

Ingeniería química - Proyecto integrador profesional

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE DISTINTOS
FACTORES EN EL RENDIMIENTO DE CELDAS
DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS CON
VISIÓN A UN FUTURO ESCALAMIENTO DEL
SISTEMA**



Autora: Toledo, Fernanda Marisel Soledad

Directora: Dra. Gatti, Marcela Noemí

Co-director: Dr. Milocco, Rubén Horacio

Neuquén, Argentina

- Junio 2022 -

Resumen

La celda de combustible microbiana (CCM) es una tecnología relativamente nueva que busca ser incorporada al proceso de tratamiento de aguas residuales (TAR). Una CCM es un dispositivo electroquímico capaz de convertir la energía química almacenada en la materia orgánica, en energía eléctrica útil, a través de MO que realizan su proceso metabólico entregando los electrones generados al electrodo anódico de la celda. Las grandes limitaciones de este tipo de dispositivos son las bajas potencias que generan y los altos costos de fabricación. Preliminarmente y dados los avances logrados hasta la actualidad, el objetivo de incorporar esta tecnología al TAR es convertirlo en un proceso autosustentable, energéticamente hablando.

Para llevar a cabo este trabajo se construyó un sistema de cuatro celdas base y flujo continuo, con el que se pudo estudiar un total de trece celdas de cátodo aireado, únicamente intercambiando los electrodos catódicos. El objetivo fue determinar la influencia de distintos factores sobre el rendimiento de las celdas, asociando al mismo, la máxima densidad de potencia (MdP) alcanzada, principalmente. Para ello se realizaron saltos en escalón de resistencias en un rango de 55 a 20.000 Ω .

Las variantes entre las celdas fueron: el tipo de estructura, de doble o simple cámara; el material de la membrana de intercambio en las celdas de doble cámara, Nafion comercial y membrana reciclada de batería de celular; y el material del electrodo catódico, tela de grafito (TDG), TDG con recubrimiento de platino 0,5 mg/cm² (TDG Pt), TDG con tratamiento Wet Proofing 60% (TDG WP) y tela con recubrimiento de grafito (TRG).

Los resultados obtenidos mostraron que la variable más influyente en el rendimiento de las celdas es el material catódico, ya que las celdas con el cátodo TDG Pt resaltaron entre las demás por sus altas MdP. También se efectuó un análisis económico de las CCM, comparando la potencia generada con el costo de fabricación de cada una, y nuevamente las celdas con cátodo de TDG Pt ocuparon los primeros puestos. Evidenciando que, si bien el platino es un material caro, compensa su alto costo con el incremento en el rendimiento que produce en una CCM.

Por último, se realizaron dos gráficos para determinar visualmente la relación entre voltaje de circuito abierto, resistencia interna y MdP, con datos de las trece celdas.

Palabras clave: Celda de combustible microbiana; bioenergía; materiales; escalado de la celda.

Abstract

The microbial fuel cell (MFC) is a relatively new technology that seeks to be incorporated into the wastewater treatment process (WWTP). A MFC is an electrochemical device capable of converting the chemical energy stored in organic matter, into useful electrical energy, through microorganisms (MO) that carry out their metabolic process, delivering the generated electrons to the anode electrode of the cell. The great limitations of this type of devices are the low power they generate and the high manufacturing costs. Preliminarily, and given the progress made to date, the objective of incorporating this technology into WWTP is to make it a self-sustaining process, energetically speaking.

To carry out this work, a system of four base cells and continuous flow was built, with which a total of thirteen aerated cathode cells could be studied, only exchanging the cathode electrodes. The objective was to determine the influence of different factors on the performance of the cells, associating to it, the maximum power density (M_{dP}) reached, mainly. For this purpose, step jumps of resistors were performed in a range of 55 to 20,000 Ω.

The variations between the cells were: the type of structure, double or simple chamber; the material of the exchange membrane in the double-chamber cells, commercial Nafion and recycled cell battery membrane; and the cathodic electrode material, graphite cloth (GC), platinum-coated GC 0.5 mg/cm² (Pt GC), Wet Proofing treated GC 60% (WP GC), and graphite-coated cloth (GCC).

The results obtained showed that the most influential variable in the performance of the cells is the cathode material, since the cells with the Pt GC cathode stood out among the others due to their high MPD. An economic analysis of the MFCs was also carried out, comparing the power generated with the manufacturing cost of each one, and again the cells with Pt GC cathode occupied the first positions. Showing that although platinum is an expensive material, it compensates its high cost with the increase in performance it produces in a MFC.

Finally, two graphs were made to visually determine the relationship between open circuit voltage, internal resistance and MPD, with data from the thirteen cells.

Keywords: Microbial fuel cell; bioenergy; materials; cell scaling.

Agradecimientos

Gracias a mi mamá y a mi papá, las personas más importantes en mi vida, gracias por darme la oportunidad de estudiar, por el ejemplo de trabajo y esfuerzo que me han dado siempre.

Gracias al país en que nací, a la educación libre y gratuita, sin la que seguramente no habría podido estudiar esta carrera.

Lin, fuiste el empujón que necesitaba para terminar, gracias por tu compañía, cariño e insistencia! Me alegro del acercamiento que hemos tenido en esta última etapa de nuestra carrera, de cuanto nos hemos conocido y apoyado, espero que esta amistad perdure en el tiempo, que sigamos avanzando y creciendo juntas. Gracias también a Pablo por su colaboración en el diagrama de flujo.

Víctor, mención especial para vos, fuiste mi soporte informático, ya me salvaste un par de veces y te lo re agradezco. Gracias por que siempre tenés un consejo, una cuota de humor para ponerle a las cosas.

Andy, amiga de mi alma, sos de las mejores personas que conozco, gracias por estar en todas, por tu cariño y por tantos momentos compartidos, te quiero y quiero que seas feliz siempre!

Noe, tantos años de amistad y estas siempre presente, gracias por tu apoyo, te quiero mucho, sos una persona muy valiosa para mi.

Gracias a mis compañeros y amigos, Flor, Luz, Lau, Yani y Ariel, gracias Aimé, a vos y tu familia que siempre han sido tan cariñosas conmigo, los quiero mucho a todos.

Gracias Vale, sos parte de esos profesores que han dejado una huella en mi, fuiste muy importante en un momento difícil, gracias infinitas. También me gustaría recordar a David Luis Islas, que en paz descansa, fue un profesor inolvidable. Siempre recuerdo su frase, “esfuerzo, dedicación y constancia”, entre tantas otras que me han acompañado a lo largo de esta carrera.

Gracias Marcela por aceptarme como tu tesista, por tu confianza, por compartir tus conocimientos y tu tiempo conmigo.

Índice

Resumen	i
Abstract.....	ii
Agradecimientos	iii
Índice	iv
CAPÍTULO 1 – Introducción	1
1.1 Caracterización de aguas residuales.....	4
1.2 Tratamiento de aguas residuales	6
1.3 Celda de combustible microbiana (CCM)	7
1.3.1 Mecanismo de transferencia de electrones.....	10
1.3.2 Aspectos eléctricos de una CCM	12
1.3.2.1 Resistencia interna (RI) de una CCM.....	15
1.3.3 Rendimiento de una CCM.....	16
1.3.4 Diseño y puesta en marcha de una CCM	17
1.3.5 Factores que afectan el rendimiento de una CCM	19
1.3.5.1 Distintas configuraciones	19
1.3.5.2 Materiales de una CCM.....	20
1.3.5.3 Microorganismos (MO) utilizados	25
1.3.5.4 Temperatura de trabajo	26
1.3.5.5 Sustrato	26
1.3.5.6 pH	27
1.3.5.7 Oxidante en el cátodo	27
1.3.5.8 Fuerza iónica de la solución	28
1.3.6 CCM apiladas.....	28
1.3.7 Escalamiento de CCM.....	29
1.3.8 FODA de las CCM.....	31

CAPÍTULO 2 - Objetivos	32
2.1 Objetivo general.....	32
2.2 Objetivos específicos	32
CAPÍTULO 3 – Materiales y métodos	33
3.1 Materiales y equipos, de medición y auxiliares, usados durante la experiencia...	33
3.2 Pertinax de isla - resistencias	34
3.3 Construcción de las celdas	35
3.4 Estructura destinada al flujo continuo	36
3.5 Electroodos	37
3.5.1 Distancia entre electrodos	39
3.6 Membrana de intercambio	39
3.7 Soluciones utilizadas.....	39
3.8 Siembra	41
3.9 Celdas estudiadas	42
3.10 Puesta en marcha	42
3.11 Sistema de trabajo	43
3.12 Temperatura de trabajo	45
3.13 pH.....	46
3.14 Efecto de la posición del cátodo en la celda base III (CBIII)	46
3.15 Toma de datos	47
3.16 Cálculos realizados a partir de la lectura del voltaje.....	48
3.17 Gráfico de dP vs. J	49
3.17.1 Máxima densidad de potencia (MdP), densidad de corriente asociada (J_m) y estimación de la resistencia interna (RI)	50
3.18 Análisis económico de las celdas trabajadas	53
3.19 Limpieza de las celdas	55
3.20 Determinación del consumo de demanda química de oxígeno (DQO)	55

3.21 Conteo de MO.....	56
CAPÍTULO 4 – Resultados.....	58
4.1 Puesta en marcha	58
4.2 Voltaje de circuito abierto (VCA) para cada celda.....	58
4.3 Registro de voltaje	59
4.4 Gráficos de dP vs. J.....	61
4.5 MdP y Jm para cada celda	63
4.6 RI de las celdas	64
4.7 Resumen de resultados.....	65
4.8 Análisis económico de las celdas.....	67
4.9 Efecto de la profundidad de cátodo sumergido en CBIII	69
4.10 Relaciones entre VCA, MdP Y RI.....	69
4.11 Consumo de DQO.....	72
4.12 Conteo de MO.....	72
CAPÍTULO 5 – Conclusiones.....	74
Bibliografía.....	77

CAPÍTULO 1 – Introducción

El ser humano como habitante del planeta debe ser consciente del impacto que produce en el medio ambiente, tanto en su vida diaria como en su ambiente laboral y profesional. Cada día se generan grandes cantidades de basura, sub productos de la industria y desperdicios en general, que deben ser tratados, en el mejor de los casos. Estos componentes de desecho pueden estar en estado gaseoso, como los gases de combustión de un automóvil, en estado líquido, como los residuos industriales líquidos, o en estado sólido, como la basura domiciliaria. Es importante reciclar o tratar estos residuos, para eliminar o disminuir el impacto que estos generen en el medio ambiente; sin embargo, la realidad muestra que muchas veces esto no sucede.

El grupo *The world bank*, informa en su página web que la población mundial se ha incrementado de 3,032 mil millones en 1960 a 7,753 mil millones en 2020¹, y a un ritmo de crecimiento constante, esta tendencia no parece cambiar en un futuro cercano. El incremento de la población trae aparejado el incremento de la demanda de bienes y servicios, creando a su vez un incremento en los desechos generados. Esto representa un desafío para la población, ya que se deben prever acciones para mitigar los efectos del incremento poblacional, optimizar procesos productivos y reducir los desechos liberados al medio ambiente con riesgo de contaminarlo.

Una gran fuente de contaminación, y eje rector de este trabajo, son las aguas residuales desechadas en cursos de agua naturales, tales como ríos, lagos y mares.

El aumento de nutrientes en el agua (principalmente compuestos nitrogenados, fosforados y sulfurados), generado por el vertido de aguas residuales sin tratar, favorece el crecimiento de algas y otras plantas acuáticas que generan turbidez y cubren la superficie del agua, evitando que la luz solar penetre a capas inferiores. En consecuencia, la vegetación muere al no poder realizar la fotosíntesis bajo la superficie, y más bacterias pueden alimentarse de los restos de vegetación muerta. Los principales efectos son el aumento de la biomasa (proliferación de algas y plantas acuáticas) y la disminución de la diversidad (muchas especies mueren al no contar con el oxígeno suficiente), este fenómeno se conoce como eutrofización. Si bien la eutrofización es un proceso que se da naturalmente, se ve acelerado por la acción del hombre.

¹<https://data.worldbank.org/indicator/SP.POP.TOTL>

Las fuentes más generales de aguas residuales son (Ramalho, 1990):

- Aguas domésticas o urbanas
- Aguas industriales
- Escorrentías de uso agrícola
- Pluviales

Las plantas de tratamiento de aguas residuales tratan generalmente las aguas de origen urbano, las pluviales recolectadas por el alcantarillado de la ciudad, y las de origen industrial. Los contaminantes presentes en las aguas residuales se pueden clasificar como (Ramalho, 1990):

- Químicos:

Estos a su vez se dividen en compuestos químicos orgánicos e inorgánicos. Los compuestos orgánicos tienen el efecto de disminuir el oxígeno disuelto, ya que lo demandan para ser oxidados biológicamente, además de favorecer al proceso de eutrofización en los cuerpos receptores. Entre los compuestos orgánicos se pueden mencionar grasas, aceites, carbohidratos, detergentes, pesticidas, medicamentos, disolventes orgánicos, etc. Los compuestos inorgánicos tienen un efecto principalmente de toxicidad; como sucede con los metales pesados (mercurio, cobre, plomo, cadmio, níquel, etc.). Aunque también pueden tener el efecto de reducir el oxígeno disuelto; como pasa con los sulfitos y nitritos, que consumen oxígeno para oxidarse a sulfatos y nitratos, respectivamente.

- Físicos:

En esta clasificación entran: los cambios térmicos (principalmente altas temperaturas en aguas, procedentes de plantas industriales, utilizadas en intercambiadores); color, olor y turbidez (relacionado también con la composición química y la presencia de sólidos en suspensión); espumas (efecto de la presencia de detergentes tales como sulfonato de alquilbenceno); y radiactividad.

- Biológicos:

Los contaminantes biológicos de las aguas residuales pueden ser virus, algas, bacterias y hongos. La presencia de estos MO puede provocar enfermedades como el cólera, las tifoideas y paratifoideas.

La ciudad de Neuquén actualmente cuenta con 3 plantas de tratamiento de aguas residuales:

- La planta Tronador, la más grande de la región patagónica. Con capacidad de cobertura a 360 mil habitantes, cuenta con 12 módulos. Se espera cubrir la demanda por los próximos 15 años.²
- La planta de Parque Industrial de Neuquén (PIN), construida en los años ochenta, trata los líquidos domiciliarios de los barrios ubicados en el PIN y los efluentes de las distintas industrias que se encuentran en el lugar. Tiene capacidad para cubrir la demanda de 30.000 habitantes aproximadamente.³
- La planta Bardas Norte, incorporada en 2015, tiene capacidad para atender la demanda de 10 mil habitantes y proyección a 50 mil. Trata las aguas residuales de los barrios Rincón de Emilio, Rincón Club de Campo, y zonas aledañas. Cuenta con infraestructura para intercepción de sólidos, cámara de rejillas, un desarenador y cámara de tratamiento biológico. Para finalizar la desinfección, los efluentes pasan por rayos ultravioletas.⁴

Además de las plantas ya mencionadas, existen en la ciudad pequeñas plantas ubicadas en los barrios San Lorenzo Sur, Hilbepe y Huilliches. Se utilizan para descomprimir las cañerías existentes, a la vez que se realizan los trabajos para expandir la red cloacal, y reducir el riesgo de desbordes. Son estructuras que se construyen en metalúrgicas en un plazo de seis meses y tratan los residuos de aproximadamente 2.800 habitantes cada una.⁵

² <https://patagoniambiental.com.ar/info/las-tres-obras-en-marcha-para-poder-sanear-los-rios/>

³ <http://www.cdnqn.gov.ar/concejales-recorrieron-la-planta-de-tratamiento-de-efluentes-del-parque-industrial/>

⁴ <https://www.neuqueninforma.gob.ar/la-planta-bardas-norte-se-sumo-al-tratamiento-de-efluentes/>

⁵ <https://patagoniambiental.com.ar/info/las-tres-obras-en-marcha-para-poder-sanear-los-rios/>
<http://www.epas.gov.ar/noticias/archivo/inauguran-la-nueva-planta-depuradora-bejarano-que-beneficiara-a-2800-vecinos/>

1.1 Caracterización de aguas residuales

Como ya se mencionó, los contaminantes presentes en las aguas residuales son generalmente una mezcla de numerosos compuestos orgánicos e inorgánicos, por lo cual no es práctico ni posible realizar un análisis completo y detallado de los contaminantes presentes en ellas. Para salvar estas limitaciones se han desarrollado una serie de métodos empíricos que permiten caracterizar las aguas residuales de forma rápida, práctica y económica.

Entre los parámetros más importantes a la hora de caracterizar las aguas residuales se encuentran la demanda biológica de oxígeno (DBO), y la demanda química de oxígeno (DQO). La DQO, expresada generalmente en mgO_2/l (o simplemente mg/l), indica la cantidad de oxígeno necesaria para oxidar químicamente la materia orgánica presente en la muestra hasta convertirla en CO_2 , H_2 , NH_4^+ , PO_4^{-3} y SO_4^{-2} ; la DBO, expresada en las mismas unidades que la DQO, informa la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica en la muestra mediante la acción de MO. La DQO será siempre mayor que la DBO, ya que la DBO da información sobre el contenido de materia orgánica biodegradable, mientras que la DQO incluye, además, la materia orgánica e inorgánica no biodegradable. En general se informa la DBO_5 , que es el valor obtenido mediante una experiencia realizada a 20°C y que dura 5 días. La DQO se obtiene rápidamente en una prueba de oxidación química.⁶

La DQO se divide una parte en solución (DQO_s) y otra como sólidos en suspensión (DQO_{ss}), al igual que la DBO en DBO_s y DBO_{ss} .

Los requisitos de disposición final del agua tratada varían según la localización geográfica. En la provincia de Neuquén los límites legales permitidos de composición y características están dados en el decreto 790/99 que reglamenta la ley provincial N.º899, “código de aguas”; y se muestran en la tabla 1.1. El objetivo perseguido al establecer límites en el vertido de aguas a los cuerpos receptores radica en proteger el hábitat y la vida de especies animales y vegetales, manteniendo a su vez la calidad de mares, ríos y lagos. El agua es un bien preciado, no sólo para consumo humano y animal, además se utiliza con fines recreativos, turísticos, en la industria como agente de separación, agente de refrigeración o en el mismo proceso productivo, entre otros.

⁶<http://nihonkasetu.com/es/dbo-y-dqo-para-caracterizar-aguas-residuales/>

Tabla 1.1: Código de Aguas - Ley 899 de la provincia de Neuquén, límites permisibles en el vertido a cursos de agua.

Parámetro	Límites permisibles en vertidos a cursos de agua
pH	6,5-9,5
Temperatura	45 °C
Nitrógeno Amoniacal	3 mg/l
Coliformes totales	5000 NMP/100ml
SSEE: Grasas y Aceites	50 mg/l
Sólidos sedimentables en 10'	Su valor está acotado por el parámetro SS 2 h
Sólidos sedimentables en 2 h	1 ml/l
Demanda Bioquímica de Oxígeno	Sobre muestra bruta: 50 mg/l
Demanda Química de Oxígeno	Sobre muestra bruta: 250 mg/l
Hidrocarburos totales	30 mg/l
Sustancias Fenólicas	0,5 mg/l
Detergentes	1 mg/l
Hierro, Fe (soluble)	2 mg/l
Manganeso, Mn (soluble)	0,5 mg/l
Cromo total, Cr	0,5 mg/l
Cinc, Zn	2 mg/l
Cobre, Cu	0,1 mg/l
Níquel, Ni	2 mg/l
Mercurio, Hg	0,005 mg/l
Arsénico, As	0,5 mg/l
Cianuro, CN-	0,1 mg/l
Plomo, Pb	0,05 mg/l
Cadmio, Cd	0,1 mg/l
Fósforo total	(1) 1 mg/l
Nitrógeno total	(1) 10 mg/l
Plaguicidas	Orgánicos Clorados 0,05 mg/l Orgánicos Fosforados 0,1 mg/l

(1) Estos límites serán sólo exigidos en las descargas a ambientes favorables a procesos de eutrofización.

El incremento en la población y el gran avance tecnológico de los últimos años demuestran que el aumento en la generación de residuos y la demanda energética son factores que crecerán de la misma forma que lo vienen haciendo o incluso todavía más en los próximos años. Actualmente, la mayor fuente de energía con la que se cuenta en el mundo es de combustibles fósiles y nucleares, energías no renovables que no durarán para siempre. La toma de consciencia por parte de la sociedad incentiva el uso de energías renovables como la energía solar, hidroeléctrica, eólica, bioenergía, entre otras.

1.2 Tratamiento de aguas residuales

Una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) típica consiste en una serie de procesos unitarios conectados entre sí para lograr la remoción de contaminantes presentes en la corriente de entrada, y obtener una corriente de descarga acorde a los requisitos legales.

Las configuraciones y variantes del diseño posibles de una PTAR son numerosas, y dependen principalmente de la composición de la corriente de entrada, de la disponibilidad espacial, de los volúmenes a tratar, de la inversión destinada a la construcción y a los costos operativos.

Existen consideraciones importantes a tener en cuenta a la hora de diseñar una PTAR, una en particular es que su ubicación geográfica se recomienda que sea en el punto más bajo de la ciudad, o de la zona que provee de las aguas a tratar, de ese modo el transporte de los líquidos se realiza por gravedad. Además, se debe prever que la capacidad de diseño supere la capacidad de demanda al momento de la construcción, para asegurar que la planta pueda dar respuesta a futuros incrementos de la población, o de niveles de producción en caso de hablar de industrias.

Una típica PTAR consiste en un tamiz o enrejado al ingreso de la corriente para separar sólidos de gran tamaño como ramas, papeles, plásticos, etc. A continuación, pasa por un desarenador donde con un tiempo de retención hidráulica de 1 a 20 minutos sedimenta la mayor parte de sólidos granulados en suspensión, con el fin de proteger las bombas aguas abajo. Los sólidos generados en estos equipos pueden destinarse a relleno sanitario, por ejemplo. Luego se puede usar un clarificador primario, que remueve materia orgánica en suspensión por acción de la gravedad. En plantas pequeñas esta operación puede omitirse por su alto costo (Logan, 2008).

Posteriormente, la corriente entra a un proceso de tratamiento biológico, que consiste típicamente en dos partes; un biorreactor, donde la materia orgánica biodegradable es metabolizada por MO, transformándose en biomasa; y un tanque de sedimentación, llamado también clarificador secundario, en el que se remueve la biomasa generada en el equipo anterior. El proceso de tratamiento biológico puede variar en su configuración, sin embargo, el más comúnmente utilizado a lo largo del mundo es el tratamiento con lodos activados (Scott & Hao Yu, 2016).

El tratamiento con lodos activados se compone de un gran tanque aireado al que ingresan la corriente de proceso más recirculación de lodos activados del clarificador

secundario, con una concentración aproximada de MO de 10.000 mg/l, consumiendo rápidamente la materia orgánica presente en el agua (aproximadamente 200 mg/l de DBO₅). El tiempo de retención hidráulica del equipo está entre las 4 y 6 horas. Luego en el clarificador secundario se remueve el lodo rico en biomasa, logrando una concentración de menos de 30 mg/l de DQO₅ y menos de 30 mg/l de sólidos sedimentables totales (Logan, 2008).

Finalmente, se puede clorar las aguas para matar el remanente de MO presentes y posteriormente declorarlas para proteger la vida acuática en el cuerpo receptor (Logan, 2008).

El proceso biológico en una planta de tratamiento de aguas residuales es el corazón del proceso global. Si como proceso biológico se elige el tratamiento con lodos activados, este además se convierte en el principal costo de la planta, ya que la aireación del proceso demanda la mayor parte de la energía, y el tratamiento y disposición final de los lodos activados representa también un costo importante dentro del proceso (Scott & Hao Yu, 2016).

1.3 Celda de combustible microbiana (CCM)

Una tecnología relativamente nueva y prometedora que se viene estudiando son las CCM, que son dispositivos capaces de generar energía eléctrica a partir de la degradación de la materia orgánica mediante la acción de MO. El interés en ellas radica en que tienen un costo operativo prácticamente nulo a la vez que generan electricidad. Su bajo costo operativo se debe a que las reacciones que se llevan a cabo son: en el ánodo, la oxidación de materia orgánica (que puede provenir de aguas residuales, por ejemplo) por la acción microbiana, y en el cátodo, la reducción de oxígeno ambiental (la reacción más común y práctica, aunque existen otras variantes). Si bien los costos operativos son ínfimos, lo que limita su implementación a gran escala son principalmente los costos de fabricación (materiales) y las bajas potencias obtenidas.

En una CCM puede intervenir una colonia mixta de MO (propios de la corriente de aguas residuales) y alimentada con aguas residuales, un sustrato de costo nulo y abundante disponibilidad; el mayor costo en una CCM es el de los electrodos (y el de la membrana de intercambio protónico en caso de usarla), en especial el del cátodo que dada la reacción que en él se lleva a cabo, requiere la presencia de un catalizador (como el platino) para mejorar el rendimiento de la celda. Un aspecto negativo, y en gran medida la razón por la que no se ha implementado su uso a gran escala, es que las

potencias alcanzadas son bajas, por lo cual relación costo beneficio no es lo suficientemente buena hasta la actualidad.

El estudio de las CCM se centra en encontrar materiales económicos y accesibles con los que obtener mayores rendimientos, que permitan su implementación práctica, así como el estudio de distintas configuraciones y variables que optimicen la energía que pueda desprenderse de ellas. En resumen, el gran objetivo de estudio de las CCM es el de lograr implementarlas en sistemas reales, tales como el tratamiento de aguas residuales (urbanas o industriales) de una forma sustentable.

Una CCM es básicamente un dispositivo que transforma la energía almacenada en la materia orgánica, de por ejemplo las aguas residuales, en energía eléctrica mediante la acción de MO. Esto se logra gracias a que dichos MO tienen la capacidad de entregar los electrones generados en su proceso metabólico a un material que actúa como intermediario, permitiendo generar una corriente eléctrica útil. Esta capacidad es denominada *exoelectrogenesis*, y se abordará más adelante.

En general, la estructura de una CCM consta de dos compartimentos, uno anódico (en condiciones anaerobias) y otro catódico (en condiciones aerobias), dos electrodos, uno que actúa de cátodo, en él se reduce el oxígeno ambiental y otro que actúa de ánodo, este es poblado por una capa de MO que se alimentan de la materia orgánica que les es abastecida, entregando los electrones generados en la reacción al ánodo; estos viajan a través de un circuito externo hacia el cátodo. Los compartimentos se dividen por una membrana de intercambio protónico que permite separar físicamente las soluciones y a la vez la migración de los protones desde el ánodo al cátodo para mantener la neutralidad eléctrica del sistema y abastecer el cátodo de reactivo (H^+). En la figura 1.1 se muestra el esquema de una típica CCM.

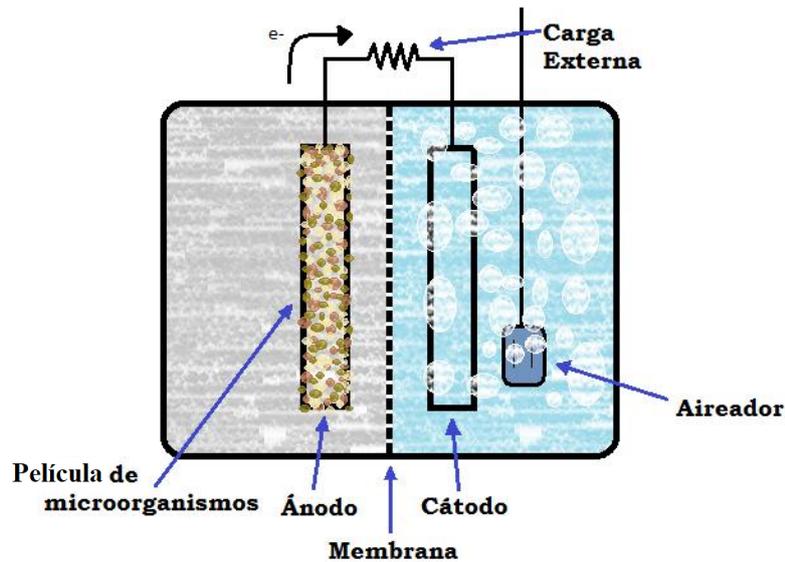
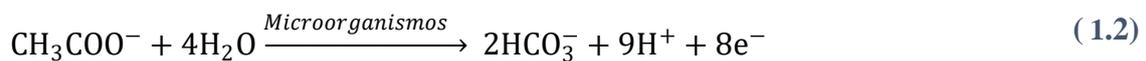
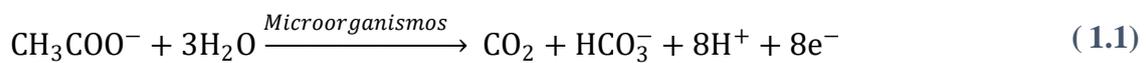


Figura 1.1: Esquema de una típica CCM de dos cámaras, con membrana de intercambio iónico y aireación externa

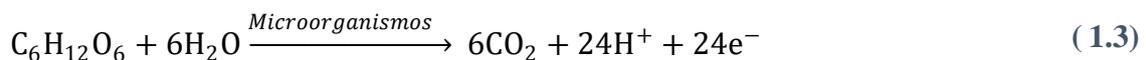
Las posibles reacciones de óxido reducción que se llevan a cabo en una CCM son, entre otras, las siguientes (Logan, 2008; Mohan et al., 2018):

- Reacción de oxidación en el ánodo

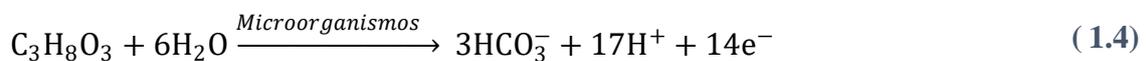
Acetato:



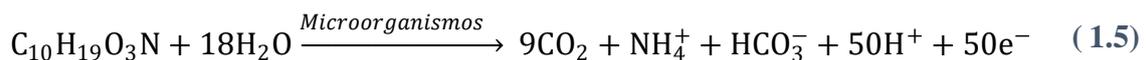
Glucosa:



Glicerol:

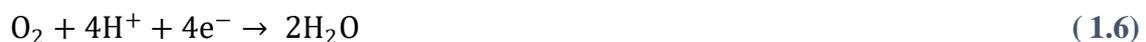


Aguas residuales domésticas:



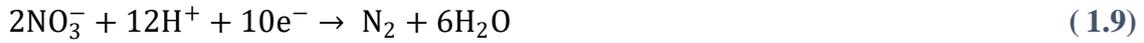
- Reacciones de reducción en el cátodo

Oxígeno:





Ion nitrato:



Ion férrico:



Ion permanganato:



La reacción que se lleva a cabo en el ánodo depende del sustrato utilizado y de los procesos metabólicos de los MO presentes en la biopelícula. Mientras que la reacción de reducción en el cátodo depende de las especies presentes en el compartimento catódico; lo más común y recomendable para el caso de CCM incorporadas al proceso de TAR es emplear el oxígeno ambiental como reactivo, en este caso se observan dos reacciones posibles, cuál se lleva a cabo depende principalmente del material del electrodo catódico y del pH de la solución (Erable et al., 2012).

1.3.1 Mecanismo de transferencia de electrones

Los MO degradan (oxidan) la materia orgánica, produciendo energía útil en forma de ATP. En su proceso metabólico se producen además dióxido de carbono y electrones, que viajan a través de una serie de enzimas respiratorias en la célula para ser entregados a un aceptor de electrones final que los capta y se reduce. Ejemplos de aceptores finales son: nitratos y sulfatos (en el caso de MO anaerobios, estrictos o facultativos), especies solubles que migran a través de la pared celular hacia la célula y reaccionan en su interior; o el oxígeno (en el caso de MO aerobios, estrictos o facultativos), que se puede reducir a agua a través de una reacción catalizada de los electrones con protones; luego la especie reducida migra fuera de la célula a través de la pared celular (Logan 2008).

En 1911, Potter presentó el primer trabajo, titulado “*Efectos eléctricos que acompañan la descomposición de compuestos orgánicos*”, en que se mostraba que ciertos MO son capaces de generar energía eléctrica a través de un circuito externo, al llevar a cabo la degradación de la materia orgánica, obteniendo potenciales de entre 0,3

y 0,5 volts; sin embargo, la investigación al respecto no ha avanzado mucho hasta hace unas décadas.

Hoy en día se sabe que existen MO que son capaces de entregar los electrones a un aceptor intermedio, externo a la pared celular. En la naturaleza se observa principalmente en la interacción de metales como Fe (III) y Mn (IV), entre otros. Esta capacidad se conoce como *exoelectrogenesis* (en la bibliografía se puede encontrar otras denominaciones, como *bioelectrogenesis* o *exogenesis*), y es la principal razón por la que una CCM puede generar energía eléctrica útil.

Si bien el mecanismo de transferencia no se conoce en profundidad, se han propuesto distintas teorías que lo explican. Uno de los mecanismos sugeridos, describe la transferencia electrónica directa, en la que algunas proteínas unidas a la membrana externa, como el citocromo tipo C (proteína redox), desempeñan el papel de transferir electrones al electrodo. Otro se refiere a nanocables (también conocidos como “pilis”) propios de las bacterias (ver figura 1.2), que entran en contacto con el electrodo y a través de los cuales se transfieren los electrones a distancias micrométricas, pudiendo generar energía eléctrica MO que no necesariamente están en contacto con la superficie del electrodo. Por último, se puede mencionar el uso de mediadores, externos o producidos por los mismos MO (Scott & Hao Yu, 2016).

Los géneros más estudiados que presentan capacidad exoelectrogénica sin la necesidad de adición de mediadores son *Shewanella* y *Geobacter*, en particular las especies *S. onidensis* y *G. sulfurreducens*, mientras que especies como *Escherichia coli* sólo lo hacen en presencia de mediadores externos; para esta especie en particular se informó en 2006 por Zhang y su equipo de trabajo que la cepa *E. coli* K12 HB101 evolucionó luego de ser inoculada en una CCM de cátodo aireado. El procedimiento utilizado por ellos fue muestrear y volver a cultivar las células; después de varias iteraciones sucesivas, se obtuvo un incremento en la potencia sin necesidad de agregar mediadores externos (Zhang et al., 2006). Este resultado sugiere que *E. coli* puede evolucionar para exhibir actividad exoelectrogénica sin el agregado de agentes externos; si bien no se ha profundizado en esta posibilidad, presenta una interesante rama de estudio en la microbiología.

Los mediadores externos (o de producción propia) son especies redox de bajo peso molecular, que ingresan a la célula a través de la pared celular en su forma oxidada, se reducen en el interior y luego salen entregando los electrones al ánodo. Entre los más comunes se encuentran la tionina y otros colorantes orgánicos (Scott &

Hao Yu, 2016). Dependiendo de la complejidad de las cepas se puede usar mediadores de manera combinada, por ejemplo, la *E. coli*, que no presenta actividad exoelectrógena, en presencia de tionina y EDTA de Fe (III) combinados, es capaz de oxidar la glucosa con una eficiencia mayor que con cualquiera por separado (Delaney et al., 2008). Si bien el uso de mediadores es fundamental para lograr el funcionamiento con ciertas cepas, su uso no es lo ideal si lo que se pretende es el tratamiento de aguas residuales, ya que el mediador en sí, es un agente externo que contamina el agua a tratar, además suelen ser costosos y tóxicos para los MO (Scott & Hao Yu, 2016).

En 1999 se utilizó la primera CCM que no requirió del agregado de mediadores químicos para funcionar utilizando colonias de bacterias *Shewanella putrefaciens* (Kim et al., 1999). En la figura 1.2 se observa una micrografía de *Shewanella oneidosis* sobre el ánodo de una CCM, se observa como los nanocables “pili” de las bacterias forman una red interconectada, favoreciendo la conductividad eléctrica a distancia.

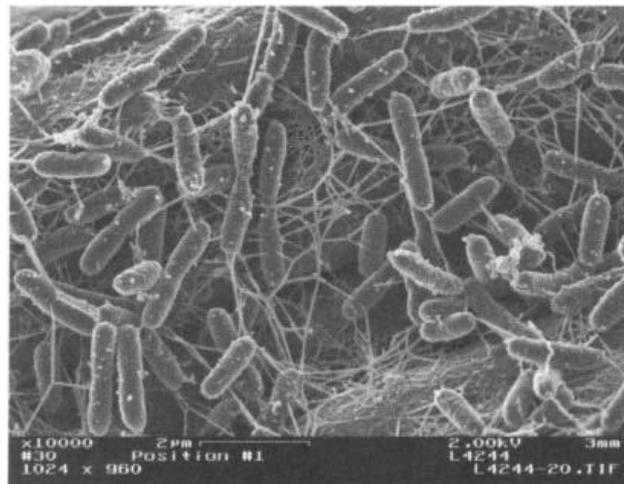


Figura 1.2: Nanocables producidos por *Shewanella oneidosis* MR-1 del ánodo de una CCM (Fuente: Gorby & Beveridge, 2005).

1.3.2 Aspectos eléctricos de una CCM

Una CCM produce electricidad a medida que consume materia orgánica, y los responsables de consumir esa materia orgánica son los MO que tapizan el ánodo, esto lo hace complejo desde el punto de vista eléctrico. El voltaje generado es más complejo de entender o predecir que el de una celda química, como podría ser la clásica pila de

Daniell⁷; en una CCM el voltaje generado depende de cómo las bacterias colonizan el electrodo y fabrican enzimas o estructuras necesarias para transferir electrones al ánodo. En cultivos mixtos, diferentes bacterias pueden crecer, estableciendo diferentes potenciales, e incluso para una cultura pura el potencial no puede predecirse. Sin embargo, hay límites a las tensiones máximas que se pueden generar con base en relaciones termodinámicas para el/los donante/s de electrones y el/los aceptador/es (Logan, 2008).

El voltaje de circuito abierto (VCA) teórico de una celda es función de las reacciones que se producen en cada compartimento, concentración de las especies y de la temperatura. En la práctica, el máximo voltaje generado por una CCM se obtiene después de algún tiempo en ausencia de corriente, y no es el correspondiente al teórico, ya que tiene en cuenta las pérdidas internas. El VCA máximo típico alcanzado por una CCM es de alrededor de 0,8 V. Por ejemplo, para una celda en la que se consume acetato (16,9 mM) en el ánodo (según reacción 1.2) y se reduce oxígeno (0,2 bar) en el cátodo (según reacción 1.6), a pH=7 y una temperatura de 25 °C, el límite termodinámico que se tiene en el voltaje generado por la celda es de 1,105 V (Logan, 2008).

Durante la generación de corriente, los voltajes alcanzados son mucho más bajos y, por lo general, inferiores a 0,6 V, debido a las pérdidas por sobrepotenciales. La polarización de activación ocurre durante la transferencia de electrones desde o hacia un compuesto que reacciona en la superficie del electrodo, asociada con la energía de activación necesaria para una reacción de oxidación o reducción. Las pérdidas de activación pueden reducirse aumentando el área de superficie del electrodo, mejorando la catálisis del electrodo, aumentando la temperatura de operación y mediante el establecimiento de una biopelícula enriquecida en el ánodo (Scott & Hao Yu, 2016).

El estudio de CCM a escala de laboratorio produce valores bajos de corriente, por lo que comúnmente se mide el voltaje generado entre los electrodos. Se conecta una resistencia de valor conocido, midiendo el voltaje se puede calcular la corriente producida. La ley de Ohm (ec. 1.12) brinda la relación entre dichos valores.

$$V = i * R_{ext} \tag{1.12}$$

⁷Zn|Zn²⁺_(aq)||Cu²⁺_(aq)|Cu

Donde:

- V es el voltaje generado entre los electrodos [V]
- i es la corriente que circula a través del circuito externo [A]
- R_{ext} es la resistencia conectada en el circuito externo [Ω].

Conociendo el voltaje y la corriente generada, se puede construir la curva de polarización de la celda, tal como se muestra en la figura 1.3. La curva de polarización de la celda muestra el rango de voltajes y corriente generados por el dispositivo, cada punto es un punto de estado estacionario para una resistencia externa determinada. Como observación del grafico se puede decir que si se extrapola la curva y se la interseca con el eje vertical, el voltaje obtenido en general es menor al VCA efectivamente medido.

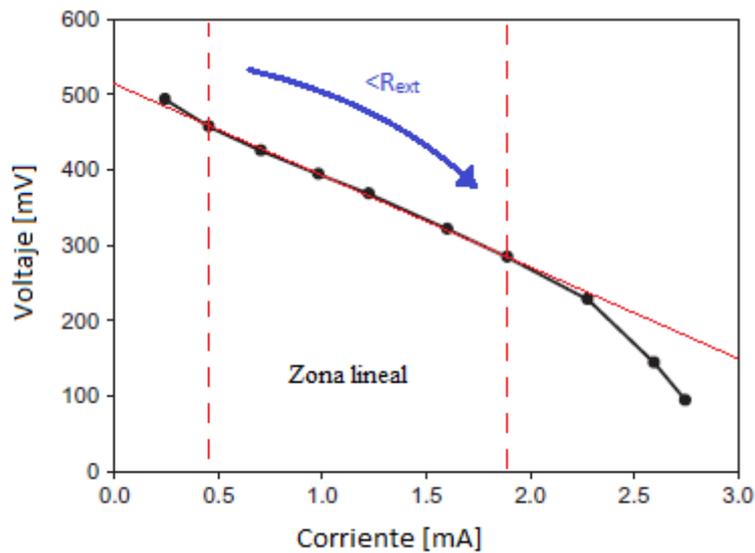


Figura 1.3: Típica curva de polarización obtenida para una CCM con cátodo aireado.

Con el voltaje y la corriente se puede calcular la potencia generada por la celda, a partir de la ecuación 1.13.

$$P = i * V \tag{1.13}$$

Donde:

- P es la potencia [W].

Para poder comparar dispositivos se suele usar la densidad de potencia. Comúnmente se emplean la densidad volumétrica (por volumen de compartimento anódico vacío), y la densidad superficial, por unidad de área proyectada de electrodo

(ec. 1.14), ánodo generalmente, o de membrana. La experiencia muestra, sin embargo, que extrapolar los resultados a reactores de gran escala no suele ser confiable (Scott & Hao Yu, 2016).

$$dP = \frac{i * V}{A_e} \tag{1.14}$$

Donde:

- A_e es el área proyectada del electrodo, ánodo en general [m^2]
- dP la densidad (superficial) de potencia [W/m^2].

Conociendo la densidad de potencia (por unidad de área o volumen) y la corriente (o densidad de corriente), se puede obtener la curva de potencia de la celda, como se muestra en la figura 1.4.

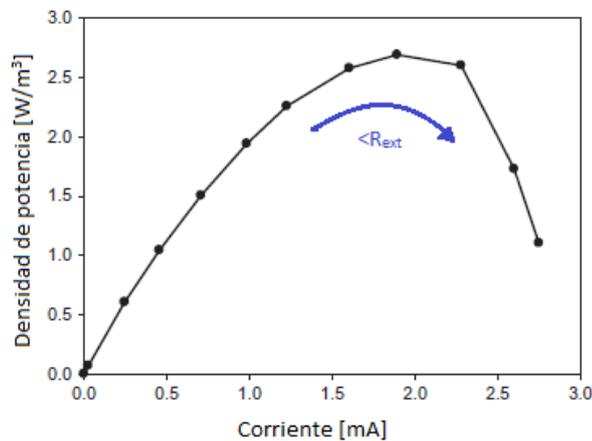


Figura 1.4: Típica curva de potencia de una CCM

En la figura 1.4 se puede observar que la curva de potencia tiene forma de parábola invertida, pasando por un máximo de potencia en un punto de la curva. Cada punto corresponde al punto de equilibrio de la celda con una resistencia determinada. La condición de circuito abierto, en que la resistencia externa es infinita, está representada por el punto (0,0), y a medida que se avanza hacia la derecha la resistencia externa va en disminución.

1.3.2.1 Resistencia interna (RI) de una CCM

La RI de la celda determina en gran medida la energía eléctrica que se desprende de ella, y depende de la combinación de todas las variables seleccionadas en su fabricación y operación, principalmente de la estructura de la celda, sus materiales y dimensiones. Por ejemplo, el modelo de una celda de doble cámara tiene más resistencia interna que las de simple cámara (celdas de los mismos materiales y dimensiones en

general), ya que los protones difunden a través del fluido sin tener que pasar por la membrana (Wu et al., 2018); y en particular las celdas de doble cámara con puente salino tienen mucha más resistencia interna que las que utilizan membranas de intercambio iónico (Min et al., 2005).

Existen varios métodos a partir de los cuales se puede calcular la RI de una CCM; el primer método, comúnmente usado para estimar la RI de la celda, se desprende del gráfico de potencia (figura 1.4), donde la resistencia conectada en el punto máximo de la curva se considera igual a la RI de la celda. Mientras que el segundo método, gráficamente se puede observar en la curva de polarización (figura 1.3), en la que se tiene una zona de relación lineal entre voltaje y corriente (la zona delimitada por las líneas punteadas), si se traza una recta con los puntos pertenecientes a dicha zona (línea roja), de la pendiente de la recta se puede obtener el valor de la RI de la celda. Los dos métodos mencionados representan formas rápidas y sencillas de estimar la RI de una CCM, mientras que existen métodos más precisos, tales como la espectroscopia de impedancia electroquímica y métodos de interrupción de la corriente, pero son más complejos y requieren del uso de un potencióstato (Logan 2008).

1.3.3 Rendimiento de una CCM

Definir el rendimiento de una CCM es importante para poder comparar distintas celdas y determinar cuál es la más conveniente para el uso que se le va a dar.

La generación de energía en una CCM se expresa con frecuencia sobre la base del volumen del reactor, lo que es consistente con una tradición en ingeniería. Sin embargo, como el costo de una CCM se relaciona más con el área de sección transversal de los materiales de los electrodos y las membranas, la comparación del rendimiento de CCM en términos de volumen del reactor no resulta en un análisis precisamente útil.

La densidad de potencia por unidad de área de electrodo o membrana (W/m^2) se usa con frecuencia para indicar el rendimiento, ya que está vinculada a la capacidad del sistema para suministrar energía en relación con el tamaño y el costo de la celda. Sin embargo, la densidad de potencia máxima puede que no sea el punto de operación deseable, ya que el voltaje o la corriente pueden ser demasiado bajos, lo que requiere más celdas en una pila y reduce la eficiencia del combustible (Scott & Hao Yu, 2016).

Cuando se considera que las CCM son un medio para tratar las aguas residuales, es importante evaluar el desempeño general en términos de la DBO, la DQO o la eliminación total de carbono orgánico. La eliminación de la DQO es una medida común

para la eficiencia del tratamiento de aguas residuales. La eficiencia de eliminación de DQO es la relación entre la DQO eliminada y la de ingreso, mide la conversión fraccional del combustible disponible utilizado; ya sea en corriente eléctrica, biomasa o mediante reacciones competitivas con aceptadores de electrones alternativos (por ejemplo, oxígeno, nitrato y sulfato).

La eficiencia coulombica (eléctrica) (EC) se define como la relación entre la carga recuperada y la totalidad de carga disponible en el sustrato (ec. 1.15), se calcula a partir de la carga producida en relación con la generada teóricamente a partir de la oxidación del sustrato (Logan, 2008).

$$EC = \frac{\text{Culombios recuperados}}{\text{Total de culombios en el sustrato}} \quad (1.15)$$

1.3.4 Diseño y puesta en marcha de una CCM

Inicialmente la celda debe diseñarse, definir su tamaño, estructura y configuración, a la vez que los materiales con que se construya la estructura sean resistentes, inertes química, eléctrica y biológicamente, y en lo posible de amplia disponibilidad y bajo costo.

En este punto es importante tener en cuenta que a escala de laboratorio los resultados de las investigaciones indican que a menor tamaño de celda se produce una mayor densidad de potencia de salida por volumen de celda (Tabassum et al., 2021; Scott, 2016), como se muestra en la figura 1.5, donde se observa la recopilación de numerosos trabajos y se informa la máxima densidad de potencia volumétrica comparada con el volumen de reactor (un análisis similar se podría hacer con la densidad de potencia superficial y el área de electrodos).

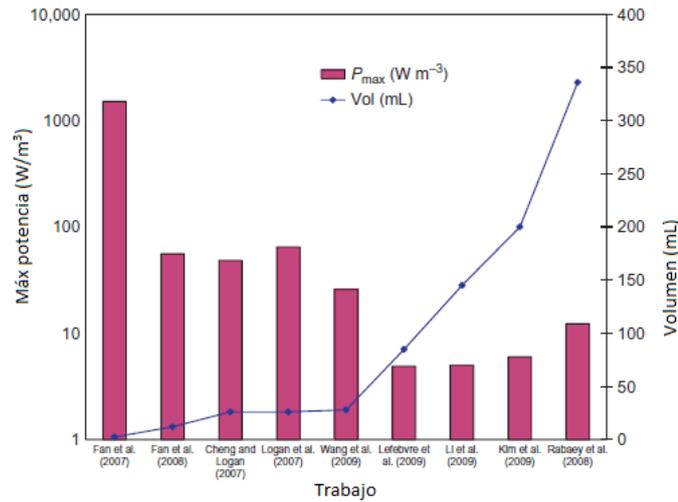


Figura 1.5: Comparación de distintos trabajos que informan el volumen y la MdP por volumen de celda en CCM de cámara única operadas con acetato como sustrato (Gráfico extraído del libro *Microbial Electrochemical and Fuel Cells: Fundamentals and Applications*).

Una consideración valiosa es con respecto a las dimensiones de los electrodos y la membrana de intercambio, en caso de ser requerida. En la figura 1.6 se muestran dos gráficos obtenidos por Oh & Logan (2006); de donde se desprende que la forma más eficiente de operar una CCM es cuando los electrodos y la membrana de intercambio tienen dimensiones similares, ya que cuando uno de ellos tiene área considerablemente menor a las otras dos, resulta limitante en la generación de energía eléctrica. Otra observación al respecto, es que el incremento de la potencia al aumentar el área de ánodo es abrupto a valores pequeños, pero con pendiente pequeña luego del salto inicial, en comparación al segundo caso, donde el aumento del área de cátodo muestra una relación prácticamente lineal con la potencia generada.

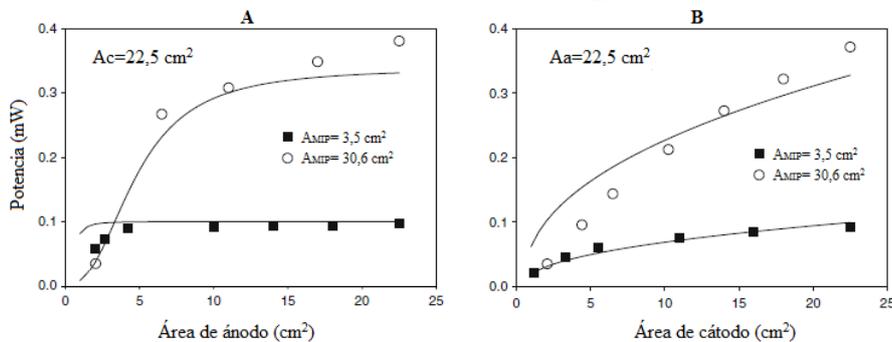


Figura 1.6: Potencia en función del **A)** área de ánodo ($A_{cátodo}=22,5 cm^2$), y **B)** área de cátodo ($A_{ánodo}=22,5 cm^2$); para $A_{membrana}=3,5 cm^2$ ($R_{ext}=1000\Omega$) o $A_{membrana}=30,6 cm^2$ ($R_{ext}=178 cm^2$). Fuente: Oh & Logan, 2006.

Una vez construida la estructura se debe hacer la puesta en marcha, este es un proceso que tiene por objetivo poblar el ánodo de una biopelícula de MO exoelectrógenos; consiste en poner a funcionar la celda inoculando una colonia, mixta o pura de MO en el compartimento anódico, junto con una fuente de materia orgánica (aguas residuales o solución de acetato de sodio, por ejemplo), micronutrientes necesarios para su proliferación y una solución buffer para amortiguar las variaciones de pH. En el compartimento catódico (en caso de corresponder), se adiciona una solución buffer por las mismas razones y se lo mantiene con aireación externa continua.

El procedimiento típico consiste en medir el voltaje de circuito abierto (VCA) luego de aproximadamente 30 minutos de haber abastecido a cada compartimento, registrar el valor y luego conectar las celdas mediante una resistencia externa hasta que el voltaje leído es inferior a 0,01 V. Pasado ese tiempo, se retira el sobrenadante de cada cámara y se renuevan las soluciones en cada compartimento, repitiendo los pasos anteriormente mencionados, con los datos obtenidos de VCA se construye un gráfico de voltaje en función del tiempo, donde el VCA aumenta continuamente a medida que el ánodo va cubriéndose de MO. La puesta en marcha finaliza cuando el VCA se mantiene aproximadamente constante, este tiempo varía entre 4 y 103 días (Buitrón et al., 2017); dependiendo de varios factores, como pueden ser: el inóculo, el material del ánodo, la resistencia externa utilizada, la configuración de la celda, sus condiciones de operación, concentración de sustrato, etc. En ese momento se considera que el ánodo está cubierto completamente por MO y puede comenzar a funcionar normalmente.

1.3.5 Factores que afectan el rendimiento de una CCM

El rendimiento de una CCM depende de muchos factores, a continuación, se mencionan algunos de ellos y su impacto en el desempeño de la celda.

1.3.5.1 Distintas configuraciones

Existen distintas configuraciones de CCM, de dos cámaras, de única cámara, y a su vez estas pueden funcionar en modo continuo o discontinuo, dependiendo de la forma en que se provee el sustrato.

En una CCM de única cámara, dentro del mismo compartimento se sitúan el ánodo y el cátodo, y se ubican de tal manera que el ánodo se encuentre sumergido en condiciones anaerobias mientras que el cátodo se expone al aire, en otro extremo de la celda. En este tipo de configuración no se suele utilizar una separación física entre las regiones anódica y catódica (Tremouli et al., 2018; Wu et al., 2018).

En una CCM de doble cámara, los compartimentos se separan físicamente mediante una membrana, generalmente de intercambio protónico, o por un puente salino. Si bien el puente salino es una opción viable, tiene la desventaja de resultar en un modelo con elevada resistencia interna, por lo que no es muy usado.

En cuanto a costos de fabricación, el de una CCM de única cámara es menor al de una CCM de doble cámara, ya que no requiere del uso de membranas de intercambio ni puentes salinos. Energéticamente también es más económica, puesto que en general las celdas de dos compartimentos requieren aireación externa mientras que las de cámara única no. Por otro lado, una celda de única cámara tiene una complejidad menor que una doble, pues en esta última se debe mantener ambas soluciones separadas, se debe cuidar de la integridad de la membrana y de su limpieza periódica. El tener dos compartimentos separados implica el tener dos soluciones distintas, algo fácil de realizar en condiciones de laboratorio, pero más complejo si se piensa a gran escala en por ejemplo una planta de tratamiento de aguas residuales. Otra ventaja comparativa de la CCM de única cámara es que la resistencia interna que presenta es menor a la de una CCM de doble cámara, este es un factor que tiene gran influencia en la generación de energía eléctrica de la celda (Logan, 2008).

Una ventaja de la configuración de doble cámara, es que al mantener los electrodos en cámaras separadas se evita que MO se desplacen hasta el cátodo, depositando en él los electrones desprendidos de su proceso metabólico, evitando transitar el circuito externo y, por ende, disminuir la energía eléctrica generada al igual que la eficiencia Coulómbica.

1.3.5.2 Materiales de una CCM

La elección de los materiales en una CCM es fundamental, tanto por el costo de fabricación como por el rendimiento obtenido. La estructura de la celda debe ser realizada con materiales inertes, que no alteren la generación de energía eléctrica ni el medio de reproducción de los MO. La mayoría de las estructuras de CCM a escala de laboratorio son construidas con vidrio o polímeros. Las uniones entre electrodo y alambre conductor, así como la unión entre las paredes de la celda, se deben sellar con epoxi (Logan, 2008).

Los tres materiales más importantes y decisivos en una CCM (dado que impactan directamente en el desempeño y costo de la misma), son el del ánodo, el del cátodo y el de la membrana de intercambio (si corresponde).

En el electrodo anódico se desarrolla la biopelícula de MO; los requisitos que debe cumplir el material con el que se construya son: altamente conductor, no corrosivo, área de superficie específica alta (área por volumen), alta porosidad, barato y fácil de manipular y escalar a tamaños más grandes (Logan, 2008).

El material más comúnmente utilizado es el carbono. Existen numerosas presentaciones en que este material está disponible para su uso en CCM, tales como: papel de grafito, malla de carbono, tela de grafito, barra de grafito, cepillo de fibra de grafito, etc. Su amplia utilización radica en sus propiedades; su estabilidad química en el inóculo microbiano, alta conductividad, área superficial específica alta, buena biocompatibilidad y costo relativamente bajo. Los resultados informados en la literatura muestran que las estructuras de escobillas de carbono en comparación con las configuraciones planas (papel, malla, fieltro y lámina) dan una mayor densidad de potencia (Scott & Hao Yu, 2016).

Los metales tienen conductividades mayores a los materiales de carbono y son menos frágiles, sin embargo, se han probado varios metales como ánodos, el cobre, por ejemplo, ha mostrado inicialmente mayor generación de corriente que ánodos de carbono, pero resultó presentar problemas de corrosión y toxicidad con los MO (Zhu & Logan, 2013), características comunes a metales en general (Scott & Hao Yu, 2016). El acero inoxidable se ha probado como ánodo, pensando en las propiedades mecánicas del mismo y su posible implementación a gran escala; y si bien se sabe que genera mayor densidad de potencia que el cobre (Zhu & Logan, 2013), utilizado en una CCM de biocátodo con agua marina, con ánodo y cátodo de acero inoxidable, se encontró que da buenos resultados como biocátodo, pero no como ánodo, ya que limitaba la generación de energía (Dumas et al., 2007). El titanio es otro metal que se ha probado como ánodo, en estado puro logra muy poca generación de corriente, menos de $0,1 \text{ A/m}^2$, mientras que con recubrimiento de platino se logra una densidad de corriente de entre 2 y $2,5 \text{ A/m}^2$ (ter Heijne et al., 2008).

Los metales nobles pueden reducir la resistencia interna de la celda, pero su elevado costo no los hace viables para su uso en CCM, al menos no en estado puro (Scott & Hao Yu, 2016). Ejemplo de metales nobles implementados en CCM son: oro, que pulverizado sobre papel de carbono con espesor de 50 nm y 100nm (usado como electrodos de la CCM), mostró aumentar la densidad de potencia de la celda 1.22 y 1.88 veces, respectivamente, en comparación al obtenido con electrodo de papel carbón

simple (control) (Alatraktchi et al., 2014); platino (Torabiyan et al., 2014) y plata (Ouitrakul et al., 2007).

Nuevos e innovadores materiales han sido propuestos para incrementar la energía eléctrica generada a partir de materiales económicos, como electrodos de grafeno 3D, obtenidos mediante técnicas de reducción química, logrando electrodos con gran superficie específica, alta conductividad y eficiente proceso de transferencia de carga (Pareek et al., 2019); ánodos porosos cerámicos derivados de polímeros basados en oxycarburo de silicio SiOC también se han implementado en CCM, logrando duplicar la densidad de potencia obtenida en comparación al ánodo de fieltro de carbono (211 mW/m² frente a 111 mW/m²) y una eficiencia de eliminación de DQO de aproximadamente el 85 %. Su buen desempeño se atribuye a su estructura porosa, superficie hidrofílica y área de superficie específica alta (39.89 m²/g) (Silva et al., 2019).

Otra innovadora tecnología aplicada a los electrodos anódicos son los nanomateriales, como nanotubos de carbono, los cuales aportan una mayor superficie específica para la proliferación microbiana, a la vez que favorecen la conductividad eléctrica y muestran buenas propiedades fisicoquímicas (Liu et al., 2020; Wang et al., 2014; Yaqoob et al., 2021).

En cuanto al material con que se fabrica el cátodo, debe cumplir a grandes rasgos, las mismas condiciones que el ánodo, es decir, debe ser altamente conductivo, no corrosivo, área de superficie específica alta, alta porosidad, barato, accesible y fácil de manipular y escalar a dimensiones más grandes.

El cátodo recibe los electrones provenientes del ánodo, en él se debe llevar a cabo (en caso de la reducción del oxígeno) una reacción trifásica, se deben encontrar el oxígeno en estado gaseoso y los protones en solución, sobre la superficie del catalizador en estado sólido; esto lo hace particularmente complejo. La mayoría de catalizadores óptimos para dicha reacción son metales nobles, es decir, que su costo es elevado, resultando muchas veces prohibitivo para su posible escalado (Logan, 2008).

Los electrodos de carbono o acero sin modificar, si bien muestran cierta actividad catalítica frente a la reacción, presentan generalmente sobrepotenciales muy altos para la reacción de reducción del oxígeno. Además, hay pérdidas de potencial durante la condición de circuito cerrado. Por lo tanto, las densidades de corriente alcanzadas usando cátodos basados en dichos materiales son muy bajas (Scott & Hao Yu, 2016). El material predilecto por su acción catalítica en la reacción de reducción de

oxígeno es el platino, que se utiliza en varios trabajos de investigación. El platino se emplea generalmente como recubrimiento en materiales base de carbono (electrodos C/Pt), cátodos de platino puro no solo son muy costosos, sino que además pueden generar incluso menor densidad de potencia en comparación a electrodos compuestos C/Pt (Lúpica, 2017).

El rodio, por su parte, con una concentración de $2,0 \text{ mg/cm}^2$ en base de fieltro de carbón, obtuvo un incremento de varios parámetros con respecto al electrodo de fieltro de carbón sin catalizador (control), como el VCA, que fue de $567 \pm 30 \text{ mV}$ frente a $498 \pm 23 \text{ mV}$ para el de control. La presencia de rodio logró disminuir la resistencia interna de la celda de 198Ω a 131Ω . Se obtuvo una eficiencia en la remoción de DQO de $93 \pm 2,2 \%$, mientras que con el cátodo de control se obtuvo $66,3 \pm 1,2 \%$. En cuanto a la máxima densidad de potencia obtenida, fue de $3,65 \text{ W/m}^3$ para el cátodo sin catalizador -y de $9,36 \text{ W/m}^3$ para el cátodo con rodio (Bhowmick et al., B 2019). Si bien los resultados obtenidos para este catalizador son buenos, el rodio es un metal muy escaso y de alto costo, lo que lo hace inviable para aplicaciones a gran escala.

Otros cátodos con catalizadores metálicos como Au (Verea et al., 2016), Ir, Ni, Cu, acero inoxidable, etc. también se pueden aplicar para la reacción de reducción de oxígeno, sin embargo, estos metales tienen menor actividad catalítica que el Pt hacia dicha reacción, dado el alto sobrepotencial en comparación al del Pt. Además, los cátodos metálicos distintos de Pt se oxidan más fácilmente electroquímicamente al potencial de reducción de oxígeno (Scott & Hao Yu, 2016).

Recientemente se han probado nuevos catalizadores en CCM en un intento por reemplazar al platino, por ejemplo, cátodos impresos con tinta conductora que contienen Co_3O_4 o Fe_3O_4 . Los resultados obtenidos mostraron que el cátodo con Co_3O_4 es una mejor opción que el platino, tanto en su desempeño eléctrico como en el aspecto económico. Los electrodos con Co_3O_4 y Fe_3O_4 lograron una eficiencia de eliminación de DQO superior al 90% , una densidad máxima de potencia de $6,62 \text{ W/m}^3$ y $5,06 \text{ W/m}^3$ respectivamente, frente a $2,95 \text{ W/m}^3$ para cátodo sin catalizador y $6,13 \text{ W/m}^3$ para el cátodo con Pt. La eficiencia coulombica, por su parte, fue de $22,3 \%$ con Co_3O_4 y $17,1 \%$ con Fe_3O_4 , frente al $11,2 \%$ sin catalizador y $21,1 \%$ con Pt. Para dichos recubrimientos, un análisis económico arrojó que normalizando la máxima densidad de potencia al costo del catalizador se tienen: $5,1 \text{ mW/USD}$ para el cátodo con Co_3O_4 , $3,8 \text{ mW/USD}$ con Fe_3O_4 y $3,2 \text{ mW/USD}$ para el cátodo con Pt, es decir que la potencia

netas de salida del primer cátodo es 1,6 veces mayor que el que tiene Pt como catalizador y 1,2 veces mayor que el segundo (Bhowmick et al., A 2019).

Existe un tipo especial de CCM, las de bio-cátodo (Kokabian et al., 2014; Huang et al., 2011; Zhao et al., 2019), en ellas la reacción en el cátodo es catalizada por MO; el estudio de este tipo de celdas es muy reciente, y brindan un buen panorama para el escalado de las CCM, ya que el material con que se construye el cátodo deja de requerir la presencia de catalizadores de alto costo, como los metales nobles, que resultan ser prohibitivos a gran escala. Los requisitos de un biocátodo son iguales a los del ánodo, por lo que carbono en sus distintas presentaciones representa el material más comúnmente usado (Huang et al., 2011).

Cuando la CCM es de dos cámaras, se utiliza un material separador para permitir el intercambio de iones y mantener la neutralidad eléctrica del sistema. Ejemplo de separadores son: membrana de intercambio catiónico, membrana de intercambio aniónico, membrana bipolar, membrana de microfiltración, membrana de ultrafiltración, telas porosas, fibra de vidrio, tela J y puente salino (Li et al., 2010).

Un puente salino consiste típicamente en un tubo que contiene agar-agar con sales disueltas, este conecta ambas cámaras y desprende iones positivos o negativos a cada celda para mantener la neutralidad eléctrica del sistema. Las membranas de intercambio iónico son comúnmente finas láminas de polímeros semipermeables que permiten el paso de iones positivos o negativos entre los compartimentos.

El tipo de separador usado en la celda, así como no usarlo, influye en la resistencia interna de la misma. Min et al. (2005) compararon el efecto de utilizar puente salino o membrana de intercambio de protones; ellos obtuvieron que la resistencia interna de la celda aumentó de $1.286 \pm 1 \Omega$ con membrana, a $19.920 \pm 50 \Omega$ con puente salino. A su vez, la densidad de potencia disminuyó de $40 \pm 1 \text{ mW/m}^2$ con membrana, a $2,2 \text{ mW/m}^2$ con puente salino. Es poco frecuente el uso de puente salino por parte de los investigadores debido al efecto que produce en la resistencia interna de la celda.

La reacción que se lleva a cabo en el ánodo desprende protones (ec.1.1 a 1.5), mientras que la que se produce en el cátodo los consume (ec.1.6 a 1.11), es por ello que las membranas predilectas, para el empleo en CCM, son las membranas de intercambio catiónico, y en particular Nafion, una membrana de intercambio protónico transparente de fino espesor, Nafion 117TM PFSA (un producto de Chemours, anteriormente DuPont), por ejemplo, tiene un espesor de 183 μm , esta membrana ampliamente

utilizada en CCM muestra una alta selectividad a los protones, pudiendo además transferir otros cationes como Na^+ , K^+ , NH_4^+ , etc.

A pesar del rápido desarrollo de los separadores en los últimos años, quedan barreras como el alto costo de las membranas o la limitación de la transferencia de protones y la fuga de oxígeno, que aumentan la resistencia interna y disminuyen el rendimiento de las CCM, y por lo tanto, limitan su aplicación práctica (Li et al., 2010).

Cuando las celdas son de única cámara, no suelen utilizar separadores, sin embargo, a veces emplean membranas que separan el cátodo de los componentes aniónicos para evitar un cortocircuito entre los electrodos (Goswami & Mishra, 2018; Ramirez-Nava et al., 2021). En caso de no usar separadores se tiene la ventaja de que el costo de la celda disminuye, mientras que lo negativo de esta opción es que baja la eficiencia coulombica y puede afectar la generación de energía debido al alto flujo de oxígeno a través del cátodo (Logan, 2008).

1.3.5.3 Microorganismos (MO) utilizados

Al operar una CCM existen dos posibilidades de biomasa a utilizar; una son las colonias puras, esta opción es importante porque sirve para conocer los mecanismos de transferencia de electrones, por ejemplo, y la otra, el estudio de colonias mixtas, que resulta valioso en cuanto a las aplicaciones prácticas de las CCM (Dutta et al., 2018).

Las colonias puras más estudiadas son de las bacterias del género *Geobacteraceae* y *Shewanella*, son empleadas sin la necesidad de incorporar mediadores. Sin embargo, el rango de sustratos con los que se pueden alimentar se reduce a especies orgánicas simples como el acetato (Scott & Hao Yu, 2016). En particular, los *G. sulfureducens* son conocidos por su alta producción de corriente en comparación con otros cultivos puros (Nevin et al., 2008) y por su capacidad para formar biopelículas gruesas (50 μm) en los ánodos (Reguera et al., 2006).

Las comunidades microbianas mixtas que donan electrones al ánodo se logran a partir de sedimentos, digestores anaeróbicos y aguas residuales (lodo), y en su mayoría producen corrientes más altas que los cultivos puros (Nevin et al., 2008; Heidrich et al., 2017).

Gran parte de la bibliografía se refiere a *bacterias* exoelectrógenas y estas, a su vez, son las más ampliamente estudiadas y probadas en CCM, sin embargo, se sabe que también existen celdas que utilizan algas para generar energía eléctrica (Xu et al., 2015;

Paul Das, 2015). Por ende, el término *microorganismos* exoelectrógenos puede ser más representativo de la colonia generadora de corriente en las CCM.

El material con el que está construido el ánodo también puede influir sobre la composición de MO en la biopelícula, por ejemplo, mayores densidades de nanopartículas de oro pulverizadas sobre el electrodo anódico producen comunidades bacterianas más diversas (Alatraktchi et al., 2014).

1.3.5.4 Temperatura de trabajo

El rango de temperaturas en que una CCM puede operarse depende de las condiciones en que los MO puedan desarrollarse, crecer y llevar a cabo su proceso metabólico entregando los electrones producidos al electrodo anódico. Se han estudiado celdas a temperaturas de rangos termofílico, mesofílico y psicrófilo, mostrando en general mayores rendimientos a mayores temperaturas. La mayoría de celdas estudiadas se han trabajado a temperatura ambiente, entre 20 °C y 35 °C, este rango de temperaturas además representa una condición óptima para la proliferación de un gran número de MO (Logan, 2008).

1.3.5.5 Sustrato

El sustrato es el principal combustible de una CCM, este se oxida en el compartimento anódico gracias a la acción de los MO presentes en él. En la investigación de CCM el sustrato utilizado por excelencia es el acetato, este compuesto tiene la característica de ser simple, fácilmente asimilable por MO exoelectroactivos (permitiendo su proliferación) y evitar conversiones microbianas alternativas como la metanogénesis y la fermentación (Bond et al., 2002; Aelterman, 2009).

Si bien en condiciones de laboratorio el acetato brinda los mejores resultados en materia de conversión y generación de energía, no se debe perder de vista que en condiciones prácticas (por ejemplo en una PTAR), el sustrato con que se abastece una CCM no es de libre elección del operario, por el contrario, es una mezcla de varios compuestos distintos, de mayor o menor complejidad dependiendo de su procedencia. Derivado de esto, se ha probado una numerosa cantidad de sustancias químicas en CCM, obteniendo resultados satisfactorios para prácticamente cualquier sustancia orgánica biodegradable (por ejemplo, glucosa y polímeros complejos como el almidón y la celulosa); también se han utilizado aguas residuales sintéticas y reales, hasta incluso compuestos inorgánicos (Pant et al., 2009).

1.3.5.6 pH

Las reacciones en cada electrodo de una CCM con cátodo aireado implican electrones, en el ánodo se generan y en el cátodo se consumen, por ende, el pH es un parámetro importante para analizar. Como la reacción llevada a cabo en el cátodo tiene protones como reactivos, una opción que se podría plantear es acidificar el medio, pero esto no es viable, ya que en celdas de dos compartimentos representaría pérdidas de voltaje en la membrana, y en celdas de una cámara resultaría en un medio inhóspito para la proliferación microbiana (Logan, 2008). El buffer de fosfato (PBS, por sus siglas en inglés *Phosphate Buffered Saline*) es muy empleado bajo condiciones de laboratorio, sin embargo, su aplicación es poco recomendada en el tratamiento de aguas residuales, ya que aporta nutrientes a las aguas, que favorecen la eutrofización de cursos de agua naturales (Wang et al., 2018). Además, también se pueden generar gradientes de pH que inciden en el desempeño eléctrico de las celdas (Huang et al., 2011).

En 2018, Wang y su equipo estudiaron la posibilidad de reemplazar el uso de solución buffer por trabajar combinando modo discontinuo y recirculación, obteniendo buenos resultados. Lograron estabilizar el pH entre 7 y 7,55 sin la necesidad de usar una solución buffer para caudales de recirculación de 0; 4; 40 y 240 ml/ min. En particular, para el caudal de 40 ml/min se obtuvo la menor resistencia interna de celda y la mayor densidad de potencia (Wang et al., 2018).

1.3.5.7 Oxidante en el cátodo

El oxidante que reacciona en el cátodo determina en gran medida cuál es el rendimiento que la celda tendrá. Los oxidantes típicos probados a escala de laboratorio son: oxígeno (O_2), ion nitrato (NO_3^-), ion permanganato (MnO_4^-) y el ion férrico (Fe^{3+}), entre otros.

De los reactivos mencionados destaca el permanganato por dar los más altos rendimientos. Sin embargo, la necesidad de aplicar las CCM a procesos reales desalienta su uso, en la práctica son mayormente utilizadas las llamadas CCM de cátodo aireado, es decir, celdas en que el oxidante es el oxígeno. La razón de esto es la amplia disponibilidad de oxígeno combinada con que no produce subproductos que contaminen las corrientes de proceso (Logan, 2008). Un aspecto negativo de usar oxígeno como reactivo es la necesidad de catalizadores químicos costosos, tal como ya se mencionó.

Una variante innovadora son las CCM de biocátodo (Huang et al., 2011; Kokabian et al., 2014). En ellas, a diferencia de los clásicos cátodos abióticos, los MO

son usados como biocatalizadores para aceptar electrones a partir del cátodo y así reemplazar a los catalizadores químicos costosos. Los biocátodos pueden ser aeróbicos o anaeróbicos, y su estudio es de gran interés por su bajo costo, capacidad auto-regenerativa y sostenibilidad.

1.3.5.8 Fuerza iónica de la solución

La salinidad de una solución mejora la conductividad y, por lo tanto, disminuye la resistencia interna del sistema. Lefebvre y sus colaboradores (2012) analizaron el efecto de incrementar la salinidad en el compartimento anódico, ellos utilizaron NaCl y encontraron que aumenta la generación de energía eléctrica y disminuye la resistencia de la celda a medida que aumenta la concentración de la sal, sin embargo, a valores muy altos el efecto sobre el proceso metabólico de los MO hace descender drásticamente el rendimiento de la celda. La eficiencia coulombica es afectada también, incluso a valores bajos de concentración de la sal.

1.3.6 CCM apiladas

Una CCM por si sola produce bajos potenciales y valores de corriente, para obtener un valor más significativo de energía pueden conectarse varias celdas en serie para aumentar el voltaje o en paralelo para aumentar la corriente, como con cualquier pila o celda electroquímica. En 2018 Liu y su equipo de trabajo realizaron varias experiencias comparando estos tipos de conexión (utilizando benceno como contaminante), obteniendo que en serie aumenta el VCA y disminuye considerablemente el tiempo de remoción de impurezas (la mitad del tiempo requerido por una única celda). Mientras que en paralelo aumenta la MdP y la J.

Las celdas pueden ser apiladas también combinando serie y paralelo, y tanto el rendimiento como los costos operativos dependen en gran medida de cómo se apilan (Zheng & Zhen, 2016; Mehravanfar et al., 2019).

Las CCM apiladas en serie han mostrado problemas de cortocircuito e inversión de voltaje, efectos atribuidos a que son dispositivos biológicos con una gran sensibilidad frente a la provisión de sustrato y consumo del mismo (Aeltermann et al., 2006; Oh & Logan, 2007). Lo que se ha observado es que dentro del conjunto de celdas conectadas en serie alguna que haya experimentado una disminución de sustrato en comparación a otras adyacentes, pasa a disminuir considerablemente su voltaje, hasta incluso hacerlo negativo, disminuyendo a su vez el voltaje del sistema global. Para mitigar estos efectos se ha propuesto, por ejemplo, alternar la conexión de las celdas, es decir, no conectar

celdas contiguas entre sí (Zheng & Zhen, 2016), o trabajar en flujo continuo (Kuchi et al., 2018; Valladares Linares et al., 2018), obteniendo buenos resultados, en ambos casos.

1.3.7 Escalamiento de CCM

Las CCM tienen un futuro prometedor en la reducción del impacto ambiental generado por la actividad humana. Si bien todavía no han sido implementadas a gran escala, muestran un buen poder de adaptabilidad, ya que pueden utilizarse para tratar aguas residuales de numerosas industrias y en un amplio rango de temperaturas, a la vez generan energía eléctrica (Khandaker et al., 2021). Cuando se habla de “gran escala” en estas celdas se hace referencia a tratar volúmenes significativos de efluentes a la vez que se genere una cantidad de energía capaz de ser aprovechada.

El estudio de las celdas a escala de laboratorio es valioso para encontrar materiales que las hagan viables económicamente, y posibles configuraciones de las mismas, mientras que probar las celdas en sistemas reales ayuda a comprender cuáles son las configuraciones más apropiadas, la eficiencia de operación, la resistencia y comportamiento de los materiales a largo plazo, etc. Las aguas residuales contienen entre 3 y 10 veces la energía que requiere para su tratamiento (Tommasi & Lombardelli, 2017), lo que significa que el proceso de tratamiento de aguas residuales podría en un futuro convertirse en un proceso autosustentable o incluso generar energía adicional.

Teóricamente, existen dos opciones para escalar las CCM, una consiste en ampliar el reactor único, y la otra en apilar múltiples reactores en un solo sistema (modularización). Sin embargo, resulta menos viable la primera opción, ya que estos sistemas presentan resistencias internas muy grandes, evidenciadas en los bajos rendimientos obtenidos (ver figura 1.5). Mientras que la segunda opción consta de varios sistemas pequeños, que conectados en serie y/o paralelo son capaces de incrementar el voltaje o la corriente de salida, respectivamente, sin perder de vista las limitaciones y recaudos mencionados en el último párrafo de la sección anterior.

Los diseños con mayor potencial para ser escalados son: plano y tubular. Las celdas de diseño plano, al poder disminuir la distancia entre los electrodos, tienen la ventaja de presentar menores RI y además favorecen la difusión iónica. El diseño tubular, por su parte, ofrecen mayor flexibilidad a la ampliación del sistema, ya sea extendiendo la longitud del tubo o conectando más módulos (Liu et al., 2018; Rangabhashiyam et al., 2022).

Se ha estimado que el tiempo mínimo de operación de una CCM de sedimento, requerido para asegurar su factibilidad económica, es de 2,7 años (Tommasi & Lombardelli, 2017). Estas celdas tienen capacidad para remover hasta un $83,0 \pm 11,6$ % de DQO, un $87,9 \pm 11,1$ % de amoníaco e incluso color, sulfuro, aceite y compuestos fenólicos de las AR (Rangabhashiyam et al., 2022).

Si bien existen antecedentes del escalado de CCM, son pocos. Por ejemplo, Zheng y Zhen (2016) informaron los resultados de implementar esta tecnología en una planta de tratamiento de aguas residuales local del estado de Virginia, Estados Unidos. Ellos trabajaron con 96 módulos (de doble cámara), divididos en 12×8 , es decir, 8 filas de 12 módulos conectados en paralelo cada una. Luego se conectaron en serie las filas pares y las impares por separado (esto con la intención de evitar problemas de corto circuito). La experiencia duró más de 300 días y mostró fluctuaciones en el rendimiento del tratamiento, debidas a la calidad de las aguas residuales y factores operativos. Durante la experiencia se logró eliminar más del 75 % de DQO, el 90 % de sólidos en suspensión y el 68% del nitrógeno amoniacal, mientras que el fósforo y el nitrato acumulado debido a la nitrificación requirieron una eliminación adicional. El sistema generó una potencia de 200 mW aproximadamente, y fue extraída por un sistema de administración de energía para impulsar una bomba de corriente continua (Zheng & Zhen, 2016).

En 2018, Estrada-Arriaga y su grupo de trabajo analizaron el efecto de tratar aguas residuales domésticas usando conexiones en serie y en paralelo de CCM. La experiencia constó de 40 unidades de CCM de cátodo aireado (flujo continuo, con volumen total de 16 litros), distribuidas en 4 módulos de 10 unidades cada uno. Ánodos de fieltro de carbono, membranas de intercambio catiónico y cátodos de tela de carbono con una capa de PbO_2 de $0,5 \text{ mg/cm}^2$. Para conexión en serie se obtuvo una máxima densidad de potencia de 2500 mW/m^2 y una densidad de corriente de 500 mA/m^2 (resistencia de 100Ω) mientras que para conexión en paralelo la máxima densidad de potencia obtenida fue de $5,8 \text{ mW/m}^2$ y la densidad de corriente asociada de 24 mA/m^2 (resistencia de 100Ω) (Estrada-Arriaga et al., 2018).

1.3.8 FODA de las CCM

Hasta aquí se ha presentado un panorama general de las CCM. En la figura 1.7 se muestra un análisis FODA de esta nueva tecnología.

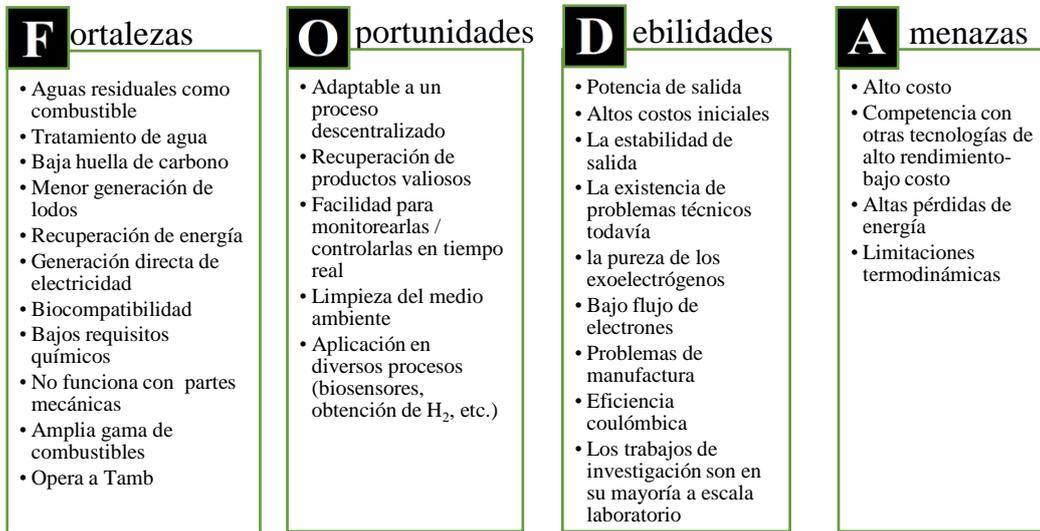


Figura 1.7: Análisis FODA (Fortalezas Oportunidades Debilidades Amenazas) de las CCM.

Fuente principal: Mohan et al., 2018.

CAPÍTULO 2 - Objetivos

2.1 Objetivo general

Construir, montar y poner en marcha distintas celdas de combustible microbianas. Analizar el efecto de la configuración y los materiales en el desempeño de las mismas. Realizar un estudio económico de su factibilidad y poder determinar el consumo de materia orgánica mediante un análisis de DQO.

2.2 Objetivos específicos

- Construir y poner en marcha distintas configuraciones de celdas de combustible microbianas.
- Tomar mediciones de voltaje (con distintas resistencias conectadas), renovando sustrato y buffer del cátodo, según corresponda, cada día de medición.
- Para distintas jornadas de medición, tomar muestras y obtener el consumo de materia orgánica mediante un análisis de DQO.
- Realizar un conteo de MO para determinar si existe relación entre la configuración y la población del ánodo.
- Realizar un análisis económico de las celdas considerando los materiales utilizados en su construcción.
- Analizar los resultados obtenidos, aspectos positivos y negativos.
- Proponer una configuración de celda para escalar a un proceso real de tratamiento de efluentes.

CAPÍTULO 3 – Materiales y métodos

3.1 Materiales y equipos, de medición y auxiliares, usados durante la experiencia

Durante el presente trabajo se utilizó una serie de materiales y equipos que se detallan a continuación, además, en la figura 3.1 se observan dos de los más relevantes para el trabajo, el pertinax de isla y el adquisidor de datos, cuya función y operación se describen más adelante.

- ❖ Pertinax
- ❖ de isla.
- ❖ Agitador magnético y medidor de temperatura 78HW-1.
- ❖ Pipetas- propipetas.
- ❖ Multímetro Zurich ZR-955.
- ❖ Cocodrilos.
- ❖ Aireador Risheng RS 2800.
- ❖ Computadora como receptora de datos.
- ❖ Jeringas.
- ❖ Guantes.
- ❖ Resistencias de 1182 Ω (4).
- ❖ Adquisidor de datos RS232/485.
- ❖ Balanza digital de precisión.
- ❖ Recipientes de plástico y vidrio.
- ❖ Cámara Thoma.
- ❖ Microscopio.
- ❖ Frascos esterilizados para la toma de muestra.
- ❖ Embudo y papel filtro.
- ❖ Tamiz para el filtrado del sedimento usado en la siembra.
- ❖ Tiras medidoras de pH.
- ❖ Viales de 10 ml, con tapa, para determinación de DQO.
- ❖ Espectrofotómetro.

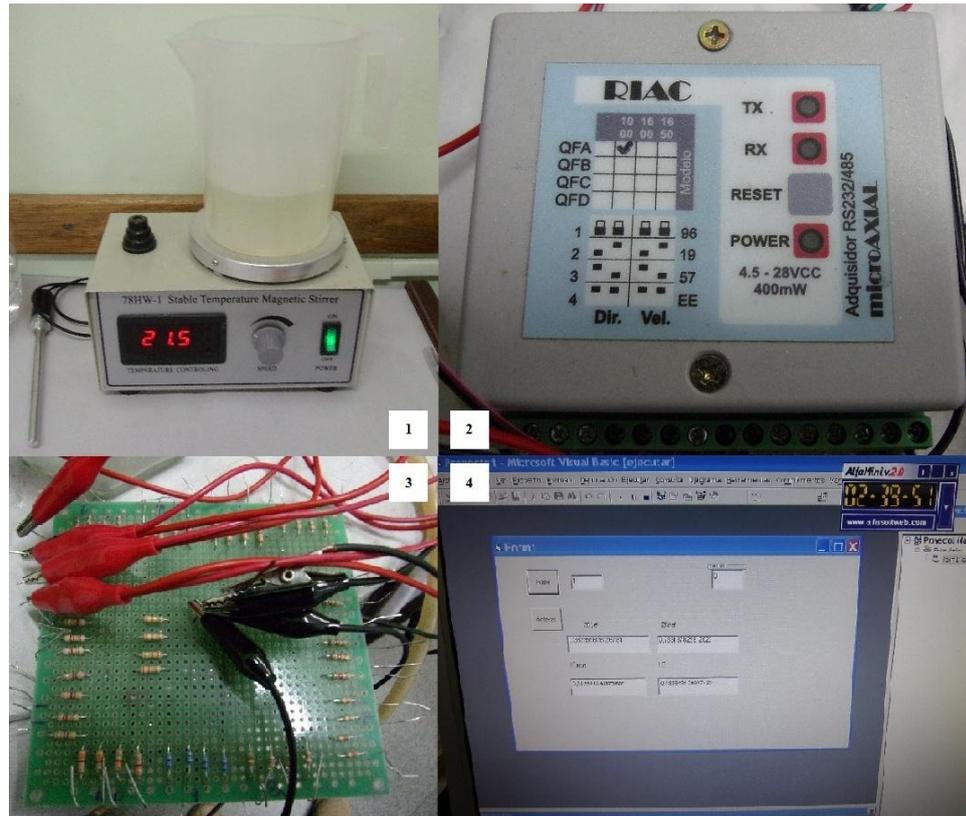


Figura 3.1: 1-Agitador magnético/termómetro. 2-Adquisidor de datos RS 232/485. 3-Pertinax de isla. 4-Foto de la pantalla mostrada por el programa, con la información obtenida del adquisidor de datos.

3.2 Pertinax de isla - resistencias

El pertinax de isla (figura 3.1-3) cuenta con 14 juegos de resistencias, cuatro de cada una, cuyos valores se observan en las columnas dos y cinco de la tabla 3.1 (son resistencias comerciales, cuya tolerancia es del 10%). Las resistencias se unen por un extremo, todas en el centro (donde se observan conectados los cocodrilos negros), la conexión a tierra. El otro extremo es el que se observa sobresaliendo de la estructura (donde se encuentran conectados los cocodrilos rojos, por ejemplo).

La resistencia que se observa en las columnas tres y seis de la tabla, resultan de calcular la resistencia equivalente de la conexión en paralelo entre la resistencia correspondiente del pertinax y la resistencia propia del adquisidor, de 20.000Ω (R N.º 15 en la tabla), necesaria para llevar a cabo las mediciones, utilizando la ecuación 3.1.

$$R_{eq} = \frac{1}{\frac{1}{R} + \frac{1}{20.000\Omega}} \quad (3.1)$$

Tabla 3.1: Resistencias que forman parte del pertinax de isla y la resistencia equivalente al conectarse con el adquisidor de datos (conexión en paralelo) de

$$R=20.000 \Omega.$$

N.º Resistencia	R [Ω]	R _{eq} [Ω]	N.º Resistencia	R [Ω]	R _{eq} [Ω]
1	56	56	9	2.690	2.371
2	99	99	10	3.200	2.759
3	267	263	11	4.660	3.779
4	466	455	12	8.020	5.724
5	675	653	13	9.870	6.609
6	986	940	14	38.200	13.127
7	1.190	1.123	15	-	20.000
8	1.492	1.388			

3.3 Construcción de las celdas

En el presente trabajo se estudió el efecto de distintos materiales y configuraciones de celdas; para ello se construyeron cuatro celdas base, dos de doble cámara y dos de única cámara. La estructura de cada una de las cuatro celdas base, fue realizada en vidrio de 5 mm de espesor, con pegamento de silicona neutro y la estructura soporte de las membranas, realizada con PVC espumado. Todos materiales simples, accesibles, baratos, resistentes e inertes química y biológicamente a las reacciones desarrolladas en cada celda. Las mismas se detallan a continuación:

Celda base I (CBI): Celda cúbica de dos cámaras con membrana de intercambio reciclada, obtenida de una batería de celular en desuso. Dimensiones de 6,0 cm (base) x 6,0 cm (profundidad, en la mitad se colocó la membrana) x 8,0 cm (alto), cada compartimento con un volumen vacío de 144 ml.

Celda base II (CBII): Celda cúbica de dos cámaras con membrana de intercambio protónico (MIP), Nafion117. Dimensiones 6,0 cm (base) x 6,0 cm (profundidad, en la mitad se colocó la MIP) x 8,0 cm (alto), cada compartimento con un volumen vacío de 144 ml.

Celda base III (CBIII): Celda cúbica de única cámara. Dimensiones de 7,0 cm (base) x 2,0 cm (profundidad) x 11,0 cm (alto), un volumen vacío total de 154 ml.

Celda base IV (CBIV): Celda cúbica de única cámara. Dimensiones de 6,0 cm (base) x 3,0 cm (profundidad) x 8,0 cm (alto), volumen vacío total de 144 ml. Esta celda tenía en una de sus caras el cátodo integrado a la estructura. El cátodo se encontraba en un soporte de PVC espumado, es de tela de carbono, con recubrimiento de platino 0,5

mg/cm^2 , con la cara recubierta hacia el interior de la celda, como indica la bibliografía (Logan, 2008). El cátodo conectado con alambre de cobre recubierto con cinta termocompresible para evitar problemas de corrosión.

A cada celda se le construyó una tapa en placa de policarbonato, plástico hueco, fácil de manipular, resistente, aislante e inerte química y biológicamente. A cada una se le realizaron aberturas para permitir el posicionamiento de los cables de conexión de los electrodos, de los aireadores para las celdas de doble cámara (en el compartimento catódico) y para el ingreso y salida de sustrato en el compartimento anódico (ver figura 3.2).

3.4 Estructura destinada al flujo continuo

Las cuatro celdas se trabajaron en modo continuo para el compartimento anódico. El sistema destinado a ello se divide en ingreso y egreso de sustrato. El ingreso de sustrato se logra de la siguiente forma: a partir de un recipiente plástico ubicado en un soporte sobre las celdas, con cuatro orificios en la base, donde se disponen cuatro tubos de silicona, cada uno con un robinete, un gotero y un estrangulador regulable, y destino final cada compartimento anódico. El egreso de sustrato se logra con cuatro sistemas sifón, cada uno consiste en tubos de plástico transparente unidos con codos del mismo material, se disponen en la celda como se muestra en el esquema de la figura 3.2 y su objetivo es evitar el desborde de las celdas a la vez que se controla la altura de líquido en cada compartimento anódico.

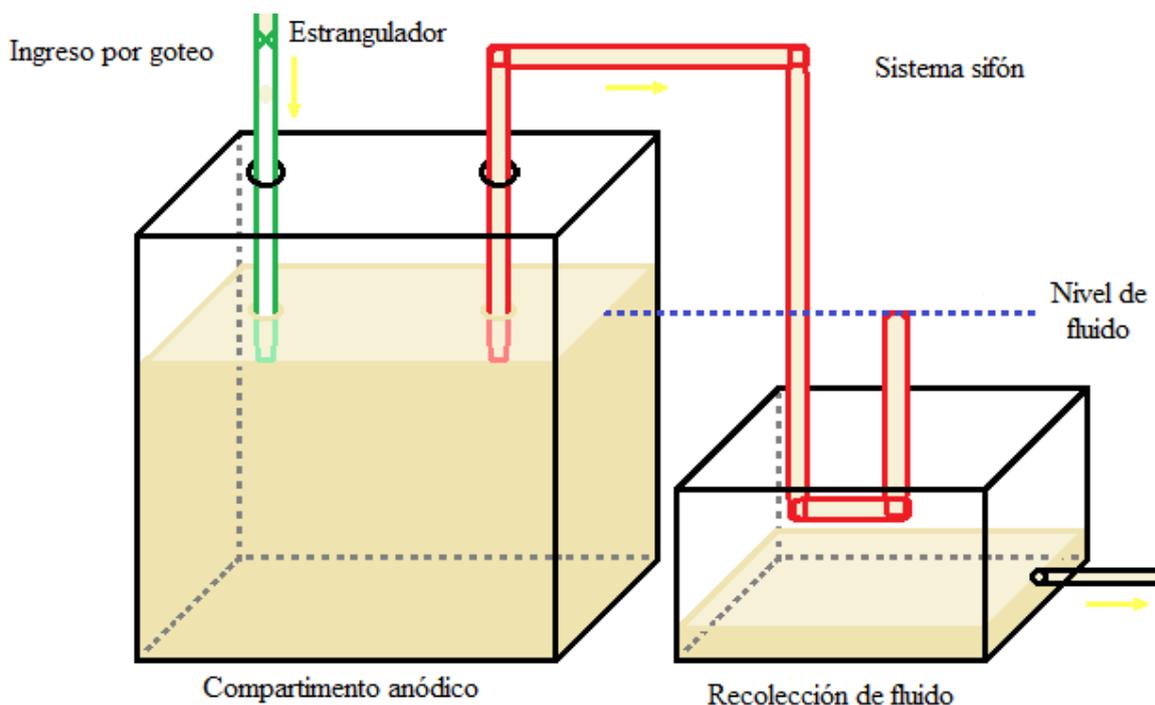


Figura 3.2: Esquema del sistema utilizado para trabajar en flujo continuo. En verde se observa el ingreso de sustrato fresco por goteo y en rojo el sistema sifón que permite mantener el nivel de fluido fijo. Las flechas amarillas indican la dirección del fluido.

Para permitir al sistema funcionar correctamente cada día de medición, se comenzó con el sistema sifón; luego de reabastecer cada compartimento se hizo uso de una jeringa plástica para succionar líquido por el tubo, logrando que todo quedara lleno de líquido, sin burbujas que impidieran su libre funcionamiento. Posteriormente, con el recipiente plástico conteniendo sustrato fresco se abrió el robinete y se reguló el estrangulador para permitir el ingreso de sustrato por goteo, a un ritmo de aproximadamente diez gotas por minuto para cada celda. A medida que avanzaba la experiencia la altura de líquido (sustrato fresco) en el recipiente plástico disminuía, en consecuencia, el goteo se frenaba ligeramente a través del tiempo, para evitar grandes variaciones manualmente se controló el ingreso de sustrato regulando el estrangulador. El líquido recolectado a la salida de cada sistema sifón se recogió en otro recipiente para posteriormente desecharlo.

3.5 Electrodo

Los electrodos utilizados en las celdas brindan el área superficial para que se produzca la reacción, sin llegar a reaccionar. En cada una de las cuatro celdas base se

usó un ánodo de tela de grafito, soportado en una estructura de PVC espumado adherido con pegamento de silicona neutro, igual al ya descrito para las membranas de las celdas [I](#) y [II](#). Las dimensiones de cada ánodo son de 4,0 cm x 4,0 cm (área expuesta). Se conectó cada uno con cable de cobre aislado con cinta termocompresible, lo que permite conectar el electrodo a una carga externa fácilmente, sin tener problemas de corrosión ni dañar los materiales. Cada celda base mantuvo el mismo electrodo anódico durante toda la experiencia, desde la puesta en marcha hasta concluir con la toma de datos.

El material con que se construye el cátodo es uno de los parámetros más decisivos en el rendimiento de una CCM, dado que la reacción que en él se lleva a cabo, cuando se consume el oxígeno presente en el aire como reactivo, requiere de la presencia de un catalizador para disminuir la energía de activación de la reacción (Logan, 2008).

En este trabajo el oxígeno presente en el aire actuó de reactivo, y se emplearon cátodos de 4,0 cm x 4,0 cm (área expuesta) de los siguientes materiales:

- Tela de grafito (**TDG**)
- Tela de grafito con recubrimiento de platino 0,5 mg/cm² (**TDG Pt**)
- Tela de grafito con tratamiento Wet Proofing 30% (**TDG WP**)
- Tela recubierta con grafito (**TRG**)

Los tres primeros construidos de la misma forma que los ánodos. En la [CBIV](#) el cátodo se dispuso integrado a la estructura, como ya se mencionó (capítulo 3.3). Mientras que la tela con recubrimiento de grafito se utilizó sin la estructura en PVC espumado (en la [CBIII](#)), y se conectó al cocodrilo directamente desde un extremo del electrodo.

Los tres primeros materiales mencionados se adquirieron de la tienda *Fuel Cell Store*⁸, el código de cada uno se brinda más adelante (tabla 3.5). La tela recubierta de grafito fue de producción propia, se realizó a partir de tela usada en la industria automotriz, adquirida en el mercado nacional, recubierta con grafito en polvo disuelto en una base de resina.

⁸ <https://www.fuelcellstore.com>

3.5.1 Distancia entre electrodos

La generación de energía eléctrica de las CCM aumenta al disminuir la distancia de los electrodos (Sangeetha & Muthukumar, 2012; Hong et al., 2009). Esto se debe a que los protones liberados en el ánodo deben difundir hacia el cátodo para reaccionar en él, y disminuir la distancia, disminuye la resistencia interna de la celda.

En el presente trabajo se operaron las celdas base [I](#), [II](#) y [IV](#) con un espaciado de electrodos de 1,5 cm (enfrentados), mientras que en la [CBIII](#) los electrodos se dispusieron alineados verticalmente, por lo que la distancia entre los electrodos no fue uniforme. La menor distancia entre ellos se informa en la tabla 3.2 como función de la profundidad de cátodo sumergido.

Tabla 3.2: *Distancia vertical (mínima distancia) entre los electrodos para la CBIII en función de la profundidad de cátodo sumergido.*

Profundidad de cátodo sumergido [cm]	Distancia vertical entre electrodos [cm]
0,2	3,3
0,5	3,0
1,0	2,5
1,5	2,0

3.6 Membrana de intercambio

Las celdas base I y II son de dos cámaras, en ellas se separaron los compartimentos mediante membranas de intercambio; la [CBI](#) tiene membrana de intercambio reciclada de batería de celular en desuso, mientras que [CBII](#) cuenta con membrana de intercambio protónico, Nafion117 (adquirida en *Fuel Cell Store*), un material ampliamente usado en CCM por sus buenos resultados.

La primera membrana se obtuvo del interior de una batería de celular, lo interesante del material es que es reciclado y de amplia disponibilidad, a diferencia de la segunda membrana, que es un material muy costoso e importado, lo que dificulta su implementación a gran escala.

Las dimensiones de cada membrana fueron de 3,8 cm (base) x 5,0 cm (alto).

3.7 Soluciones utilizadas

En los compartimentos anódicos se empleó una solución compuesta de macro y micronutrientes necesarios para la proliferación microbiana y solución buffer para permitir el correcto funcionamiento de la celda.

La solución se compuso de: PBS 50 mM enriquecido con cloruro de potasio y cloruro de amonio, acetato de sodio como principal fuente de carbono, minerales traza y extracto de levadura, los dos últimos como fuente de micronutrientes.

La preparación, por cada litro de sustrato, se realizó con:

- 50 ml de acetato de sodio 20.000 ppm.

Preparado a partir de $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (acetato de sodio trihidrato). 16,58 g en 500 ml de solución. El acetato es un sustrato comúnmente usado, ya que es un compuesto fácilmente asimilable por los MO (Pant et al., 2009).

- 12, 5 ml de solución de minerales traza (cuya composición se observa en la tabla 3.3).
- 0,2 g de extracto de levadura.

El extracto es la base soluble del autolizado de levaduras. Es rico en vitaminas, minerales, aminoácidos y minerales; micronutrientes que apoyan el crecimiento y desarrollo de los MO presentes en el compartimento anódico (Fuente: Hoja técnica, Laboratorios Britania S.A.).

- PBS 50 mM enriquecido con KCl (cloruro de potasio) y NH_4Cl (cloruro de amonio) para llevar a volumen (pH=7, medido con tiras de papel indicadoras de pH).

Cada litro de buffer enriquecido se preparó a partir de 2,452 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (sodio fosfato monobásico monohidrato); 4,576 g de Na_2HPO_4 (sodio fosfato dibásico anhidro); 0,31 g de NH_4Cl (cloruro de amonio); 0,13 g de KCl (cloruro de potasio).

Tabla 3.3: Sales utilizadas para preparar 500 ml de solución de minerales traza

Sal	Cantidad [g]	Sal	Cantidad [g]
$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,005	$\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3,065
$\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,05	$\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	0,25
$\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,05	Na_2MoO_4	0,0125
$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,005	$\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,0125
EDTA	1,145	NaCl	0,5
$\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,05	$\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,012
H_3BO_3	0,005	$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,136

En el compartimento catódico (para celdas base I y II) se utiliza únicamente PBS. Cada litro de solución preparada a partir de 2,452 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (sodio fosfato monobásico monohidrato); 4,576 g de Na_2HPO_4 (sodio fosfato dibásico anhidro). El pH logrado con el buffer es de 7, corroborado con el uso de tiras de papel indicadoras de pH.

3.8 Siembra

Si se piensa en un futuro escalado del sistema, lo más factible es que los ánodos sean poblados por colonias mixtas, ya que su utilización en PTAR implica el ingreso de corrientes contaminadas con MO, como se detalló en el capítulo 1 (contaminantes biológicos), haciendo imposible mantener cepas puras. Cuando una CCM funciona incorporada al proceso de tratamiento de AR, la siembra, o fuente de MO es generalmente la misma corriente de procesos (Zheng & Zhen, 2016; Valladares Linares et al., 2018; Srikanth et al., 2016). En pruebas de laboratorio es muy común obtener el inóculo de sedimento de ríos, lagos, lagunas e incluso del mar (Dumas et al., 2007; Hong et al., 2008; Song & Jiang, 2018).

En las celdas estudiadas se utilizó una colonia mixta de MO, cuyo origen radica en sedimento del río Negro, Provincia de Río Negro, Argentina. La forma de obtención fue realizando un pozo a la orilla del río, a 20 cm de profundidad, de donde se extrajo el sedimento observado en la figura 3.3; como se puede ver en la foto, el sedimento extraído incluía algas, ramas e impurezas no deseadas, por ende se lo filtró con un tamiz de malla fina y luego por decantación se eliminó el arenado y las partículas de mayor tamaño, obteniendo el sedimento empleado finalmente en la siembra.



Figura 3.3: Fotografía del sedimento extraído del río Negro.

3.9 Celdas estudiadas

Con los materiales y estructuras ya mencionadas se realizaron distintas combinaciones, obteniendo un total de 13 celdas a estudiar, detalladas en la siguiente tabla:

Tabla 3.4: Descripción de las celdas estudiadas.

Celda	Celda base	Membrana	Ánodo	Cátodo
C1	I	De batería reciclada	TDG 1	TDG
C2	II	Nafion 117	TDG 2	TDG Pt
C3	III	-	TDG 3	TDG WP (5mm sumergido)
C4	IV	-	TDG 4	TDG Pt
C5	I	De batería reciclada	TDG 1	TDG Pt
C6	II	Nafion 117	TDG 2	TDG
C7	III	-	TDG 3	TRG (5 mm sumergido)
C8	II	Nafion 117	TDG 2	TDG WP
C9	III	-	TDG 3	TDG Pt (2 mm sumergido)
C10	III	-	TDG 3	TDG Pt (5 mm sumergido)
C11	III	-	TDG 3	TDG Pt (10 mm sumergido)
C12	III	-	TDG 3	TDG Pt (15 mm sumergido)
C13	III	-	TDG 3	TDG Pt (en diagonal)

3.10 Puesta en marcha

El proceso de puesta en marcha se realiza para crear en el ánodo una película de MO capaces de generar energía eléctrica. Los ánodos con que se trabajó fueron 4 en total, todos de tela de grafito (TDG). Si bien los cuatro ánodos son iguales en materiales y dimensiones, se los ha identificado como *TDG 1*, *2*, *3* y *4*, correspondientes a las celdas base [I](#), [II](#), [III](#) y [IV](#) respectivamente.

Durante la puesta en marcha, la [CBI](#) funcionó con cátodo de tela de grafito ([C1](#)), la [CBII](#) con cátodo de tela de grafito recubierta con platino ([C2](#)) y la [CBIII](#) con cátodo de tela de grafito con tratamiento Wet Proofing ([C3](#)). La [CBIV](#) no fue modificada en ningún momento de la experiencia y se corresponde con la celda [C4](#).

Luego de ser construidas las celdas, se incorporó al compartimento anódico el sedimento de río ya filtrado, y sustrato (de la misma composición mencionada en el capítulo 3.7.1) en partes iguales, y en el compartimento catódico (en caso de corresponder) solución buffer (capítulo 3.7.2). En los ciclos sucesivos a la siembra se extrajo el líquido empobrecido del compartimento anódico y se agregó sustrato fresco, a la vez que se cambiaba el buffer en el compartimento catódico. Pasados 20 o 30 minutos (tiempo requerido para estabilizarse), se medía el VCA con un multímetro, se registraba el valor y luego se conectaba la resistencia de 1182 Ω , dejando al sistema operar hasta que el voltaje observado fuera menor a 0,01 V (entre 2 y 3 días) para todas las celdas y se repitió el ciclo hasta observar que se estabilizara el VCA de las celdas.

A partir del día 56 se espació la toma de datos, dadas las fechas y la disponibilidad de materiales, como el multímetro, por ejemplo. Las celdas continuaron el proceso cíclico pero de forma más espaciada. El día 136 se sembró con residuo de río, al igual que al inicio de la puesta en marcha, con la diferencia de que se dejó a cada celda un “colchón” de aproximadamente 1 cm de sedimento que se mantuvo hasta finalizar la experiencia.

La puesta en marcha fue realizada en modo discontinuo y a temperatura ambiente, entre los meses de noviembre y marzo, es decir, a temperaturas cálidas.

3.11 Sistema de trabajo

El sistema de trabajo se muestra en la figura 3.4. Donde se observan las cuatro celdas base posicionadas en orden de izquierda a derecha. En la parte superior se encuentra el recipiente contenedor de sustrato fresco destinado al ingreso por goteo a las celdas (la jeringa que se encuentra a un lado se utilizó en caso de burbujas a la entrada de los tubos ubicados en la parte inferior del recipiente), el vaso plástico que hay a la izquierda sirvió para recolectar los últimos mililitros que quedaban al terminar la experiencia, que no llegaban a bajar por los tubos, y así asegurar que no se contamine el ingreso de sustrato fresco de días posteriores a cada toma de datos. Las cuatro celdas dispuestas en la mesa tienen cada una su sistema sifón, y un recolector de sustrato empobrecido cada dos celdas. La jeringa en la parte inferior se empleó para succionar líquido de los sistemas sifón, como se detalló en el capítulo 3.4.

Durante la experiencia se utilizó un aireador a su máxima potencia, con una bifurcación, dejando un terminal en cada celda (celdas base [I](#) y [II](#)).

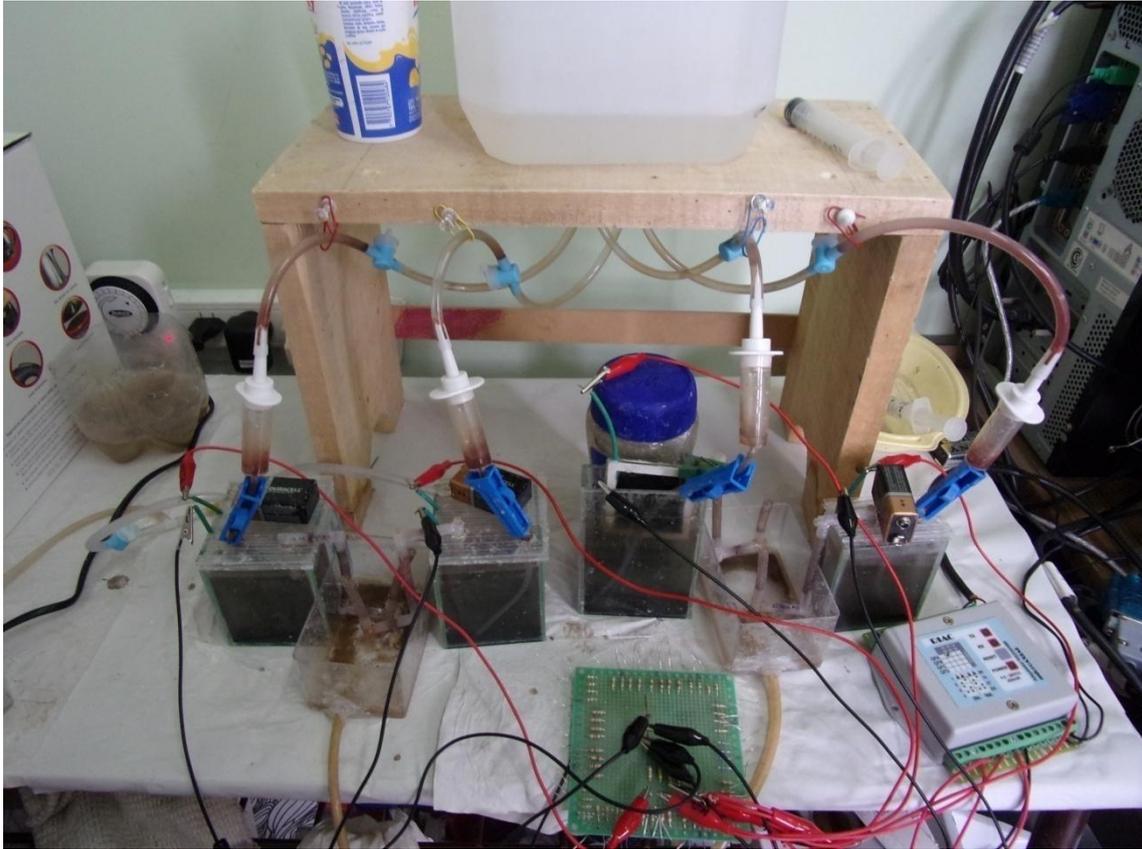


Figura 3.4: Fotografía del sistema trabajado.

La conexión eléctrica del sistema se muestra en el esquema de la figura 3.5; estaba constituido por: las celdas, el pertinax de isla, el adquisidor de datos y la computadora. Los cocodrilos negros conectan cada ánodo con la conexión a tierra del pertinax de resistencias, que a su vez se conecta al adquisidor de datos; los cocodrilos rojos conectan cada cátodo con el terminal de una resistencia del pertinax y de ahí cada uno a una entrada determinada del adquisidor de datos. El adquisidor de datos se conecta a la CPU de la computadora, que muestra por pantalla el valor del voltaje leído para cada celda, tal como se muestra en la foto 4 de la figura 3.1, utilizando un programa realizado en Microsoft Visual Basic. El programa además está configurado para almacenar los datos brindados por el adquisidor cada 5 segundos en un archivo de texto.

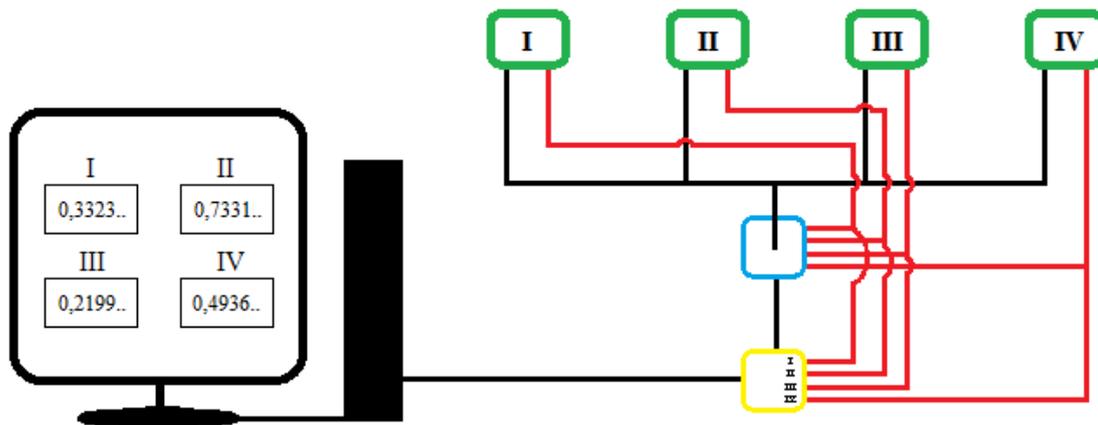


Figura 3.5: Esquema de la conexión eléctrica de las celdas. En verde las celdas, en azul el pertinax de isla, en amarillo el adquisidor de datos y por último la computadora que muestra en el monitor los voltajes medidos. Los ánodos de las celdas se conectan con los cables negros y los cátodos con los cables rojos.

3.12 Temperatura de trabajo

Las celdas fueron operadas a temperatura ambiente. Cada día de trabajo se midió la temperatura al inicio y al fin de la toma de datos (con el termómetro incorporado en el agitador magnético, foto 1 de la figura 3.1), se promediaron ambos valores y el resultado se tomó como la temperatura del día. Con las temperaturas de todos los días de medición, para cada celda, se realizó el promedio, gráficamente representado por las barras verdes de la figura 3.6. Las líneas que se observan sobre cada barra muestran el rango de temperaturas en que trabajó cada celda (excepto para las últimas cuatro que se operaron solo una vez cada una), donde el rango mayor de temperaturas es de aproximadamente 6 °C.

Muestra la bibliografía que, en términos generales, el rendimiento de las CCM depende de la temperatura, incrementando el rendimiento a mayores temperaturas (Logan, 2008). Sin embargo, disminuir la temperatura de 32 °C a 20 °C (en una CCM de doble cámara) tuvo el efecto de disminuir en un 9% la máxima potencia de la celda (Liu et al., 2005), un valor muy bajo comparado con otros reactores, tales como un digestor anaerobio, que disminuye considerablemente su rendimiento a temperaturas menores de 30 °C (Logan, 2008). Este resultado muestra que, si bien el desempeño de las celdas es función de la temperatura, el efecto que genera sobre el desempeño de las mismas es pequeño.

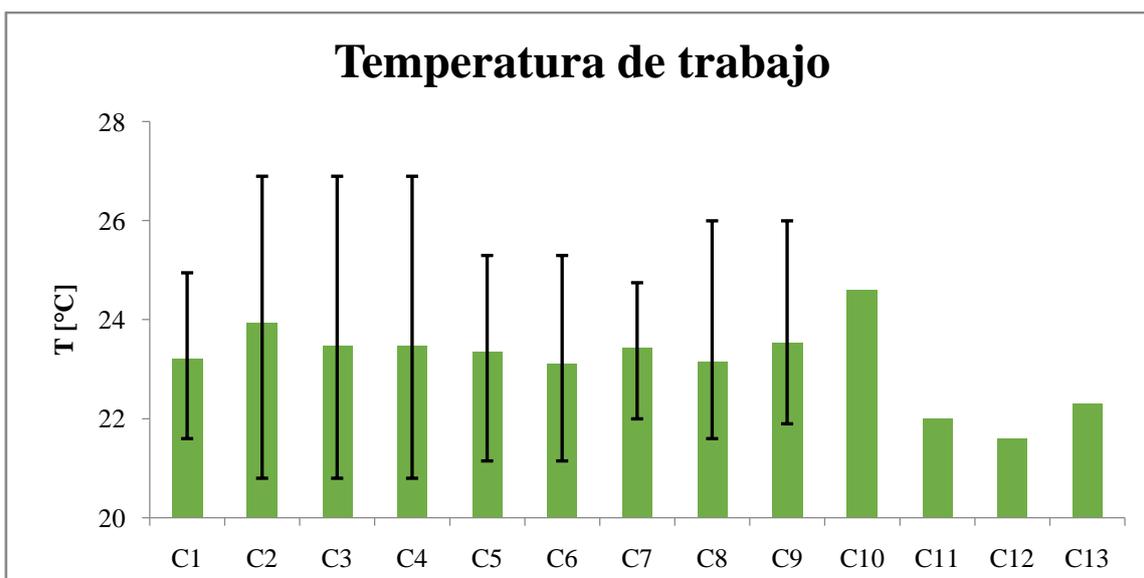


Figura 3.6: Gráfico de barras donde se indica la temperatura promedio de cada celda (barras) y el rango de temperaturas (líneas de dispersión) en que operó cada una.

3.13 pH

El pH de las celdas es un parámetro muy importante, ya que en ambos electrodos ocurren reacciones que involucran protones; el trabajo de las celdas en laboratorio involucra generalmente el uso de buffer para mantener el pH constante. En el presente trabajo se controló el pH utilizando PBS 50 mM en ambos compartimentos, logrando un pH de 7, medido con tiras de papel indicadoras de pH.

3.14 Efecto de la posición del cátodo en la celda base III (CBIII)

En la [CBIII](#) se realizó el estudio de la posición del cátodo en su rendimiento, empleando el cátodo de tela de grafito con recubrimiento de Pt. El cátodo se posicionó sumergido 2 mm ([C9](#)), 5 mm ([C10](#)), 10 mm ([C11](#)) y 15 mm ([C12](#)) (en la figura 3.7 se observa el cátodo sumergido a 2 mm), y se efectuó además una prueba con el cátodo colocado en diagonal ([C13](#)), como se observa en la figura 3.7.

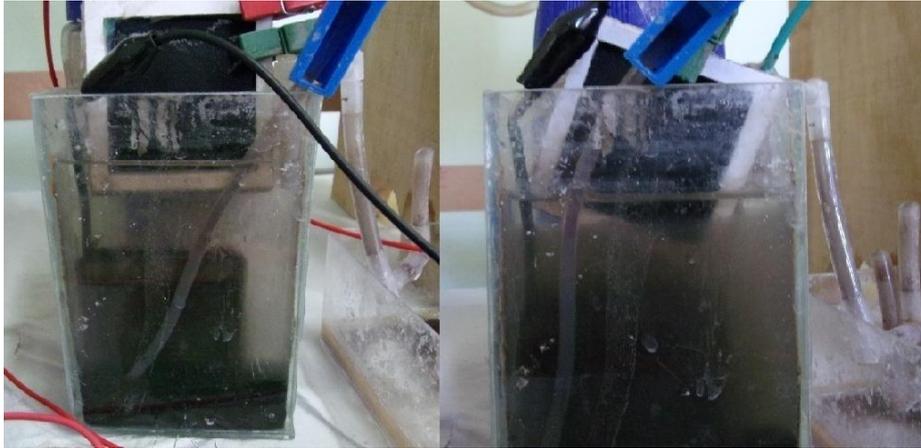


Figura 3.7: A la izquierda se observa C9 y a la derecha C13, dos de las celdas involucradas en el estudio del efecto de la posición del cátodo en la CBIII.

En la tabla 3.2 se observa la distancia entre electrodos en función de la profundidad de cátodo sumergido, la distancia que le corresponde a la celda [C13](#) con el cátodo en diagonal, es la de 2,5.

Para llevar a cabo el análisis de la posición del cátodo en la [CBIII](#) se optó por comparar la MdP para las celdas en función del área sumergida de cátodo. Para las celdas [C9](#), [C10](#), [C11](#) y [C12](#), el área se obtiene de multiplicar la base, 4,0 cm, por la profundidad de cátodo sumergido. Para la celda [C13](#) el área es la de un triángulo con base 4,0 cm y altura de 1,0 cm. En la tabla 3.5 se informa el área sumergida para cada celda.

Tabla 3.5: Área sumergida por celda.

Celda	Área sumergida [cm ²]
C9	0,8
C10	2,0
C11	4,0
C12	6,0
C13	2,0

3.15 Toma de datos

Cada día de medición se retiró el aireador y el sobrenadante de cada compartimento con ayuda de una jeringa (una distinta para cada compartimento); se abasteció a las celdas de sustrato y buffer frescos, de las composiciones anteriormente mencionadas. A cada compartimento anódico se le agregó 100 ml de sustrato y 125 ml de buffer a cada compartimento catódico. Luego se homogenizó el contenido de cada

compartimento anódico con ayuda de una jeringa y se posicionaron los aireadores en las celdas base I y II. Se tomó el VCA pasados aproximadamente 30 minutos, con un multímetro. Posteriormente, se activó el sistema destinado a flujo continuo de la forma que se detalló en el capítulo 3.4.

Se inició la computadora, el programa y el adquisidor de datos, luego se conectaron los 4 ánodos a la tierra del pertinax de isla utilizando los cocodrilos negros, y cada cátodo con su respectivo cocodrilo (color rojo), dando inicio al registro de datos.

El registro de datos de cada día de trabajo consistió en conectar cada celda con una resistencia (las resistencias empleadas durante la experiencia se muestran en la tabla 3.1), darle el tiempo necesario para llegar al estado estacionario, luego realizar un cambio de resistencia y repetir; siempre las cuatro celdas en simultáneo.

Cada día de medición se generó una combinación de resistencias determinada, dicha combinación se divide en dos grandes grupos:

- Registro bidireccional, en el que se fueron conectando las resistencias en forma decreciente y luego creciente, obteniendo un gráfico de voltaje en función del tiempo, con forma de “V”.
- Registro alternado de resistencias, en el que se conectaron resistencias sin un orden ascendente o descendente determinado. En este caso, dada la respuesta de la celda ante los cambios bruscos de resistencia, el tiempo necesario para llegar al estado estacionario fue mayor que en el caso anterior.

Luego de finalizado el registro se desconectaron los equipos de medición y se dejó a cada celda conectada con una resistencia de 1.182Ω ; el aireador quedó conectado a un temporizador regulado para conectarlo y desconectarlo cada 15 minutos a la energía eléctrica. Cada día de medición se obtuvo un archivo de texto en el que se encontraban los registros de voltaje para cada celda (un registro cada 5 segundos).

3.16 Cálculos realizados a partir de la lectura del voltaje

Con la información del archivo de texto obtenido cada día de medición se realizaron todos los cálculos que se mencionan a continuación. Para el análisis de datos se utilizó Excel.

De cada archivo de texto se obtuvo el voltaje en función del tiempo. Tanto la curva de polarización (figura 1.3), como la curva de potencia (figura 1.4) se obtienen con los puntos de equilibrio; para obtenerlos se realizó el promedio de los últimos 6

registros de voltaje para cada resistencia conectada (ya que para ciertas resistencias el voltaje de equilibrio era fluctuante). Por ende, para cada día de medición y para cada celda trabajada se obtienen tantos pares de datos resistencia-voltaje de equilibrio, como cambios de resistencias se hayan efectuado.

A partir de la resistencia y el voltaje de equilibrio, se calculó la corriente (i) a partir de la ley de Ohm (ecuación 1.2).

Normalmente se informa la densidad de corriente (J), ya que es un valor independiente de las dimensiones de la celda, lo que permite comparar celdas de distinto tamaño o geometría (al igual que lo que pasa con la densidad de potencia). Para su cálculo se utilizó la ecuación 3.2.

$$J = \frac{V}{R * A_a} \quad (3.2)$$

Donde:

- A_a es el área de electrodo anódico [m^2] (0,0016 m^2 para todas las celdas)
- J es la densidad de corriente [A/m^2].

Para las celdas estudiadas se calculó la densidad (superficial) de potencia, por unidad de área de electrodo, usando la ecuación 1.14, donde el área de electrodo es 0,0016 m^2 para todas las celdas, y al multiplicar la dP por 1.000, se obtiene en mW/m^2 .

3.17 Gráfico de dP vs. J

Con los cálculos mostrados hasta aquí se realizaron los gráficos de dP en función de la J para cada celda. En la práctica de este trabajo se obtuvo una cantidad discreta de puntos pertenecientes a la curva, uno por cada resistencia conectada, de forma similar al caso observado en la curva de potencia de la figura 1.4. En el caso ideal se tendrían infinitos puntos que formen una curva suave a partir de la que se puedan obtener parámetros importantes para definir el rendimiento de las celdas (como por ejemplo, la máxima densidad de potencia), en la práctica es difícil, ya que se debe contar con infinitas resistencias y además darle el tiempo requerido en cada una para llegar al estado estacionario.

Del gráfico de dP el punto más relevante es el máximo, a partir del cual se pueden determinar la máxima energía generada y estimar la resistencia interna de la celda, a continuación, se explica el procedimiento utilizado para determinar dichos parámetros de la celda.

3.17.1 Máxima densidad de potencia (MdP), densidad de corriente asociada (Jm) y estimación de la resistencia interna (RI)

La MdP es un valor normalmente usado para comparar el rendimiento de distintas celdas, ya que el punto de operación recomendable de un dispositivo es el punto en que la potencia suministrada a una carga es máxima, y calcularla por volumen o por área permite relacionar energía generada con tamaño o costo de la celda (Scott & Hao Yu, 2016).

Además, es importante conocer la J a la que la potencia es máxima (Jm), en general este valor es muy pequeño, pudiendo incrementarse para conexiones en paralelo de distintas celdas o trabajando por fuera del punto de máxima potencia (Logan, 2008).

La RI de las celdas es función de muchas variables, como los materiales, la estructura, el sustrato, etc., y tiene una marcada relación con la potencia desprendida de la celda. Celdas que tienen una menor RI tienden a generar más energía que celdas con mayor RI (Min et al., 2005; Muhammad & Hassan, 2017). Si bien existen métodos más precisos y confiables, la RI de una CCM puede estimarse del punto de máxima densidad de potencia (capítulo 1.3.2.1).

Estos tres valores (MdP, Jm, RI), necesarios para definir el rendimiento de la celda, se obtuvieron de los gráficos de densidad de potencia en función de la densidad de corriente. Para salvar las limitaciones de contar con un número discreto de puntos de la curva se propuso el método de cálculo descrito en el diagrama de flujo de la figura 3.8, donde:

- $dP_{\text{máx-o}}$ y $dP_{\text{máx-t}}$ son la máxima densidad de potencia obtenida originalmente y de la línea de tendencia, respectivamente.
- $J_{\text{máx-o}}$ y $J_{\text{máx-t}}$ son la densidad de corriente en el punto que la densidad de potencia es máxima originalmente y en la línea de tendencia, respectivamente.
- MdP_x es la máxima densidad de potencia promedio de la celda “x”.
- J_{m_x} es la densidad de corriente promedio a la máxima densidad de potencia de la celda “x”.
- RI_x es la RI promedio de la celda “x”.

De cada celda, excepto de las últimas cuatro, se realizaron varias mediciones. El cálculo de la dispersión de los datos para cada parámetro se hizo con la ecuación 3.3,

del desvío estándar de una muestra con N resultados (la misma fórmula se utilizó para determinar el desvío estándar del VCA de cada celda).

$$S_x^Y = \sqrt{\frac{\sum(Y_i - \bar{Y})^2}{N - 1}} \quad (3.3)$$

Donde:

- S_x^Y es el desvío estándar del parámetro Y (MdP, Jm, RI o VCA) para la celda x, en las unidades del parámetro Y.
- Y_i es el valor que toma el parámetro cada día, en sus unidades.
- \bar{Y} es el valor promedio del parámetro que se obtiene del diagrama de flujo en las unidades que le correspondan.
- N es la cantidad de días en que hay datos de la celda.

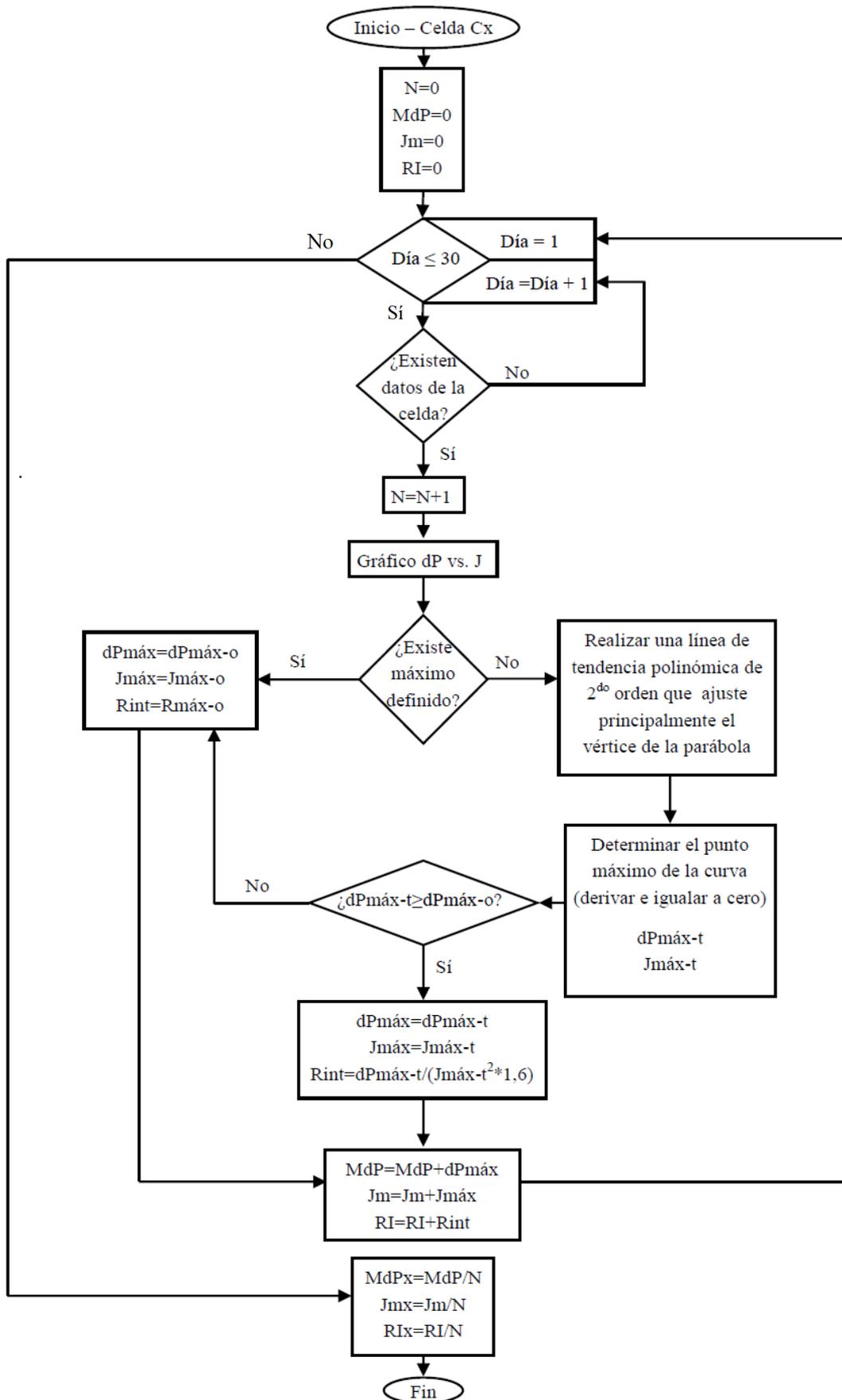


Figura 3.8: Diagrama de flujo para obtener MdP, Jm y RI promedio de la celda Cx.

3.18 Análisis económico de las celdas trabajadas

Contemplar la posibilidad de escalar las CCM a sistemas reales, como puede ser una PTAR, implica necesariamente un análisis económico de las mismas; en este trabajo se realizó el análisis considerando los costos fijos de las celdas, es decir, los materiales de construcción, no así los costos variables como pueden ser el costo de aireación de las celdas base [I](#) y [II](#), o costos de mantenimiento si se requirieran. Además, los costos mencionados a lo largo del análisis corresponden al momento de compra de los insumos.

Los materiales utilizados en las celdas fueron en su mayoría adquiridos en la tienda *Fuel Cell Stor* y su costo es en dólares. La tienda online cuenta con una gran variedad de materiales para la construcción de celdas, y para cada uno brinda distintas opciones de dimensiones a comprar, siendo más económico por unidad de área al incrementar la cantidad solicitada.

En la tabla 3.5 se informan los materiales contemplados en el análisis. Los cuatro primeros fueron adquiridos en la tienda ya mencionada, la ficha técnica y datos de los mismos se obtiene ingresando a la página y buscando el código de la segunda columna. La tela con recubrimiento de grafito se fabricó con materiales obtenidos en el mercado local, tanto la tela como la pintura de resina y el grafito, el costo estimado de dicho material fue de 35 dólares por metro cuadrado. La estructura de las celdas informada en la tabla contempla la estructura en vidrio, las tapas, el pegamento y el equipo de goteo, el costo que se informa es un estimado para cada celda. Un aireador del tipo utilizado en las celdas base [I](#) y [II](#) cuesta alrededor de 6 dólares. A la membrana de batería de celular reciclada no se le asignó un costo asociado.

Tabla 3.5: Costo de los materiales contemplados en el análisis de costos.

Material	Código del producto	Dimensiones	Costo en US\$	US\$/cm ²
TDG	1595000-1	20 cm x 20 cm	31	0,0775
TDG WP 30%	7302014	15 cm x 15 cm	32	0,1422
TDG Pt	1610004	5 cm x 5 cm	23	0,9200
Nafion 117™	591239	10 cm x 10 cm	33	0,3300
TRG	-	100 cm x 100 cm	35	0,0035
Estructura de las celdas	-	-	2	-
Aireador	-	-	6	-

En la tabla 3.6 se informan las dimensiones de los materiales utilizados en cada celda y la proporción del costo del aireador que le corresponde a cada una. El área expuesta de cada electrodo y membrana que se informa en los capítulos 3.5 y 3.6 no coincide con el área informada en la tabla 3.6, ya que de cada material se necesitó un margen extra para fabricar la estructura con PVC espumado que lo sostiene (excepto para la TRG). En la tabla se omitió la columna de la estructura de la celda, ya que le corresponde una unidad a cada celda.

Tabla 3.6: Dimensiones de cada material empleado en las celdas y proporción de aireador asignado a cada una.

Celda	TDG	TDG WP	TDG Pt	Nafion 117	TRG	Aireador
C1	50 cm ²	-	-	-	-	0,5
C2	25 cm ²	-	25 cm ²	28,8 cm ²	-	0,5
C3	25 cm ²	25 cm ²	-	-	-	-
C4	25 cm ²	-	25 cm ²	-	-	-
C5	25 cm ²	-	25 cm ²	-	-	0,5
C6	50 cm ²	-	-	28,8 cm ²	-	0,5
C7	25 cm ²	-	-	-	16 cm ²	-
C8	25 cm ²	25 cm ²	-	28,8 cm ²	-	0,5
C9	25 cm ²	-	25 cm ²	-	-	-
C10	25 cm ²	-	25 cm ²	-	-	-
C11	25 cm ²	-	25 cm ²	-	-	-
C12	25 cm ²	-	25 cm ²	-	-	-
C13	25 cm ²	-	25 cm ²	-	-	-

El costo de cada celda se obtiene de la sumatoria mostrada en la ecuación 3.4.

$$Co_x = \sum Co_M * D_{Mx} \quad (3.4)$$

Donde:

- Co_x es el costo de la celda x, en dólares
- Co_M es el costo del material M, en dólares por unidad de área, o en dólares, según corresponda
- D_{Mx} es el área o la proporción utilizada, lo que corresponda, de material M en la celda x.

Finalmente, para poder comparar las distintas celdas, relacionando el costo con la energía generada, se calculó la potencia obtenida por dólar invertido, utilizando la ecuación 3.5.

$$P_x^{\$} = \frac{MP_x}{Co_x} \quad (3.5)$$

Donde:

- $P_x^{\$}$ es la potencia por dólar invertido [W/US\$]
- MP_x es la máxima potencia promedio de la celda x [W].

3.19 Limpieza de las celdas

Una vez por semana se realizó la limpieza de las celdas (cada 2 o 3 días de toma de datos). El proceso consistía en retirar los cátodos, ánodos y aireadores de las celdas, cada ánodo se dejó en un recipiente de plástico identificado correctamente y no se manipuló de otra forma. El colchón de lodo de cada compartimento anódico se trasvasó a un recipiente plástico mientras se limpiaban las celdas. Con un cepillo suave y pequeño se limpiaron las paredes de la celda, el soporte de las membranas para las celdas base [I](#) y [II](#), y del cátodo para la [CBIV](#). Del mismo modo, se limpiaron los cátodos con sus respectivos soportes y aireadores, el cátodo de tela de grafito con recubrimiento de platino mientras se usó en la [CBIII](#) requirió limpieza diaria, ya que se observaban cristales de sal depositados sobre la parte expuesta al aire en ambas caras del cátodo. La superficie de las membranas se limpió únicamente cuando se observaba depósito de impurezas en forma de película, cada dos o tres semanas, y en particular se las limpiaba de forma muy cuidadosa para no perforar ni rayar las superficies tan delicadas.

Luego de la limpieza se ensamblaban nuevamente las celdas y se iniciaba el procedimiento de toma de datos.

3.20 Determinación del consumo de demanda química de oxígeno (DQO)

La DQO es una medida de la materia orgánica e inorgánica, presente en una muestra, con posibilidad de ser oxidada químicamente. Se define como la cantidad de un oxidante específico que reacciona con la muestra en condiciones controladas; la cantidad de oxidante consumido se expresa en términos de su equivalente de oxígeno.

El oxidante utilizado en la determinación de DQO, dadas sus propiedades químicas únicas, es el ion dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) que se reduce al ion crómico (Cr^{3+}).

La medición de DQO en este trabajo se llevó a cabo empleando el método estándar colorimétrico (Baird & Bridgewater, 2017). Dicho método se basa en la capacidad de ambos iones (dicromato y crómico) de absorber en distintas longitudes del espectro visible. El ion dicromato absorbe fuertemente en la región de 400 nm, donde la absorción del ion crómico es mucho menor. El ion crómico absorbe fuertemente en la región de 600 nm, donde el dicromato tiene una absorción casi nula.

La determinación del consumo de DQO se realizó los días 10, 13 y 17 (tres días al azar escogidos para realizar las determinaciones). Para cada uno de esos días se filtró el líquido de la solución buffer (blanco), del sustrato fresco y los compartimentos anódicos de las celdas (al finalizar la toma de datos), el primer día previamente se homogenizó todo el contenido y los dos posteriores se retiró líquido del sobrenadante.

El consumo de DQO se calculó con la ecuación 3. 6.

$$\Delta DQO\% = \frac{DQO_{al} - DQO_m}{DQO_{al}} * 100 \quad (3.6)$$

Donde:

- $\Delta DQO\%$ es el consumo porcentual de DQO
- DQO_{al} es la DQO de la muestra de sustrato fresco
- DQO_m es la DQO de la muestra al finalizar la experiencia

3.21 Conteo de MO

Al finalizar la toma de datos se llevó a cabo un conteo de MO. Para ello se extrajeron los cuatro ánodos, se los colocó cada uno en un recipiente, y con una paleta plástica pequeña se le extrajo la muestra (de dimensiones 2 cm x 0,6 cm), como se observa en la figura 3.9. Se pasó a un tubo de ensayo y se diluyó la muestra en 1 ml de buffer para los electrodos 1 y 2, 2 ml para el 3, y 3 ml para el 4. Con el uso de un asa microbiológico, previamente esterilizado, se colocó una gota de la muestra homogeneizada en la cámara Thoma (ver figura 3.10), y se observó al microscopio con aumento 40x.

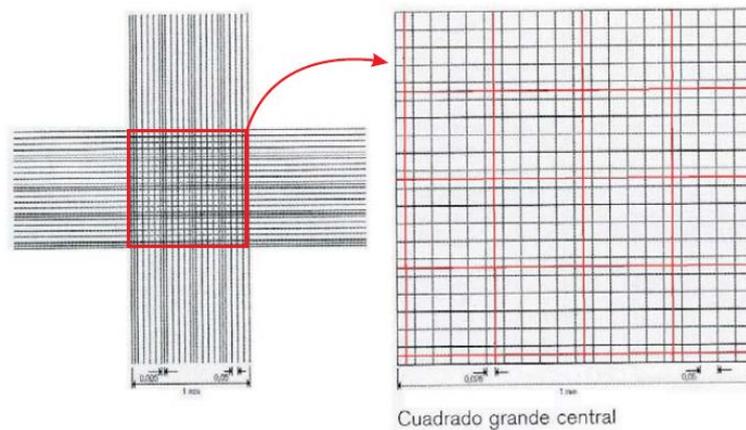
La cámara Thoma se utiliza para el recuento de MO, vista al microscopio presenta la cuadrícula de la figura 3.11. Se realizó el conteo de MO en cinco de los dieciséis cuadrantes para cada muestra; uno de cada vértice y uno del centro. Luego, considerando las dimensiones de la muestra, de la cámara y el ánodo, y la dilución de la muestra, se obtuvo la concentración de MO por cm^2 de ánodo.



Figura 3.9: Toma de muestra en los 4 ánodos trabajados durante la experiencia.



Figura 3.10: Microscopio y cámara Thoma empleados para el recuento de MO.



Cuadro grande central (centro de la cruz, 400 cuadros pequeños): $1\text{mm}^2/400$ cuadros.
 Cuadro mediano (formado por $5 \times 5 = 25$ cuadros pequeños): $0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ mm}$
 Cuadro pequeño: $0.05\text{ mm} \times 0.05\text{ mm} = 0.0025\text{ mm}^2$
 Líneas separadoras de cuadros medianos (en rojo): 0.025 mm del extremo del cuadro pequeño

Figura 3.11: Cuadrícula y dimensiones de la cámara Thoma. Fuente: Laboratorios GAB Sistemática Analítica S.L.

CAPÍTULO 4 – Resultados

4.1 Puesta en marcha

El resultado de la puesta en marcha de las cuatro celdas base se resume en la figura 4.1, donde se observa un gráfico de voltaje (VCA) en función del tiempo para cada celda.

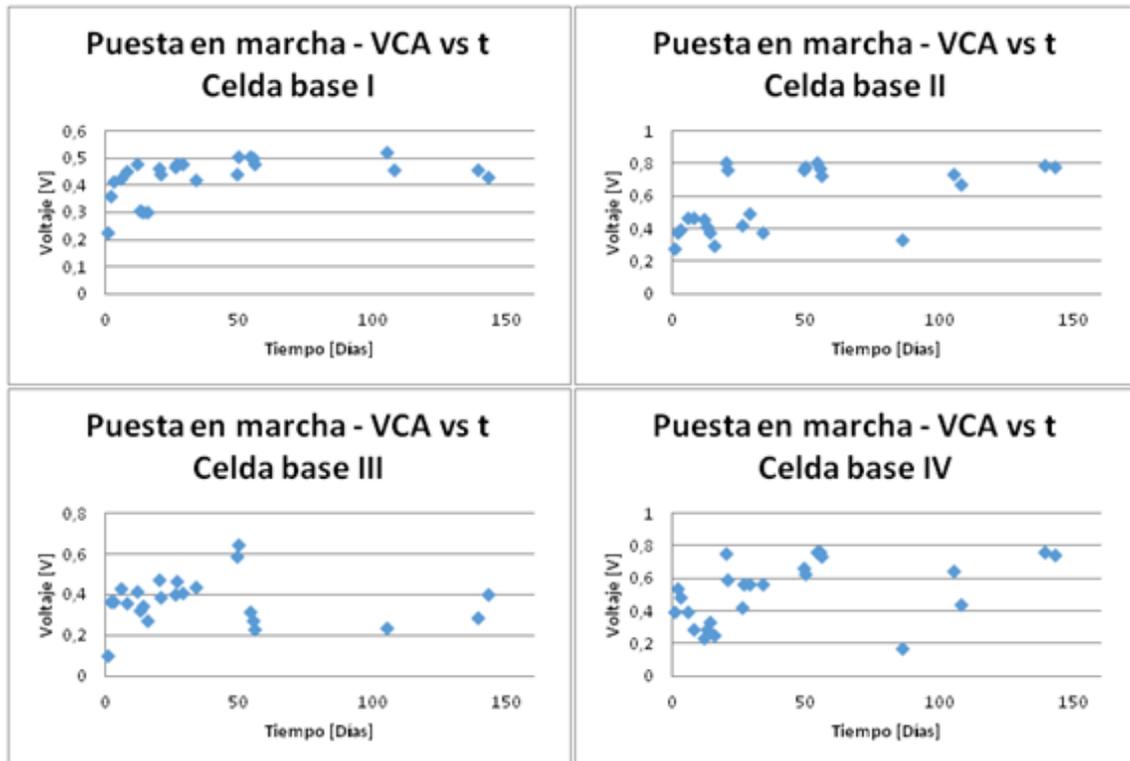


Figura 4.1: Gráfico de la puesta en marcha para las cuatro celdas base utilizadas durante el trabajo, se muestra el voltaje de circuito abierto en el eje vertical y el tiempo transcurrido, en días, en el eje horizontal.

Antes de comenzar con la toma de datos (día 136) se resembraron las celdas, obteniendo un buen tapizado de los electrodos anódicos. A pesar de haber extendido la puesta en marcha, se observa en los gráficos que ya en el día 50 los VCA de las cuatro celdas mostraron valores estables y similares a los VCA finales.

4.2 Voltaje de circuito abierto (VCA) para cada celda

Para cada celda se realizó el promedio del VCA medido en los distintos días, se calculó la dispersión de los datos utilizando la ecuación 3.3, excepto en las últimas

cuatro celdas para las que se tiene una medición para cada una. Los resultados se muestran en el gráfico de barras de la figura 4.2 y en la tabla 4.1 de la sección 4.7.

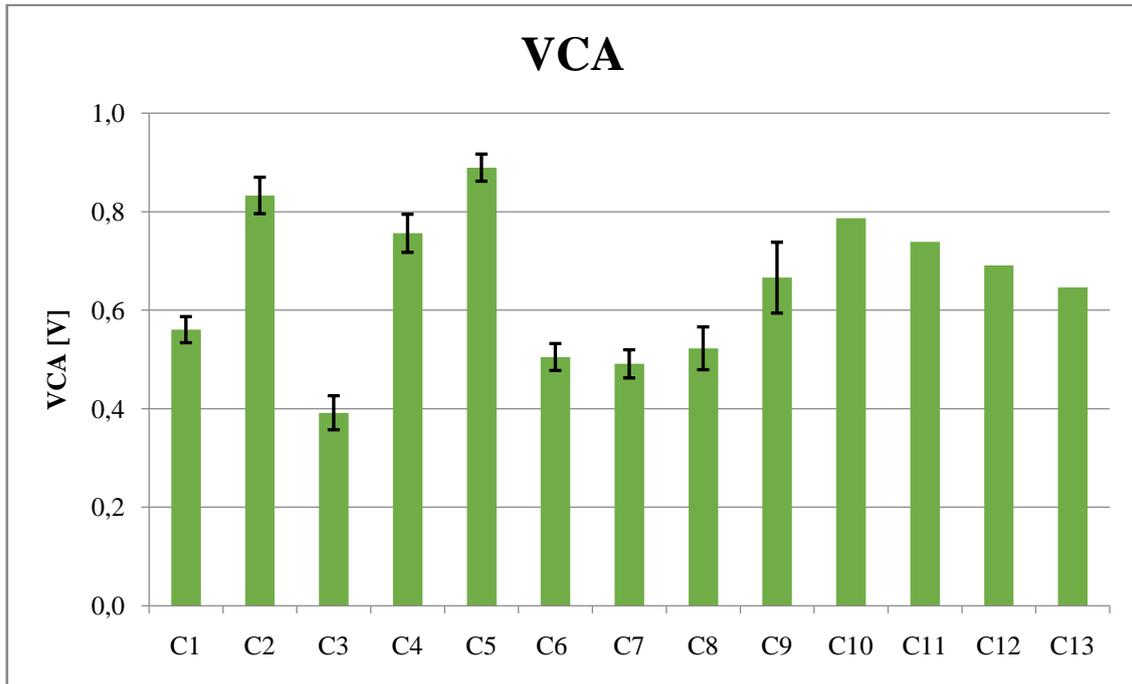


Figura 4.2: Gráfico de barras del VCA, en V, de cada celda. Las barras verdes representan el valor promedio de VCA y las líneas de dispersión indican el desvío estándar del mismo.

Del gráfico se observa que la principal diferencia entre los VCA de las celdas se da por los materiales de los cátodos; los mayores VCA se dan para celdas con cátodo recubierto de platino.

4.3 Registro de voltaje

Cada día de medición se efectuó uno de los dos tipos de combinaciones de resistencias ya mencionados, en la figura 4.3 se observa el gráfico de voltaje en función del tiempo para una combinación de resistencias bidireccional, y en la figura 4.4 se observa la combinación de resistencias alternadas.

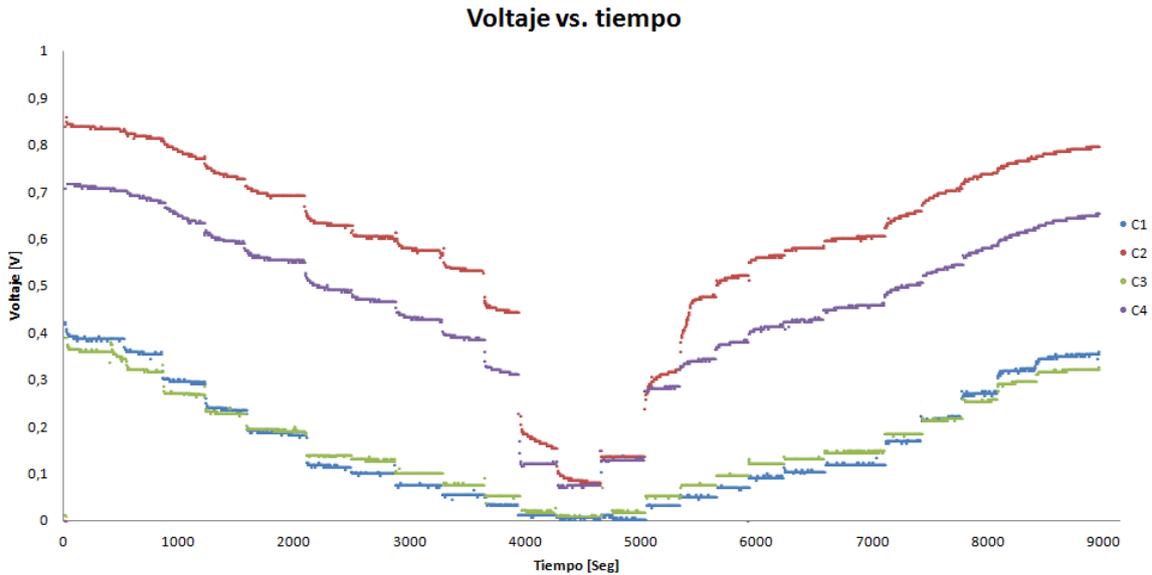


Figura 4.3: Gráfico realizado con los valores de voltaje medido en función del tiempo, para una combinación bidireccional de resistencias (día 2 de toma de datos).

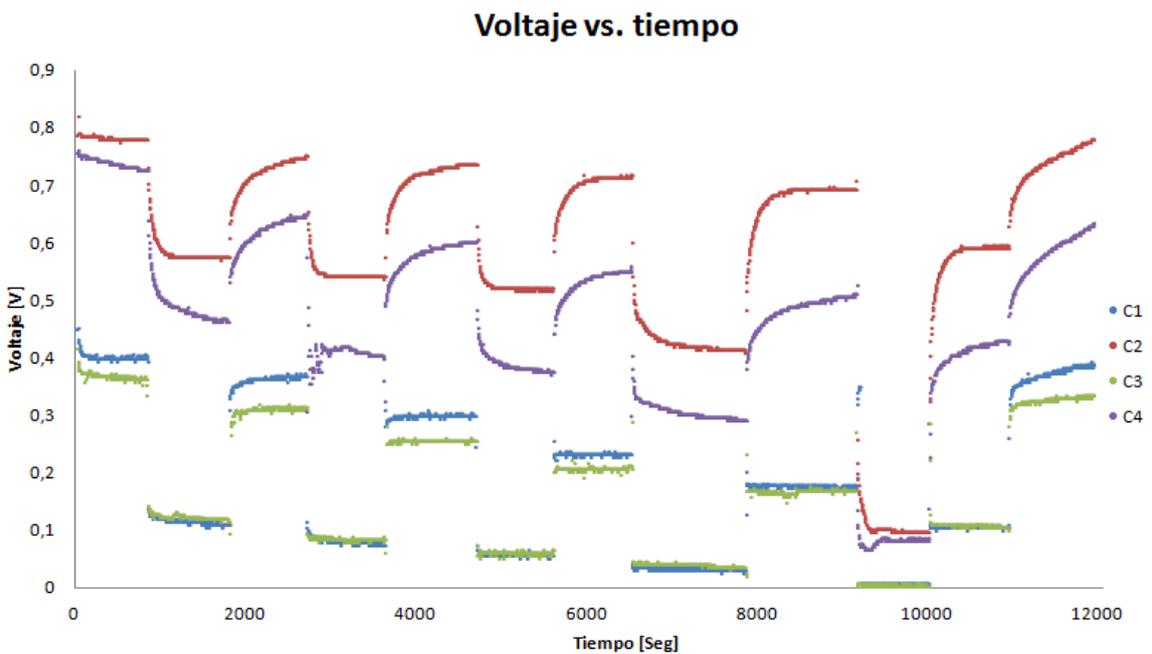


Figura 4.4: Gráfico realizado con los valores de voltaje medido en función del tiempo para una combinación alternada de resistencias (día 5 de toma de datos).

Comparando ambos gráficos se puede observar que para cambios abruptos de resistencias, la respuesta de algunas celdas, principalmente a voltajes más altos, hace que se requiera más tiempo entre cambios para llegar al estado estacionario, motivo por el cual el tiempo entre cambios fue ligeramente mayor en combinaciones de resistencias alternadas que para barrido bidireccional.

4.4 Gráficos de dP vs. J

A partir de los datos de voltaje en función del tiempo se obtuvieron los puntos de equilibrio para cada resistencia conectada siguiendo el procedimiento mencionado en el capítulo 3.16. Las curvas de dP (por unidad de área de electrodo) en función de la J se observan en las figuras 4.5, 4.6 y 4.7. En la figura 4.5 se observan las curvas de [C1](#), [C2](#), [C3](#) y [C4](#); en la figura 4.6 las curvas de [C5](#), [C6](#), [C7](#) y [C8](#); y en la figura 4.7 las curvas de [C9](#), [C10](#), [C11](#), [C12](#) y [C13](#). Se presenta una curva representativa para cada celda, sin embargo, para las celdas de [C1](#) a [C9](#) se realizaron más ensayos, que mostraron un comportamiento similar al observado en los gráficos.

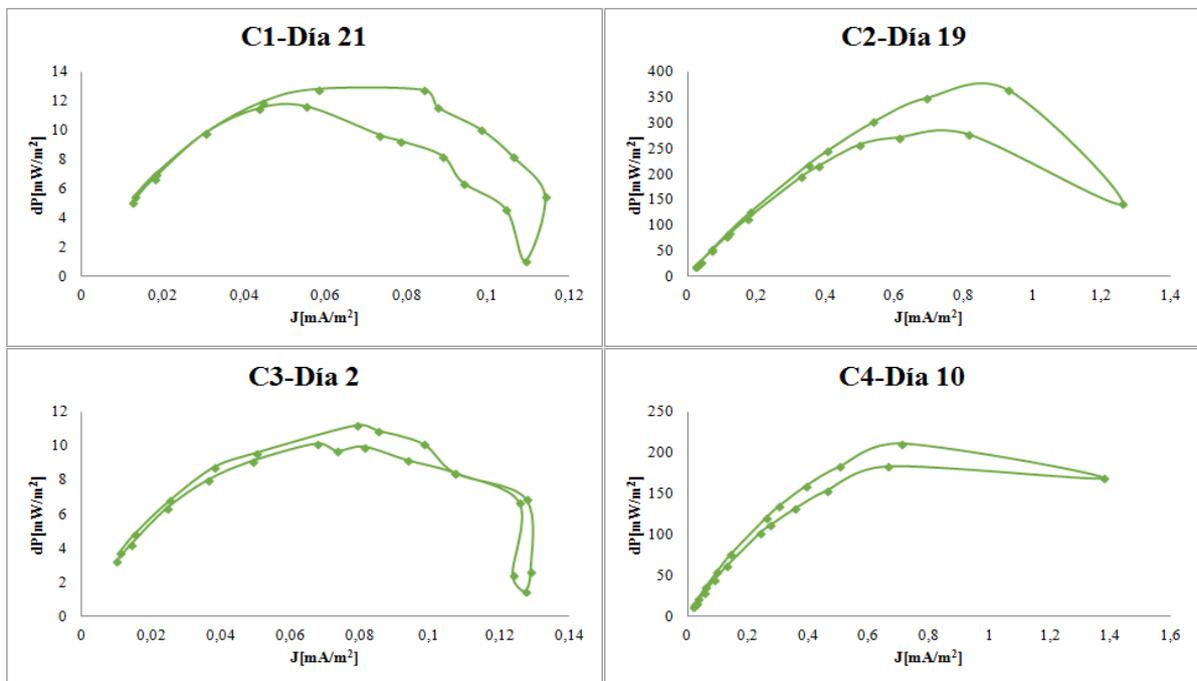


Figura 4.5: Gráfico de dP en función de J para C1, C2, C3 y C4.

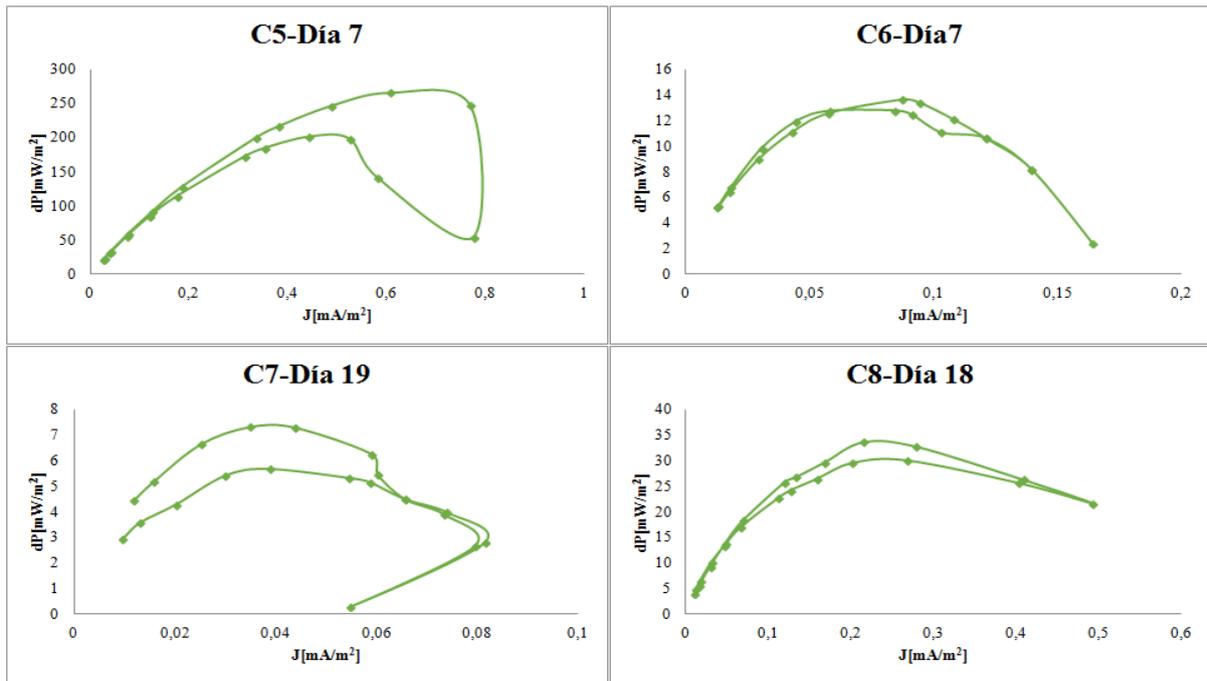


Figura 4.6: Gráfico de dP en función de J para C5, C6, C7 y C8.

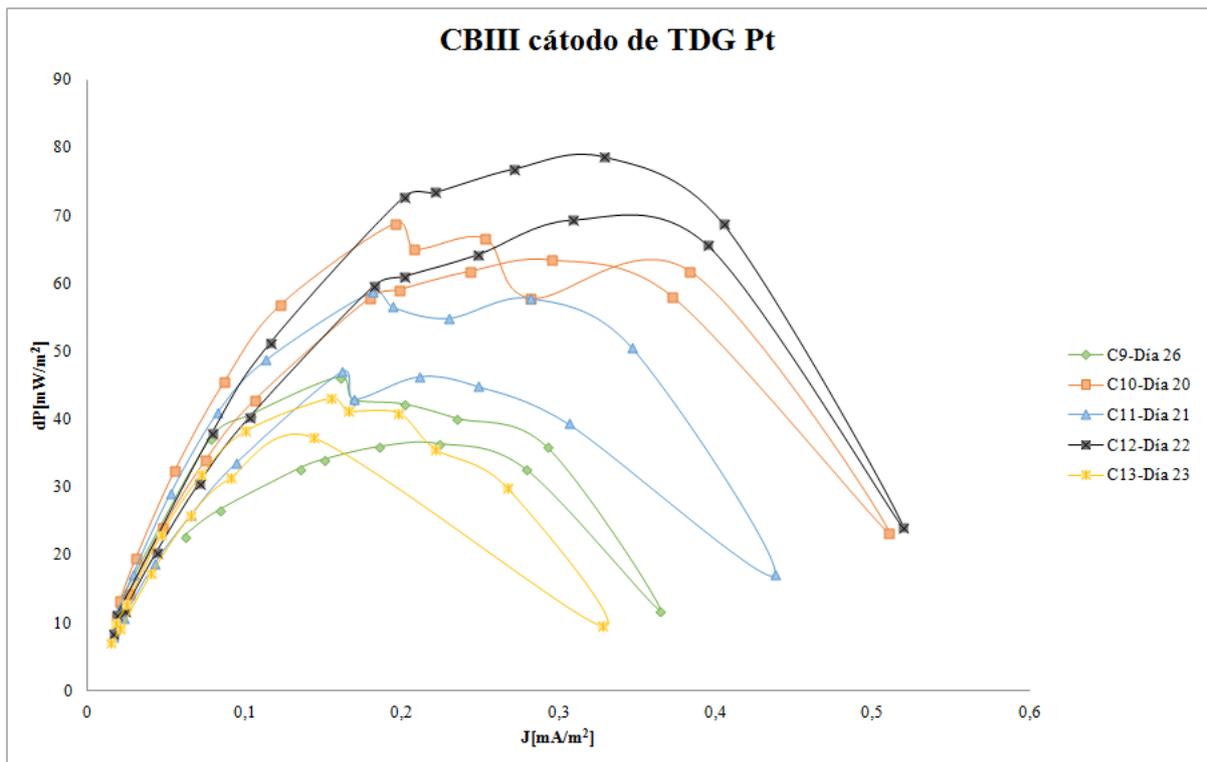


Figura 4.7: Gráfico de dP en función de J para C9, C10, C11, C12 y C13.

En los gráficos se observa que el efecto de cambiar el material del electrodo catódico tiene un fuerte efecto en el rango tanto de la dP como en el de la J . Las celdas con cátodo de TDG Pt (C2, C4, C5 y de C9 a C13) muestran rangos de dP y de J en de un orden mayor que para la mayoría de las celdas que no cuentan con dicho catalizador.

Otra observación sobre las figuras presentadas, es que para la [CBIII](#) los gráficos de dP vs. J muestran en su mayoría formas no naturales, en comparación a las restantes celdas, cuyos gráficos tienen formas parabólicas más nítidas o suaves, como las observadas generalmente en la bibliografía. Esto podría deberse a la estructura de la celda, que como ya se mencionó, tiene los electrodos dispuestos verticalmente, a diferencia de las demás, que tienen los electrodos enfrentados, o a errores de medición durante la experiencia.

4.5 MdP y J_m para cada celda

Con los gráficos de dP vs. J y siguiendo el procedimiento descrito en el diagrama de flujo de la figura 3.8, se obtuvo la máxima densidad de potencia promedio de las celdas, y se calculó el desvío estándar de la misma con la ecuación 3.3. Los resultados obtenidos se muestran en el gráfico de barras de la figura 4.8 y en la tabla 4.1 de la sección 4.7. De la misma manera se obtuvo la J a la cual la dP es máxima para cada celda, los resultados se muestran en el gráfico de barras de la figura 4.9 y en la tabla 4.1 de la sección 4.7.

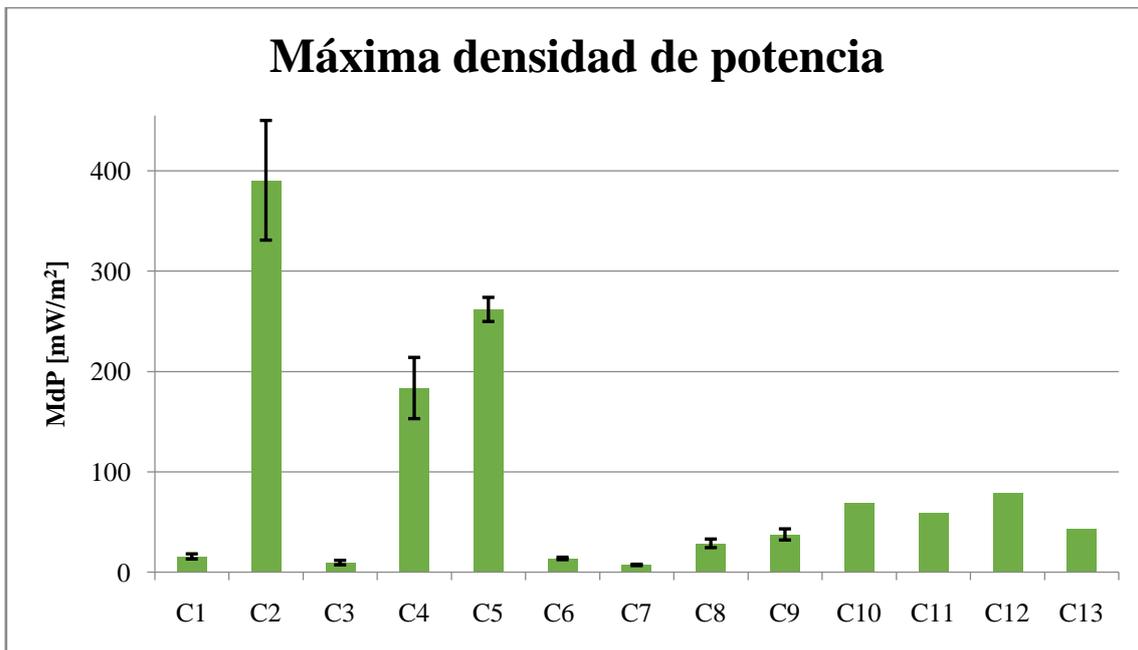


Figura 4.8: Gráfico de barras de la MdP, en $mW/m^2_{electrodos}$, para cada celda. Las barras verdes representan la MdP promedio y las líneas de dispersión muestran el desvío estándar de la misma.

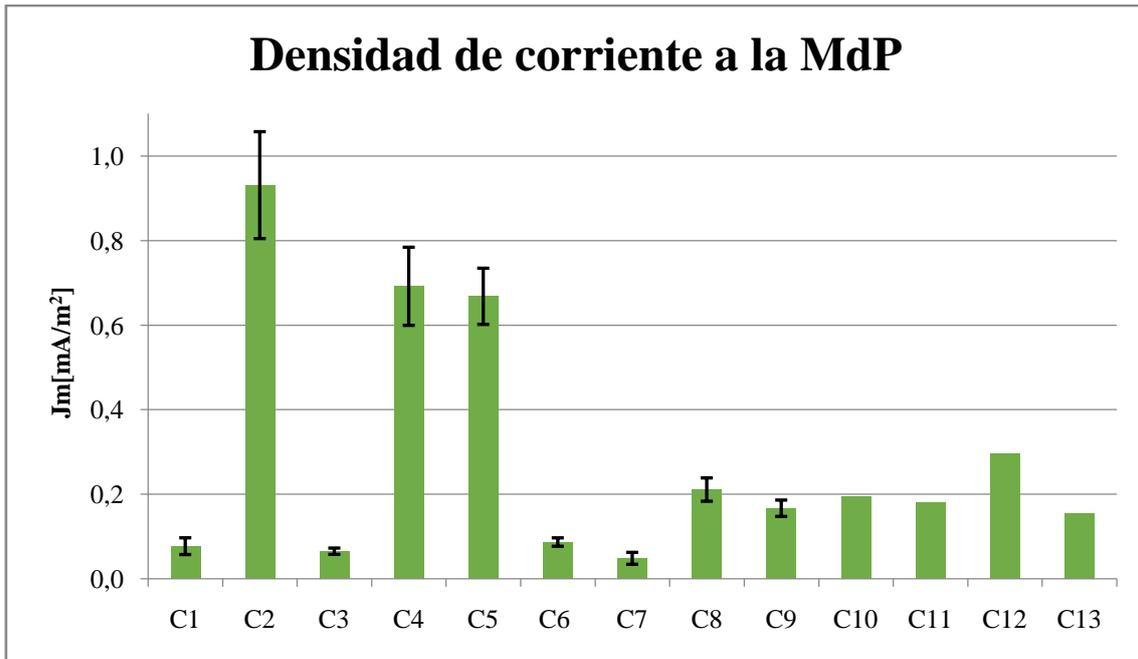


Figura 4.9: Gráfico de barras de la J_m , en A/m^2 , para cada celda. Las barras verdes representan la J_m promedio y las líneas de dispersión muestran el desvío estándar de la misma.

De los gráficos de barra se observa que hay tres celdas que sobresalen, cuyas MdP y J_m son considerablemente mayores que para el resto. Dichas celdas, [C2](#), [C4](#) y [C5](#), tienen en común el electrodo catódico, cuyo material es de TDG Pt.

4.6 RI de las celdas

A partir de los gráficos de dP vs. J y siguiendo el procedimiento descrito en el diagrama de flujo de la figura 3.8, se obtuvo la RI promedio de las celdas, y se calculó el desvío estándar de la misma con la ecuación 3.3. Los resultados obtenidos se muestran en el gráfico de barras de la figura 4.10 y en la tabla 4.1 de la sección 4.7.

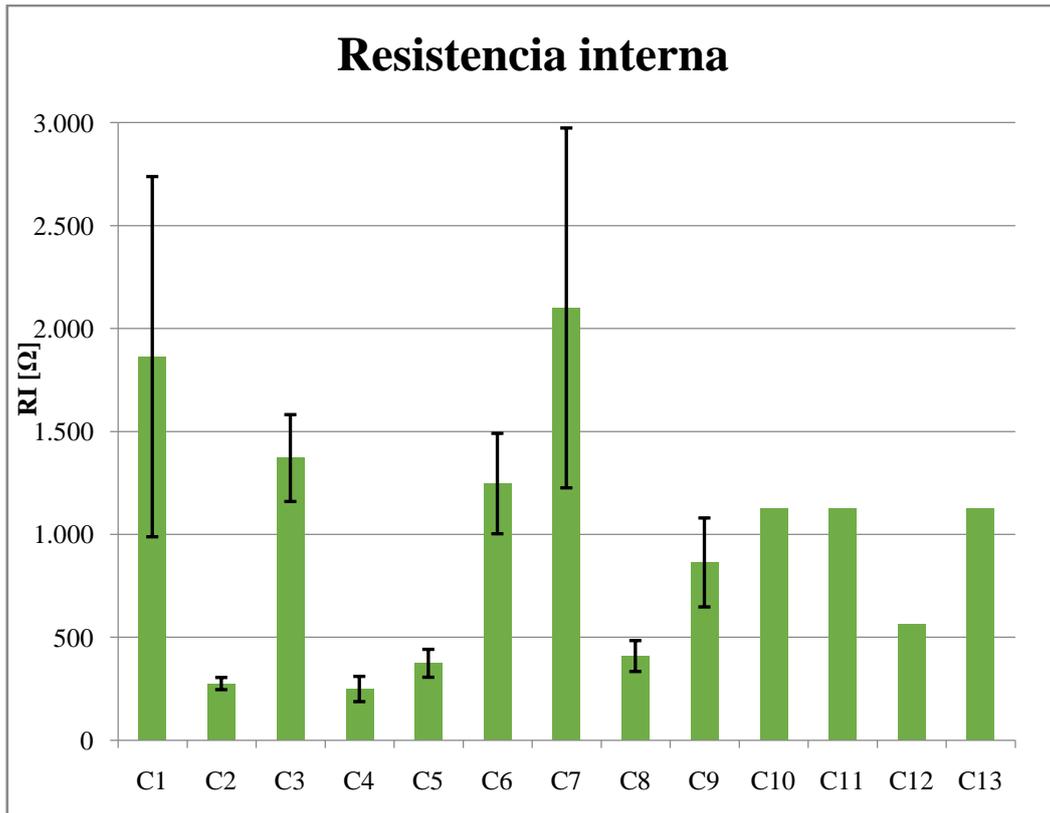


Figura 4.10: Gráfico de barras de la RI, en Ω , para cada celda. Las barras verdes representan la RI promedio y las líneas de dispersión muestran el desvío estándar de la misma.

En cuanto a la RI de las celdas, se puede observar que las tres CCM cuyas MdP y Jm eran máximas, son las de menor RI, en concordancia a lo publicado en la bibliografía.

Otra observación del gráfico es la gran dispersión que tienen los valores, especialmente para las celdas con mayor RI.

4.7 Resumen de resultados

En la tabla 4.1 se observan los valores de VCA, MdP, Jm y RI obtenidos para las celdas trabajadas durante la experiencia.

Tabla 4.1: Resultado de VCA, MdP, Jm y RI obtenidos para cada celda

Celda	VCA [V]	MdP [mW/m ²]	Jm [mA/m ²]	RI [Ω]
C1	0,56 ± 0,03	15 ± 2	0,078 ± 0,020	1.864 ± 875
C2	0,83 ± 0,04	390 ± 60	0,93 ± 0,13	276 ± 30
C3	0,39 ± 0,04	9,5 ± 2,2	0,066 ± 0,007	1.371 ± 211
C4	0,76 ± 0,04	180 ± 30	0,69 ± 0,09	247 ± 61
C5	0,89 ± 0,03	260 ± 10	0,67 ± 0,07	374 ± 68
C6	0,50 ± 0,03	15 ± 1	0,087 ± 0,010	1.247 ± 244
C7	0,49 ± 0,03	7,1 ± 0,7	0,049 ± 0,014	2.101 ± 874
C8	0,52 ± 0,04	29 ± 4	0,21 ± 0,03	410 ± 75
C9	0,67 ± 0,07	38 ± 6	0,17 ± 0,02	864 ± 216
C10	0,787	69	0,20	1.123
C11	0,739	59	0,18	1.123
C12	0,691	79	0,30	566
C13	0,646	43	0,16	1.123

Algunas observaciones que se pueden realizar de la tabla son:

- Entre [C1](#) y [C6](#) difiere sólo la membrana de intercambio (si bien los ánodos no son los mismos, son del mismo material), y entre dichas celdas los valores obtenidos de VCA, MdP, Jm y RI son muy similares entre sí. Entre [C2](#) y [C5](#) ocurre algo similar en cuanto a los materiales, mientras que los resultados obtenidos muestran una marcada diferencia; para [C2](#) MdP y Jm son mayores, y RI menor que para [C5](#), mientras que VCA es mayor para [C5](#) que para [C2](#).
- [C2](#), [C6](#) y [C8](#) difieren sólo en el material del electrodo catódico, [C2](#) tiene cátodo de TDG con recubrimiento de platino, [C6](#) cátodo de TDG y [C8](#) cátodo de TDG con tratamiento Wet Proofing; en este caso la celda [C6](#) fue la de menor rendimiento, con una alta RI y baja MdP, [C8](#), con un tratamiento que aumenta la hidrofobicidad del material logró duplicar la MdP y disminuir la RI de la celda en dos tercios. [C2](#), que cuenta con catalizador de platino, logró una RI aún más baja y una MdP superior por un orden de magnitud en comparación a las otras dos celdas.
- Entre [C1](#) y [C5](#) cambia el material del electrodo catódico, en este caso la RI de la celda disminuyó al 20% con el uso de cátodo con recubrimiento de platino y la MdP alcanzada se incrementó casi 20 veces.
- [C3](#), [C7](#) y [C9](#) (también [C10](#), [C11](#), [C12](#) y [C13](#), pero ese análisis se muestra más adelante) difieren en el material del electrodo catódico; [C7](#) que cuenta con

cátodo de tela con recubrimiento de grafito obtuvo el menor rendimiento con alta RI y baja MdP, [C3](#) con cátodo de TDG obtuvo ligeramente mayor MdP y la mitad de RI; en cuanto al VCA resulta interesante notar que es mayor para [C7](#) que para [C3](#) en un 20% aproximadamente. [C9](#) con cátodo con recubrimiento de platino aumenta aproximadamente cinco veces la MdP y disminuye la RI de la celda en comparación a las otras dos.

- [C3](#) y [C8](#) difieren en la estructura de la celda, [C3](#) es de única cámara, mientras que [C8](#) es de doble cámara; por ende, también varía el tamaño total del reactor y la presencia o no de membrana de intercambio. En este caso fue mejor el rendimiento en la celda de doble cámara que en la de simple cámara, mostrando mayor VCA, MdP y Jm, y menor RI.
- [C4](#) y [C9](#) (también [C10](#) a [C13](#), pero presentan un comportamiento similar a [C9](#)) tienen los mismos materiales de construcción y mismo volumen de celda, difieren en la distribución espacial de los electrodos; en [C4](#) los electrodos están enfrentados con una distancia uniforme entre ellos, mientras que en [C9](#) están alineados verticalmente y a mayor distancia que en [C4](#). Adicionalmente, en [C4](#) la totalidad del cátodo está sumergido en contacto con la solución, mientras que en [C9](#) gran parte queda por fuera de la celda. En este caso, [C4](#) tuvo un mejor rendimiento, obteniendo mayores VCA, MdP, Jm y menor RI.
- Entre [C2](#) y [C4](#) difiere la estructura de la celda, [C4](#) de simple cámara y [C2](#) de doble cámara, por ende, en esta última se duplica el volumen total del reactor. Ambas celdas tienen electrodo catódico con recubrimiento de platino, sin embargo, sobre el cátodo de la celda [C4](#) se observó un ensuciamiento paulatino producto del constante contacto con el líquido anódico. En este caso la MdP de [C2](#) duplicó a la de [C4](#), Jm fue un 50% mayor para [C2](#) mientras que la RI fue prácticamente la misma para ambas celdas.

4.8 Análisis económico de las celdas

El resultado de aplicar la ecuación 3.4 se informa en la segunda columna de la tabla 4.2, donde se informa el costo de cada celda en dólares. El resultado de aplicar la ecuación 3.5 se observa en la cuarta columna de la misma tabla.

Tabla 4.2: Costo (Co), máxima potencia promedio ($MP\ Prom$) y potencia por dólar invertido para cada celda ($P^{\$}$).

Celda	Co [US\$]	MP Prom [mW]	$P^{\$}$ [W/US\$]
C1	8,9	0,022	2,53
C2	39,4	0,625	15,84
C3	7,5	0,015	2,02
C4	26,9	0,294	10,90
C5	29,9	0,419	13,99
C6	18,4	0,022	1,19
C7	4,0	0,011	2,86
C8	20,0	0,046	2,29
C9	26,9	0,060	2,23
C10	26,9	0,110	4,09
C11	26,9	0,094	3,49
C12	26,9	0,127	4,70
C13	26,9	0,069	2,57

En la figura 4.11 se observa el gráfico de barras de la potencia por dólar invertido para cada celda ordenadas de mayor a menor.

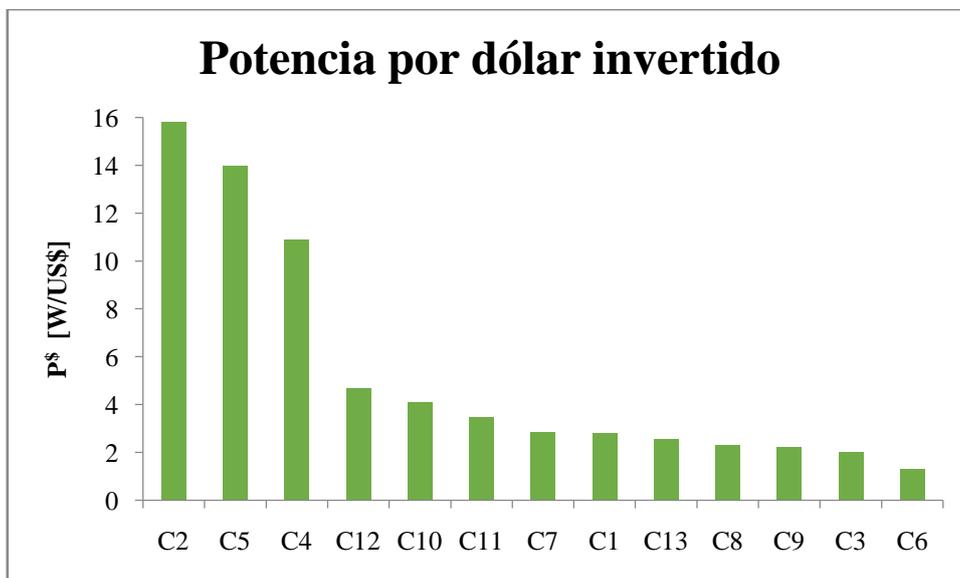


Figura 4.11: Gráfico de barras de la potencia por dólar invertido de cada celda en orden descendente.

De la tabla y gráfico de barras se puede observar que hay tres celdas que resaltan en el primer lugar de potencia por dólar invertido, [C2](#), [C5](#) y [C4](#), a pesar de ser tres de las celdas más caras de la lista, también son las celdas que generan la mayor potencia. Sin embargo, hay que destacar el bajo valor de potencia generada por dólar invertido, lo

cual está en concordancia con lo reportado en la bibliografía y las estimaciones de tiempo necesario de funcionamiento para asegurar la factibilidad económica de las celdas, alrededor de 2,7 años (Tommasi & Lombardelli , 2017).

4.9 Efecto de la profundidad de cátodo sumergido en CBIII

En la figura 4.12 se observa el gráfico de la MdP obtenida en función del área de cátodo de TDG Pt sumergido en la [CBIII](#).

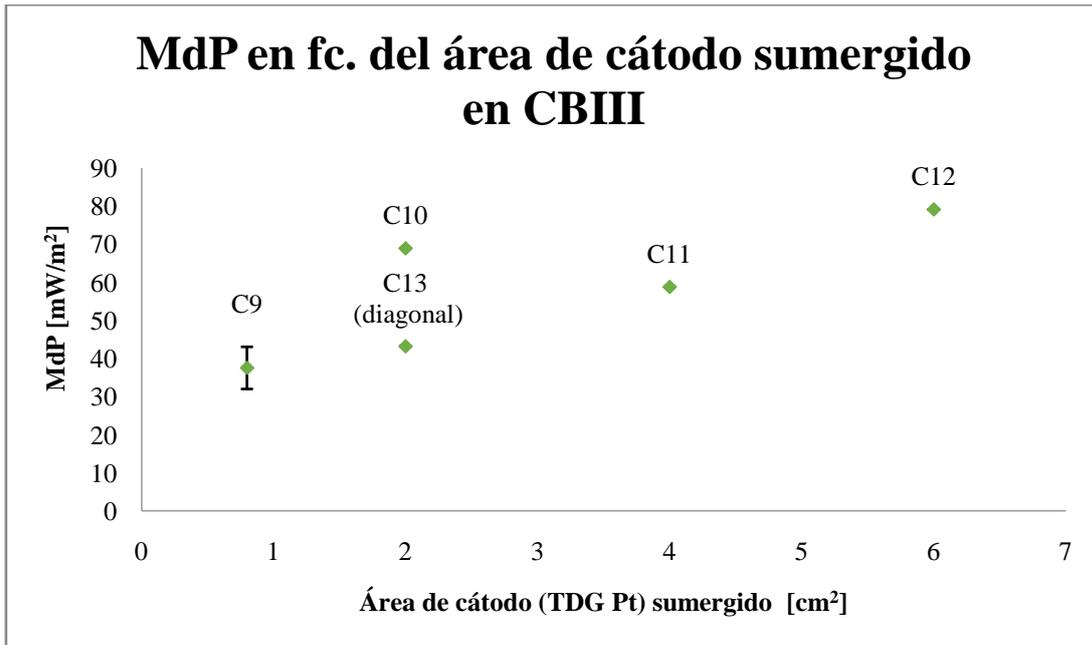


Figura 4.12: Gráfico de MdP en función del área de cátodo de TDG Pt sumergido en la *CBIII*.

El estudio de la profundidad de cátodo sumergido muestra que el efecto que produce en el rendimiento de la celda es aparentemente aumentar la MdP al aumentar la inmersión del cátodo (la profundidad sumergida del cátodo y el área sumergida son proporcionales), ya que si bien [C10](#) se escapa a la tendencia, las demás celdas muestran una relación lineal y creciente entre las variables. Para [C10](#) a [C13](#) se realizó una única medición para cada celda, que puede no ser representativa, pero que indica preliminarmente que en esta celda base el rendimiento de la celda es función de la profundidad en que se sumerge el cátodo.

4.10 Relaciones entre VCA, MdP Y RI

Dado que en el trabajo se analizaron trece celdas en total, se cuenta con trece conjuntos de datos de distintas CCM, a partir de los cuales (sus valores promedio) se

obtuvieron los gráficos presentados a continuación. En la figura 4.13 se observa el gráfico de VCA vs. MdP.

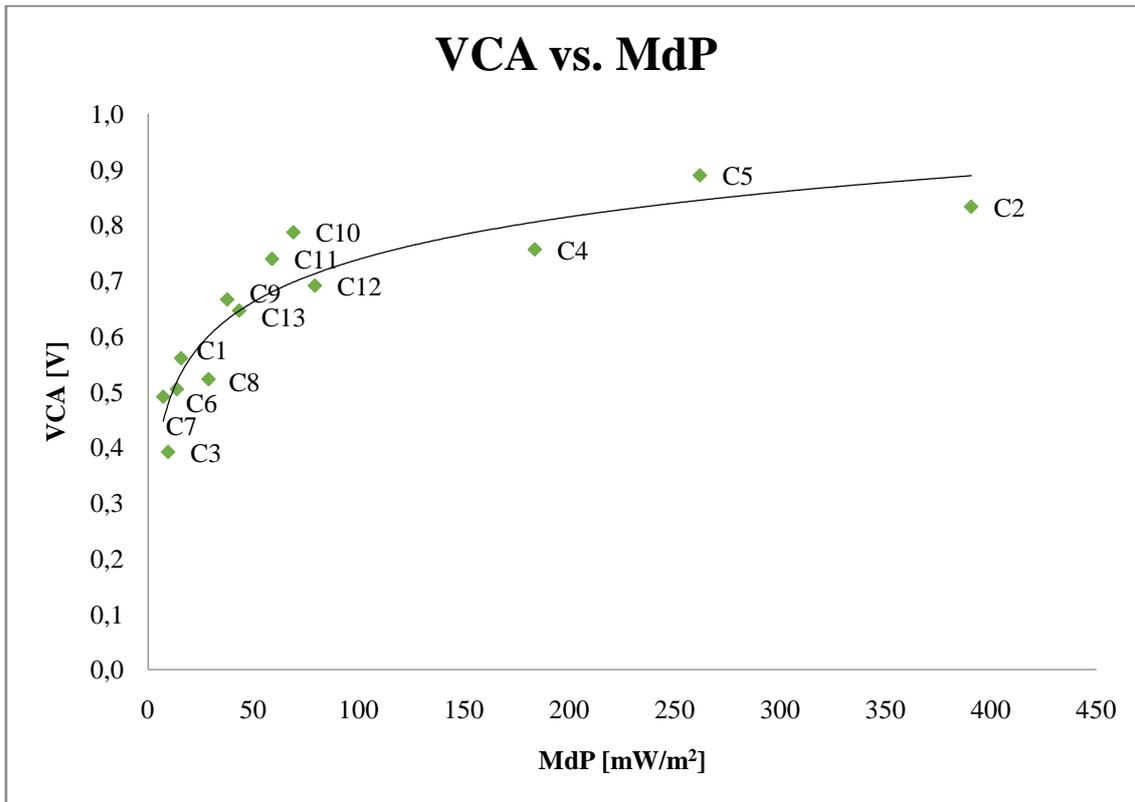


Figura 4.13: Gráfico de VCA en función de la MdP para las trece celdas estudiadas.

Como se puede observar en el gráfico, existe una relación aproximadamente logarítmica entre ambas variables (línea de tendencia negra), con forma asintótica hacia la derecha del gráfico. Como se explicó antes, predecir el VCA de una CCM es difícil dada la naturaleza de los MO, sin embargo, este valor se encuentra acotado por la termodinámica de las reacciones en cada celda, valor que depende de la reacción que se lleva a cabo en cada compartimento, la concentración de cada especie y la temperatura. El límite dado por la termodinámica para el voltaje de una CCM que utiliza acetato como sustrato en el ánodo y oxígeno como oxidante en el cátodo es de aproximadamente 1,005 V (Logan, 2008). Sin embargo, la reacción que se lleva a cabo en el cátodo no depende únicamente del oxidante, que en este caso es el oxígeno, sino que también de la superficie del electrodo e incluso del pH al que se lleva a cabo la reacción. En este caso se observa una marcada diferencia entre el VCA de las celdas que tienen cátodo de TDG Pt con el resto, lo que puede ser indicativo de que la reacción de reducción de oxígeno no es la misma en todas las celdas, produciéndose reacciones con mayor potencial de oxidación en presencia de platino en el electrodo.

Como ya se mencionó, la bibliografía indica que valores altos de RI dificultan la generación de energía, por ende, se obtiene baja dP (o MdP), y viceversa.

En la figura 4.14 se observan los trece pares de datos RI-MdP correspondientes a las trece celdas estudiadas.

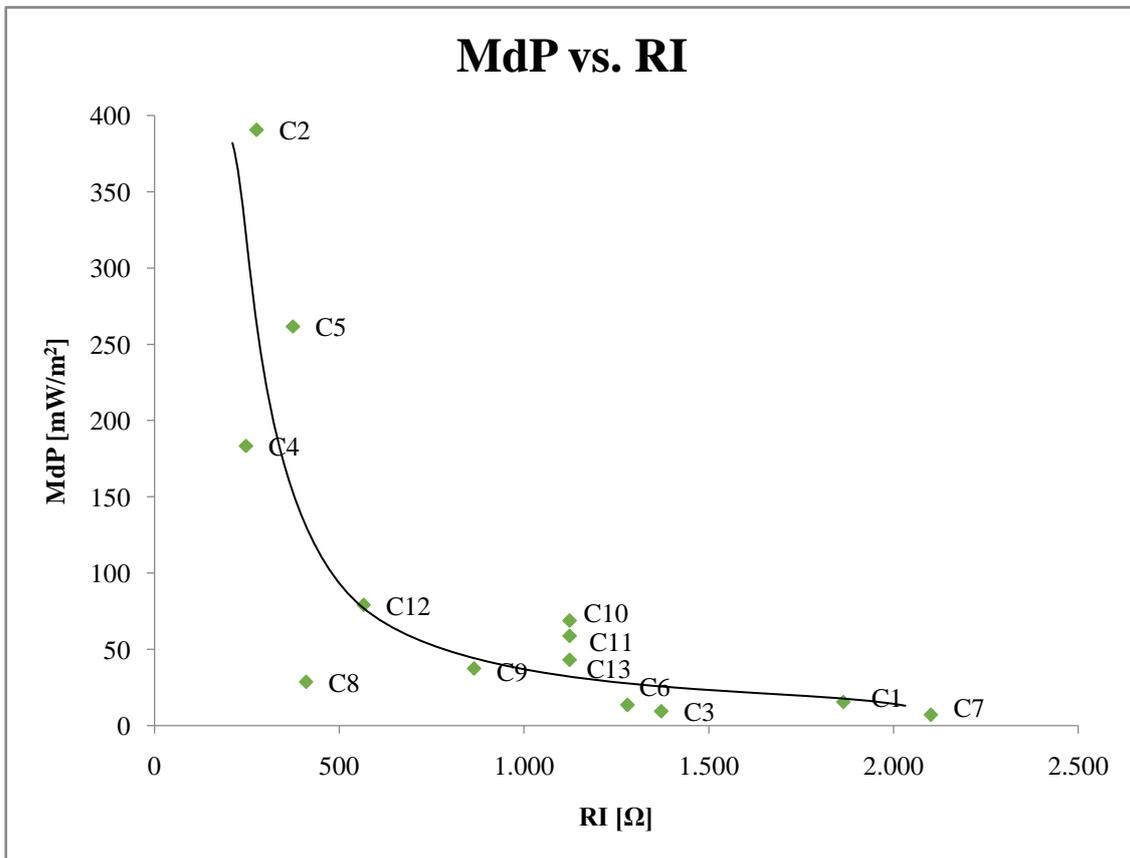


Figura 4.14: Gráfico de MdP en función de la RI para las trece celdas trabajadas durante la experiencia.

La figura muestra una relación aproximadamente hiperbólica entre las variables (línea de tendencia negra), donde a valores altos de RI las MdP obtenidas son bajas y viceversa. Se observa también que las celdas que más se alejan de esta relación son [C8](#), [C10](#), [C11](#) y [C13](#); es decir, tres de las celdas para las cuales se tiene un único día de medición, por lo que no son datos necesariamente representativos.

La relación entre las variables es inversa como muestran la bibliografía y la tendencia observada en el gráfico. Sin embargo, tener menor RI no implica necesariamente tener mayor MdP; comparando por ejemplo [C4](#) y [C5](#) se observa que [C5](#) tiene mayor RI que [C4](#), pero también mayor MdP, similarmente a lo que ocurre entre [C1](#) y [C3](#), y entre otros casos particulares.

4.11 Consumo de DQO

Del análisis de DQO realizado según el procedimiento estándar colorimétrico y utilizando la ecuación 3.6 se obtuvieron los siguientes porcentajes de eliminación de DQO:

Tabla 4.3: Porcentaje de eliminación de DQO para las celdas en que se realizó el análisis.

Día	C1	C3	C4	C5	C6	C7
10		55%	68%	54%	36%	
13		34%	45%		38%	
17	68%		38%			38%
Promedio	68%	44%	50%	54%	37%	38%

El análisis de consumo de DQO no pudo realizarse para todas las celdas ni todos los días, sin embargo, de la tabla de resultados presentada, más allá de la dispersión de los resultados, se puede apreciar que el consumo de DQO oscila alrededor del 50% ± 15% aprox. También puede observarse que no existe una relación marcada entre el rendimiento de la celda, ni el rango de corriente generada por cada celda con el consumo de DQO. Por ejemplo, [C1](#), cuya MdP promedio fue de 15,61 mW/m² y densidad de corriente máxima producida de aproximadamente 0,1 mA/m² mostró mayor consumo de DQO que [C4](#) y [C5](#), celdas con MdP promedio de 183,44 y 261,78 mW/m² respectivamente y ambas con máxima densidad de corriente de aproximadamente 1 mA/m². Esto evidencia que la eficiencia coulombica de las celdas es variable de una a otra, en este caso [C1](#) tendría una menor eficiencia coulombica que [C4](#) y [C5](#), ya que para estas últimas se genera una corriente eléctrica mayor que para [C1](#), con menor conversión de DQO.

4.12 Conteo de MO

En la tabla 4.4 se observan los resultados obtenidos de realizar el conteo de MO utilizando la cámara Thoma como se indicó en el capítulo 3.21.

Tabla 4.4: Resultados del conteo de MO para los cuatro ánodos utilizados durante la experiencia

Ánodo	MO/cm ²
1	3,28E+07
2	4,27E+07
3	1,47E+08
4	3,98E+08

De los resultados presentados se puede observar que existe una marcada diferencia entre la población microbiana en las celdas de una cámara y de doble cámara, siendo mayor el conteo sobre las celdas de única cámara por un orden de magnitud. Entre [C1](#) y [C2](#) el conteo es muy similar, mientras que entre [C3](#) y [C4](#) el conteo de [C4](#) duplica el de [C3](#). Esta diferencia se puede atribuir a la aireación externa, que puede permitir el paso de oxígeno a través de la membrana, facilitado por la turbulencia generada por el burbujeo en el compartimento catódico. La proliferación de MO sobre el electrodo parece estar afectada o limitada por la presencia de oxígeno en el compartimento anódico.

Si se relacionan la tabla 4.4 y la 4.1 (sin perder de vista la descripción de las celdas dada en la tabla 3.4) se puede observar que las celdas en que se varió la estructura sin cambiar el material del cátodo fueron [C2](#) (doble cámara) vs. [C4](#) y [C9-C13](#) (simple cámara) y [C3](#) (simple cámara) vs. [C8](#) (doble cámara); en ambos casos los mejores resultados fueron obtenidos para celdas de doble cámara, lo que indica que la población de MO sobre el ánodo no fue influyente en el rendimiento de las celdas, al menos no en la proporción que influye el volumen de la celda o la turbulencia generada por el burbujeo.

CAPÍTULO 5 – Conclusiones

Se logró construir y operar un sistema de cuatro celdas base, con flujo continuo, de forma óptima. Dicho sistema resultó muy dinámico, ya que se pudieron trabajar de a cuatro celdas a la vez, agilizando el proceso y permitiendo que con la misma estructura se analizaran numerosas variantes de las celdas intercambiando únicamente los cátodos.

Respecto al trabajo con MO se observó la necesidad de mantener una biopelícula nutrida y en buenas condiciones. Se debe procurar no espaciar demasiado en el tiempo el recambio de nutrientes para evitar un empobrecimiento de la biomasa, y que los MO muertos ocupen sitios activos del electrodo, inutilizándolo y disminuyendo la corriente generada.

En cuanto a las celdas estudiadas, la [CBIII](#) posee una estructura simple y atractiva a la hora de pensar en el escalado del sistema; sin embargo, los bajos rendimientos obtenidos (en comparación a las demás celdas) y la inestabilidad presentada indican que no es viable al menos de la forma en que se trabajó. Algunos de los problemas más evidentes observados en la celda son que gran parte del cátodo quedó inutilizada durante la experiencia (ya que no todo el electrodo se encontraba en contacto con la fase acuosa y oxígeno en simultáneo), perdiendo la relación 1:1 de área “útil” de cátodo y ánodo y que la disposición vertical de los electrodos hace que la distancia entre ellos no sea uniforme punto a punto. Este efecto de la disparidad de dimensiones de electrodos sobre el rendimiento de las celdas quedó evidenciado por el estudio de la profundidad de cátodo sumergido, donde se observó una clara tendencia a aumentar el rendimiento al incrementar el área de cátodo sumergido, punto en el que además la distancia entre electrodos es menor.

Para el resto de las celdas ([CBI](#), [CBII](#) y [CBIV](#)) el hecho de trabajar dimensiones de electrodos y membranas iguales o muy próximas, permitió eliminar efectos controlantes de las dimensiones de los materiales, pudiendo analizar únicamente las variables de interés.

Las variables analizadas en el trabajo fueron: la estructura de la celda, el material del cátodo, el material de la membrana de intercambio, y finalmente pueden incluirse la población (cantidad) de MO del ánodo, el tipo de aireación del cátodo y el volumen de celda. Se concluyó experimentalmente que cada variable afecta al rendimiento de la celda de una forma diferente y la forma en que estas se combinan también produce efectos sobre el rendimiento.

De las variables analizadas, la que menos influyó en el rendimiento de las celdas fue la población (cantidad) de MO en el ánodo. Esta variable no fue manipulada directamente, sino que se vio afectada por la estructura de la celda y el tipo de aireación del cátodo. Las celdas que presentaron mayores rendimientos fueron celdas con menor población de MO, por lo que no se pudo observar una relación directa entre dichos valores.

La estructura de la celda, el volumen total y el tipo de aireación fueron dependientes entre sí; las celdas de única cámara tenían la mitad del volumen que las de doble, y la aireación del cátodo era de forma pasiva, mientras que para las celdas de doble cámara la aireación fue realizada mediante un burbujeo vigoroso en el compartimento catódico. El resultado de comparar ambas combinaciones mostró mejores resultados para celdas de doble cámara. Una variable que parece influir considerablemente es la aireación externa producida en el compartimento catódico, que provoca turbulencia, disminuyendo gradientes de concentración que puedan reducir la velocidad de reacción en el cátodo limitando la potencia generada.

Por otro lado, el efecto de la membrana mostró ser más significativo para mayores rendimientos. Dando mejores resultados para la membrana de Nafion que para la obtenida de una batería de celular.

Por último, el material del cátodo mostró ser la variable más decisiva en el rendimiento de las celdas. Una interpretación de por qué es así está en que el platino presente en el electrodo no solo actúa de catalizador, sino que favorece la reducción del oxígeno para dar reacciones alternativas cuyo potencial de oxidación sea mayor, logrando desplazar la limitación termodinámica de la celda hacia valores más altos. Para corroborar (o no) esta suposición habría sido necesario realizar un análisis de las especies químicas presentes en el fluido del compartimento catódico y comparar la composición en función del material del cátodo.

El componente más caro de las celdas es el electrodo catódico, pero también es el que brinda mejores rendimientos, y relacionando costo de fabricación-rendimiento, las celdas con cátodo de TDG Pt mostraron ser las más eficientes también, ocupando 6 de los primeros lugares en el gráfico de potencia generada por dólar invertido.

El hecho de contar con varios conjuntos de datos permitió establecer dos relaciones gráficas interesantes, VCA vs. MdP y MdP vs. RI. Si bien la relación no es exacta, permite entender la forma en que estos resultados se relacionan. A mayor VCA se obtienen mayores MdP, y del gráfico también se desprende la limitación

termodinámica de la celda que se encuentra alrededor de 1 V de potencial. En cuanto a la relación entre RI y MdP, se observa la marcada relación hiperbólica e inversa entre dichos valores. Y a pesar de que la RI no es el único factor que determina la MdP, tiene una marcada influencia en la misma.

En cuanto al análisis de consumo de DQO, no se pudieron obtener resultados concluyentes, dado que no se logró medir DQO para todas las celdas, ni todos los días, y que las distintas mediciones para la misma celda mostraban gran dispersión. De todos modos, resalta el hecho de haber obtenido consumos de alrededor del 50%, evidenciando efectivamente el consumo de materia orgánica por parte de los MO presentes en las CCM.

De los resultados obtenidos, la mejor celda para escalar a un sistema real es la [C5](#). Si bien es la segunda mejor en relación costo-rendimiento, cuenta con membrana de material reciclado, extraído de una batería de celular en desuso. En los últimos años, además de aumentar la población mundial, se ha generado una revolución tecnológica, gran parte de la sociedad recambia su celular cada dos o tres años, dejando grandes cantidades de celulares como basura, [C5](#) además de brindar buenos resultados en términos energéticos y baja dispersión de resultados, brinda la opción de reciclar un material de descarte en constante crecimiento.

Como idea principal se puede decir que las CCM cuentan con un gran potencial para introducirse al proceso de TAR, sin embargo, resta mucho por mejorar. Por ejemplo, el apilamiento de celdas, que es algo necesario para obtener mayores valores de energía, ha mostrado grandes problemas de estabilidad en su funcionamiento. Por otro lado, el uso de buffer (requisito prácticamente indispensable en laboratorio), también presenta un desafío en el escalado, ya que implica la necesidad de agregar un nuevo contaminante a la corriente de proceso, que a su vez tiene un costo adicional. Una opción que se podría tener en cuenta para escalar el sistema es implementar una recirculación de sustrato al compartimento anódico (tal como se mencionó en la introducción), que combinado con un régimen de flujo continuo pueden mejorar la conversión y prescindir del buffer.

Bibliografía

1. Aelterman, P. *Microbial fuel cells for the treatment of waste streams with energy recovery*. Ph.D. Thesis, Gent University, Belgium. 2009.
2. Aelterman, P.; Rabaey, K.; Pham, T.H.; Boon, N.; Verstraete, W. *Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells*. Environmental science & technology. 40. 3388-3394. 2006.
3. Alatraktchi, Fatima AlZahra'a; Zhang, Yifeng; Angelidak, Irini. *Nanomodification of the electrodes in microbial fuel cell: Impact of nanoparticle density on electricity production and microbial community*. Applied Energy. 116. 216-222. 2014.
4. Baird, R.; Bridgewater, L. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 23rd edition. Washington, D.C.: American Public Health Association. (2017).
5. Bhowmick, G.D.; Das, Sovik.; Adhikary, K.; Ghangrekar, M.M.; Mitra, A. *Using rhodium as a cathode catalyst for enhancing performance of microbial fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy. 44(39). 22.218-22.222; 2019 A.
6. Bhowmick, G.D.; Das, Sovik; Verma, H.K.; Neethu, B.; Ghangrekar, M.M. *Improved performance of microbial fuel cell by using conductive ink printed cathode containing Co_3O_4 or Fe_3O_4* . Electrochimica Acta. 310. 173-183. 2019 B.
7. Bond, D.R., Holmes, D.E., Tender, L.M., Lovley, D.R. *Electrode-reducing microorganisms harvesting energy from marine sediments*. Science 295, 483-485. 2002.
8. Buitrón, Germán; López-Prieto, Israel; Torres Zúñiga, Ixbalank; Vargas, Alejandro. *Reduction of start-up time in a microbial fuel cell through the variation of external resistance*. Energy Procedia. 142. 694-699. 2017.
9. Delaney, Gerard M.; Bennetto, H. Peter; Mason, Jeremy R.; Roller, Sibel D.; Stirling, John L.; Thurston, Christopher F. *Electron-transfer coupling in microbial fuel Cells. 2. Performance of fuel cells containing selected microorganism-mediator substrate combinations*. Journal of chemical technology and biotechnology. 34. 13-27. 2008.

10. Dumas, C.; Mollica, A.; Féron, D.; Basséguy, R.; Etcheverry, L.; Bergel, A. *Marine microbial fuel cell: Use of stainless steel electrodes as anode and cathode materials*. *Electrochimica Acta*. 53(2). 468–473. 2007.
11. Dutta, Kingshuk; Kundu, Patit Paban (editores). *Progress and recent trends in microbial fuel cells*. Elsevier. 2018.
12. Erable, Benjamin; Féron, Damien; Bergel, Alain. *Microbial catalysis of the oxygen reduction reaction for microbial fuel cells: a review*. *Chem Sus Chem, Chem Pub Soc Europe/Wiley*. 5 (6). 975-987. 2012.
13. Estrada-Arriaga, E.B.; Hernández-Romano, J.; García-Sánchez, L.; Garcés, R.A.G.; Bahena-Bahena, E.O.; Guadarrama-Pérez, O.; Chavez, G.E.M. *Domestic wastewater treatment and power generation in continuous flow air-cathode stacked microbial fuel cell: Effect of series and parallel configuration*. *Journal of Environmental Management*. 214. 232–241. 2018.
14. Goswami, R.; Mishra, V.K. *A review of design, operational conditions and applications of microbial fuel cells*. *Biofuels*. 9. 203–220. 2018.
15. Heidrich, E. S.; Dolfing, J.; Wade, M. J.; Sloan, W. T.; Quince, T. P.; Curtis, T.P. *Temperature, inocula and substrate: contrasting electroactive consortia, diversity and performance in microbial fuel cells*. *Bioelectrochemistry*. 119. 43-50. 2017.
16. Hong, Seok Won; Chang, In Seop; Choi, Yong Su; Chung, Tai Hak. *Experimental evaluation of influential factors for electricity harvesting from sediment using microbial fuel cell*. *Bioresource Technology*. 100. 3029-3035. 2009.
17. Hong, Seok Won; Kim, HyungJoo; Choi, Yong Su; Chung, Tai Hak. *Field Experiments on Bioelectricity Production from Lake Sediment Using Microbial Fuel Cell Technology*. *Bull. Korean Chem. Soc*. 29(11). 2189-2194. 2008.
18. Huang, Liping; Regan, John M.; Quan, Xie. *Electron transfer mechanisms, new applications, and performance of biocathode microbial fuel cells*. *Bioresource Technology*. 102. 316–323. 2011.
19. Khandaker, Shahjalal; Das, Sudipto; Tofazzal Hossain, Md.; Islam, Aminul; Raza Miah, Mohammad; Rabiul Awual, Md. *Sustainable approach for wastewater treatment using microbial fuel cells and green energy generation – A comprehensive review*. *Journal of molecular liquids*. 344. 117795. 2021.

20. Kim, Byung Hong; Ikeda, Tokuji; Park, HyungSoo; Kim, HyungJoo; Hyun, Moon Sik; Kano, Kenji; Takagi, Kazuyoshi; Tatsumi, Hirosuke. ***Electrochemical activity of an Fe(III)-reducing bacterium, Shewanella putrefaciens IR-1, in the presence of alternative electron acceptors.*** Biotechnology Techniques. 13. 475–478. 1999.
21. Kokabian, Bahareh; Gude, VeeraGnaneswar. ***Sustainable photosynthetic biocathode in microbial desalination cells.*** Chemical Engineering Journal .262. 958–965. 2014.
22. Kuchi, Swathi; Sarkar, Omprakash; Butti, Sai Kishore; Velvizhi, G.; Mohan, S. Venkata. ***Stacking of microbial fuel cells with continuous mode operation for higher bioelectrogenic activity.*** Bioresource Technology.257. 210-216. 2018.
23. Lefebvre, Olivier; Tan, Zi; Kharkwal, Shailesh; Ng, How Y. ***Effect of increasing anodic NaCl concentration on microbial fuel cell performance.*** Bioresource Technology. 112. 336-340. 2012.
24. Li, Wen Wei; Sheng, Guo Ping; Liu, Xian Wei; Yu, Han Qing. ***Recent advances in the separators for microbial fuel cells.*** Bioresource Technology. 102. 244-252. 2010.
25. Liu, Hong; Cheng, Shaoan; Logan, Bruce E. ***Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature, and reactor configuration.*** Environmental science & technology. 39(14). 5488- 5493. 2005.
26. Liu, S.H.; Lai, C.Y.; Ye, J.W.; Lin, C.W. ***Increasing removal of benzene from groundwater using stacked tubular air-cathode microbial fuel cells.*** Journal of cleaner production. 194. 78–84. 2018.
27. Liu, Y.; Zhang, X.; Zhang, Q.; Li, C. ***Microbial fuel cells: Nanomaterials based on anode and their application.*** Energy Technology 8 (9), 2000206. 2020.
28. Logan, Bruce E. ***Microbial fuel cells.*** John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. 2008.
29. Lupica Cristo, Sergio. ***Influencia del electrodo catódico en la potencia liberada por una celda de combustible microbiana (CCM).*** Universidad Nacional del Comahue, Neuquén, Argentina. 2017.
30. Mehravanfar, Hadise; Mahdavi, Mahmood A.; Gheshlaghi, Reza. ***Economic optimization of stacked microbial fuel cells to maximize power generation and treatment of wastewater with minimal operating costs.*** International journal of hydrogen energy. 44. 20355 -20367. 2019.

31. Min, Booki; Cheng, Shaoan; Logan, Bruce E. *Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells*. Water Research. 39. 1675–1686. 2005.
32. Mohan, S. Venkata; Varjani, Sunita; Pandey, Ashok (Editores). *Microbial electrochemical technology*. Elseiver. 2018.
33. Muhammad, HadiRadi; Hassan, Abdul-Zehra Al-Fetlawi. *Influence of electrodes characteristics on the performance of a microbial fuel cell*. Journal of University of Babylon. 25 (4). 1328-1338. 2017.
34. Nevin, K.P.; Richter, H.; Covalla, S. F.; Johnson, J. P.; Woodard, T. L.; Orloff, A. L.; Jia, H.; Zhang, M.; Lovley, D. R. *Power output and columbic efficiencies from biofilms of Geobacter sulfurreducens comparable to mixed community microbial fuel cells*. Environmental Microbiology. 10 (10). 2505-2514. 2008.
35. Oh, Sang-Eun; Logan, Bruce E. *Proton exchange membrane and electrode surface areas as factors that affect power generation in microbial fuel cells*. Applied Microbiology and Biotechnology. 70. 162–169. 2006.
36. Oh, Sang-Eun; Logan, Bruce E. *Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation*. Journal Power Sour. 167 (1). 11-17. 2007.
37. Ouitrakul, Sarinee; Sriyudthsak, Mana; Charojrochkul, Sumittra; Kakizono, Toshihide. *Impedance analysis of bio-fuel cell electrodes*. Biosensors and Bioelectronics. 23. 5. 721-727. 2007.
38. Pant, Deepak; Van Bogaert, Gilbert; Diels, Ludo; Vanbroekhoven, Karolien. *A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production*. Bioresource Technology. 101. 1533–1543. 2009.
39. Pareek, Alka; Sravan, J. Shanthi; Mohan, S. Venkata. *Fabrication of three-dimensional graphene anode for augmenting performance in microbial fuel cells*. Carbon Resources Conversion. 2. 134-140. 2019.
40. Paul Das, Merina. *Bioelectricity production using algae in microbial fuel cell*. Der Pharma Chemica. 7(11). 8-10. 2015.
41. Potter, M. C. *Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds*. Proceedings of the Royal Society of London. Series B. 84, 260-276. 1911.
42. Ramalho, Rubens Sette. *Tratamiento de aguas residuales*. Reverté. Quebec, Canadá. 1990.

43. Ramirez-Nava, J.; Martínez-Castrejon, M.; García-Mesino, R.L.; Lopez-Díaz, J.A.; Talavera-Mendoza, O.; Sarmiento-Villagrana, A.; Rojano, F.; Hernandez-Flores, G. *The implications of membranes used as separators in microbial fuel cells*. Membranes. 11 (10). 738. 2021.
44. Rangabhashiyam, Selvasembian; Joyabrata, Mal; Radha, Rani; Rupika, Sinha; Roma, Agrahari; Ighalo, Joshua; Arockiasamy, Santhiagu; Nirakar, Pradhan. *Recent progress in microbial fuel cells for industrial effluent treatment and energy generation: Fundamentals to scale-up application and challenges*. Bioresource technology. 346.126462. 2022.
45. Reguera, Gemma; Nevin, Kelly; Nicoll, Julie; Covalla, Sean; Woodard, Trevor; Lovley, Derek. *Biofilm and nanowire production leads to increased current in Geobacter sulfurreducens fuel cells*. Applied and environmental microbiology. 72. 7345-7348. 2006.
46. Revelo, Dolly M.; Hurtado, Nelson H.; Ruiz, Jaime O. *Celdas de combustible microbianas (CCM): Un reto para la remoción de materia orgánica y la generación de energía eléctrica*. Información Tecnológica. 24 (6). 17-28. 2013.
47. Sangeetha, T.; Muthukumar, M. *Influence of electrode material and electrode distance on bioelectricity production from sago-processing wastewater using microbial fuel cell*. Environmental Progress & Sustainable Energy. 32(2). 390-395. 2012.
48. Scott, Keith; Hao Yu, Eileen (Editores). *Microbial Electrochemical and Fuel Cells: Fundamentals and Applications*. Woodhead Publishing Series in Energy. 2016.
49. Silva, Thamires; Bhowmick, Gourav Dhar; Ghangrekar, Makarand; Wilhelm, Michaela; Rezwan, Kurosch. *SiOC-based polymer derived-ceramic porous anodes for microbial fuel cells*. Biochemical Engineering Journal. 148. 29-36. 2019.
50. Song, Na; Jiang, He-Long. *Effects of initial sediment properties on start-up times for sediment microbial fuel cells*. International journal of Hydrogen Energy. 43. 10082-10093. 2018.
51. Srikanth, Sandipam; Kumar, Manoj; Singh, Dheer; Singh, M.P.; Das, B.P. *Electro-biocatalytic treatment of petroleum refinery wastewater using microbial fuel cell (MFC) in continuous mode operation*. Bioresource Technology. 221. 70-77. 2016.

52. Tabassum, N.; Islam, N.; Ahmed, S. *Progress in microbial fuel cells for sustainable management of industrial effluents*. Process Biochem. 106, 20–41. 2021.
53. ter Heijne, Annemiek; Hamelers, Hubertus V.M.; Saakes, Michel; Buisman Cees J.N. *Performance of non-porous graphite and titanium-based anodes in microbial fuel cells*. Electrochimica Acta. 53. 5697-5703. 2008.
54. Tommasi, Tonia; Lombardelli, Giorgia. *Energy sustainability of Microbial Fuel Cell (MFC): A case study*. Journal of Power Sources. 356. 438-447. 2017.
55. Torabiyani, A.; Nabi Bidhendi, Gh. R.; Mehrdadi, N.; Javadi, Kh. *Application of Nano-Electrode Platinum (Pt) and Nano-Wire Titanium (Ti) for Increasing Electrical Energy Generation in Microbial Fuel Cells of Synthetic Wastewater with Carbon Source (Acetate)*. International Journal of Environmental Research. 8(2). 453-460. 2014.
56. Tremouli, Asimina; Karydogiannis, Ioannis; Pandis, Pavlos K.; Papadopoulou, Konstantina; Argiris, Christos; Stathopoulos, Vassilis N.; Lyberatos, Gerasimos. *Bioelectricity production from fermentable household waste extract using a single chamber microbial fuel cell*. Energy Procedia. 161. 2–9. 2019.
57. Valladares Linares, R.; Domínguez Maldonado, J.; Rodríguez Leal, E.; Patrón, G.; Castillo Hernández, A.; Miranda, A.; Diaz Romero, D.; Moreno Cervera, R.; Camara-Chale, G.; Borroto, C.; Alzate-Gaviria, L. *Scale up of microbial fuel cell stack system for residential wastewater treatment in continuous mode operation*. Water. 11 (2). 217- 232. 2018.
58. Vereá, L.; Jaramillo-Torres, M.; Mejia-Lopez, M. P.; Campos, J.; Sebastian, P. J. *Development of gold electrodes for microbial fuel cells*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems. 19(1). 37-42. 2016.
59. Wang, Y.; Li, B.; Cui, D.; Xiang, X.; Li, W. *Nano-molybdenum carbide/carbon nanotubes composite as bifunctional anode catalyst for high-performance Escherichia coli-based microbial fuel cell*. Biosensors and bioelectronics. 51, 349–355. 2014.
60. Wang, Chin-Tsan; Huang, Yan-Sian; Sangeetha, Thangavel; Yan, Wei-Mon. *Assessment of recirculation batch mode operation in bufferless bio-cathode microbial fuel cells (MFCs)*. Applied Energy. 209. 120-126. 2018.

61. Wu, Yining; Zhao, Xin; Jin, Min; Li, Yan; Li, Shuai; Kong, Fanying; Nan, Jun; Wang, Aijie. *Copper removal and microbial community analysis in single-chamber microbial fuel cell*. *Bioresource Technology*. 253. 372–377. 2018.
62. Xu, Chang; Poon, Karen; Choi, Martin; Wang, Ruihua. *Using live algae at the anode of a microbial fuel cell to generate electricity*. *Environmental Science and Pollution Research*. 22(20). 15621-15635. 2015.
63. Yaqoob, A.A., Ibrahim, M.N.M., Guerrero-Barajas, C. *Modern trend of anodes in microbial fuel cells (MFCs): an overview*. *Environmental Technology & Innovation*. 23. 101579. 2021.
64. Zhang, T.; Cui, C.; Chen, S.; Ai, X.; Yang, H.; Shen, P.; Peng, Z. *A novel mediator less microbial fuel cell based on direct biocatalysis of Escherichia coli*. *Chemical Communications*. 21. 2257-2259. 2006.
65. Zhao, Ting; Xie, Beizhen; Yia, Yue; Liu, Hong. *Sequential flowing membrane-less microbial fuel cell using bioanode and biocathode as sensing elements for toxicity monitoring*. *Bioresource Technology*. 276. 276–280. 2019.
66. Zheng, Ge; Zhen, He. *Long-term performance of a 200 liter modularized microbial fuel cell system treating municipal wastewater: treatment, energy, and cost*. *Environmental Science Water Research & Technology*. 2. 274–281. 2016.
67. Zhu, Xiuping; Logan, Bruce E. *Copper anode corrosion affects power generation in microbial fuel cells*. *Journal of chemical technology and biotechnology* 89(3). 471-474. 2013.