH en la cámara anódica</p>
<p><i>Factores ambientales</i></p>	<p>Afecta la generación de electricidad respecto a las interacciones electroquímicas entre las bacterias y los electrodos, en el desarrollo de la biopelícula, crecimiento bacteriano, en la actividad y transporte de electrones y protones</p>	
<p>pH</p>	<p>A pH neutral se reduce la cinética de reducción del O<sub>2</sub> en el cátodo, gradientes de pH afectan el flujo de protones a través de la membrana</p>	
<p>Conductividad</p>	<p>Afecta la generación de electricidad respecto a la movilidad de los electrones, altas concentraciones de sales se puede inhibir el transporte de protones a través de la membrana y a las bacterias</p>	
<p>Temperatura</p>	<p>El incremento de la temperatura (hasta 55°C) se incrementa la producción de electricidad y las reacciones químicas y bioquímicas</p>	<p>El incremento de la temperatura (hasta 100°C) puede inhibir las funciones metabólicas de las bacterias y puede resultar en la evaporación del agua. Una disminución de la temperatura (por debajo de 15 °C) provoca un decremento en la producción de electricidad</p>
<p><i>Resistencia externa</i></p>	<p>Afecta en el cambio en las comunidades bacterianas del ánodo y en el consumo del sustrato</p>	

### 3. ETAPA EXPERIMENTAL

#### 3.1. Configuración de las celdas de combustible microbianas

Se usaron diferentes celdas de combustible microbianas de material acrílico-pexiglass con una arquitectura de una sola cámara para la producción de electricidad durante el tratamiento de un agua residual de una unidad habitacional. Todos los reactores utilizaron una lámina de grafito como cátodo de elaboración nacional con un espesor de 63 mm. Los cátodos fueron impregnados con platino como catalizador ( $0.5 \text{ mg Pt/cm}^2$ ) y en el núcleo de estos se insertaron tornillos de latón con el objeto de recibir los electrones provenientes del ánodo y distribuirlos a través del cátodo. La cámara catódica de las CCM's estuvo constituido por dos capas en el siguiente orden: membrana de Nafion® 117 (Dupont) con un espesor de  $117.8 \mu\text{m}$  y el electrodo de grafito. El cátodo fue expuesto al ambiente y fue aireado por convección natural.

Se construyeron dos CCM's con un volumen de la cámara anódica (reactor anaerobio) de 156 mL. Las CCM's son cilindros horizontales (Figura 3.1). En ambas celdas se introdujo dentro de la cámara anaerobia un electrodo de grafito (ánodo) de 4.5 cm de diámetro ( $A=15.90 \text{ cm}^2$ ) con un espesor de 63 mm. El área superficial específica fue de  $158.7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . La cámara anódica de las CCM's cuenta con una entrada y salida del agua residual. El área superficial de los cátodos fueron de  $90.25 \text{ cm}^2$  produciendo un área superficial específica de  $158.73 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . En el centro de los cátodos se implantaron tres tornillos de latón. En un extremo de la celda se encuentra el ánodo y en el otro el cátodo. La distancia entre los electrodos fue de 9.8 cm.

Se construyó un nuevo diseño de una CCM de una cámara de forma vertical de 8.4 L (Figura 3.2). La configuración de la celda fue semejante a las CCM's de 156 mL, sin embargo, el ánodo que se utilizó en esta celda fue una barra de grafito sólido de 30.5 cm de largo y 5.1 cm de diámetro. El área activa del ánodo fue de  $529.5 \text{ cm}^2$  con un área superficial específica de  $85 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . El ánodo fue fijado en el interior de la cámara anódica. El área superficial del cátodo fue de  $650.2 \text{ cm}^2$  y el área superficial específica fue de  $158.73 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . En el núcleo del cátodo se instalaron 9 tornillos de latón.

A los ánodos y cátodos de las CCM's se les realizó previamente un tratamiento químico y térmico. Los electrodos se sometieron a un baño térmico a  $110^\circ\text{C}$  con ácido nítrico al 5% durante 12 h. Después, los electrodos se lavaron con abundante agua desionizada durante 30 min. Inmediatamente se secaron en una estufa a una temperatura de  $110^\circ\text{C}$  durante 24 h.

La impregnación del platino sobre el cátodo de las celdas se realizó mediante ultrasonificación durante una hora con ácido cloroplátinico hexahidratado. Después se adicionó gota a gota una solución 0.5 M de formato de sodio con el objetivo de reducir el platino. El cátodo se lavó con agua desionizada y se seco en estufa a  $70^\circ\text{C}$  durante una hora.



Figura 3.1. CCM's de 156 mL



Figura 3.2. CCM de 8.4 L

### 3.2. Inoculación y operación de las CCM

Todas la CCM's fueron inoculadas con un lodo granular anaerobio proveniente de un reactor anaerobio de flujo ascendente con manto de lodos (por sus siglas en inglés, UASB) que trata aguas residuales de una cartonera. En las celdas de 156 mL, el lodo granular fue previamente triturado y disuelto en el agua residual. En la celda de mayor capacidad se introdujeron 3.3 L de lodo granular anaerobio, de esta manera, el volumen de agua residual dentro de la cámara anaerobia fue 5.2 L. Para cerrar el circuito de las tres celdas se utilizó una resistencia de 1,000 ohms.

Las CCM's operaron en modo batch y fueron alimentadas con agua residual cruda proveniente de una unidad habitacional a la cual se le adicionó glucosa como fuente de carbono para tener una DQO de 1,000 mg O<sub>2</sub>/L.

### 3.3. Análisis

El desempeño de las CCM's fue evaluadas mediante el voltaje (V), corriente eléctrica ( $I = V/R$ ), potencia eléctrica ( $P = I \cdot V$ ), densidad de corriente ( $J = I / A_{\text{electrodo}}$ ), y densidad de potencia ( $P/A_{\text{electrodo}}$ ) de acuerdo a Kim *et al.* (2005). La DQO fue medida usando el *Standard Methods* (APHA, 2005). El voltaje, corriente y potencia fueron monitoreados en tiempo real y los datos fueron almacenados en la computadora (Figura 3.3).



Figura 3.3. Sistema de monitoreo de las tres CCM's en tiempo real

### 3.4. Monitoreo del voltaje en línea

Para el desarrollo del sistema de monitoreo en línea se utilizó dos sistemas de desarrollo en código abierto (open source), Processing y Arduino, esto porque de acuerdo a los requerimientos necesarios para comenzar la investigación con prototipos de sistemas híbridos utilizando paneles fotovoltaicos y celdas de combustible microbianas es suficiente debido a que se está limitado a una CCM con capacidad de 8.4 L y dos CCM's con capacidad de 156 mL de las cuales debido a pruebas previas se verificó no excede más de 5 V, que es la capacidad máxima de voltaje que soporta Arduino.

El termino código abierto implica que el código fuente puede ser modificado y analizado para mejorarse así como para tomar ideas de él, esto trae una evolución de la aplicación en la que se está trabajando ya que los programadores pueden aportar sus ideas sin que sean amonestados por ello, de igual forma se pueden restringir las aplicaciones en las cuales se tiene código abierto para que no sea haga otra cosa, más que la mejora de ellas, esto en conjunto con la Open Source Initiative, quienes se encargan de regular las aplicaciones, programas, software que son a código abierto.

Para la realización de esta parte de la experimentación se incorporó el alumno Roberto Román Vélez de la carrera de Ingeniería en Electrónica y Telecomunicaciones de la Universidad Politécnica del Estado de Morelos para realizar tesis de licenciatura.

#### 3.4.1. Arduino

Arduino es una plataforma de código abierto (open source) que tiene como una utilidad el generar prototipos electrónicos para el desarrollo de nuevas tecnologías. La placa Arduino, que tiene su propio lenguaje de programación, cuenta con un microcontrolador el cual permite tomar información del entorno cuando se programan sus pines como entradas, para tomar muestras de sensores, voltajes digitales, arreglos de resistencias (Figura 3.4). Alternando sus pines como salidas también puede afectar aquello que lo rodea controlando luces, motores y otros actuadores. El entorno Arduino está basado en Wiring y Processing que son plataformas open source para desarrollos innovadores en electrónica y arte visual.

Se tomó la decisión de utilizar Arduino ya que es una plataforma que se utiliza con un ambiente tipo JAVA al estar complementado con el estilo Processing, esto hace el manejo de la placa más sencillo ya que se maneja un lenguaje menos robusto que ensamblador, como se estaría haciendo en un PIC.

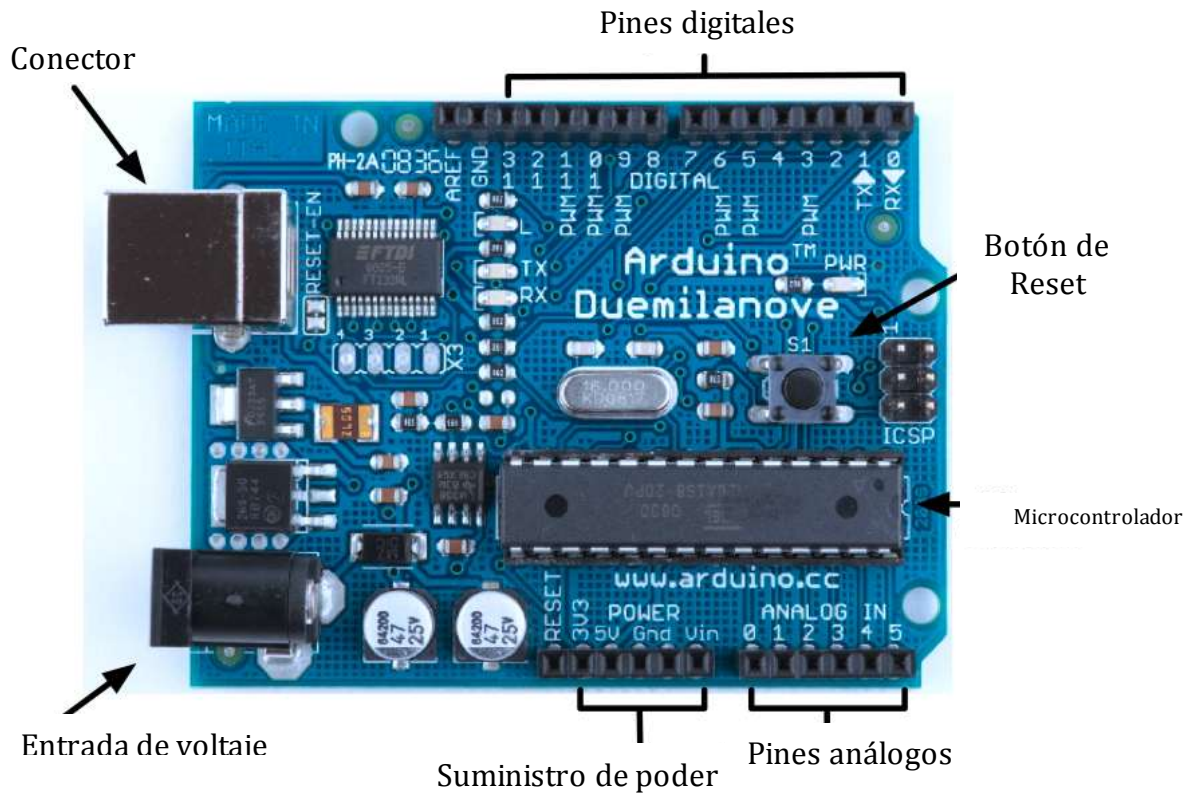


Figura 3.4. Placa Arduino

Arduino es una placa multifuncional que se puede utilizar para la adquisición de datos en el medio. Wiring es una placa sobre la cual está basada Arduino, sin embargo, hay algunas características que la tarjeta Wiring no tiene, como el autoreset al cargar un programa nuevo, así como la facilidad de detectar su medio de alimentación para que la tarjeta funcione, aparte de tener un costo más elevado que Arduino, de acuerdo a las pruebas y mediciones que se realizan en las CCM's no es necesario tener algo tan robusto ya que Arduino tiene lo suficiente para realizar las pruebas necesarias durante la experimentación. Existe la tarjeta de adquisición de datos myDAQ que pertenece a National Instruments (NI), esta tarjeta de adquisición de datos realmente es una opción sobre la cual se puede contemplar para trabajos ya muy robustos y con características muy específicas, el costo de esta tarjeta es alrededor de los \$70,000.00, realmente para un costo muy elevado, sería demasiado sobrado utilizar la myDAQ ya que en este trabajo se está comenzado con el estudio de las CCM's de forma experimental para adquirir información respecto al comportamiento que se tiene mientras operan. La programación de la myDAQ realmente es de un nivel medio ya que utiliza su propio software de programación, que también pertenece a NI. Sí se utiliza LabView, genera un costo de licencia para programar en este software.

### 3.4.1.1. Arduino Duemilanove

El Arduino Duemilanove es una placa con microcontrolador basada en el ATmega328. Cuenta con 14 pines, entradas/salidas digitales (6 de las cuales pueden ser usadas como salidas PWM), 6 entradas analógicas, un cristal oscilador a 16Mhz, conexión USB, entrada de alimentación, una cabecera ISCP, y un botón de reset. Se puede alimentar a través del cable USB o con un transformador o una batería para poder operarlo.

"Duemilanove" significa 2009 en italiano que fue el año cuando salió al mercado. En la Tabla 3.1 se muestra las características del Arduino que se utilizó en este trabajo.

Tabla 3.1. Características del Arduino Duemilanove

Microcontrolador	ATmega368 (ATmega168 en versiones anteriores)
Voltaje de funcionamiento	5V
Voltaje de entrada (recomendado)	7-12V
Voltaje de entrada (limite)	6-20V
Pines E/S digitales	14 (6 proporcionan salida PWM)
Pines de entrada analógica	6
Intensidad por pin	40 mA
Intensidad en pin 3.3V	50 mA
Memoria Flash	16 KB (ATmega168) o 32 KB (ATmega328) de las cuales 2 KB las usa el gestor de arranque(bootloader)
SRAM	1 KB (ATmega168) o 2 KB (ATmega328)
EEPROM	512 bytes (ATmega168) o 1 KB (ATmega328)
Velocidad de reloj	16 MHz

### 3.4.1.2. Firmata Arduino

Para la comunicación entre Arduino y Processing se va a utilizar el programa o protocolo Firmata ya que este permite controlar ciertas funcionalidades como: Cambiar los modos de los pines (pinMode), activar o desactivar lo pines digitales (digitalWrite), leer el estado de los pines digitales (digitalRead), leer el estado de los pines análogos (analogRead), usar PWM, esto desde algún programa externo y facilita el hecho de no tener que volver a programar la placa, sino que utiliza estas funcionalidades para que el programa externo realice una aplicación en la cual utilizando librerías específicas para Arduino logre una funcionalidad entre los dos sistemas. En este caso se va a utilizar Processing para realizar la aplicación del sistema de monitoreo en línea.

### 3.4.2. Processing

Processing es un lenguaje de programación desarrollado en un ambiente y comunidad online (Figura 3.5). Está basado en Java y es una plataforma de programación open source, esta plataforma desde el 2001 ha promovido la alfabetización de software dentro de las artes visuales y la alfabetización visual dentro de la tecnología, esto quiere decir que, se diseñó para la enseñanza y producción de proyectos multimedia e interactivos de diseño digital y para enseñar los conceptos de programación dentro de un contexto visual. Esta herramienta está siendo utilizada hoy en día como un concepto nuevo para innovaciones artísticas ya que es una plataforma muy amigable, también se ha implementado en conjunto con otros dispositivos, por ejemplo Arduino, para desarrollar aplicaciones de electrónica y telecomunicaciones.

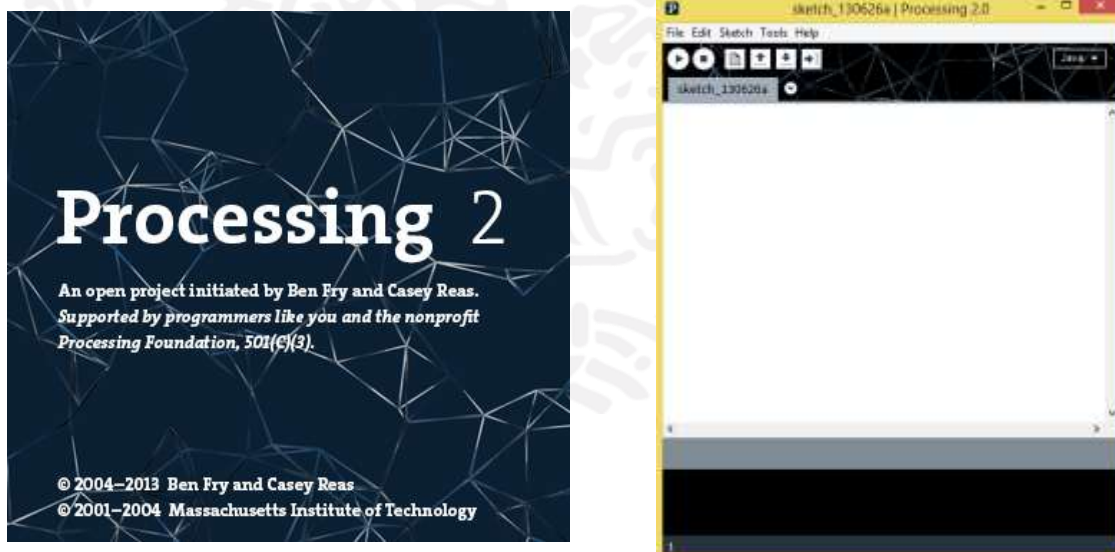


Figura 3.5. Plataforma de programación Processing



### 3.4.2.1. Librería Arduino en Processing

Esta librería permite controlar la tarjeta Arduino desde Processing utilizando un firmware (programa) para la tarjeta. El firmware que se utiliza en Arduino es el Firmata el cual nos deja manipular ciertos comandos de Arduino desde Processing que son indispensables para el desarrollo del sistema de monitoreo ya que la tarjeta Arduino es la que adquiere los datos del exterior para que en Processing se pueda manipular esa información y así visualizarla de forma gráfica para su estudio.

### 3.5. Programa de monitoreo

Se toma en cuenta que la tarjeta Arduino esta con el rol de la tarjeta de adquisición de datos. De las CCM's se conecta su salida de voltaje a las entradas analógicas que tiene la placa Arduino Duemilanove, para realizar la captura de datos mediante la comunicación que existe entre Arduino y Processing al utilizar FIRMATA (Arduino) y la librería Arduino (Processing), los datos obtenidos se manipulan en la plataforma Processing para visualizarlos de forma gráfica en un monitor. La adquisición de datos es muy importante para un sistema de monitoreo por eso es imprescindible que estos datos se vayan almacenando, en Processing se tiene la forma de guardar estos datos utilizando comandos para generar archivos .txt que más adelante se pueden utilizar para realizar una emulación del comportamiento observado durante el tiempo que se ha estado monitoreando y se ha realizado la captura de datos (Figura 3.6).

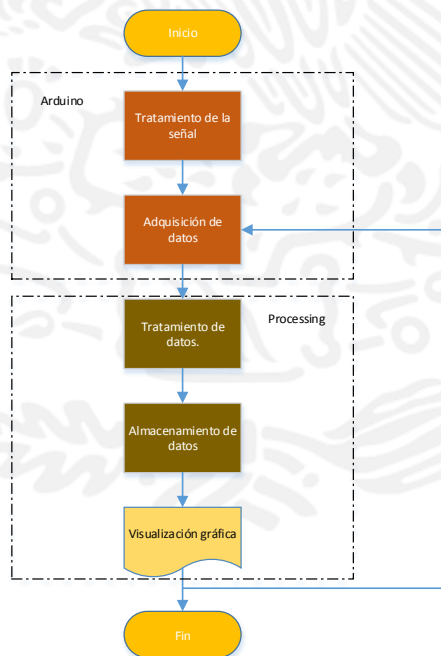


Figura 3.6. Diagrama de flujo del sistema de monitoreo

### 3.6. Esquema del sistema híbrido CCM's con panel fotovoltaico

En la Figura 3.7 se observa la forma en la que el sistema trabajó, se tienen las 3 CCM's con las que se desarrolla la investigación y un panel fotovoltaico. Al obtener los datos con la placa Arduino se procesan y toda la información obtenida se muestra de forma gráfica en el monitor de la computadora y de esta manera se observa el comportamiento de las CCM's durante su ciclo de operación y de esta manera se examina el comportamiento del panel fotovoltaico durante el transcurso del día de acuerdo a las variaciones de incidencia de luz solar.

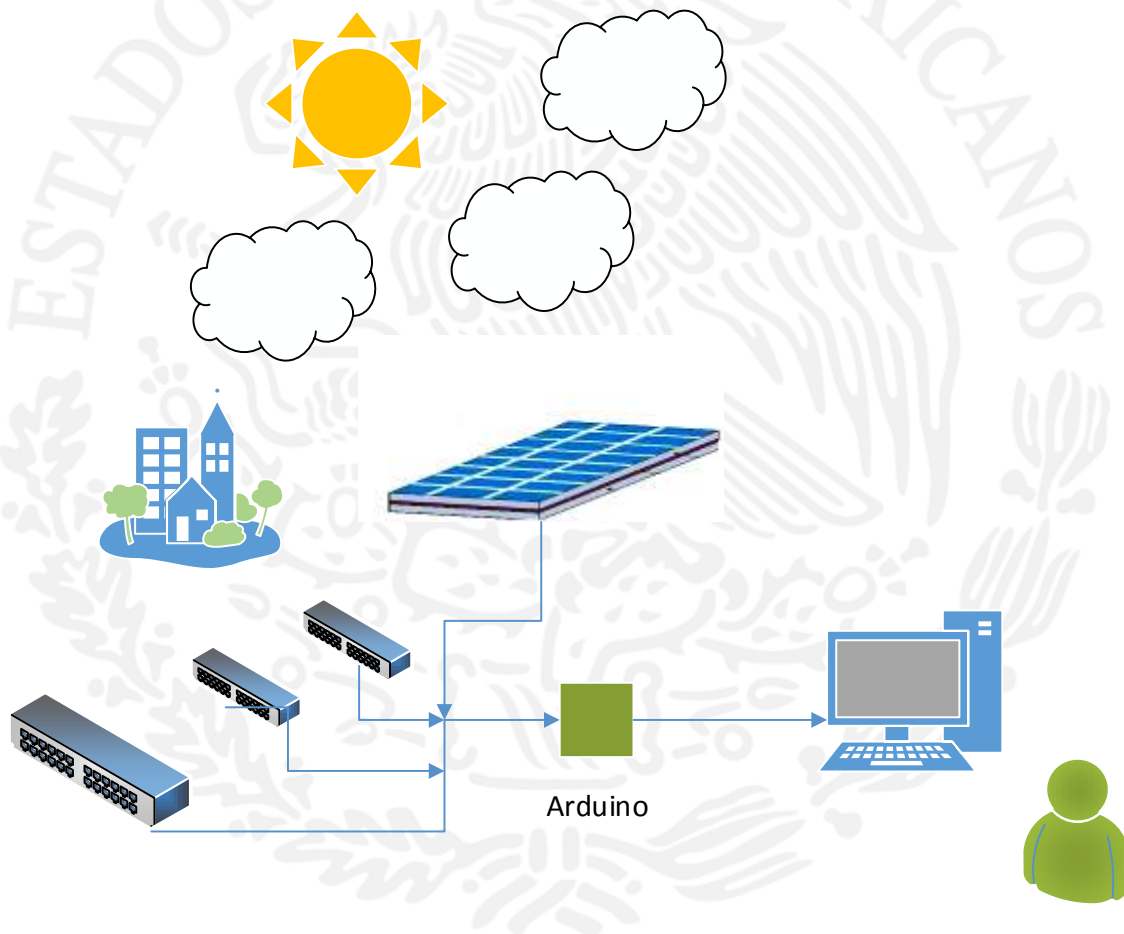


Figura 3.7. Sistema híbrido CCM's-panel fotovoltaico

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

El sistema de monitoreo desarrollado ayudó a observar el comportamiento de las CCM's en tiempo real, sin embargo, de acuerdo a los requisitos que se establecieron para el sistema, los datos obtenidos se fueron almacenando cada minuto para que el análisis se pueda realizar más a detalle durante todo el ciclo de operación de las CCM's.

Se desarrolló la capacidad de visualizar el comportamiento de la corriente y de la potencia cuando se presenta una carga conectada a las CCM's (en este caso fue de 1,000 ohms) al presionar algunas teclas que se implementaron como comandos para facilitar el trabajo con el sistema de monitoreo. Las gráficas se muestran de diferente color en conjunto con los valores de la celda o panel que se esté monitoreando (Figura 4.1).

Se definieron los siguientes comandos para la presentación del monitoreo presionando:

- G o g → para comenzar a guardar los datos que se van a estar almacenando.
- V o v → muestra el voltaje de las tres CCM's y el panel fotovoltaico.
- C o c → muestra la corriente de las CCM's al conectarse una carga (Figura 4.2).
- P o p → muestra la potencia que se obtiene en las 3 CCM's cuando tienen una carga Conectada (Figura 4.3).
- X o x → muestra el voltaje obtenido solo de las tres CCM's (Figura 4.4).

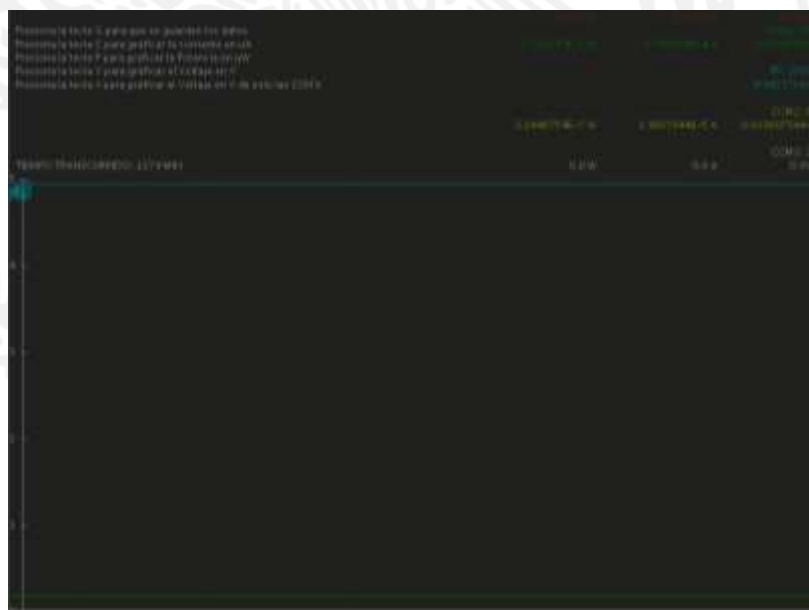


Figura 4.1. Pantalla del sistema de monitoreo

La línea de color verde como que se observa en la Figura 4.2 representa el voltaje de la CCM de 8.4 L. En la parte superior derecha observamos que esta referenciada como CCM1 mostrando el valor del voltaje obtenido en ese momento. De color azul se observa el comportamiento del panel fotovoltaico y se indica como PF, de color amarillo tenemos la referencia de una de las celdas con capacidad de 156 mL definida como CCM2, y por último en blanco se observa la CCM3 que es la segunda celda con capacidad de 156 mL.

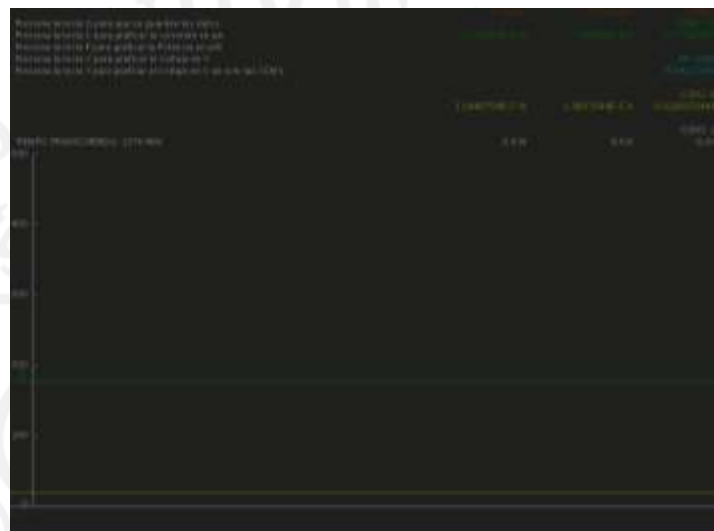


Figura 4.2. Corrientes de las CCM's

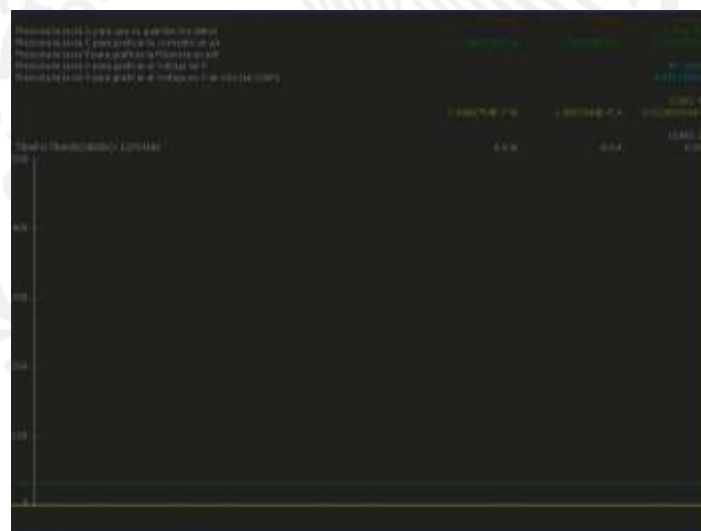


Figura 4.3. Potencias de las CCM's

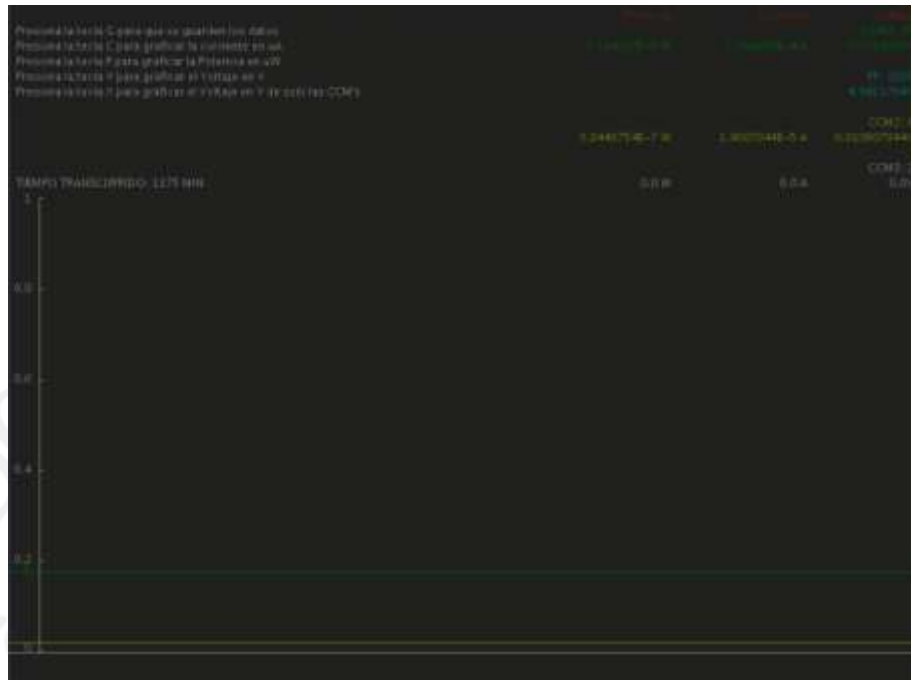


Figura 4.4. Voltaje solo de las CCM's

Durante la implementación del sistema de monitoreo se realizaron diferentes pruebas de las cuales se obtuvieron resultados sobre el comportamientos de las CCM's.

#### 4.1. Voltaje a circuito abierto

La obtención de datos se realizó desde el momento en que se alimentaron las CCM's a 4 días 19 horas 49 minutos. Al referir que las CCM's fueron alimentadas, es cuando se realiza el cambio de materia orgánica, para que los micro-organismos comiencen a metabolizar de nueva cuenta y así ubicar el momento en el que se llega a la estabilidad. En la Figura 4.5 se observa el comportamiento de la CCM1. Durante la transición de estabilidad se tienen momentos de variaciones esto por la cantidad de materia orgánica disponible en el agua residual así como la actividad de los microorganismos. El voltaje máximo alcanzado bajo condiciones a circuito abierto fue de 0.9 V.

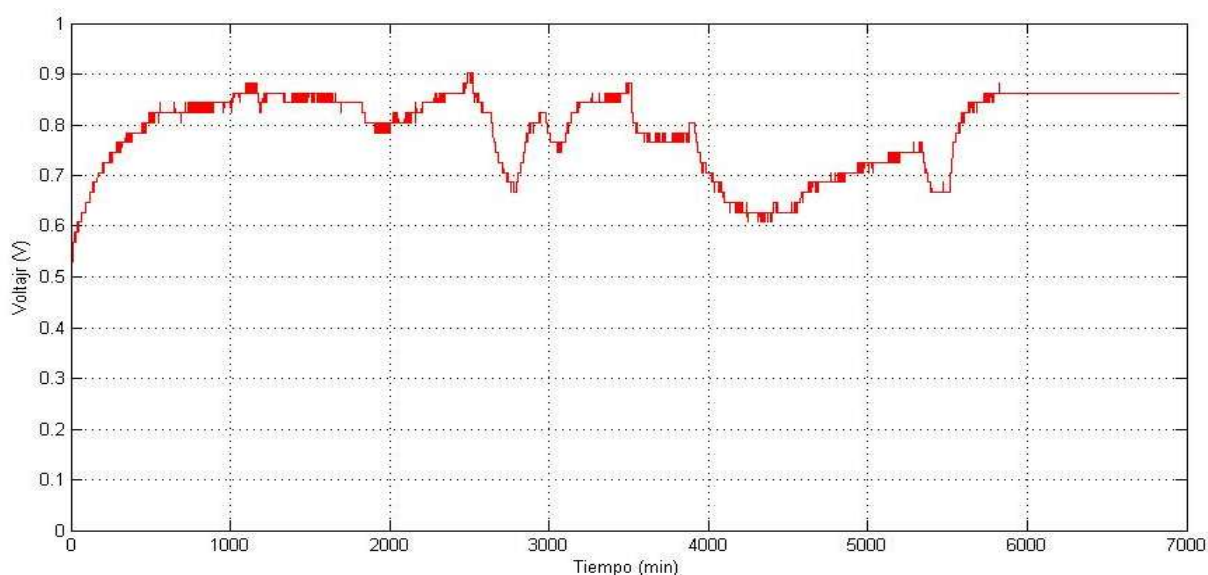


Figura 4.5. Muestreo de la CCM con capacidad de 8.4 L

En la Figura 4.6 se observa el comportamiento de la CCM2 y se puede notar que el de voltaje producido fue entre 0.4 y los 0.6 V hasta el punto en el que se estabiliza. En la CCM3 el voltaje generado fue entre 0.6 V y 0.8 V (Figura 4.7). Esta diferencia de voltajes entre las dos celdas se debe a un mejor desarrollo de la biopelícula en la CCM3 lo que se tradujo en una mejor transferencia de electrones entre los microorganismos y el ánodo. Asimismo, se observa en la Figura 4.7 que al consumirse progresivamente la materia orgánica producto de la actividad microbiana a través del tiempo el voltaje disminuye.

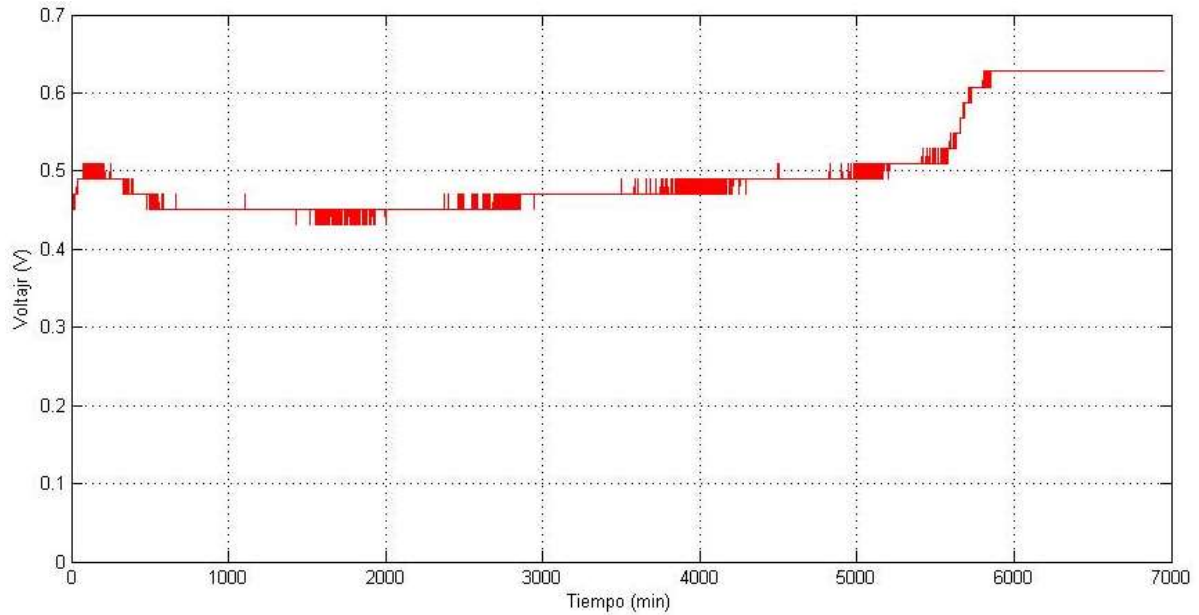


Figura 4.6. Monitoreo de la CCM2

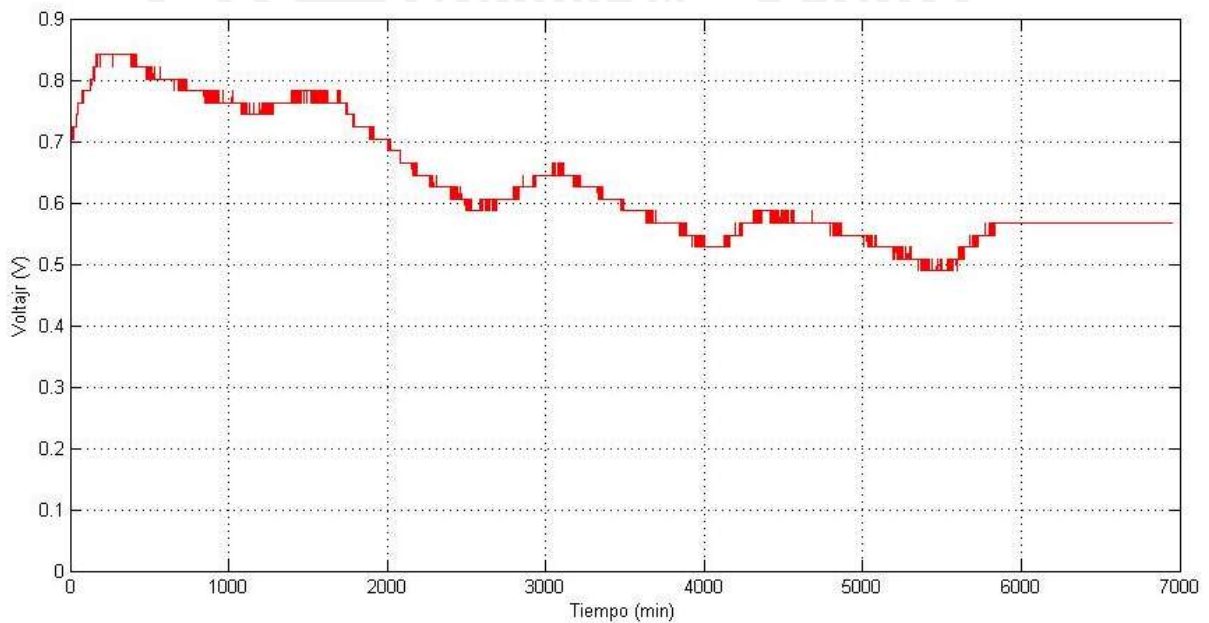


Figura 4.7. Monitoreo de la CCM3

En la Figura 4.8 se observa el comportamiento de las CCM's al ser conectarlas en serie desde el momento en que se alimentó hasta el momento que se estabilizó. El voltaje en serie fue de 2.02 V.

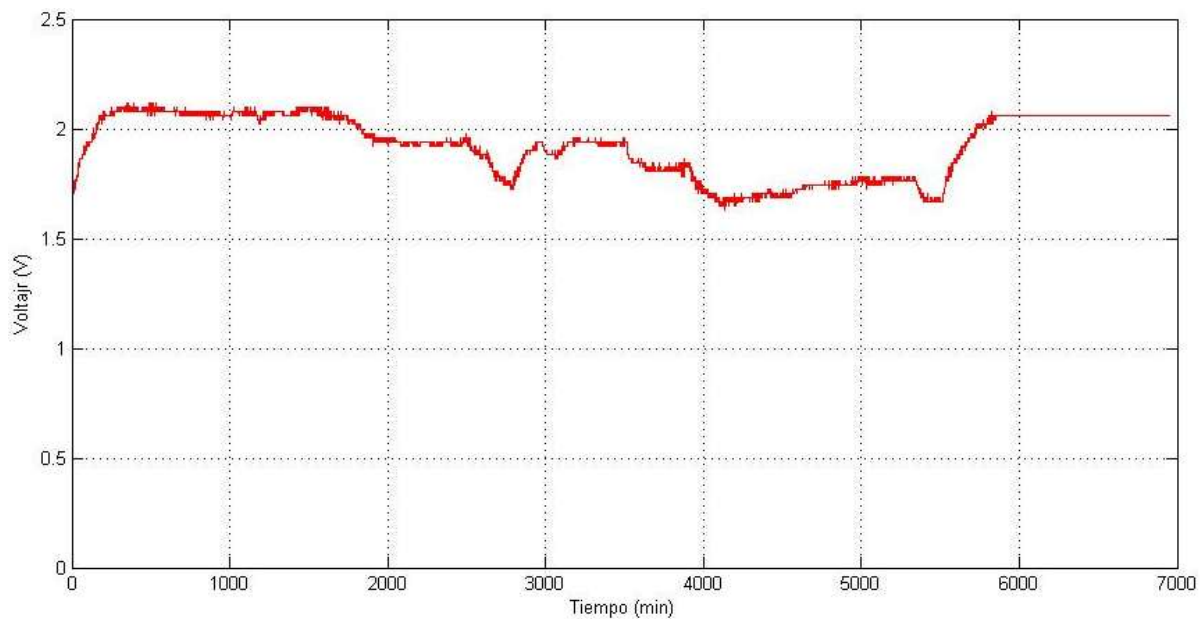


Figura 4.8. Voltaje generado al conectar en serie las 3 CCM's

#### 4.2. Monitoreo de las CCM con carga ( $R= 1\text{ K}\Omega$ )

Después de que se llegó a la estabilidad en la obtención de voltaje de las CCM's a circuito abierto en serie, se realizó un muestreo de 2 días con 6 horas y 32 minutos utilizando una carga de 1,000 ohms. Bajo estas condiciones el voltaje fue máximo fue de los 0.11 V mismo que fue disminuyendo debido al consumo de la materia orgánica (Figura 4.9). La potencia y la corriente eléctrica fue de 12.1 mW y 0.11 mA respectivamente.



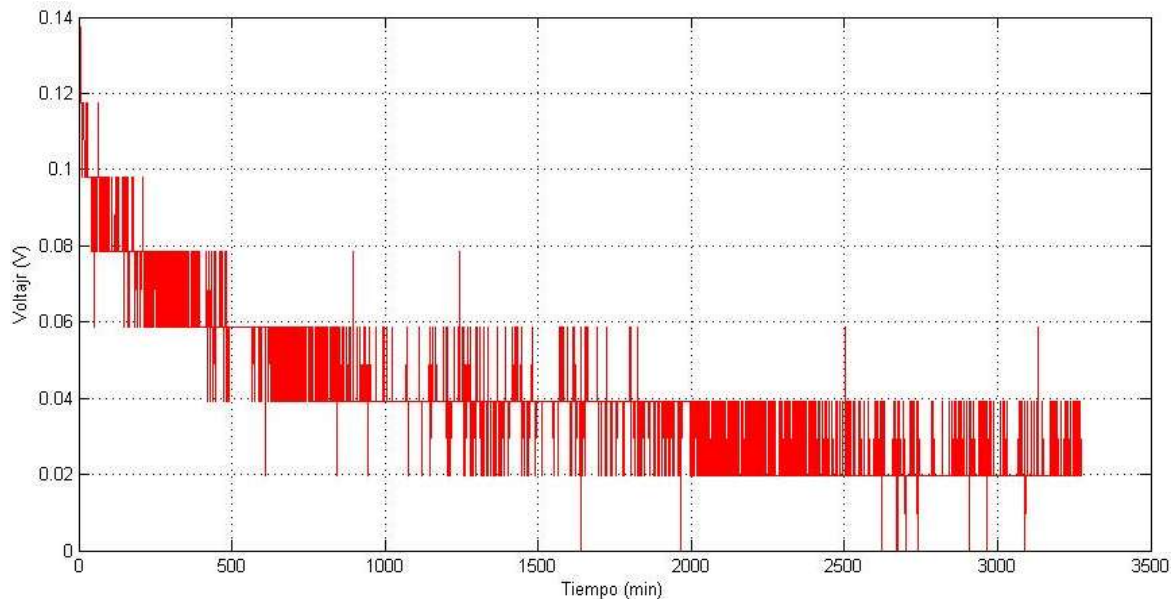


Figura 4.9. Muestreo de Voltaje CCM's en serie con carga ( $R=1K\Omega$ )

### 4.3. Monitoreo panel fotovoltaico

Los paneles fotovoltaicos ya cuentan con una investigación previa, en la cual ya se evaluaron sus ciclos de operación y se definieron las características que pueden componerlos, el desarrollo del sistema de monitoreo que se lleva a cabo en esta investigación presenta el panel fotovoltaico como una fuente de energía renovable comparativa a la CCM, es por eso que en la interfaz de monitoreo solo se toma como referencia para comparar el comportamiento que tiene la CCM contra el panel fotovoltaico.

El comportamiento del panel fotovoltaico durante el transcurso de la investigación se observa en la Figura 4.10. Los picos más altos es donde se tuvo mayor incidencia de luz, mientras que en los picos bajos se obtuvo una incidencia de luz menor, por lo cual, se puede denotar que dependiendo de la hora del día, así como también del clima, el comportamiento del panel fotovoltaico va a depender de cuanta luz incida en él. El voltaje de la celda fue de 5 V.

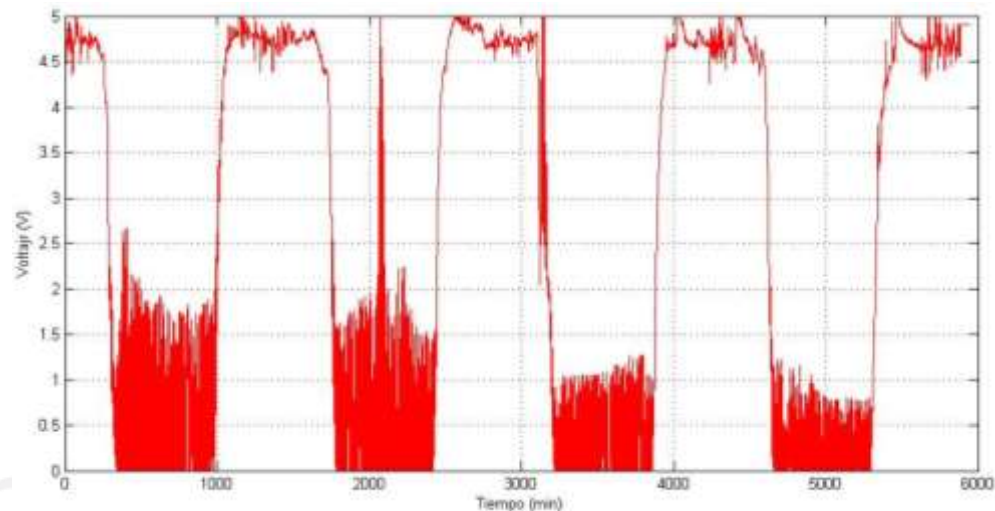


Figura 4.10. Comportamiento del panel fotovoltaico

## 5. CONCLUSIONES

Las “Celdas de Combustible Microbianas” (CCM's) son sistemas bio-electroquímicos capaces de generar electricidad a partir de la oxidación de la materia orgánica (glucosa, acetato y aguas residuales). La generación de electricidad por medio de CCM's es un proceso complejo que dependen de una gran variedad de factores físicos, químicos y biológicos por ejemplo, la naturaleza fisicoquímica del sustrato o electrolito, tipo de microorganismo, material de los electrodos, tamaño y forma de los electrodos, membranas de intercambio iónico, catalizadores y la arquitectura de la CCM's. La generación de electricidad a través de las CCM's es el resultado de cuatro pasos los cuales deben ocurrir en serie. El primer paso es la transferencia de los reactantes y productos de la parte líquida hacia el electrodo adherido con microorganismos y viceversa. En el segundo paso se lleva a cabo la liberación de electrones debido al metabolismo microbiano. El tercer paso, la transferencia de electrones de las células microbianas hacia el electrodo y viceversa y, el cuarto paso, la transferencia de cargas a través de los electrodos, el electrolito y la membrana de intercambio de protones.

En la etapa experimental del trabajo se observa en el monitoreo en tiempo real que para la generación de electricidad en las CCM's al tener una carga (R) el metabolismo de los microorganismos se acelera, esto provoca que la materia orgánica disminuya más rápido. De acuerdo al volumen de las CCM's la generación de electricidad también cambia esto en relación a la cantidad de microorganismos que se utilizan para metabolizar la materia orgánica, lo cual quiere decir que entre más volumen de agua residual a tratar y microorganismos y la arquitectura de la celda se obtiene un mayor voltaje generado.

## 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aelterman P., Freguia S., Keller J., Verstraete W., Rabaey K. (2008) The anode potential regulates bacterial activity in microbial fuel cells. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 78: 409-418.
- Aelterman P., Rabaey K., Clauwaert P., Verstraete W. (2006a) Microbial fuel cells for wastewater treatment. *Water Science and Technology*. 54: 9-15.
- Aelterman P., Rabaey K., Pham H.T., Boon N., Verstraete W. (2006b) Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*. 40: 3388-3394.
- Ahn Y., Logan B. (2010). Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures. *Bioresource Technology*. 101: 469-475.
- Aulenta F., Canosa A., Reale P., Rossetti S., Panero S., Majone M. (2009) Microbial reductive dechlorination of trichloroethene to ethene with electrodes serving as electron donors without the external addition of redox mediators. *Biotechnology and Bioengineering*. 103: 85-91.
- APHA, AWWA, WPCF (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed.* (Eaton, A.D. Clesceri, A.E., Rice EW and Greenberg, A.E. ed.), American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation (Washington D.C.).
- Behera M., Ghangrekar M.M. (2009) Performance of microbial fuel cell in response to change in sludge loading rate at different anodic feed pH. *Bioresource Technology*. 100: 5114-5121.
- Biffinger J.C. Pietron J., Ray R., Little B., Ringeisen B.R. (2007). A biofilm enhanced miniature microbial fuel cell using *Shewanella oneidensis* DSP10 and oxygen reduction cathodes. *Biosensors and Bioelectronics*. 22: 1672-1679.
- Biffinger J.C., Ray R., Little B.J., Fitzgerald L.A., Ribbens M., Finkel S.E., Ringeisen B.R. (2009) Simultaneous analysis of physiological and electrical output changes in an operating microbial fuel cell with *Shewanella oneidensis*. *Biotechnology and Bioengineering*. 103: 524-531.
- Bond D.R. Lovley D.R. (2005) Evidence for involvement of an electron shuttle in electricity generation by *Geothrix fermentans*. *Applied and Environmental Microbiology*. 71: 2186-2189.
- Bond D.R., Holmes D.E., Tender L.M., Lovley D.R. (2002) Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments. *Science*. 295: 483-485.
- Bond D.R., Lovley D.R. (2003) Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. *Applied and Environmental Microbiology*. 69:1548-1555.
- Borole A.P., Hamilton C.Y., Aaron D.S., Tsouris C. (2009) Investigating microbial fuel cell bioanode performance under different cathode conditions. *Biotechnology Progress*. 25: 1630-1636.
- Cao X., Huang X., Liang P., Boon N., Fan M., Zhang L., Zhang X. (2009) A completely anoxic microbial fuel cell using a photo-biocathode for cathodic carbon dioxide reduction. *Energy Environmental Science*. 2: 498-501.
- Catal T., Li K., Bermek H., Liu H. (2008a) Electricity production from twelve monosaccharide's using microbial fuel cells. *Journal Power Sources*. 175: 196-200.
- Catal T., Xu S., Li K., Bermek H., Liu H. (2008b) Electricity production from Polyalcohols in single chamber microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*. 24: 855-860.
- Chang I.S., Moon H., Bretschger O., Jang J.K., Park H.I., Neilson K.H., Kim B.H. (2006) Electrochemically active bacteria (EAB) and mediator-less microbial fuel cells. *Journal of Microbiology and Biotechnology*. 16: 163-177.

- Cheng S., Liu H., Logan B.E. (2006a) Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure. *Electrochemistry Communications*. 8: 489-494.
- Cheng S., Liu H., Logan B.E. (2006b) Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*. 40: 364-369.
- Cheng S., Logan B.E. (2007) Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications*. 9: 492-496.
- Cheng S., Logan B.E. (2011) Increasing power generation for scaling up single-chamber air cathode microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. 102: 4465-4473.
- Cheng S., Xing D., Logan B.E. (2011). Electricity generation of single-chamber microbial fuel cells at low temperatures. *Biosensors and Bioelectronics*. 26: 1913-1917.
- Clauwaert P., Rabaey K., Aelterman P., Schampelaere L.D., Pham T.H., Boeckx P., Boon N., Verstraete W. (2007a) Biological denitrification in microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*. 41: 3354-3360.
- Deng Q., Li X., Zuo J.E., Logan B.E., Ling A. (2009) Power generation using an activated carbon fiber felt (ACFF) cathode in an upflow microbial fuel cell. *Journal Power Sources*. 195:1130-1135.
- Dumas C., Basseguy R., Bergel A. (2008a) Electrochemical activity of *Geobacter sulfurreducens* biofilms on stainless steel anodes. *Electrochimica Acta*. 53: 5235-5241.
- Dumas C., Basseguy R., Bergel A. (2008b) Microbial electrocatalysis with *Geobacter sulfurreducens* biofilm on stainless steel cathodes. *Electrochimica Acta*. 53: 2494-2500.
- Fan Y.Z., Hu H.Q., Liu H. (2007) Enhanced Coulombic efficiency and power density of air-cathode microbial fuel cells with an improved cell configuration. *Journal of Power Sources*. 171: 348-354.
- Feng Y., Yang Q., Wang X., Logan B.E. (2009) Treatment of graphite fiber brush anodes for improving power generation in air-cathode microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*. 195: 1841-1844.
- Finkelstein D.A., Tender L.M., Zeikus J.G. (2006) Effect of electrode potential on electrode-reducing microbiota. *Environmental Science and Technology*. 40: 6990-6995.
- Freguia S. (2008) *Fundamental Studies of Anodic and Cathodic Processes in Microbial Fuel Cells*. PhD Thesis. The University of Queensland.
- Freguia S., Rabaey K., Keller J. (2007a) *Competition and interaction between fermentation and electricity generation in microbial fuel cells anodes*. In: Proceeding of the 11th International Water Association World Congress on Anaerobic Digestion (AD11). Brisbane, QLD, Australia, 23–27 September 2007.
- Freguia S., Rabaey K., Yuan Z., Keller J. (2007b) Electron and carbon balances in microbial fuel cells reveal temporary bacterial storage behavior during electricity generation. *Environmental Science and Technology*. 41: 2915-2921.
- Freguia S., Rabaey K., Yuan Z., Keller J. (2008b) Syntrophic processes drive the conversion of glucose in microbial fuel cell anodes. *Environmental Science and Technology*. 42: 7937-7943.
- Fricke K., Harnisch F., Schröder U. (2008) On the use of cyclic voltammetry for the study of the anodic electron transfer in microbial fuel cells. *Energy Environmental Science*. 1: 144-147.
- Gorby Y.A., Yanina S., McLean J.S., Rosso K.M., Moyses D., Dohnalkova A., Beveridge T.J., Chang I.S., Kim B.H., Kim K.S., Culley D.E., Reed S.B., Romine M.F., Saffarini D.A., Hill E.A., Shi L., Elias D.A., Kennedy D.W. Pinchuk G., Watanabe K., Ishii S., Logan B., Nealson K.H., Fredrickson J.K. (2006) *Electrically conductive bacterial nanowires produced by Shewanella oneidensis strain MR-1 and other microorganisms*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 103: 11358-11363.

- Greenman J., Galvez A., Giusti L., Leropoulos (2009) Electricity from landfill leachate using microbial fuel cells: comparison with a biological aerated filter. *Enzyme and Microbial Technology*. 44: 112-119.
- Gregory K.B., Lovley D.R. (2005) Remediation and recovery of uranium from contaminated subsurface environments with electrodes. *Environmental Science and Technology*. 39: 8943-8947.
- Harnisch F., Schroder U., Scholz F. (2008) The suitability of monopolar and bipolar ion exchange membranes as separators for biological fuel cells. *Environmental Science and Technology*. 42: 1740-1746.
- Heilmann J., Logan B.E. (2006) Production of electricity from proteins using a microbial fuel cell. *Water Environment Research*. 78: 531-537.
- Ho P.I., Kumar G.G., Kim A.R., Kim P., Nahm K.S. (2011). Microbial electricity generation of diversified carbonaceous electrodes under variable mediators. *Bioelectrochemistry*. 80: 99-104.
- Holmes D.E., Bond D.R., Lovley D.R. (2004a) Electron transfer by *Desulfobulbus propionicus* to Fe(III) and graphite electrodes. *Applied and Environmental Microbiology*. 70: 1234-1237.
- Holmes D.E., Mester T., O'Neil R.A., Larrahondo M.J., Adams L.A., Glaven R., Sharma M.L., Ward J.A., Nevin K.P., Lovley D.R. (2008) Genes for two multicopper proteins required for Fe(III) oxide reduction in *Geobacter sulfurreducens* have different expression patterns both in the subsurface and on energy-harvesting electrodes. *Microbiology*. 145:1422-1435.
- Holmes D.E., Nicoll J.S., Bond D.R., Lovley D.R. (2004b) Potential role of a novel psychrotolerant member of the family *Geobacteraceae*, *Geopsychrobacter electrodiphilus* gen. nov., sp nov., in electricity production by a marine sediment fuel cell. *Applied and Environmental Microbiology*. 70: 6023-6030.
- Huang L., Gan L., Wang N., Quang X., Logan B., Chen G. (2012). Mineralization of pentachlorophenol with enhanced degradation and power generation from air cathode microbial fuel cell. *Biotechnology and Bioengineering*. 9999: 1-11.
- Huang L.P., Regan J.M., Quan X. (2011a) Electron transfer mechanisms, new applications, and performance of biocathode microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. 102: 316-323.
- Jang J.K., Chang I.S., Moon H., Kang K.H., Kim B.H. (2006) Nitrotriacetic acid degradation under microbial fuel cell environment. *Biotechnology and Bioengineering*. 95 (4): 772-774.
- Kargi F., Eker S. (2007) Electricity generation with simultaneous wastewater treatment by a microbial fuel cell (CCM) with Cu and Cu-Au electrodes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 82: 658-662.
- Kim B-C., Postier B.L., DiDonato R.J., Chaudhuri S.K., Nevin K.P., Lovley D.R. (2008) Insights into genes involved in electricity generation in *Geobacter sulfurreducens* via whole genome microarray analysis of the OmcF-deficient mutant. *Bioelectrochemistry*. 73: 70-75.
- Kim H.J., Park H.S., Hyun M.S., Chang I.S., Kim M., Kim B.H. (2002) A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, *Shewanella putrefaciens*. *Enzyme and Microbial Technology*. 30:145-152.
- Kim J.R., Jung S.H., Regan J.M., Logan B.E. (2007) Electricity generation and microbial community analysis of alcohol powered microbial fuel cells. *Bioresource Technology*. 98: 2568-2577.
- Kim J.R., Min B., Logan B.E. (2005) Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 68: 23-30.
- Lee H.S., Parameswaran P., Kato-Marcus A., Torres C.I., Rittmann BE (2008) Evaluation of energy-conversion efficiencies in microbial fuel cells (MFCs) utilizing fermentable and non-fermentable substrates. *Water Research*. 42: 1501-1510.

- Lee J.Y., Phung N.T., Chang I.S., Kim B.H., Sung H.C. (2003) Use of acetate for enrichment of electrochemically active microorganisms and their 16S rDNA analyses. *FEMS. Microbiology Letters*. 223: 185-191.
- Lewis N.S., Nocera D.G. (2006) *Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 103: 15729-15735.
- Li F., Sharma Y., Lei Y., Li B., Zhou O. (2010) Microbial fuel cells: The effects of configurations, electrolyte solutions, and electrode materials on power generation. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 160:168-181.
- Liu H., Logan B.E. (2004) Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environmental Science and Technology*. 38: 4040-4046.
- 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. *Biosensors and Bioelectronics*. 25: 2167-2171.
- Liu Z., Liu J., Zhang S., Su Z. (2009) Study of operational performance and electrical response on mediator-less microbial fuel cells fed with carbon- and protein-rich substrates. *Biochemical Engineering Journal*. 45: 185-191.
- Logan B (2008) *Microbial Fuel Cells*. Hoboken, New Jersey: Wiley.
- Logan B. (2009) Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. *Nature Reviews Microbiology*. 7: 375-381.
- Logan B. E., Hamelers B., Rozendal R., Schröder U., Keller J., Freguia S., Aelterman P., Verstraete W., Rabaey K. (2006) Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental Science and Technology*. 40: 5181-5192.
- Logan B. E., Hamelers B., Rozendal R., Schröder U., Keller J., Freguia S., Aelterman P., Verstraete W., Rabaey K. (2006) Microbial fuel cells: methodology and technology. *Environmental science and technology*. 40: 5181-5192.
- Logan B.E., Cheng S., Watson V., Estadt G. (2007) Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*. 41: 3341–3346.
- Logan B.E., Murano C., Scott K., Gray N.D., Head I.M. (2005) Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell. *Water Research*. 39: 942-952.
- Logan B.E., Rabaey K. (2012) Conversion of waste into bioelectricity and chemicals by using microbial electrochemical technologies. *Science*. 337: 686-690.
- Lovley D.R. (2008) The microbe electric: Conversion of organic matter to electricity. *Current Opinion in Biotechnology*. 19: 564-571.
- Lu N., Zhou S.-G., Zhuang I., Zhnag J-T., Ni J-R. (2010) Electricity generation from starch processing wastewater using microbial fuel cell technology. *Biochemical. Engineering Journal*. 43: 246-251.
- Manohar A.K., Bretschger O., Nealon K.H., Mansfeld F. (2008) The use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the evaluation of the electrochemical properties of a microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry*. 72:149-154.
- Manohar A.K., Mansfeld F. (2009) The internal resistance of a microbial fuel cell and its dependence on cell design and operating conditions. *Electrochimica Acta*. 54: 1664–1670.
- Min B., Cheng S., Logan B.E. (2005) Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. *Water Research*. 39: 1675-1686.
- Min B., Kim J.R., Oh S., Regan J.M., Logan B.E. (2005) Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. *Water Research*. 39: 4961-4968.

- Min B., Logan B.E. (2004) Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell. *Environmental Science and Technology*. 38: 5809-5814.
- Mohan Y., Muthu Kumar S.M., Das D. (2008) Electricity generation using microbial fuel cells. *int. Journal of Hydrogen Energy*. 33: 423–426.
- Nakanishi-Matsui M., Futai M. (2008) Stochastic rotational catalysis of proton pumping F-ATPase. *Philosophical Transactions of The Royal Society B*. 363: 2135-2142
- Niele F. (2005) *Energy: Engine of Evolution*. Amsterdam: Elsevier.
- Nielsen K., Reimers C.E., Stecher H.A.I. (2007) Enhanced power from chambered benthic microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*. 41:7895-7900.
- Oh S., Logan B.E., (2005) Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies. *Water Research*. 39, 4673-4682.
- Park D., Zeikus J. (2002) Impact of electrode composition on electricity generation in a single-compartment fuel cell using *Shewanella putrefaciens*. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 59: 58-61.
- Potter M.C. (1911) *Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds*. Proceedings of the Royal Society of London Series B – Containing Papers of a Biological Character. 84: 260-276.
- Prasad D., Sivaram T.K., Berchmans S., Yegnaraman V. (2006) Microbial fuel cell constructed with a micro-organism isolated from sugar industry effluent. *Journal of Power Sources*.160: 991-996.
- Qiao Y., Li C.M., Bao S-J., Lu Z., Hong Y. (2008) Direct electrochemistry and electrocatalytic mechanism of evolved *Escherichia coli* cells in microbial fuel cells. *Chemical Communications*. 11: 1290-1292.
- Rabaey K., Boon N., Siciliano S.D., Verhaege M., Verstraete W. (2004) Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer. *Applied and Environmental Microbiology* 70: 5373-5382.
- Rabaey K., Clauwaert P., Aelterman P., Verstraete W. (2005) Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation. *Environmental Science and Technology*. 39: 8077-8082.
- Rabaey K., Lissens G., Siciliano S.D., Verstraete W. (2003) A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. *Biotechnology Letters*. 25: 1531-1535.
- Rabaey K., Rodriguez J., Blackall .LL., Keller J., Gross P., Batstone D., Verstraete W., Nealon K.N. (2007) Microbial ecology meets electrochemistry: Electricity-driven and driving communities. *ISME Journal*.1: 9-18.
- Rabaey K., Van de Somperl K., Magnien L., Boon N., Aelterman P., Caluwaert P., De Schampelaire L., Pham H., Vermeulen J., Verhaege M., Lens P., Verstraete W. (2006) Microbial fuel cells for sulfide removal. *Environmental Science and Technology*. 40: 5218-5224.
- Rabaey K., Verstraete W. (2005) Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation. *Trends in Biotechnology*. 23: 291--298. Habermann W., Pommer E-H. (1991) Biological fuel cells with sulphide storage capacity. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 35: 128-133.
- Reguera G., Nevin K.P., Nicoll J.S., Covalla S.F., Woodard T.L., Lovley D.R. (2006) Biofilm and nanowire production leads to increased current in *Geobacter sulfurreducens* fuel cells. *Applied and Environmental Microbiology*. 72: 7345-7348.
- Ringeisen B.R., Henderson E., Wu P.K., Pietron J., Ray R., Little B., Biffinger J.C., Jones-Meehan J.M. (2006) High power density from a miniature microbial fuel cell using *Shewanella oneidensis* DSP10. *Environmental Science and Technology*. 40: 2629-2634.

- Rismani-Yazdi H., Christy A.D., Dehority B.A., Morrison M., Yu Z., Tuovinen O.H. (2007) Electricity generation from cellulose by rumen microorganisms in microbial fuel cells. *Biotechnology and Bioengineering*. 97: 1398–1407.
- Rodrigo M.A., Cañizares P., Lobato, J., Paz R., Sáez C., Linares J.J. (2007) Production of electricity from the treatment of urban waste water using a microbial fuel. *Journal Power Sources*. 169: 198–204.
- Rozendal R.A., Hamelers H.V.M., Molenkamp R.J., Buisman C.J.N. (2007) Performance of single chamber biocatalyzed electrolysis with different types of ion exchange membranes. *Water Research*. 41: 1984-1994.
- Rozendal R.A., Sleutels T., Hamelers H.V.M., Buisman C.J.N. (2008c) Effect of the type of ion exchange membrane on performance, ion transport, and pH in biocatalyzed electrolysis of wastewater. *Water Science and Technology*. 57: 1757-1762.
- Schroder U. (2007) Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 9: 2619-2629.
- Scott K., Murano C. (2007) A study of a microbial fuel cell battery using manure sludge waste. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 82: 809–817.
- Strycharz S.M., Woodard T.L., Johnson J.P., Nevin K.P., Sanford R.A., Löffle F.E., Lovley D.R. (2008) Graphite electrode as a sole electron donor for reductive dechlorination of tetrachlorethene by *Geobacter lovley*. *Applied and Environmental Microbiology*. 74: 5943-5947.
- Tandukar M., Huber S.J., Onodera T., Pavlostathis S.G. (2009) Biological chromium(VI) reduction in the cathode of a microbial fuel cell. *Environmental Science and Technology*. 43: 8159-8165.
- Thrash J.C., VanTrump J.I., Weber K.A., Miller E., Achenbach L.A., Coates J.D. (2007) Electrochemical stimulation of microbial perchlorate reduction. *Environmental Science and Technology*. 41: 1740-1746.
- Torres C.I., Kato Marcus A., Rittmann B.E. (2007) Kinetics of consumption of fermentation products by anode-respiring bacteria. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 77: 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. *Microbiology Reviews*. 34: 3-17.
- Trinh N.T., Park J.H., Kim B.W. (2009) Increased generation of electricity in a microbial fuel cell using *Geobacter sulfurreducens*. *Korean Journal Chemical Engineering*. 26: 748-753.
- Velásquez-Orta S., Curtis T.P., Logan B.E. (2009) Energy from algae using microbial fuel cells. *Biotechnology and Bioengineering*. 103 (6): 1068–1076.
- Virdis B., Rabaey K., Yuan Z., Keller J. (2008) Microbial fuel cells for simultaneous carbon and nitrogen removal. *Water Research*. 42: 3013-3024.
- Virdis B., Rabaey K., Yuan Z., Rozendal R., Keller J. (2009) Electron fluxes in a microbial fuel cell performing carbon and nitrogen removal. *Environmental Science and Technology*. 43: 5144-5149.
- Virdis B., Read S.T., Rabaey K., Rozendal R.A., Yuan Z., Kelle J. (2011). Biofilm stratification during simultaneous nitrification and denitrification (SND) at a biocathode. *Bioresource Technology*. 102: 334-341.
- Wagner R.C., Regan J.M., Oh S-E., Zuo Y., Logan B.E. (2009) Hydrogen and methane production from swine wastewater using microbial electrolysis cells. *Water Research*. 43: 1480-1488.
- Wang X., Cheng S., Feng Y., Merrill M.D., Saito T., Logan B.E. (2009) The use of carbon mesh anodes and the effect of different pretreatment methods on power production in microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*. 43: 6870-6874.
- Watanabe K. (2008) Recent developments in microbial fuel cell technologies for sustainable bioenergy. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 106: 528-536.



- Xing D., Zuo Y., Cheng S., Regan J.M., Logan B.E. (2008) Electricity generation by *Rhodospseudomonas palustris* DX-1. *Environmental Science and Technology*. 42: 4146-4151.
- Yates M.D., Kiely P.D., Call D.F., Rismani-Yazdi H., Bibby K., Peccia J., Regan J.M., Logan B.E. (2012) Convergent development of anodic bacterial communities in microbial fuel cells. *The ISME Journal*. 6: 2002-2013.
- Zhang G., Zhao Q., Jiao Y., Wang K., Lee D-J., Ren N. (2012) Efficient electricity generation from sewage sludge using biocathode microbial fuel cell. *Water Research*. 46: 43-52.
- Zhao F., Harnisch F., Schroder U., Scholz F., Bogdanoff P., Herrmann I. (2005) Application of pyrolysed iron(II) phthalocyanine and CoTMPP based oxygen reduction catalysts as cathode materials in microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications*. 7: 1405-1410.
- Zou Y., Xiang C., Yang L., Sun L-X., Xu F., Cao Z. (2008) A mediatorless microbial fuel cell using polypyrrole coated carbon nanotubes composite as anode material. *International Journal of Hydrogen Energy*. 33: 4856-4862
- Zuo Y., Maness P-C., Logan B.E. (2006) Electricity production from steam-exploded corn stover biomass. *Energy and Fuels*. 20: 1716-1721.