



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**EVALUACIÓN DEL POTENCIAL ENERGÉTICO DE LA
QUITINA NATURAL EN UNA BIOCELDA DE
COMBUSTIBLE MICROBIANA**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRIA EN SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA**

VÍCTOR SALGADO DÁVALOS

DIRECTOR: DR. ALBERTO A. ALVAREZ GALLEGOS
SINODALES:
DRA. SUSANA SILVA MARTINEZ
DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PEREZ
DR. ARMANDO HUICOCHEA RODRÍGUEZ
DR. GONZALO GONZÁLES RODRÍGUEZ

CUERNAVACA, MORELOS

Mayo, 2019



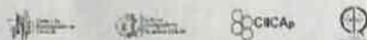
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Sustentabilidad Energética



"2019, a 100 años del asesinato del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 14 de febrero de 2019.

DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "Evaluación del Potencial Energético de la Quitina Natural en una Biocelda de Combustible Microbiana" que presenta el alumno **Víctor Salgado Dávalos**, para obtener el título de **Maestría en Sustentabilidad Energética**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	
DR. ARMANDO HUICOCHEA RODRÍGUEZ	Aprobado	
DRA. SUSANA SILVA MARTÍNEZ	Aprobada	
DR. JOSÉ ALFREDO HERNÁNDEZ PÉREZ	Aprobado	
DR. ALBERTO ARMANDO ALVAREZ GALLEGOS	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

DSJ*MLGE/nmc.

RESUMEN

Las Bioceldas de Sedimento Combustible (BCSC) son una fuente de energía alternativa que recientemente ha tomado mucho interés científico debido a la creciente demanda de energía y la búsqueda de nuevas fuentes sustentables, las BCSC pueden contribuir a saciar esta necesidad, sin embargo esta tecnología aun presenta deficiencias, la principal desventaja es la baja potencia desarrollada. Esta investigación se enfocó primeramente en diseñar un prototipo de una BCSC económica. El diseño/configuración de todas las celdas fue el mismo y los principales materiales utilizados fueron: PVC comercial para fabricar la celda, tela de carbón unidireccional como cátodo (fibreGlast 2583-C), sedimento anaerobio de río (como anolito y sustrato), oxígeno disuelto en el catolito, suministrado por el burbujeo de aire. El objetivo fue buscar el mejor material para el ánodo de la BCSC, manteniendo invariable el material del cátodo. Para el ánodo, se evaluaron tres materiales distintos, carbón vítreo reticulado (CVR) de tres porosidades distintas (10,30 y 60 poros por pulgada lineal (ppi)), tela de carbón unidireccional (fibreGlast 2583-C) y malla comercial de acero inoxidable (8 hilos por centímetro). El desempeño del ánodo (en términos de densidad de potencia) se evaluó en función de tres factores: 1) el incremento de la conductividad del catolito expresada directamente como concentración de Na_2SO_4 , 2) el uso de quitina como sustrato adicional en la cámara anódica (se evaluaron dos fuentes de quitina, exoesqueleto de camarón triturado y quitina grado reactivo), 3) el uso de MnO_2 fijado en la superficie del cátodo (de tela de carbón) como agente catalizador de la reacción de reducción de O_2 . En forma decreciente, se obtuvieron las siguientes densidades de potencia, CVR de 60 ppi (4.24 mW m^{-2}), tela de carbón unidireccional (2.70 mW m^{-2}), CVR de 30 ppi (2.13 mW m^{-2}) y CVR de 10 ppi (0.94 mW m^{-2}). Para el CVR (60 ppi), la presencia de bajas concentraciones (0.034 M) de Na_2SO_4 en el catolito mostró un incremento significativo en la potencia (5.13 mW m^{-2}). Para el mismo cátodo, la sola adición de quitina incrementó de manera sustancial la densidad de potencia (15 mW m^{-2} con 12 g de quitina natural). Con la adición de la quitina y 0.02 M de Na_2SO_4 (en el catolito) la densidad de potencia se incrementó a 31.86 mW m^{-2} . Finalmente, con la combinación de 12 g de quitina en el anolito, 0.02 M de Na_2SO_4 en el catolito y MnO_2 depositado sobre la superficie del cátodo, se obtiene 109.8 mW m^{-2} . Aunque todos los factores evaluados en esta investigación influyen directamente sobre el desempeño de las BCSC se observó que el contenido de materia orgánica y la reacción de reducción de O_2 son los factores críticos que deben tener especial consideración en su diseño. Este tipo de sistemas resultan atractivos para la generación de electricidad con el acoplamiento de un elevador de voltaje DC-DC, super-capacitores, un control de carga/descarga para su uso en lugares de difícil acceso a la red eléctrica para alimentar dispositivos de bajo consumo de potencia de manera intermitente.

ABSTRAC

The Sediment Microbial Fuel Cells (SMFC) are an alternative energy source that has recently taken much scientific interest due to the growing demand for energy and the search for new sustainable source, the SMFC can contribute to satisfy this need, however this technology still has deficiencies, the main disadvantage is the low power developed. This research focused first on designing a prototype of an economic SMCF. The design/configuration of all cells was the same and the main materials used were: commercial PVC to manufacture the cell, unidirectional carbon cloth as cathode (fibreGlast 2583-C), anaerobic river sediment (as anolyte and substrate), oxygen dissolved in the catholyte, supplied by the air bubbling. The objective was to find the best material for the anode of the SMFC, maintaining the cathode material invariable. For the anode, three different materials were evaluated: reticulated vitreous carbon (RCV) of three different porosities (10, 30 and 60 pores per linear inch (ppi)), unidirectional carbon cloth (fiberGlast 2583-C) and commercial mesh stainless steel (8 threats per centimeter). The performance of the anode (in terms of power density) was evaluated in terms of three factors: 1) the increase in the conductivity of the catholyte expressed directly as Na_2SO_4 concentration, 2) the use of chitin as an additional substrate in the anodic chamber (two sources of chitin, crushed shrimp exoskeleton and reactive grade chitin were evaluated), 3) the use of MnO_2 fixed on the surface of the cathode (carbon cloth) as the catalyzing agent of the O_2 reduction reaction. In decreasing form, the following power densities were obtained, CVR of 60 ppi (4.24 mW m^{-2}), unidirectional carbon cloth (2.70 mW m^{-2}), CVR of 30 ppi (2.13 mW m^{-2}) and CVR of 10 ppi (0.94 mW m^{-2}) For the CVR (60 ppi), the presence of low concentrations (0.034 M) of Na_2SO_4 in the catholyte showed a significant increase in power (5.13 mW m^{-2}). For the same cathode, the single addition of chitin substantially increased the power density (15 mW m^{-2} with 12 g of natural chitin). With the addition of chitin, plus 0.02 M of Na_2SO_4 (in the catholyte) the power density was increased to 31.86 mW m^{-2} . Finally, with the combination of 12 g of chitin in the anolyte, 0.02 M of Na_2SO_4 in the catholyte and MnO_2 deposited on the surface of the cathode, 109.8 mW m^{-2} is obtained. Although all the factors evaluated in this research have a direct influence on the performance of the BCSC, it was observed that the organic matter content and the O_2 reduction reaction are the critical factors that must be specially considered in their design. This type of systems are attractive for the generation of electricity with the coupling of a DC-DC voltage booster, super-capacitors, a charge/discharge control for use in places with difficult access to the electricity grid to power low-level devices power consumption intermittently.

AGRADECIMINETOS

Primeramente me gustaría agradecer al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, a la jefatura del posgrado en Sustentabilidad Energética y su excelente cuerpo académico por darme la oportunidad de realizar este posgrado.

Agradezco a mi director de tesis, el Dr. Alberto Álvarez Gallegos por permitirme realizar esta investigación bajo su tutela y compartir el conocimiento conmigo y mis compañeros, ofreciéndome siempre su retroalimentación y tiempo, sin su apoyo, enseñanzas y recomendaciones este trabajo no habría sido posible.

A mí comité revisor: la Dra. Susana Silva Martínez le agradezco por compartir no solo conocimiento sino también consejos y recomendaciones para mi desarrollo profesional, al Dr. José Alfredo Hernández Pérez por sus consejos enseñanzas y crear conciencia sobre la importancia del desarrollo científico en México, al Dr. Armando Huicochea Rodríguez por sus consejos y apoyo, finalmente al Dr. Gonzalo Gonzales Rodríguez por su apoyo y tiempo en la revisión de esta tesis.

También me gustaría agradecer al CONACYT y a la Secretaria de Energía por el apoyo financiero mediante el otorgamiento de una beca y así poder dedicarme al desarrollo de este trabajo de investigación.

A todos ellos les agradezco por ser parte de esta etapa en mi vida y ayudarme a continuar con mi desarrollo no solo en cuanto formación académica sino como futuro investigador.

DEDICATORIAS

A mis padres por su apoyo constante e incondicional, quienes sin escatimar esfuerzo alguno han sacrificado gran parte de su vida para apoyarme en cada etapa de mi vida, por alentarme a seguir adelante y pudiera estar donde estoy ahora, sé que no existirá una forma de agradecer toda una vida de sacrificios y esfuerzos, quiero que sientan que el objetivo logrado también es suyo.

A mis hermanos por apoyarme siempre en las decisiones que he tomado, por sus consejos, apoyo, paciencia y ánimo en momentos difíciles, siempre han sido un ejemplo a seguir y una motivación para continuar desarrollándome profesional y personalmente.

A mi familia, abuelos, tíos, primos, por siempre apoyarme en todo, de cada uno siempre me he llevado una gran lección y en todos siempre he encontrado compañía y comprensión, siempre me recuerdan lo que realmente es importante en la vida.

INDICE

CAPITULO 1. ANTECEDENTES	12
1.1 Introducción	13
1.2 Bioceldas de Combustible	14
1.3 Biocelda de Sedimento Combustible	16
1.4 Factores que influyen en el rendimiento en BCSC.....	17
1.4.1 Electroodos	17
1.4.2 Calidad y cantidad de sustrato.....	18
1.4.3 Resistencia interna de BCSC.....	19
1.5 Justificación	19
1.6 Objetivo	20
CAPITULO 2. MARCO TEORICO	21
2.1 Relación entre energía química y eléctrica en BCSC.....	22
2.1.1 Sobrepotencial de activación.....	23
2.1.2 Sobrepotencial óhmico	23
2.1.3 Sobrepotencial de concentración	24
2.2 Factores que influyen en la generación de energía	24
2.3 Mecanismos de reducción de oxígeno	24
2.4 Caracterización electroquímica de una BCSC	25
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	27
3.1 Primera parte: Diseño/construcción de una Biocelda de Sedimento Combustible.	28
3.1.1 Construcción de la BCSC	28
3.1.2 Electroodos	29
3.1.3 Cátodos	29
3.1.4 Ánodos	29
3.1.5 Sustrato.....	31
3.1.6 Configuración y operación	31

3.2 Segunda parte: evaluación de los principales parámetros que influyen en la generación de potencia de una BCSC.	33
3.2.1 Efecto de la conductividad del catolito.....	33
3.2.2 Efecto de la adición de materia orgánica al compartimiento anódico.....	33
3.2.3 Efecto del MnO ₂ depositado en la superficie del cátodo como agente catalizador de la reacción de reducción de O ₂	34
3.3 Estudio de polarización.....	34
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	37
4.1 Efecto del material del ánodo sobre la generación de potencia en una Biocelda de Sedimento Combustible.....	38
4.1.1 Potencial eléctrico a circuito abierto (PCA).....	38
4.1.2 Estudio de polarización.....	38
4.2 Efecto de la conductividad del catolito sobre la generación de potencia.....	42
4.3 Efecto de la adición de materia orgánica (quitina) en la cámara anódica sobre la densidad de potencia en BCSC.....	44
4.4 Evaluación del incremento en la conductividad del catolito con Na ₂ SO ₄ sobre el desempeño electroquímico de una BCSC adicionada con materia orgánica (quitina) en la cámara anódica.....	48
4.5 Desempeño de la BCSC en presencia de quitina, Na ₂ SO ₄ y con un cátodo catalizado con MnO ₂	52
CAPITULO 5. CONCLUSIONES.....	55
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Esquema básico de una celda de combustible.	13
Figura 1.2 Esquema general de la estructura de una Biocelda de Combustible.....	15
Figura 1.3 Esquema general de una Biocelda de Sedimento Combustible.....	17
Figura 2.1 Regiones de sobrepotencial en Celdas de Combustible.	23
Figura 3.1 Esquema general sobre el desarrollo experimental seguido en esta investigación	28
Figura 3.2 Principales dimensiones de la BCSC.	29
Figura 3.3 Cátodos fabricados de fibra de carbón unidireccional (fibreGlast 2583-C).....	29
Figura 3.4 Carbón vítreo reticulado utilizado como ánodo (A) y ánodos utilizados en las celdas, de izquierda a derecha carbón vítreo de 10 ppi, 30 ppi y 60 ppi respectivamente (B).....	30
Figura 3.5 Tela de carbón unidireccional (A) y malla de acero inoxidable (B) utilizadas como ánodos, ambas seccionadas en cuatro partes iguales.	30
Figura 3.6 Rio Amacuzac (18°33'19.7" N, 99°14'35" W) donde se tomo la muestra de sedimento (A) y muestra de sedimento utilizado (B).....	31
Figura 3.7 Arquitectura de la Biocelda de Sedimento Combustible utilizada (A) y Biocelda en operación (B).....	32
Figura 3.8 Configuración de las BCSC en operación.....	32
Figura 3.9 Desperdicios de camarón (A), exoesqueleto de camarón secado y triturado (B) y quitina grado reactivo (C).	33
Figura 3.10 Preparación del cátodo catalizado (A) y cátodo catalizado utilizado en la BCSC (B).	34
Figura 3.11 Multímetro digital Trupper (A) y tarjeta Arduino Uno (B) utilizados en la adquisición de datos	35
Figura 3.12 Interfaz del programa virtual realizado en Labview utilizado en el estudio de polarización de las BCSC.....	35
Figura 3.13 Instrumentación realizada para el estudio de polarización.....	35
Figura 4.1 Evolución del potencial eléctrico a circuito abierto en función del tiempo para las distintas BCSC. Carbón vítreo de 10 ppi (○), carbón vítreo de 30 ppi (Δ), carbón vítreo de 60 ppi (●), tela de carbón unidireccional (◊) y malla de acero inoxidable (◻).....	38
Figura 4.2 Potencial eléctrico en función de la corriente eléctrica para distintos tipos de materiales utilizados como ánodos en BCSC: carbón vítreo de 10 ppi (○), carbón vítreo de 30 ppi (Δ), carbón vítreo de 60 ppi (●), tela de carbón unidireccional (◊), malla de acero inoxidable (◻).	39

Figura 4.3 Potencia en función de la corriente eléctrica para distintos tipos de materiales utilizados como ánodos en BCSC: carbón vítreo de 10 ppi (○), carbón vítreo de 30 ppi (Δ), carbón vítreo de 60 ppi (●), tela de carbón unidireccional (◇), malla de acero inoxidable (□).	39
Figura 4.4 Densidad de potencia en función de la densidad de corriente eléctrica para distintos tipos de materiales utilizados como ánodos en BCSC: carbón vítreo de 10 ppi (○), carbón vítreo de 30 ppi (Δ), carbón vítreo de 60 ppi (●), tela de carbón unidireccional (◇), malla de acero inoxidable (□).	40
Figura 4.5 Región de caída constante de voltaje para las distintas BCSC en función de la corriente eléctrica; carbón vítreo de 10 ppi (○), carbón vítreo de 30 ppi (Δ), carbón vítreo de 60 ppi (●), tela de carbón unidireccional (◇), malla de acero inoxidable (□).	40
Figura 4.6 Efecto de la concentración de Na ₂ SO ₄ en el catolito sobre las curvas de polarización, celda control (●), 0.034 M (○) y 0.2 M (Δ).	42
Figura. 4.7 Efecto de la concentración de Na ₂ SO ₄ sobre la densidad de potencia en BCSC, celda control (●), 0.034 M (○) y 0.2 M (Δ).	42
Figura 4.8 Región de caída constante de voltaje para las distintas BCSC en función de la corriente, celda control (●), 0.034 M (○) y 0.2 M (Δ).	43
Figura 4.9 Curvas potencial eléctrico en función de la densidad de corriente para las BCSC, celda control (●), adición de quitina natural en cámara anódica; 4 g (◇), 8 g (Δ) y 12 g (○).	44
Figura 4.10 Curvas densidad de potencia en función de la densidad de corriente para las BCSC: celda control (●), adición de quitina natural en cámara anódica; 4 g (◇), 8 g (Δ) y 12 g (○).	44
Figura 4.11 Región de caída constante de voltaje para las distintas BCSC en función de la corriente celda control (●), adición de quitina natural en cámara anódica; 4 g (◇), 8 g (Δ) y 12 g (○).	45
Figura 4.12 Curvas potencial eléctrico en función de la densidad de corriente para las BCSC, celda control (●), adición de quitina grado reactivo en cámara anódica; 4 g (◇), 8 g (Δ) y 12 g (○).	45
Figura 4.13 Curvas densidad de potencia en función de la densidad de corriente para las BCSC: celda control (●), adición de quitina grado reactivo en cámara anódica; 4 g (◇), 8 g (Δ) y 12 g (○).	46
Figura 4.14 Región de caída constante de voltaje para las distintas BCSC en función de la corriente; celda control (●), adición de quitina grado reactivo en cámara anódica; 4 g (◇), 8 g (Δ) y 12 g (○).	46
Figura 4.15 Curvas de potencial eléctrico en función de la densidad de corriente para las BCSC. Celdas con quitina natural y sin Na ₂ SO ₄ ; 4 g (Δ), 8 g (◇), 12 g (○) y celdas con quitina natural y 0.02 M de Na ₂ SO ₄ en el catolito; 4 g (▲), 8 g (◆), 12 g (●).	49
Figura 4.16 Curvas de densidad de potencia en función de la densidad de corriente para las BCSC. Celdas con quitina natural y sin Na ₂ SO ₄ ; 4 g (Δ), 8 g (◇), 12 g (○) y celdas con quitina natural y 0.02 M de Na ₂ SO ₄ en el catolito; 4 g (▲), 8 g (◆), 12 g (●).	49
Figura 4.17 Región de caída constante de potencial eléctrico en función de la corriente para las BCSC. Celdas con quitina natural y sin Na ₂ SO ₄ ; 4 g (Δ), 8 g (◇), 12 g (○) y celdas con quitina natural y 0.02 M de Na ₂ SO ₄ en el catolito; 4 g (▲), 8 g (◆), 12 g (●).	50

Figura 4.18 Curvas de potencial eléctrico en función de la densidad de corriente para las BCSC. Celdas con quitina reactivo y sin Na_2SO_4 ; 4 g (Δ), 8 g (\diamond), 12 g (\circ) y celdas con quitina reactivo y 0.02 M de Na_2SO_4 en el catolito; 4 g (\blacktriangle), 8 g (\blacklozenge), 12 g (\bullet). 50

Figura 4.19 Curvas de densidad de potencia en función de la densidad de corriente para las BCSC. Celdas con quitina reactivo y sin Na_2SO_4 ; 4 g (Δ), 8 g (\diamond), 12 g (\circ) y celdas con quitina reactivo y 0.02 M de Na_2SO_4 en el catolito; 4 g (\blacktriangle), 8 g (\blacklozenge), 12 g (\bullet). 51

Figura 4.20 Región de caída constante de potencial eléctrico en función de la corriente para las BCSC. Celdas con quitina reactivo y sin Na_2SO_4 ; 4 g (Δ), 8 g (\diamond), 12 g (\circ) y celdas con quitina reactivo y 0.02 M de Na_2SO_4 en el catolito; 4 g (\blacktriangle), 8 g (\blacklozenge), 12 g (\bullet). 51

Figura 4.21 Curvas de potencial eléctrico en función de la densidad de corriente para las BCSC; con 12 g de quitina natural y sin cátodo catalizado (\circ), con 8 g de quitina reactivo y sin cátodo catalizado (Δ), con 12 g de quitina natural y cátodo catalizado (\bullet), con 8 g de quitina reactivo y cátodo catalizado (\blacktriangle). *Todas las celdas contenían un catolito con 0.02 M de Na_2SO_4 53

Figura 4.22 Curvas de potencia en función de la corriente para las BCSC; con 12 g de quitina natural y sin cátodo catalizado (\circ), con 8 g de quitina reactivo y sin cátodo catalizado (Δ), con 12 g de quitina natural y cátodo catalizado (\bullet), con 8 g de quitina reactivo y cátodo catalizado (\blacktriangle). *Todas las celdas contenían un catolito con 0.02 M de Na_2SO_4 53

Figura 4.23 Curvas de densidad de potencia en función de la densidad de corriente para las BCSC; con 12 g de quitina natural y sin cátodo catalizado (\circ), con 8 g de quitina reactivo y sin cátodo catalizado (Δ), con 12 g de quitina natural y cátodo catalizado (\bullet), con 8 g de quitina reactivo y cátodo catalizado (\blacktriangle). *Todas las celdas contenían un catolito con 0.02 M de Na_2SO_4 54

Figura 4.24 Región de caída constante de potencial eléctrico en función de la corriente para las BCS; con 12 g de quitina natural y sin cátodo catalizado (\circ), con 8 g de quitina reactivo y sin cátodo catalizado (Δ), con 12 g de quitina natural y cátodo catalizado (\bullet), con 8 g de quitina reactivo y cátodo catalizado (\blacktriangle). *Todas las celdas contenían un catolito con 0.02 M de Na_2SO_4 54

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Principal clasificación de celdas de combustible de acuerdo a su temperatura de operación y electrolito utilizado.....	14
Tabla 4.1 Resumen de los principales parámetros obtenidos en el estudio de polarización; OCV = potencial eléctrico a circuito abierto, ecuación de la recta en la región de caída constante de corriente, R^2 = coeficiente de correlación, R_{int} = resistencia interna, P_{max} =densidad de potencia máxima, I_{max} = corriente evaluada a P_{max} , CCV = potencial eléctrico desarrollado a P_{max}	41
Tabla 4.2 Resumen de los principales parámetros obtenidos en el estudio de polarización, OCV = potencial eléctrico a circuito abierto, ecuación de la recta en la región de caída constante de corriente, R^2 = coeficiente de correlación, R_{int} =resistencia interna, P_{max} =densidad máxima de potencia, I_{max} = corriente evaluada a P_{max} , CCV =potencial eléctrico desarrollado a P_{max}	43
Tabla 4.3 Resumen de los parámetros obtenidos en la evaluación del desempeño de las BCSC, OCV = potencial eléctrico a circuito abierto, R^2 = coeficiente de correlación lineal, R_{int} = resistencia interna, P_{max} = potencia máxima desarrollada, I_{max} = densidad de corriente evaluada a P_{max} , CCV = potencial eléctrico desarrollado a P_{max}	47
Tabla 4.4 Resumen de los principales resultados obtenidos en la caracterización de las BCSC; $[Na_2SO_4]$ = concentración de Na_2SO_4 , OCV = potencial eléctrico a circuito abierto, R^2 = coeficiente de correlación lineal, R_{int} = resistencia interna, P_{max} = densidad de potencia máxima, I_{max} = densidad de corriente desarrollada a P_{max} , CCV = potencial eléctrico desarrollado a P_{max}	52
Tabla 4.5 Resumen de los principales resultados obtenidos en la caracterización electroquímica de las BCSC; $[Na_2SO_4]$ = concentración de Na_2SO_4 , OCV= potencial eléctrico a circuito abierto, R^2 = coeficiente de correlación lineal, R_{int} = resistencia interna, P_{max} = densidad de potencia máxima, I_{max} = densidad de corriente desarrollada a P_{max} , CCV = potencial eléctrico desarrollado a P_{max}	55

CAPITULO 1.
ANTECEDENTES

1.1 Introducción.

El crecimiento en las economías y poblaciones de los países desarrollados y en vías de desarrollo en los últimos años ha generado una problemática medioambiental y de sostenibilidad energética debido en gran medida a la explotación y agotamiento de combustibles fósiles, por lo que ha sido necesario la búsqueda de nuevas alternativas en la generación de energía, así como la mejora y en la eficiencia de los procesos industriales en cuanto al uso de recursos energéticos. Las energías renovables son una alternativa real para su implementación, como solar, eólica, geotérmica, mareomotriz, entre otras [1]. Una alternativa como fuente de energía son las celdas de combustible (CF). En este reactor, se transforma la energía química, que se libera espontáneamente cuando se combinan O_2 y H_2 , en energía eléctrica. Este principio de funcionamiento fue descubierto por Grove (1839) [2], su estructura básica consiste de dos electrodos separados por un electrolito (figura 1.1), el combustible es alimentado en el ánodo y el oxidante en el cátodo, ambos suministrados de manera continua. En el ánodo se generan protones y electrones, los protones se difunden hacia el electrolito, los electrones viajan por un circuito externo, ambos hacia el cátodo, siendo el flujo de electrones lo que genera la corriente eléctrica. En el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción del oxidante con los electrones y protones [3], las principales ventajas de su utilización en la generación de electricidad es que el proceso se lleva a cabo en una sola etapa logrando altas eficiencias teóricas del orden del 75%, en contraste con fuentes convencionales de energía que alcanzan eficiencias menores al 40% [4]. Las CF no generan emisiones de gases contaminantes al medio ambiente, no contienen partes móviles [5]. Bacon en 1932 desarrollo la primera celda hidrogeno-oxigeno con un electrolito alcalino y en 1959 demostró un sistema práctico de 5kW [6]. Actualmente se han desarrollado una gran variedad de celdas de combustible clasificadas comúnmente en base al electrolito utilizado, tipo de combustible y temperatura de operación. En la tabla 1.1 se muestra una lista de los principales tipos de CF clasificadas de acuerdo a su temperatura de operación y electrolito utilizado [4, 5].

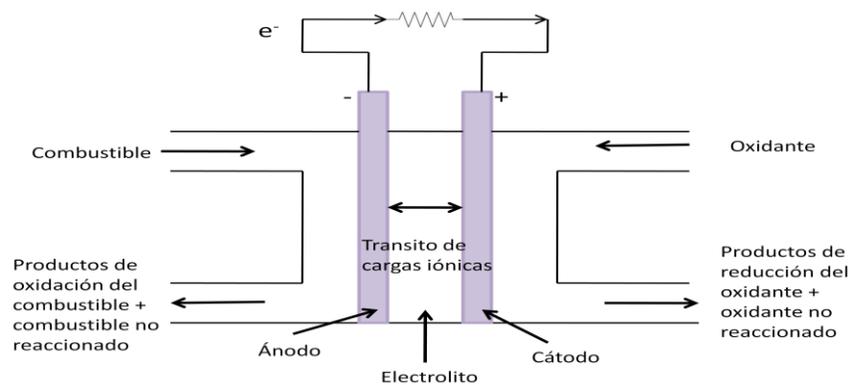


Figura 1.1 Esquema básico de una celda de combustible.

Celda de combustible	Electrolito	Temperatura de funcionamiento
Alcalina (AFC) Alkaline Fuel Cell	Potasa-hidróxido de potasio (líquido)	80°C (50-200°C)
Ácido polimérico (PEMFC) Polymer Electrolyte Fuel Cell PEM (Proton Exchange Membrane) Metanol Directo (DMFC)*	Polímero Nafion (sólido)	80°C(50-100°C) *(50-200°C)
Ácido fosfórico (PAFC) Phosphoric Acid Fuel Cell	Ácido fosfórico (líquido)	~200°C(160-210°C)
Carbonato fundido (MCFC) Molten Carbonate Fuel Cell	Sales fundidas Li ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃	~650°C(650-800°C)
Oxido sólido (SOFC) Solid Oxide Fuel Cell	Cerámicos (sólido)	~1000°C(500-1000°C)

Tabla 1.1 Principal clasificación de celdas de combustible de acuerdo a su temperatura de operación y electrolito utilizado.

1.2 Bioceldas de Combustible.

Un tipo especial de celdas de combustible son las Bioceldas de Combustible (BCC), las cuales forman parte de los sistemas bio-electroquímicos [7], estos dispositivos transforman directamente la energía química contenida en la materia orgánica en energía eléctrica. Esta conversión es catalizada por microorganismos, los cuales utilizan la materia orgánica para llevar a cabo sus procesos metabólicos, transfiriendo electrones desde un donador (materia orgánica) a un aceptor de electrones (normalmente oxígeno) [8].

Las principales diferencias entre las BCC y las celdas de combustible convencionales de baja temperatura (metanol directo o de membrana de intercambio protónico) son: 1) la electrocatálisis es biótica, 2) trabajan en un ámbito de temperaturas de entre 15°C y 45°C, 3) operan a pH neutro, 4) utilizan fuentes de biomasa como combustible, 5) generan un moderado impacto ambiental (evaluado a través del análisis de su ciclo de vida) [9, 10]. Este tipo de dispositivos presentan grandes ventajas sobre otros sistemas de generación de energía eléctrica como la operación eficiente a temperatura ambiente, producen menor cantidad de CO₂ que las tecnologías convencionales actuales que utilizan combustibles fósiles, no necesitan aporte de energía adicional siempre que el cátodo sea aireado pasivamente [11].

De manera general una Biocelda de combustible está constituida por dos electrodos (ánodo y cátodo), una membrana semipermeable (membrana de intercambio de protones) situada entre los electrodos y un electrolito (figura 1.2). La transferencia de electrones hacia el ánodo puede ocurrir a través de la membrana celular, a partir de un mediador soluble o nanocables (pili) [12], posteriormente se genera un flujo de electrones a través de un circuito externo hacia el cátodo. Produciendo por otro lado una liberación de protones (H^+) que se difunden a través de una membrana o separador poroso hacia el compartimiento catódico. En el cátodo las moléculas de oxígeno se reducen con los electrones y protones para formar agua. Los microorganismos pueden encontrarse suspendidos en el compartimiento anódico o inmovilizados en el electrodo.

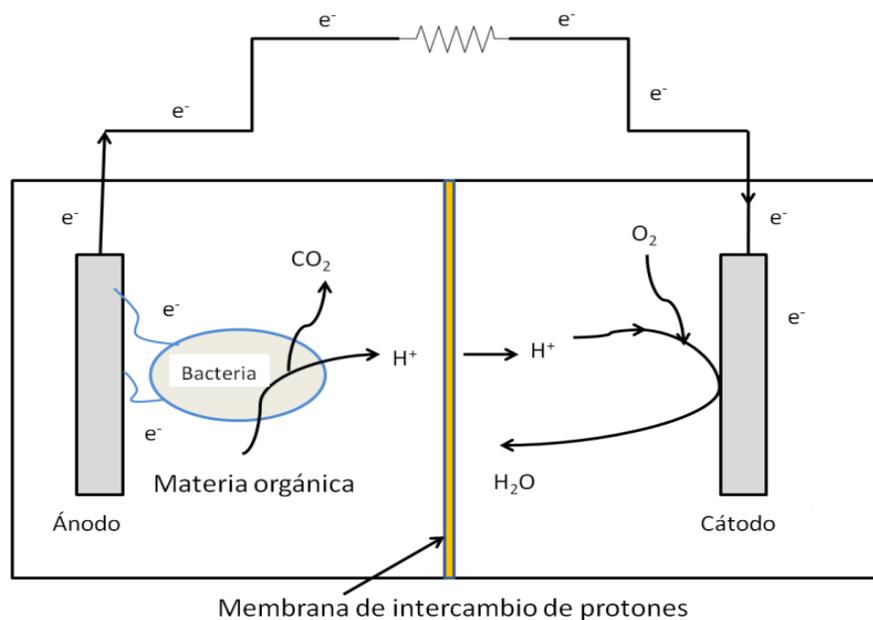


Figura 1.2 Esquema general de la estructura de una Biocelda de Combustible.

La primera demostración en la generación de electricidad utilizando Bioceldas de combustible se le atribuye a Potter (1911) quien utilizó *Escherichia Coli* y un electrodo de platino [13]. Debido a que la generación de potencia era de pequeña magnitud no causó mucho interés científico por lo que durante los próximos 50 años se obtuvieron resultados muy limitados y escasos [14]. No fue hasta la década de 1960 que retomaron importancia cuando la NASA se interesó en utilizar los desechos orgánicos generados en los viajes espaciales para la generación de electricidad [15]. A principios de la década de 1990 se volvieron dispositivos mucho más atractivos, se les consideró como una tecnología prometedora [16], en parte a su posible utilización en biorremediación (remoción de metales pesados) [17] y en el tratamiento de aguas residuales, Cañizarez *et al* (2007) obtuvieron 25 mW m^{-2} utilizando una biocelda de dos cámaras y agua proveniente de una planta de tratamiento de aguas residuales urbana como sustrato [18].

En los últimos años se ha desarrollado una gran variedad de investigaciones sobre estos sistemas bioelectroquímicos tratando de superar las limitaciones en la generación de potencia. Hay varios parámetros que limitan el desempeño (en términos de densidad de potencia) de una BCC, entre ellos se pueden mencionar: 1) la conductividad del catolito [19], 2) distancia entre los electrodos [20], 3) reacción de reducción del oxígeno [21], 4) contenido de materia orgánica en el anolito [22], 5) tipo de comunidades microbianas [12], 6) materiales y geometría de los electrodos [23, 24], se han obtenido buenos resultados con metales preciosos como el platino pero su alto valor económico hace que su implementación en ambientes prácticos no sea viable, generalmente se utilizan materiales de carbono (tela, fibra, papel, grafito, carbón vítreo, etc.) aunque también se han utilizado otros metales (cobre, acero, titanio, níquel) [25], sin embargo, se han encontrado diversos desafíos en su escalamiento y aplicaciones prácticas [26].

1.3 Biocelda de Sedimento Combustible

Una variante de las Bioceldas de Combustible son las Bioceldas de Sedimento Combustible (BCSC), las cuales utilizan la materia orgánica contenida en los sedimentos marinos como sustrato (figura 1.3). El ánodo es colocado a pocos centímetros debajo de la superficie del sedimento, el cátodo se encuentra suspendido sobre la superficie del sedimento, no se requiere de membrana de intercambio protónico debido a que el sedimento que separa los electrodos realiza esta función. Generalmente, los microorganismos originalmente presentes en el sedimento son los que colonizan el ánodo y llevan a cabo la oxidación de la materia orgánica, generando protones, electrones y dióxido de carbono. Los protones se difunden hacia el catolito, los electrones se transfieren de manera extracelular hacia el ánodo generando un flujo a través de un circuito externo, ambos hacia el cátodo, siendo este flujo de electrones lo que genera la corriente eléctrica. En el cátodo se lleva a cabo la reacción de reducción del oxígeno generando agua como producto. La concentración del O₂ disuelto se mantiene constante mediante un burbujeo de aire. Su implementación en ambientes marinos causa una perturbación mínima al hábitat nativo [27].

Este tipo de dispositivos resultan muy atractivos debido a que se pueden utilizar una diversa gama de sustratos, las BCSC pueden ser utilizadas en procesos de biorremediación de sedimentos, remoción de contaminantes [17, 18, 28] o como fuente de energía para dispositivos de bajo consumo en lugares remotos. Donovan *et al* (2011) demostraron la factibilidad de las BCSC mediante su aplicación en un ambiente real, ellos diseñaron un sistema de control de carga capaz de entregar energía suficiente para el funcionamiento de un sensor remoto de temperatura de manera intermitente utilizando una BCSC como fuente de energía. La BCSC fue construida directamente en el río Palouse en Washington, con una placa de grafito (0.2 m²) como ánodo colocado a 0.5 ft debajo de la interfaz agua-sedimento

y cátodo también de grafito (1.2 m^2) colocado a 0.5 ft sobre el sedimento obteniendo una densidad de potencia máxima de 120 mW m^{-2} , este sistema logro la transmisión de datos de manera remota mediante ciclos (carga-descarga de $\sim 27 \text{ min}$) a 5 V y 2.5 W capaces de soportar una carga de 10Ω durante 5 segundos, que son suficientes para la transmisión de datos por el sensor obteniendo una eficiencia del sistema de 56.4% [29].

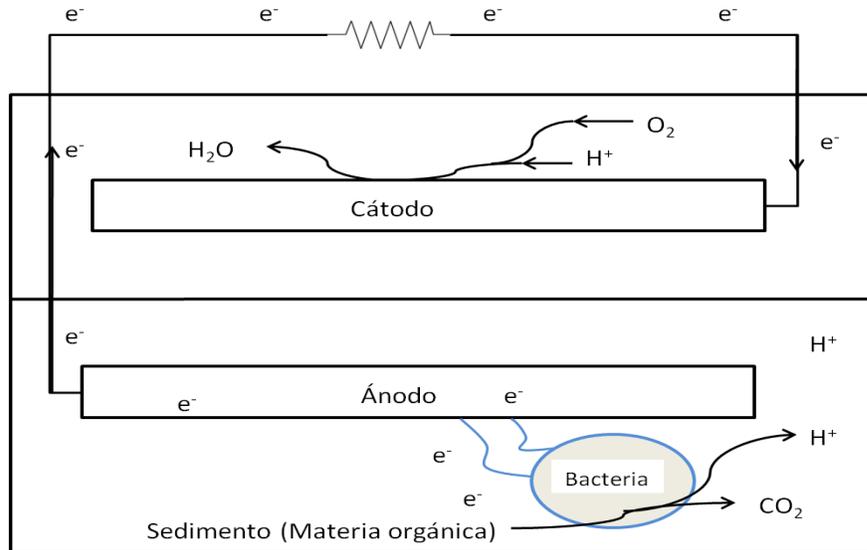


Figura 1.3 Esquema general de una Biocelda de Sedimento Combustible.

1.4 Factores que influyen en el rendimiento en BCSC

Generalmente la cantidad de energía que se genera mediante las BCSC es muy pequeña debido a diversos factores que afectan su rendimiento. Rahimnejad *et al* (2015), realizaron una revisión sobre las investigaciones que se han estado haciendo en cuanto a celdas de combustible microbianas, describiendo los principales factores que influyen en su rendimiento como fuentes de energía alterna [26]. Entre los de mayor impacto se pueden mencionar: el ecosistema microbiano y su afinidad al ánodo, el contenido de materia orgánica presente en el sedimento, la distancia entre los electrodos, la conductividad del cátodo y la reacción de reducción de O_2 en la superficie del cátodo.

1.4.1 Electrodo

Los electrodos son conductores eléctricos utilizados para hacer contacto con partes no metálicas de un circuito como un electrolito, aire o microorganismos en el caso de BCSC. En bioceldas de combustible son comúnmente utilizados materiales basados en carbón debido a su biocompatibilidad, estabilidad química, alta conductividad y su relativo bajo costo [30]. Bond y Lovely (2002) demostraron la habilidad de *geobacter sulfurreducens* para colonizar

electrodos de grafito y producir energía mediante la oxidación de la materia orgánica sin la presencia de mediadores [31]. Los metales preciosos como el platino se reservan para aplicaciones a escala laboratorio debido a su alto costo, aunque se han utilizado metales como acero inoxidable, Dumas et al implementaron una BCSC en un ambiente real utilizando placas de acero inoxidable como cátodos y ánodos, obteniendo una máxima densidad de potencia de 4 mW m^{-2} [32].

Ánodo: Son colectores de electrones, deben ser de materiales no corrosivos, biocompatibles y químicamente estables en el electrolito, deben tener una alta conductividad eléctrica, geometrías que maximicen el área de contacto bacteria-electrodo, bajo costo y factibilidad de construcción a diferentes tamaños [25]. El material más utilizado es el carbón debido a su bajo costo, biocompatibilidad y versatilidad (tela de carbón, papel carbón, espuma o carbón vítreo reticulado, malla de carbón, esferas de carbón), grafito (varillas, fieltro, espumas, laminas, hojas).

Cátodo: El O_2 es el aceptor de electrones más adecuado para una BCC debido a su alto potencial de oxidación, disponibilidad, bajo costo y sustentabilidad. Sin embargo, el cátodo es el elemento limitante en una BCC, ya que la reacción electroquímica ocurre en la interfaz de tres fases (líquida (agua), gaseosa (oxígeno) y sólida (electrodo)), por lo que su diseño es el principal desafío en una BCC. En el cátodo se pueden utilizar prácticamente los mismos materiales que en ánodo, la principal diferencia es que generalmente se necesita un catalizador para incrementar la velocidad de reducción del oxígeno. Estos materiales pueden ser tratados con metales preciosos con actividad catalítica como el platino, pero por su alto costo sus aplicaciones son muy restringidas, como alternativa al Pt se han utilizado metales no preciosos como el cobalto o el dióxido de manganeso, que generan rendimientos comparables cátodos con Pt [33].

1.4.2 Calidad y cantidad de sustrato

La composición de los sedimentos marinos es muy compleja y heterogénea al contener diversas fuentes de materia orgánica como derivados de plantas, animales, bacterias y plancton, [34]. La cantidad de materia orgánica disponible en el sedimento, en los márgenes marinos es de alrededor del 3% [35], por lo que su consumo en la BCSC hace que el rendimiento disminuya con el tiempo. Se puede mejorar la calidad del sustrato al adicionar materia orgánica como acetato, quitina o celulosa para mejorar el rendimiento de BCSC, Boyer (1986) realizó un estudio sobre la reducción de sulfatos y metanogénesis, proponiendo el uso de subproductos de la degradación de quitina como sustrato que fueron generados por el metabolismo de bacterias anaerobias provenientes de sedimentos, encontrando 17 tipos de bacterias capaces de degradar quitina [36]. Rezaei *et al* (2007) evaluaron el efecto en la generación de potencia de tres materiales utilizados como sustrato adicional en una BCSC: 1) ChitoRem SC-20 (cangrejo triturado; 20% quitina, 25% proteína,

40% carbonato de calcio, 15% agua), 2) ChitoRem SC-80 (cangrejo desmineralizado y desproteínizado, con tamaño de partícula $<841\mu\text{m}$, 95% quitina), 3) celulosa (tamaño de partícula $50\mu\text{m}$). Se utilizaron ánodos de tela de carbón y cátodos de papel carbón (conteniendo 0.35 mg/cm^2 de Pt). Se logró incrementar sustancialmente la densidad de potencia generada con respecto a una BCSC control ($<2\text{ mW m}^{-2}$), obteniendo densidades máximas de potencia de 54 mW m^{-2} , 112 mW m^{-2} y $78\text{-}101\text{ mW m}^{-2}$ para ChitoRem SC-20, ChitoRem SC-80 y celulosa, respectivamente, normalizadas con el área proyectada del cátodo [37]. Ewing *et al* (2017) evaluaron el rendimiento a largo plazo de una BCSC utilizando 3-D Microemulsion (3DMe), utilizaron grafito poroso como ánodo y fieltro de grafito como cátodo. El ánodo fue dopado con 3DMe (1.08 g) por inmersión durante dos días. Encontraron que con el uso de 3DMe redujo el tiempo en que la BCSC alcanzó su máxima densidad de potencia (28.4 mW m^{-2} en 56 días) en comparación con la celda control (23.7 mW m^{-2} en 196 días), para el caso del rendimiento a largo plazo (>504 días) no encontraron diferencia significativa con el uso de 3DMe y se obtuvieron potencias de alrededor de 2.5 veces menores de la máxima potencia [38].

1.4.3 Resistencia interna de BCSC

El sedimento y el catolito provocan una resistencia al flujo de protones por lo que la distancia de los electrodos juega un papel importante. Sin embargo, si la distancia se reduce puede haber difusión del O_2 hacia el sedimento afectando el metabolismo de las bacterias anaerobia. An *et al* (2013) investigaron la relación de la profundidad del ánodo con la generación de potencia en una BCSC. Se utilizó fieltro de grafito como cátodo y discos de grafito como ánodo, se evaluó la densidad de potencia como función de la profundidad del ánodo (de 2-10 cm), encontrando que el incremento en la profundidad del ánodo hace más negativo el potencial anódico. Se obtuvo una densidad de potencia a una profundidad de 10 cm 2.2 veces más alta que a una profundidad de 2 cm [39]. El aumento en la conductividad del catolito disminuye la resistencia interna de la BCSC [19]. Sin embargo, la utilización de sales para elevar la conductividad puede provocar su difusión hacia el sedimento afectando el metabolismo de las bacterias. Lee *et al* en 2015 utilizaron un ánodo de grafito y cátodo de fieltro de grafito, analizaron el efecto de una capa de agua durante la instalación del ánodo para facilitar la transferencia de masa en una BCSC, se obtuvo un incremento 3.9 veces mayor la densidad de potencia (69.1 mWm^{-2}) con respecto a una celda control [40].

1.5 Justificación

Existe una gran cantidad de materia orgánica de origen antropogénica o natural en el planeta, la cual puede ser visualizada como energía, desafortunadamente la falta de un enfoque tecnológico adecuado ha permitido que se ignore este potencial energético, se estima que los desperdicios orgánicos acuosos (domésticos, industriales, animales)

representan aproximadamente 1.5×10^{11} kW [41]. Por otra parte, los desperdicios naturales de organismos acuáticos (plantas e invertebrados) son responsables de billones de toneladas de desperdicios orgánicos (quitina y celulosa) produciendo una acumulación y asentamiento en sedimentos acuáticos en distintos cuerpos de agua (ríos, lagos, estanques, mares) [42]. Esta gran cantidad de materia orgánica es oxidada y renovada de manera natural por bacterias anaerobias que encuentran a pocos centímetros por debajo de los sedimentos, este ciclo natural puede ser utilizado para producir electricidad de manera indefinida mediante la implementación de una BCSC. El desempeño de la BCSC puede mejorar si se adiciona materia orgánica como la quitina, este biopolímero es el segundo más abundante después de la celulosa en la naturaleza, puede ser degradado por bacterias marinas [36]. Este polímero, es el principal componente del exoesqueleto de crustáceos e insectos, su estructura se compone de un polisacárido de N-acetyl- β -D-glucosamina ($C_8H_{13}NO_5$). La quitina puede ser obtenida de desechos de la industria pesquera porque no tienen un valor económico debido a que solo una pequeña cantidad es comercializada (industria cosmética o en la producción de quitina y quitosano). A nivel nacional, el camarón (211 096 toneladas comercializadas en 2016) es uno de los principales contribuyentes de quitina. La conversión de este polímero en energía mediante una BCSC resulta muy atractiva al contribuir a las necesidades de generación de energía de manera sustentable.

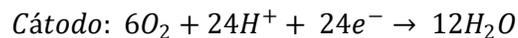
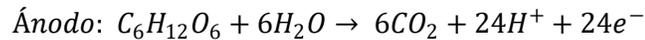
1.6 Objetivo

Estudiar de manera experimental la potencia desarrollada en una Biocelda de Sedimento Combustible (BCSC) como una función del material del ánodo, el contenido de materia orgánica, la conductividad del catolito y un catalizador para acelerar la reducción catódica del oxígeno disuelto.

CAPITULO 2.
MARCO TEORICO

2.1 Relación entre energía química y eléctrica en BCSC.

En condiciones normales en el metabolismo microbiano un sustrato, como los carbohidratos, son oxidados inicialmente en ausencia de oxígeno en BCSC. Los electrones se mueven hacia un sitio activo de alguna enzima para iniciar la cadena de transporte de electrones hacia el electrodo y realizar un flujo hasta el aceptor final (oxígeno). Simultáneamente, los protones son transportados hacia un complejo enzimático en la membrana para ser difundidos hacia el electrolito. La respiración celular es un proceso metabólico por el cual la materia orgánica es degradada para producir la energía necesaria para la vida celular, esta energía química proviene de la ruptura de los enlaces químicos. Si se utiliza glucosa como sustrato (combustible) en una Biocelda de combustible las reacciones involucradas son las siguientes:



Las bioceldas de combustible transforman directamente la energía libre (G) de una reacción química en electricidad, la relación entre la energía química y la eléctrica está dada por la ecuación 2.1.

$$\Delta G = -nFE^\circ \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde n es el número de electrones de intercambio, F es la constante de Faraday y E° es el voltaje de la celda en equilibrio termodinámico.

De manera ideal el potencial de equilibrio (E°) es el resultado de la diferencia de los potenciales de equilibrio de las reacciones que tienen lugar en el cátodo (E°_c) y en el ánodo (E°_a), (ecuación 2.2). Sin embargo, el potencial de celda real $E_{abierto}$ (potencial a circuito abierto) es siempre inferior al valor ideal termodinámico debido a pérdidas parásitas (procesos que compiten por el sustrato, como fermentación, respiración aerobia) y al crecimiento de biomasa. Mientras que el potencial medido a circuito cerrado ($E_{cerrado}$) es menor que el medido cuando la celda no tiene carga (ecuación 2.3), estas diferencias se conocen como sobrepotencial o sobrevoltaje (ecuación 2.4) [43], y son definidas como el voltaje necesario para activar las reacciones electroquímicas, el transporte de masa en BCC y transporte de cargas.

$$E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a \quad \text{Ecuación 2.2}$$

$$E^\circ > E_{abierto} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

$$\text{Sobrepotencial} = E_{abierto} - E_{cerrado} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Se conocen tres fuentes responsables de los sobrepotenciales: 1) Cinética electroquímica, da origen al sobrepotencial de activación; 2) resistencias eléctricas (caídas óhmicas) da lugar al sobrepotencial óhmico; 3) transferencia de materia, da lugar al sobrepotencial de concentración. Estas pérdidas de potencial pueden ser visualizadas al realizar una grafica del potencial eléctrico en función de la densidad de corriente eléctrica (figura 2.1) donde se definen las tres regiones de sobrepotencial en BCC.

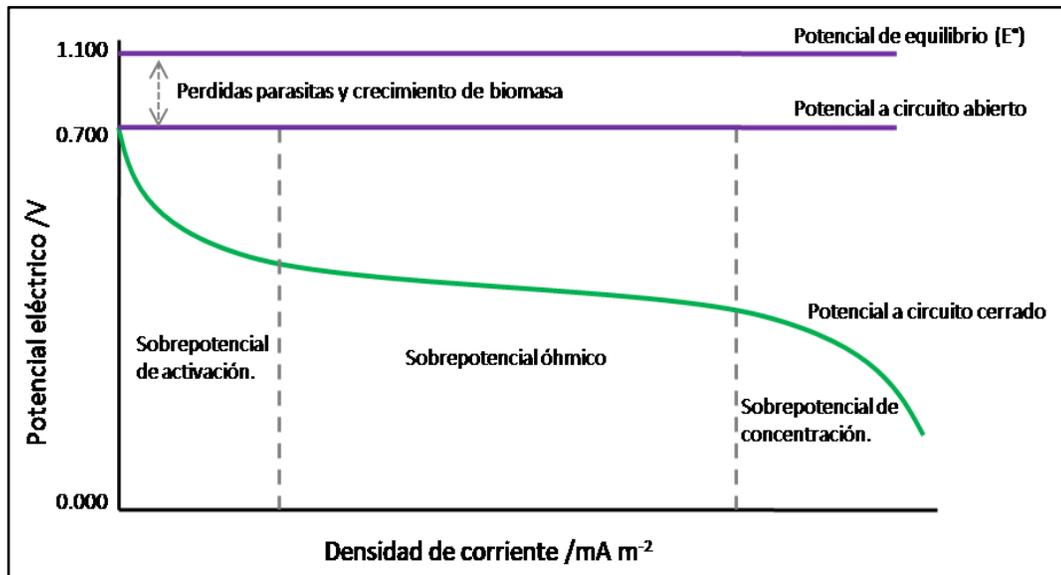


Figura 2.1 Regiones de sobrepotencial en Celdas de Combustible

2.1.1 Sobrepotencial de activación

A bajas densidades de corriente hay una caída brusca de potencial con la intensidad de corriente, en esta zona el mecanismo dominante son las pérdidas (polarización) de energía por activación, debido a la velocidad limitada de las reacciones electroquímicas. Estas pérdidas por activación predominan a bajas densidades de corriente y presentan una forma exponencial característica en las curvas de corriente-voltaje. Generalmente el comportamiento de esta zona se ajusta bien a la ecuación de Tafel.

2.1.2 Sobrepotencial óhmico

Son las pérdidas energéticas asociadas a la resistencia al flujo de iones que genera el electrolito y la resistencia al flujo de electrones que se produce en los electrodos, colectores de corriente, cables, conexiones y demás elementos de la celda. Estas pérdidas energéticas se traducen en una caída de potencial cuyo valor será proporcional a la intensidad eléctrica que se genere o consuma en el reactor electroquímico, su valor dependerá de los materiales empleados, geometría de la celda y de la temperatura, estas pueden ser reducidas al disminuir la distancia entre los electrodos, empleando membranas

con baja resistividad e incrementando la conductividad del electrolito al máximo tolerado por los microorganismos, esta región presenta un comportamiento que obedece a la ley de ohm.

$$V_{\text{ohmica}} = I R_{\text{ohmica}} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

$$R_{\text{ohmica}} = R_e + R_i + R_c \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde V_{ohmica} es el potencial de celda, I es la corriente eléctrica, R_{ohmica} es la resistencia óhmica de la celda, R_e es la resistencia al flujo electrónico, R_i es la resistencia al flujo iónico y R_c representa las resistencias derivadas del contacto entre los diferentes elementos constituyentes de la celda.

El sobrepotencial óhmico es más pronunciado a densidades medias de corriente, donde el potencial decrece linealmente en función de la corriente, por lo que se busca extender esta región a densidades de corriente lo más altas posibles para que las BCC puedan ser utilizadas en aplicaciones prácticas.

2.1.3 Sobrepotencial de concentración

Surge como consecuencia de la falta de reactivos y la acumulación de productos donde se produce la reacción electroquímica generando un gradiente de concentración, este sobrepotencial domina en regiones de altas densidades de corriente y presenta una forma exponencial cóncava característica en las curvas corriente-potencial eléctrico, este depende de la densidad de corriente, de la concentración de los reactivos, de la estructura de los electrodos y de la temperatura.

2.2 Factores que influyen en la generación de energía

Son distintos los factores que influyen o limitan el rendimiento de BCC, generalmente el potencial desarrollado a circuito abierto es menor al potencial termodinámico debido al aumento de biomasa y que existen microorganismos que no contribuyen a la generación de corriente eléctrica y que consumen materia orgánica (cargas parasitas).

Se puede elevar el potencial circuito abierto al utilizar cultivos axenicos de microorganismos o con la utilización de electrodos previamente colonizados. Bond y Lovley (2003) demostraron la capacidad de *Geobacter Sulfurreducens* para utilizar electrodos como aceptores de electrones en la respiración anaerobia y generar una corriente eléctrica. Utilizaron electrodos de grafito y acetato o hidrogeno como donador de electrones, obteniendo rangos de densidades de corriente de 143 a 1143 mA m⁻² [44], aunque esto implica la esterilización del sustrato elevando el costo de su implementación además de la compra o aislamiento de los microorganismos a utilizar, por lo que comúnmente se utilizan los microorganismos nativos presentes en ambientes acuáticos y sedimentos.

2.3 Mecanismos de reducción de oxígeno

La reacción de reducción de oxígeno molecular (RRO) es una reacción esencial en la respiración biológica, hay dos rutas para la RRO en solución acuosa: 1) reducción vía cuatro electrones de O_2 a H_2O , 2) reducción de O_2 a peróxido de hidrógeno (H_2O_2) vía dos electrones. En aplicaciones en BCC se prefiere la ruta vía cuatro electrones, la ruta vía dos electrones genera una reducción incompleta, bajas eficiencias de conversión, formación de intermediarios y radicales libres. El mecanismo de reducción de oxígeno depende de parámetros como la naturaleza del material de electrodo, pH y la densidad de corriente, generalmente los mecanismos de la RRO se describen en tres procesos:

- Adsorción del oxígeno molecular en un sitio activo de la superficie del electrodo.
- Disociación del enlace oxígeno-oxígeno.
- Transferencia de electrones.

RRO en electrodos metálicos: la RRO es una reacción lenta y requiere catálisis. Para aplicaciones prácticas en BCC, frecuentemente se utiliza platino o materiales basados en Pt, la RRO en la superficie del Pt ocurre por un proceso vía cuatro electrones, los electrodos de Pt son considerados como referencia en la reducción de oxígeno pero son muy costosos para aplicaciones comerciales en BCC, otros metales que son utilizados en cátodos son el Au, Ir, Rh, Ni, Cu, acero inoxidable, estos metales presentan baja actividad catalítica en referencia al Pt, pueden interactuar con el sistema biológico de manera negativa, dando como resultado bajas densidades de corriente eléctrica.

RRO en electrodos no metálicos: se han desarrollado electrodos de base carbón, con o sin catalizador como metales de transición, óxidos metálicos y enzimas. Todos los materiales de carbón tienen alguna actividad electrocatalítica hacia la reducción del oxígeno cuando el electrolito en solución acuosa es alcalino. La actividad catalítica de materiales de carbón en la RRO generalmente se asemeja a la del grupo de quinonas que involucra adsorción, disociación y transferencia de electrones a un sitio activo. El mecanismo de RRO y la actividad catalítica varían de acuerdo al tipo de carbón. En electrodos de grafito pirolítico y cristales de carbón, la RRO ocurre vía dos-electrones produciendo H_2O_2 , mientras que en el caso de grafito oxidado y cristales de carbón oxidados, el H_2O_2 es reducido a H_2O .

2.4 Caracterización electroquímica de una BCSC

El rendimiento de las BCSC puede ser evaluado por distintos métodos; espectroscopia de impedancia electroquímica, métodos de interrupción de corriente, punto máximo de potencia (PMP) y curvas de polarización, todos ellos presentan ventajas y desventajas, en este trabajo se utilizó PMP y las curvas de polarización para evaluar el rendimiento en términos de $mW\ m^{-2}$ normalizado con el área del cátodo. A continuación se describen las técnicas utilizadas en esta investigación para obtener los parámetros necesarios en la

caracterización electroquímica de las BCSC: el potencial de celda o voltaje (V), la densidad de corriente (mA m^{-2}) y densidad de potencia (mW m^{-2}), expresados en relación al área proyectada del cátodo y la resistencia interna de la celda.

Medición de voltaje a circuito abierto (open circuit voltage, OCV): es la diferencia de potencial real de las reacciones que tienen lugar en el cátodo y ánodo cuando no hay una carga externa conectada, este valor corresponde al voltaje máximo que puede alcanzar la celda bajo estas condiciones de operación. Se puede medir directamente de las conexiones directas de los electrodos.

Curvas de polarización y potencia: son utilizadas para caracterizar la corriente eléctrica en función del voltaje, esto se consigue variando la resistencia (carga) externa en la celda con lo que se obtienen distintos valores de voltaje, utilizando la ley de Ohm (Ecuación 2.7), estos valores se relacionan con la intensidad de corriente con los que se realiza una representación grafica (curvas de polarización) de los valores del potencial eléctrico en función de la intensidad de corriente. Estos datos son utilizados para calcular la densidad de potencia y realizar una curva que relaciona la densidad de potencia con la densidad de corriente (ecuaciones 2.8, 2.9 y 2.10).

$$V = I R \quad \text{Ecuación 2.7} \quad \text{Densidad de corriente} = \frac{I}{A} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

$$P = I V \quad \text{Ecuación 2.9} \quad \text{Densidad de potencia} = \frac{P}{A} \quad \text{Ecuación 2.10}$$

Donde V es el potencial eléctrico (V), I es la corriente eléctrica (A), R es la resistencia externa (Ω) y P es la potencia (W) y A es el área del cátodo (m^2)

A partir de las curvas de polarización se pueden determinar la densidad máxima de potencia y su correspondiente densidad de corriente.

Resistencia interna de la BCSC (R_{int}): esta se puede calcular de dos formas distintas: 1) Pendiente de la región de sobrepotencial óhmico (zona lineal) de la curva de polarización (voltaje vs corriente). 2) A partir de la potencia máxima obtenida (P_{max}) y de la densidad de corriente correspondiente a esta potencia (I_{Pmax}) (ecuación 2.11), de acuerdo al Teorema de Jacobi de la máxima potencia generada por una fuerza electromotriz: una celda de combustible que opera bajo una resistencia externa igual a su resistencia interna, dará la potencia máxima.

$$R_{int} (\Omega) = \frac{P_{max}}{I_{Pmax}^2} \quad \text{Ecuacion 2.11}$$

CAPITULO 3.
DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo de esta investigación se enfocó primeramente en diseñar un prototipo de BCSC con materiales económicos. El objetivo fue evaluar tres materiales distintos, CVR (tres porosidades distintas 10, 30 y 60 ppi), tela de carbón unidireccional (fibreGlast 2583-C) y malla de acero inoxidable (8 hilos por centímetro) para ser utilizado como ánodo. El mejor ánodo se evaluó como una función de tres parámetros: 1) el incremento de la conductividad del catolito utilizando Na_2SO_4 , 2) el uso de quitina como sustrato adicional en la cámara anódica (se evaluaron dos fuentes de quitina, exoesqueleto de camarón triturado y quitina grado reactivo) y finalmente, 3) el MnO_2 depositado en la superficie del cátodo de tela de carbón como agente catalizador de la reacción de reducción de O_2 .

En la figura 3.1 se muestra un esquema general de cómo se llevó a cabo esta investigación. Todas las celdas utilizadas fueron construidas con la misma configuración; soporte de celda de PVC, tela de carbón unidireccional como cátodo, sedimento anaerobio de río (como anolito y sustrato) y agua de la llave (catolito) burbujeada con aire para mantener el O_2 disuelto saturado.

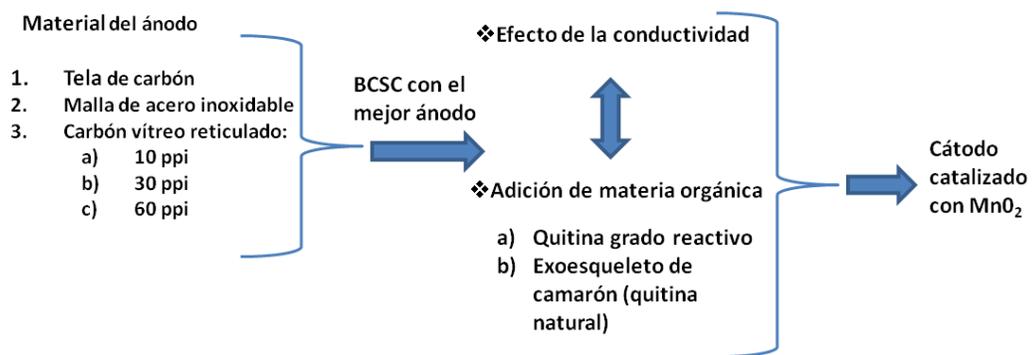


Figura 3.1 Esquema general sobre el desarrollo experimental seguido en esta investigación.

3.1 Primera parte: Diseño/construcción de una Biocelda de Sedimento Combustible.

En la primera parte de la experimentación se evaluó la potencia desarrollada de una BCSC en función de los tres tipos de materiales antes mencionados.

3.1.1 Construcción de la BCSC

Usando PVC comercial (tubo, coples, tapones) se construyó una BCSC cilíndrica de 10 cm de diámetro y 15 cm de altura (figura 3.2).

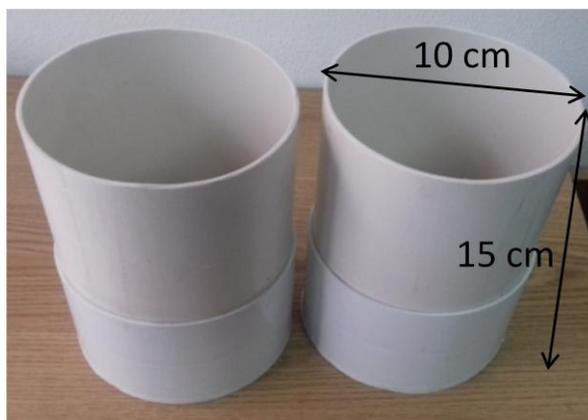


Figura 3.2 Principales dimensiones de la BCSC.

3.1.2 Electroodos

Los materiales que se evaluaron como electrodos fueron elegidos considerando las características necesarias para ser utilizados en celdas microbianas, como alta conductividad eléctrica, biocompatibles, inertes, resistentes a la corrosión.

3.1.3 Cátodos

Se utilizo un segmento circular de fibra de carbón unidireccional de 10 cm de diámetro, a la cual se le incrusto un alambre de acero inoxidable para realizar las conexiones correspondientes. Se utilizaron cátodos con las mismas dimensiones en todas las BCSC.



Figura 3.3 Cátodos fabricados de fibra de carbón unidireccional (fibreGlast 2583-C).

3.1.4 Ánodos

Se utilizaron tres materiales distintos; CVR (10, 30 y 60 ppi), fibra de carbón unidireccional y malla de acero inoxidable.

- a) **Carbón vítreo reticulado:** fueron cortados en forma de prisma cuadrangular de 1cm x 1cm x 5cm, a los cuales se les incrusto una varilla de acero inoxidable pegada con cemento conductor para realizar las conexiones correspondientes. Esta varilla fue aislada con termofit para evitar el contacto directo con el catolito (figura 3.4). Se realizo el mismo procedimiento para las tres porosidades evaluadas.

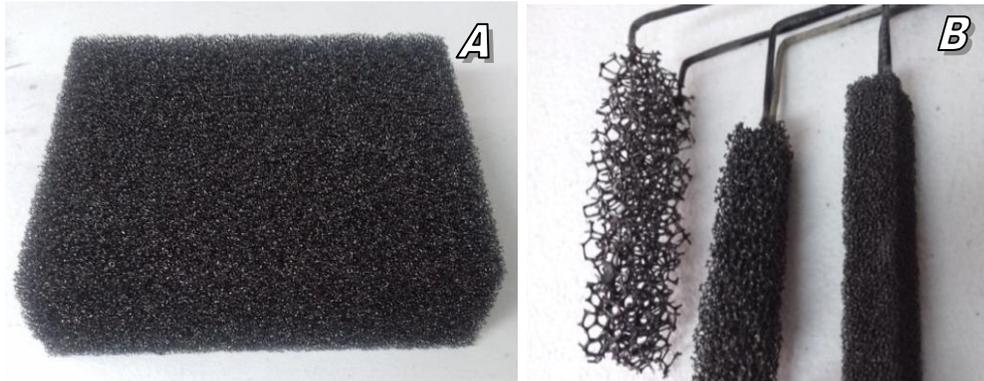


Figura 3.4 Carbón vítreo reticulado utilizado como ánodo (A) y ánodos utilizados en las celdas, de izquierda a derecha carbón vítreo de 10 ppi, 30 ppi y 60 ppi respectivamente (B).

- b) **Fibra de carbón unidireccional (fibreGlast 2583-C):** se utilizaron cuatro segmentos iguales (en forma de rebanadas de pizza) de una pieza circular de 10 cm de diámetro. Se les incrusto un alambre de acero inoxidable para realizar las conexiones correspondientes, el resto de ellos se aislaron con termofit para evitar el contacto directo con el catolito (figura 3.5 A).
- c) **Malla de acero inoxidable de 8 hilos por centímetro:** se utilizaron cuatro segmentos iguales (en forma de rebanadas de pizza) de una pieza circular de 10 cm de diámetro. Se les incrusto un alambre de acero inoxidable para realizar las conexiones correspondientes. El resto de ellos se aislaron con termofit para evitar el contacto directo con el catolito (figura 3.5 B).

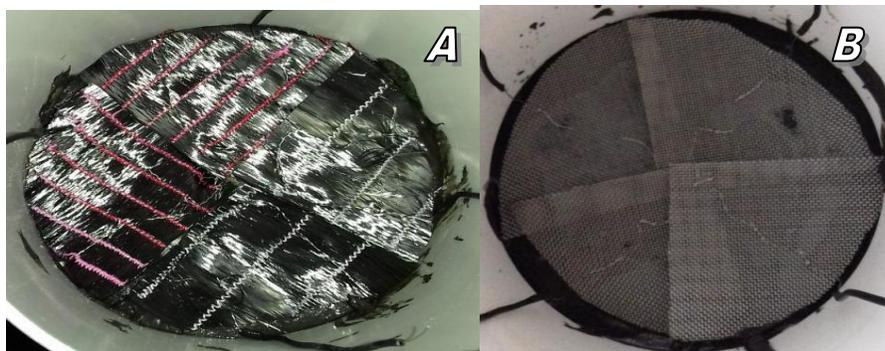


Figura 3.5 Tela de carbón unidireccional (A) y malla de acero inoxidable (B) utilizadas como ánodos, ambas seccionadas en cuatro partes iguales.

3.1.5 Sustrato

Se utilizó la materia orgánica contenida en un sedimento de río como combustible, el sedimento acuático fue recolectado en el río Amacuzac ($18^{\circ}33'19.7''$ N, $99^{\circ}14'35''$ W) localizado a 90 km al sur de la Ciudad de México. La muestra de sedimento (20 L, pH 6.7) fue trasladada en un contenedor limpio de plástico, el sedimento fue homogenizado y se trasladó rápidamente al laboratorio donde se mantuvo en un lugar fresco por 24h, después se cargaron con sedimento las BCSC. El contenido de materia orgánica en el sedimento no fue evaluado pero se supuso que era el mismo para todas las celdas.



Figura 3.6 Río Amacuzac ($18^{\circ}33'19.7''$ N, $99^{\circ}14'35''$ W) donde se tomó la muestra de sedimento (A) y muestra de sedimento utilizado (B).

3.1.6 Configuración y operación de las BCSC.

Teniendo en cuenta que el diseño fue el mismo para todas las celdas, la única variable fue el material del ánodo. En el compartimiento anódico, se colocó sedimento en el fondo de la BCSC, hasta una altura de 4 cm, se colocaron cuatro ánodos distribuidos uniformemente sobre el sedimento, se colocaron 4 cm más de sedimento (conteniendo un volumen de $6.93 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ de sedimento por celda). Enseguida se adicionó agua hasta una altura de 5 cm, para mantener constante el volumen del catolito ($4.33 \times 10^{-4} \text{ m}^3$) se le adicionó agua de manera constante para reemplazar la que se evaporaba, se consideró que la composición química del agua no afectó de manera significativa la generación de energía por la BCSC. Posteriormente se colocó un cátodo 1.5 cm por arriba del fondo (para mantener una corta distancia del ánodo). Finalmente se colocó una manguera con un difusor sumergido en el catolito para burbujear aire (asegurando así la saturación de oxígeno). Se cerró el circuito

con una resistencia de $47\text{ k}\Omega$. Se usó un protoboart para hacer más fácil la manipulación de las resistencias y sus respectivas mediciones (figura 3.7). La temperatura no fue controlada.

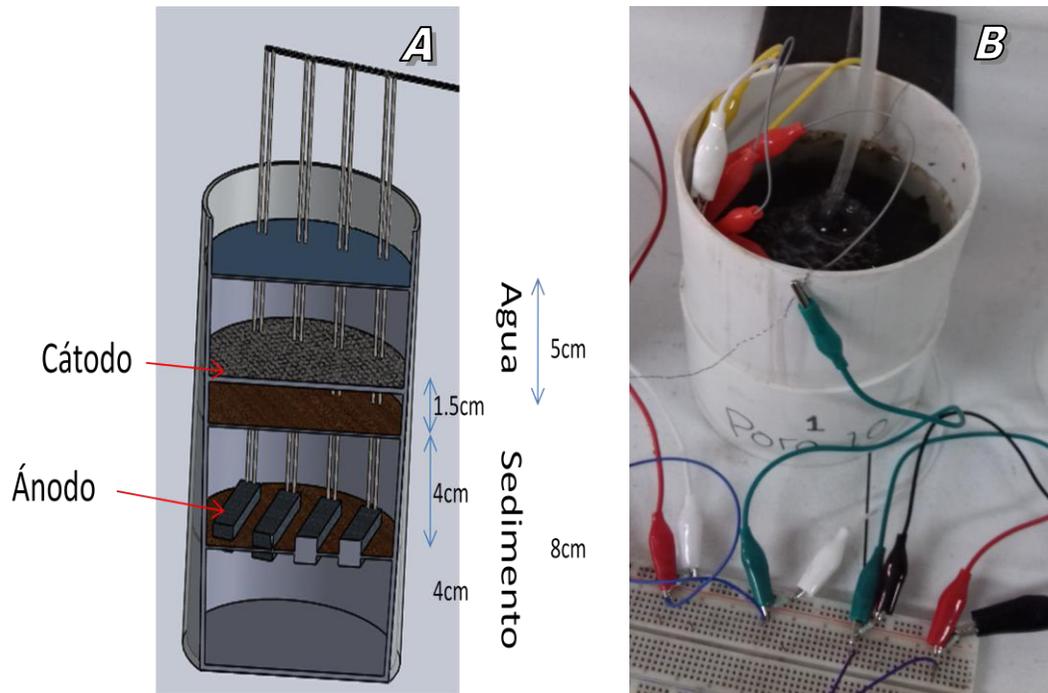


Figura 3.7 Arquitectura de la Biocelda de Sedimento Combustible utilizada (A) y Biocelda en operación (B).



Figura 3.8 Configuración de las BCSC en operación.

Se monitoreo la evolución de la diferencia de potencial con el tiempo, usando un multímetro digital. Una vez que se obtuvo el mayor potencial estable a circuito abierto se procedió a realizar el estudio de polarización de las BCSC. Este se realizó variando las resistencias, desde 47 k Ω hasta 0.250 k Ω . El voltaje se midió cuando se estabilizó. Con los datos obtenidos se procedió a realizar las curvas de voltaje-corriente eléctrica y de corriente eléctrica-potencia.

3.2 Segunda parte: evaluación de los principales parámetros que influyen en la generación de potencia de una BCSC.

Después de hacer el análisis e interpretación de los datos obtenidos se obtuvo un prototipo de BCSC, la cual sirvió como referencia en la realización de una segunda experimentación. En ésta se evaluaron tres parámetros que influyen en la generación de potencia en una BCSC: 1) la conductividad del catolito (expresada como concentración de Na₂SO₄), 2) el uso de quitina como sustrato adicional en la cámara anódica (se evaluaron dos fuentes de quitina, camarón triturado y quitina grado reactivo) y 3) el uso de MnO₂, depositado sobre la superficie del cátodo de tela de carbón, como agente catalizador en la RRO, además, una combinación de estos factores.

3.2.1 Efecto de la conductividad del catolito

La conductividad en el catolito (0, 0.034 y 0.20 M) se ajustó a partir de una solución de sulfato de sodio 1M, mediante diluciones apropiadas.

3.2.2 Efecto de la adición de materia orgánica al compartimiento anódico.

Se utilizo quitina como sustrato adicional en la cámara anódica, se evaluaron dos fuentes de quitina, para ambos casos se utilizaron concentraciones de 4 g, 8 g y 12 g para cada BCSC. Una fuente de quitina se adquirió como reactivo (chitin from shrimp shells, SIGMA) (figura 3.9 C). La otra quitina provenía de desperdicios de camarón deshidratado y triturado (con un mortero figuras 3.9 A y B).

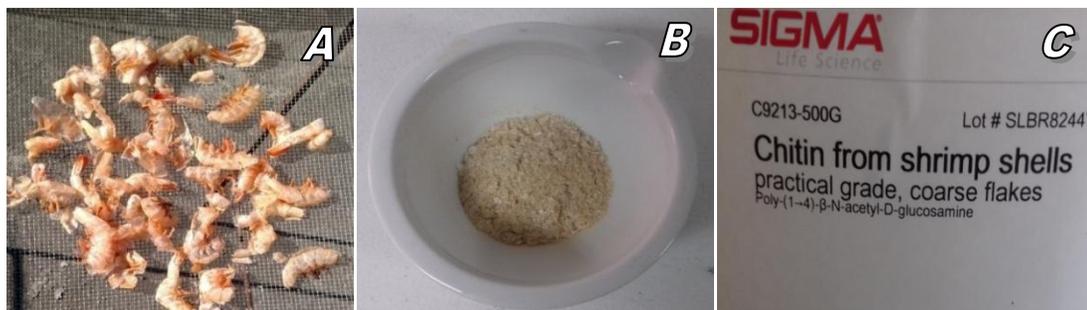


Figura 3.9 Desperdicios de camarón (A), exoesqueleto de camarón seco y triturado (B) y quitina grado reactivo (C).

3.2.3 Efecto del MnO_2 depositado en la superficie del cátodo como agente catalizador de la reacción de reducción de O_2

Se realizó la deposición de MnO_2 sobre la superficie del cátodo siguiendo la técnica descrita por Kim *et al* (2007) [45], mediante una reacción redox entre MnO_4^- y el cátodo.

De manera breve, ésta consiste en la inmersión del electrodo en una solución de KMnO_4 0.1M ajustado a pH 2 (utilizando HCl) a 80°C por ocho horas (figura 3.10 A). Posteriormente se deja escurrir y se calina durante 4 horas a 250°C obteniéndose la fijación del MnO_2 sobre la superficie de la tela de carbón.



Figura 3.10 Preparación del cátodo catalizado (A) y cátodo catalizado utilizado en la BCSC (B).

3.3 Estudio de polarización

El estudio de polarización se instrumentó con la utilización de una tarjeta Arduino Uno para recibir la señal digital de voltaje y un programa virtual realizado en Labview, donde se mostraba en tiempo real de manera digital y gráficamente la evolución del potencial eléctrico en función del tiempo y la carga aplicada. Una vez que las BCSC desarrollaron el máximo voltaje a circuito abierto (OCV) se realizaron las curvas de polarización, variando las resistencias de distintos valores conocidos en orden descendente y registrando sus correspondientes lecturas de voltaje cuando este fue estable. Después de realizar cada medición de voltaje con la resistencia de interés, se colocó nuevamente la resistencia de $47\text{k}\Omega$ y se esperó a que volviera a alcanzar el OCV de equilibrio, después, la siguiente resistencia se colocó, esperando a alcanzar un nuevo equilibrio. Se repitió el procedimiento hasta pasar todas las resistencias.



Figura 3.11 Multímetro digital Trupper (A) y tarjeta Arduino Uno (B) utilizados en la adquisición de datos.

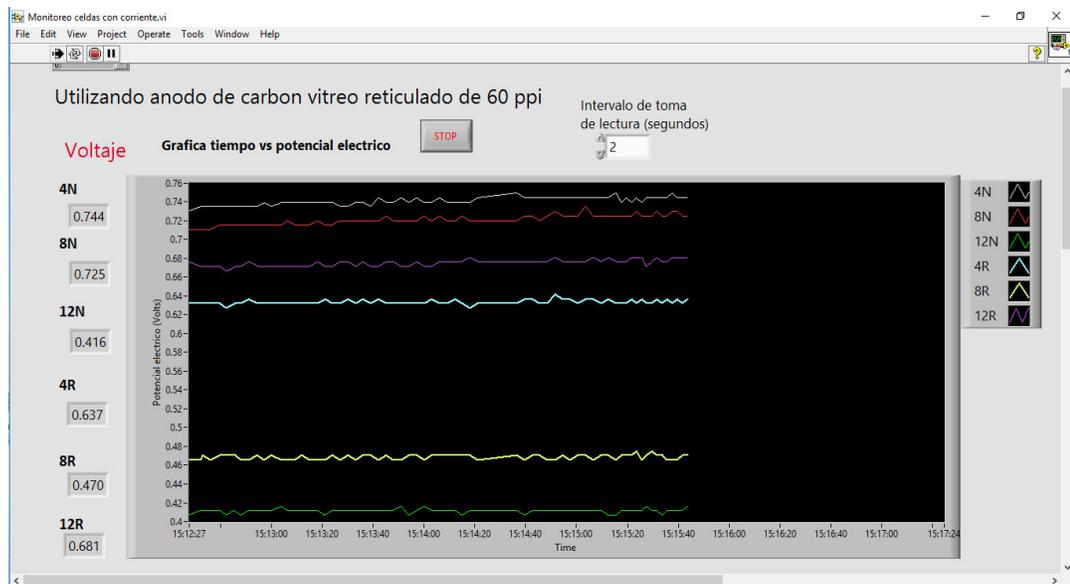


Figura 3.12 Interfaz del programa virtual realizado en Labview utilizado en el estudio de polarización de las BCSC.



Figura 3.13 Instrumentación realizada para el estudio de polarización.

Con los datos registrados y utilizando la ley de Ohm se calculó la corriente eléctrica y potencia, se realizaron las curvas de potencial eléctrico en función de la corriente eléctrica y de corriente eléctrica en función de la potencia. Todas las mediciones (densidades de densidades de corriente y potencia) se normalizaron con respecto a la superficie del cátodo (78.54cm^2).

CAPITULO 4.
RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Efecto del material del ánodo sobre la generación de potencia en una Biocelda de Sedimento Combustible.

4.1.1 Potencial eléctrico a circuito abierto (OCV).

Cuando se aplicó una resistencia de $47\text{ k}\Omega$, se dejó desarrollar la diferencia de potencial en la BCSC como una función del tiempo. Como lo muestra la figura 4.1, aproximadamente todos los ánodos estudiados tomaron 30 días para desarrollar el máximo potencial a circuito abierto (evaluado en V). Para el carbón vítreo de 10 ppi (\circ), 0.617 V, carbón vítreo de 30 ppi (\bullet) 0.52 V, carbón vítreo de 60 ppi (Δ) 0.65 V, tela de carbón unidireccional (\diamond) 0.65 V y malla de acero inoxidable (\square) 0.627 V.

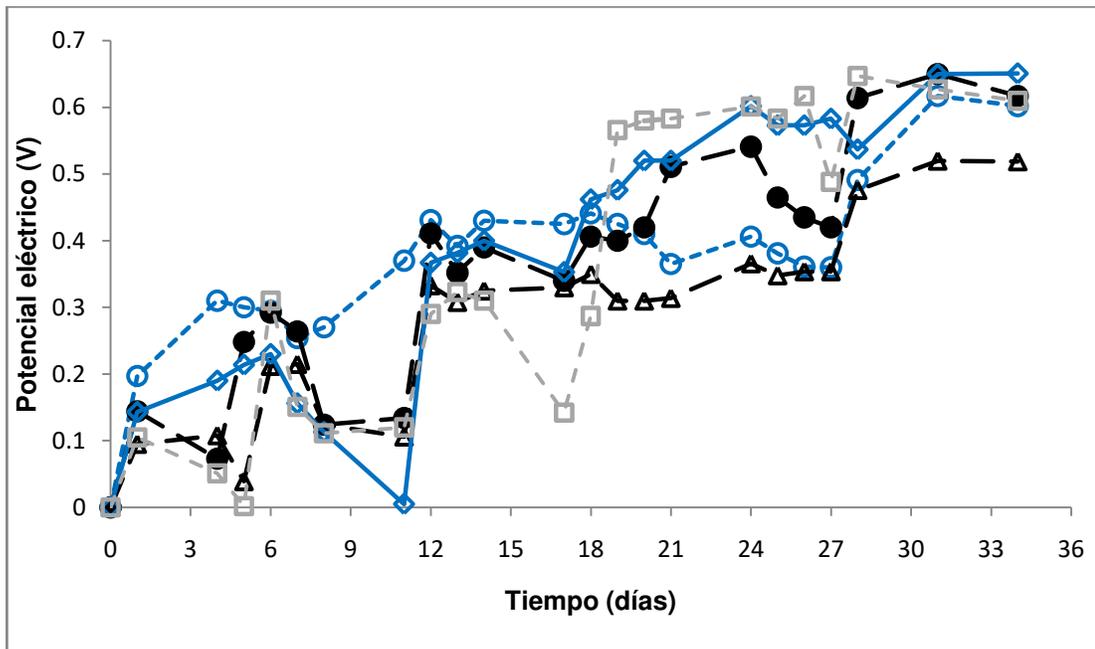


Figura 4.1 Evolución del potencial eléctrico a circuito abierto en función del tiempo para las distintas BCSC. Carbón vítreo de 10 ppi (\circ), carbón vítreo de 30 ppi (Δ), carbón vítreo de 60 ppi (\bullet), tela de carbón unidireccional (\diamond) y malla de acero inoxidable (\square).

4.1.2 Estudio de polarización

Una vez alcanzado el máximo potencial estable a circuito abierto se procedió a realizar el estudio de polarización. Este se realizó variando la resistencia, con estos datos y aplicando la ley de Ohm se calcularon la corriente y potencia. Utilizando el área del cátodo (78.54 cm^2) se calcularon sus respectivas densidades de corriente y potencia. Con estos datos se graficó para cada una de las BCSC potencial eléctrico vs corriente (figura 4.2), potencia vs corriente (figura 4.3), densidad de potencia vs densidad de corriente (figura 4.4).

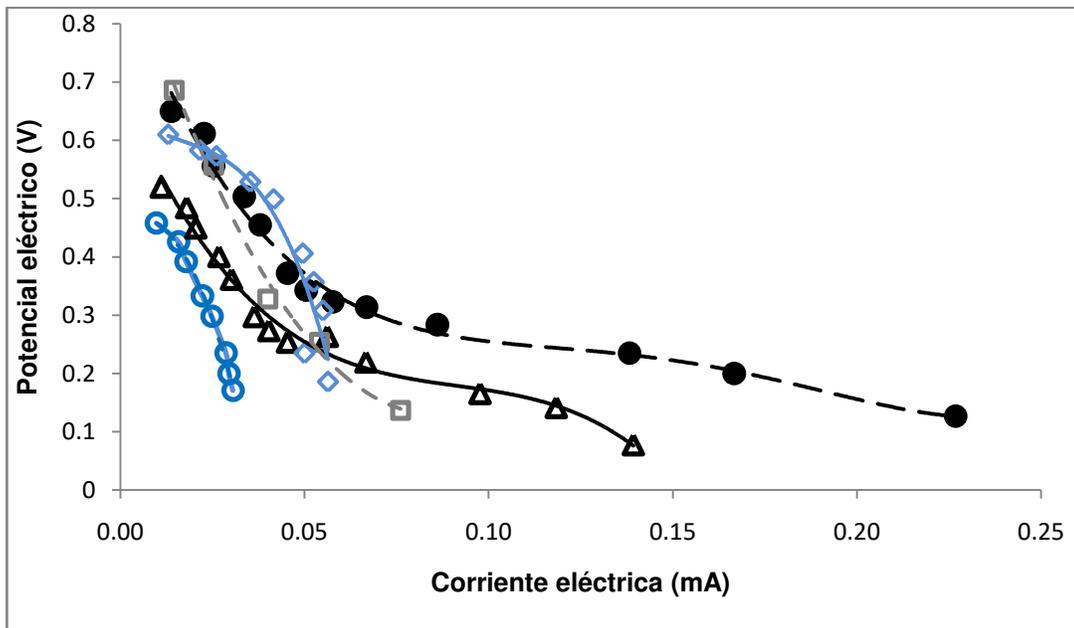


Figura 4.2 Potencial eléctrico en función de la corriente eléctrica para distintos tipos de materiales utilizados como ánodos en BCSC: carbón vítreo de 10 ppi (○), carbón vítreo de 30 ppi (Δ), carbón vítreo de 60 ppi (●), tela de carbón unidireccional (◇), malla de acero inoxidable (□).

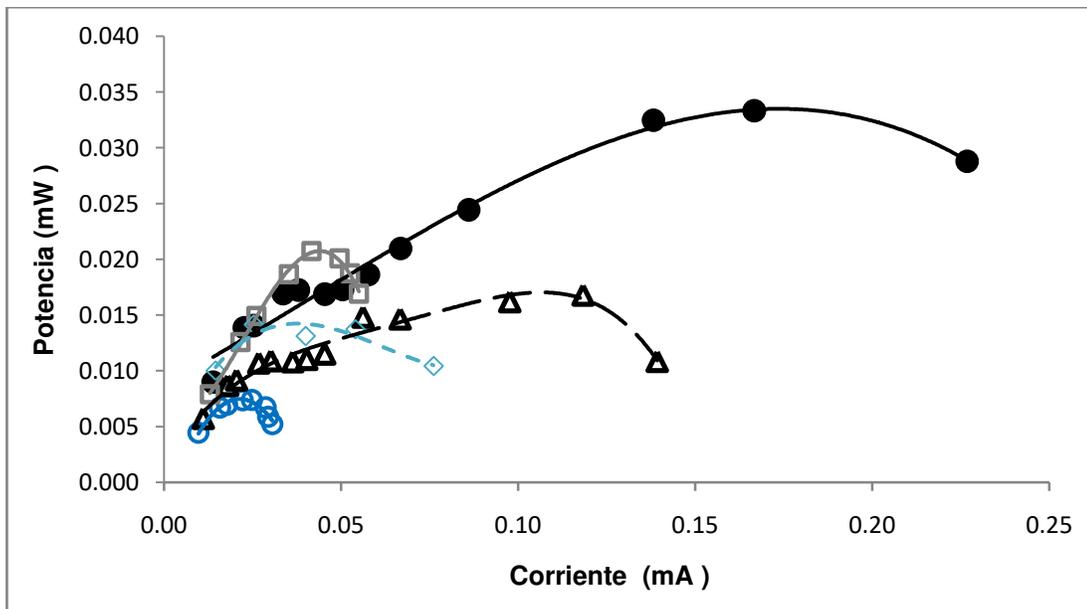


Figura 4.3 Potencia en función de la corriente eléctrica para distintos tipos de materiales utilizados como ánodos en BCSC: carbón vítreo de 10 ppi (○), carbón vítreo de 30 ppi (Δ), carbón vítreo de 60 ppi (●), tela de carbón unidireccional (◇), malla de acero inoxidable (□).

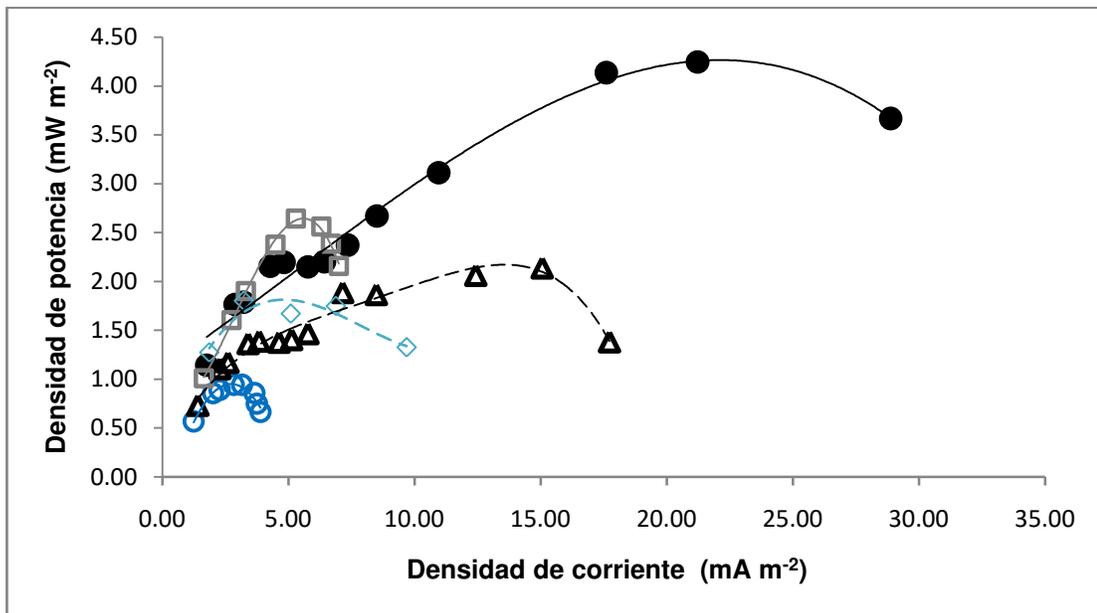


Figura 4.4 Densidad de potencia en función de la densidad de corriente eléctrica para distintos tipos de materiales utilizados como ánodos en BCSC: carbón vítreo de 10 ppi (○), carbón vítreo de 30 ppi (Δ), carbón vítreo de 60 ppi (●), tela de carbono unidireccional (◇), malla de acero inoxidable (□).

Para la determinación de la resistencia interna, se realizó utilizando la región de caída constante de voltaje de la gráfica de potencial eléctrico vs corriente para cada BCSC. Se realizó una regresión lineal donde el valor de la pendiente corresponde la resistencia interna para cada BCSC (figura 4.5). En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos de la correlación lineal, la resistencia interna y los principales resultados obtenidos de la caracterización electroquímica de las distintas BCSC evaluadas.

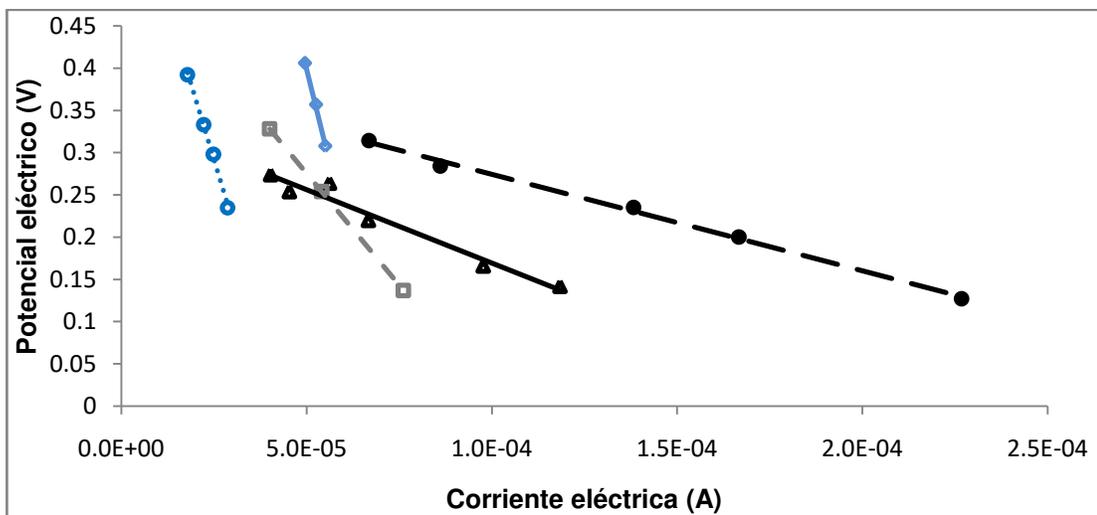


Figura 4.5 Región de caída constante de voltaje para las distintas BCSC en función de la corriente eléctrica; carbón vítreo de 10 ppi (○), carbón vítreo de 30 ppi (Δ), carbón vítreo de 60 ppi (●), tela de carbono unidireccional (◇), malla de acero inoxidable (□).

Material de ánodo	OCV (V)	Ecuación de la recta	R ²	R _{int} (Ω)	P _{max} (mW m ⁻²)	I _{max} (mA m ⁻²)	CCV (V)
Carbón vítreo de 10 ppi	0.617	y=-14390x + 0.650	0.996	14390	0.942	3.16	0.298
Carbón vítreo de 30 ppi	0.520	y=-1735x + 0.342	0.961	1735	2.10	15.00	0.142
Carbón vítreo de 60 ppi	0.650	y=-1140x + 0.338	0.996	1218	4.24	21.20	0.200
Tela de carbón	0.650	y=-17810x + 1.289	0.997	17810	2.64	5.29	0.406
Malla de acero inox.	0.527	y=-5290x +0.539	1	5290	1.74	6.88	0.254

Tabla 4.1 Resumen de los principales parámetros obtenidos en el estudio de polarización; OCV = potencial eléctrico a circuito abierto, ecuación de la recta en la región de caída constante de corriente, R² = coeficiente de correlación, R_{int} = resistencia interna, P_{max} = densidad de potencia máxima, I_{max} = corriente evaluada a P_{max}, CCV = potencial eléctrico desarrollado a P_{max}.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el estudio de polarización de los cinco materiales evaluados como ánodos en las BCSC, se puede inferir que:

- 1) En el caso del carbón vítreo reticulado, las tres porosidades distintas de carbón presentaron un comportamiento electroquímico similar en las curvas de polarización, la densidad de potencia de la celda mejora cuando la porosidad aumenta, esto puede deberse a que el área superficial o de contacto carbón-microorganismos es directamente proporcional a su porosidad. Dando como resultado un incremento en las densidades de corriente y potencia.
- 2) Para el caso de la tela de carbón, ésta mostro una caída rápida de corriente, generando una alta resistencia interna (17810 Ω), a pesar de esto mostro una mayor generación de energía que la malla de acero inoxidable cuya resistencia interna fue de 5290 Ω. El material con el menor desempeño fue el carbón vítreo de 10 ppi con una resistencia interna de 14390 Ω.
- 3) El mejor material utilizado como ánodo de los evaluados para recuperar energía de un sedimento fue el carbón vítreo reticulado de 60 ppi.

Se decidió utilizar la celda que contenía carbón vítreo de 60 ppi para las posteriores experimentaciones en donde se pretendió aumentar la potencia generada por esta celda al modificar los siguientes factores:

1. Conductividad del catolito mediante la utilización de Na₂SO₄.
2. Incremento del contenido de materia orgánica mediante la adición de quitina, evaluando dos fuentes:
 - Exoesqueleto de camarón secado y triturado.
 - Quitina grado reactivo (Chitin from shrimp shells, SIGMA).
3. Adición de materia orgánica (las dos fuentes de quitina mencionadas anteriormente) en conjunto con el incremento en la conductividad del catolito.

- La utilización de un cátodo catalizado en la configuración con mejor desempeño electroquímico para cada fuente de quitina: se realizó la fijación de MnO_2 sobre la superficie de un cátodo de tela de carbón unidireccional para acelerar la reacción de reducción de oxígeno.

4.2 Efecto de la conductividad del catolito sobre la generación de potencia

Con la mejor BCSC se planteó que el incremento en la conductividad del catolito disminuirá la resistencia interna de las BCSC mejorando su desempeño electroquímico y densidad de potencia. El efecto de tres concentraciones (0, 0.034 y 0.20 M) de Na_2SO_4 sobre las curvas de polarización, densidad de potencia vs densidad de corriente y las resistencias internas se muestran en las figuras 4.6, 4.7, y 4.8, respectivamente.

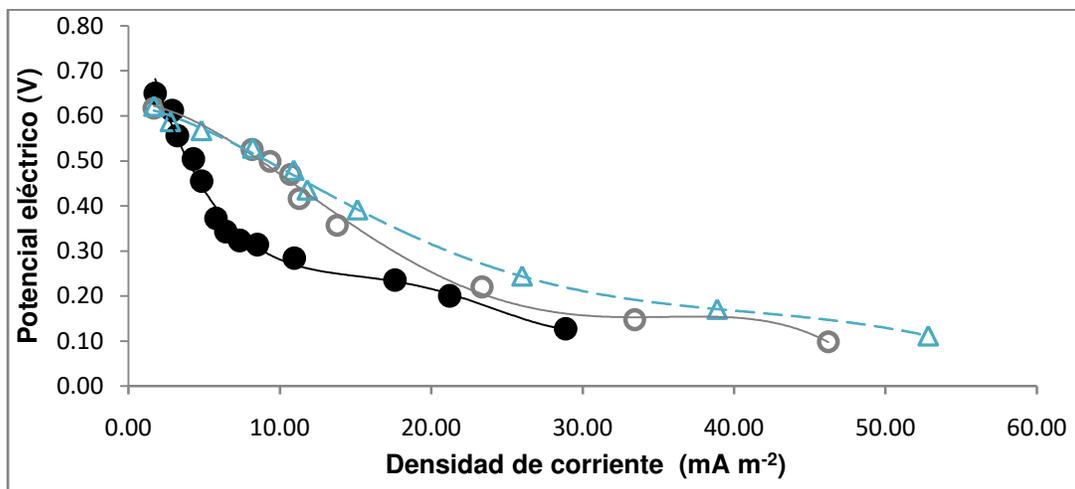


Figura 4.6 Efecto de la concentración de Na_2SO_4 en el catolito sobre las curvas de polarización, celda control (●), 0.034 M (○) y 0.2 M (Δ).

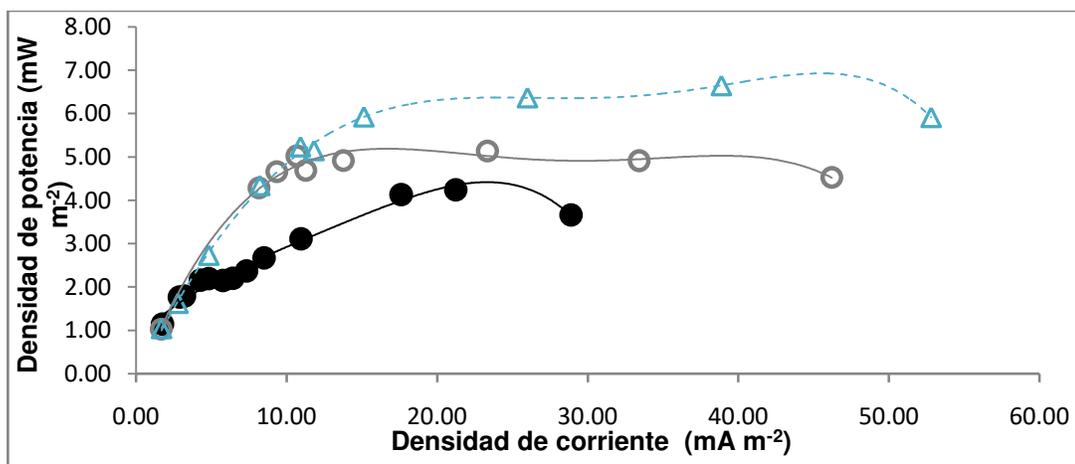


Figura. 4.7 Efecto de la concentración de Na_2SO_4 sobre la densidad de potencia en BCSC, celda control (●), 0.034 M (○) y 0.2 M (Δ).

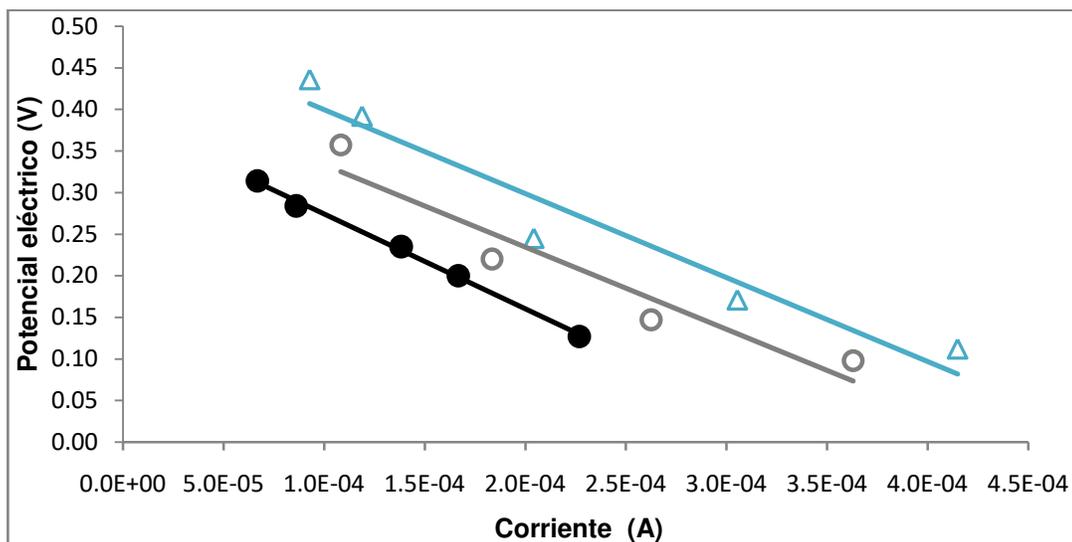


Figura 4.8 Región de caída constante de voltaje para las distintas BCSC en función de la corriente, celda control (●), 0.034 M (○) y 0.2 M (Δ).

Concentración de Na ₂ SO ₄	OCV (V)	Ecuación de la recta	R ²	R _{int} (Ω)	P _{max} (mW m ⁻²)	I _{max} (mA m ⁻²)	CCV (V)
0 M	0.650	$y = -1140x + 0.338$	0.996	1140	4.24	21.2	0.2
0.034 M	0.617	$y = -988x + 0.432$	0.915	988	4.91	33.4	0.147
0.2 M	0.622	$y = -1009x + 0.500$	0.938	1009	6.64	38.8	0.171

Tabla 4.2 Resumen de los principales parámetros obtenidos en el estudio de polarización, OCV = potencial eléctrico a circuito abierto, ecuación de la recta en la región de caída constante de corriente, R² = coeficiente de correlación, R_{int} = resistencia interna, P_{max} = densidad máxima de potencia, I_{max} = corriente evaluada a P_{max}, CCV = potencial eléctrico desarrollado a P_{max}.

Se logra apreciar en las curvas de polarización que a concentraciones bajas la densidad de potencia aumenta significativamente, a concentraciones altas el incremento no es muy significativo y se corre el riesgo de la difusión de la sal hacia el sedimento lo que puede afectar el comportamiento de los microorganismos colonizados en los electrodos de las BCSC. Se puede observar que el aumento en la concentración del Na₂SO₄ no afecta significativamente las resistencias de las BCSC, éstas permanecen casi constantes. La densidad de potencia aumenta ligeramente como una función de la concentración del Na₂SO₄, (figura 4.7). Sin embargo, para los mismos casos, la densidad de corriente aumenta más marcadamente, pasando de 21.2 mA m⁻² a 33.4 mA m⁻² en el punto de máxima densidad de potencia.

4.3 Efecto de la adición de materia orgánica (quitina) en la cámara anódica sobre la densidad de potencia en BCSC.

El desempeño electroquímico se evaluó en términos del estudio de polarización de donde derivaron las curvas de densidad de corriente vs potencial eléctrico, densidad de corriente vs densidad de potencia y el cálculo de la resistencia interna, para el caso de la utilización de quitina natural (exoesqueleto de camarón) se muestran en las figuras 4.9, 4.10 y 4.11, y para quitina grado reactivo figuras 4.12, 4.13 y 4.14.

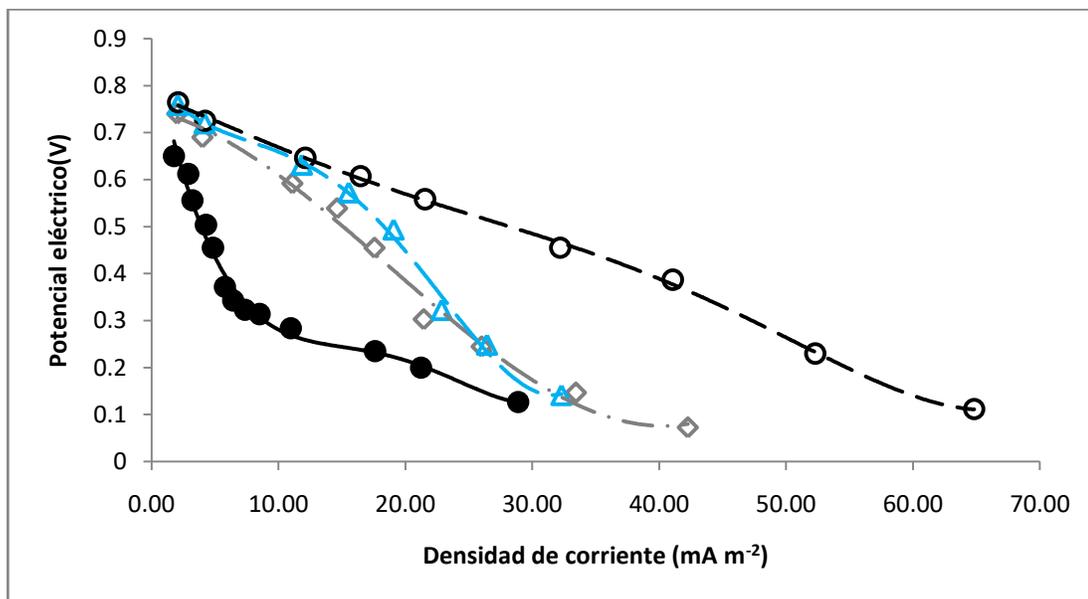


Figura 4.9 Curvas potencial eléctrico en función de la densidad de corriente para las BCSC, celda control (●), adición de quitina natural en cámara anódica; 4 g (◇), 8 g (Δ) y 12 g (○).

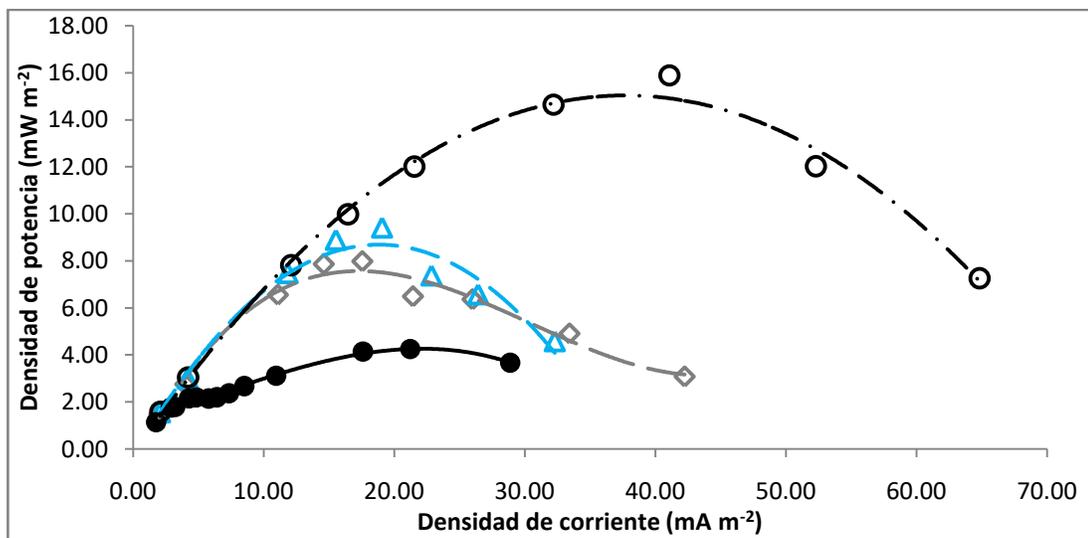


Figura 4.10 Curvas densidad de potencia en función de la densidad de corriente para las BCSC: celda control (●), adición de quitina natural en cámara anódica; 4 g (◇), 8 g (Δ) y 12 g (○).

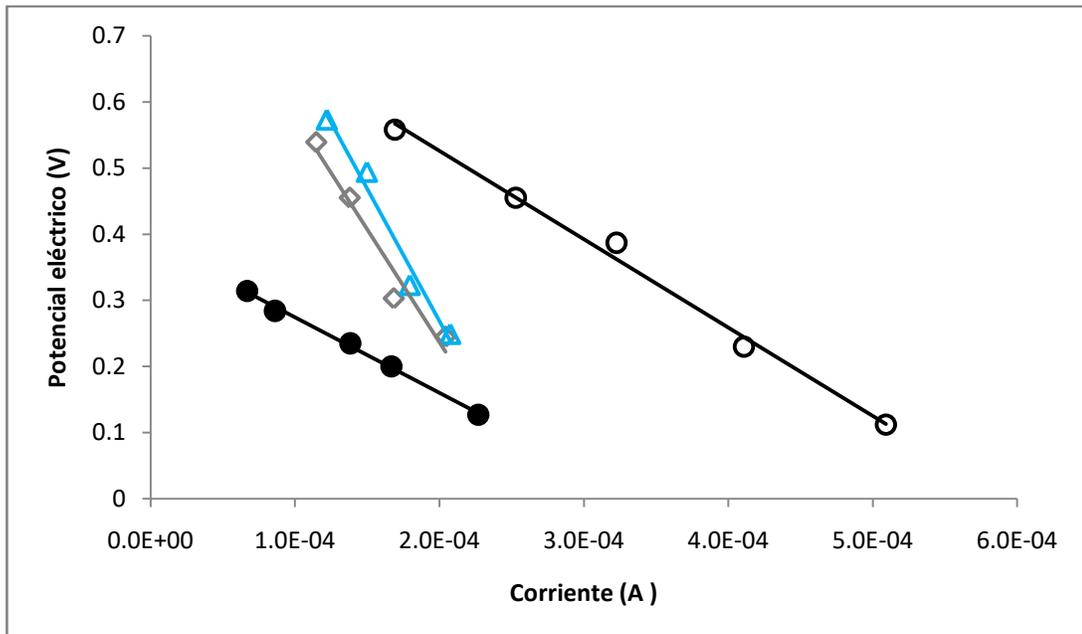


Figura 4.11 Región de caída constante de voltaje para las distintas BCSC en función de la corriente celda control (●), adición de quitina natural en cámara anódica; 4 g (◇), 8 g (△) y 12 g (○).

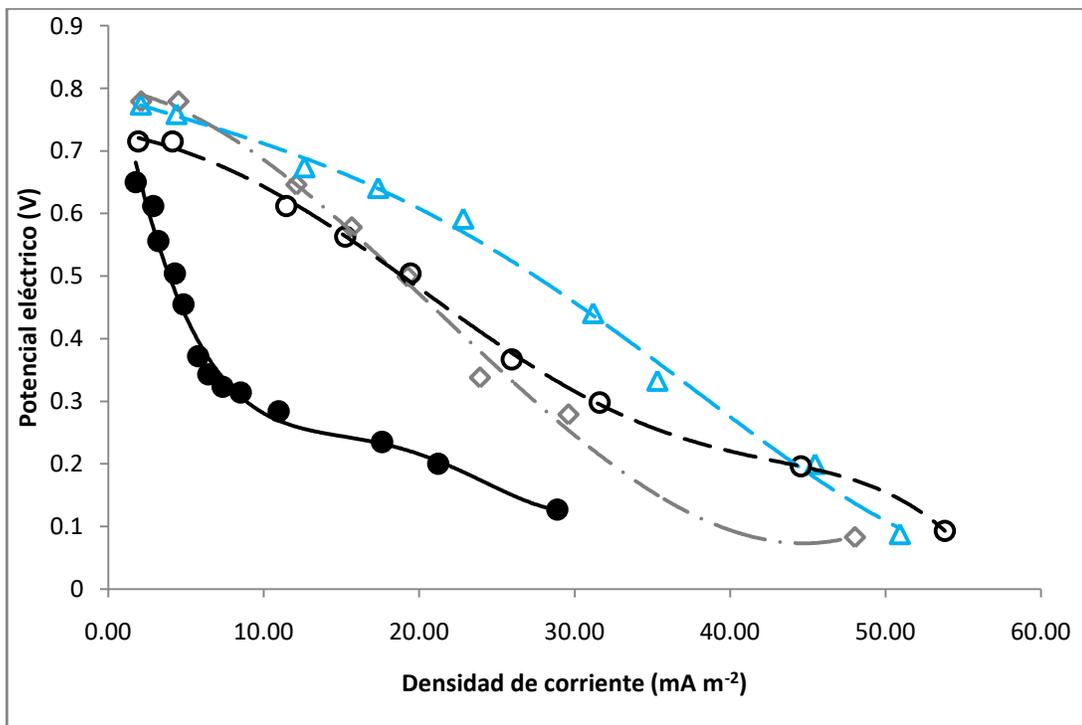


Figura 4.12 Curvas potencial eléctrico en función de la densidad de corriente para las BCSC, celda control (●), adición de quitina grado reactivo en cámara anódica; 4 g (◇), 8 g (△) y 12 g (○).

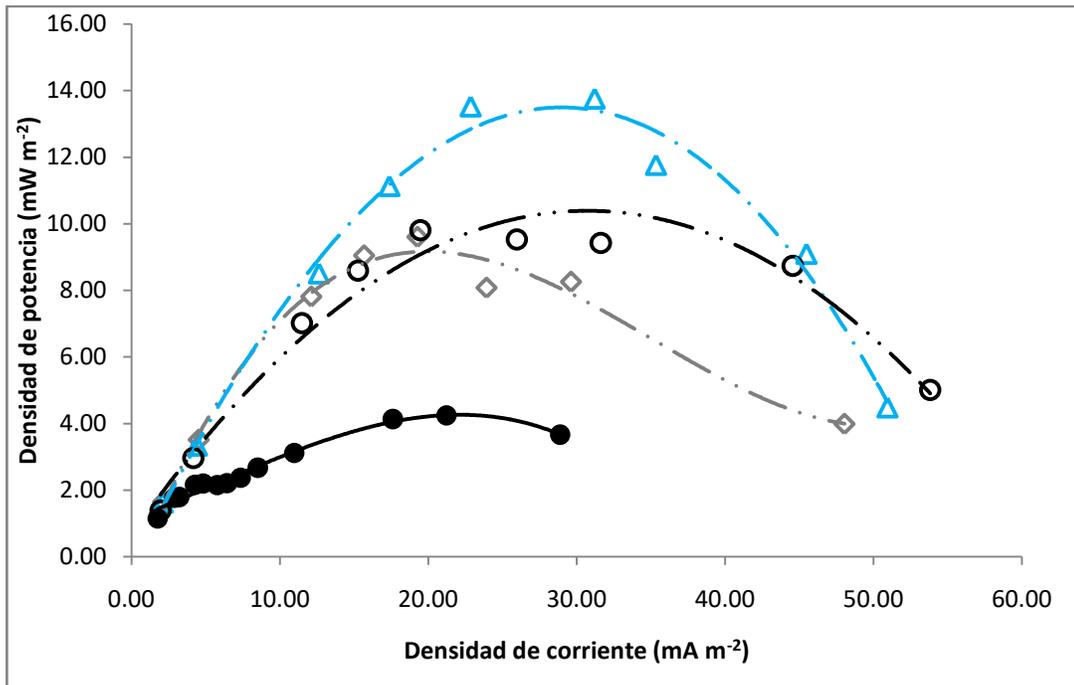


Figura 4.13 Curvas densidad de potencia en función de la densidad de corriente para las BCSC: celda control (●), adición de quitina grado reactivo en cámara anódica; 4 g (◊), 8 g (Δ) y 12 g (○).

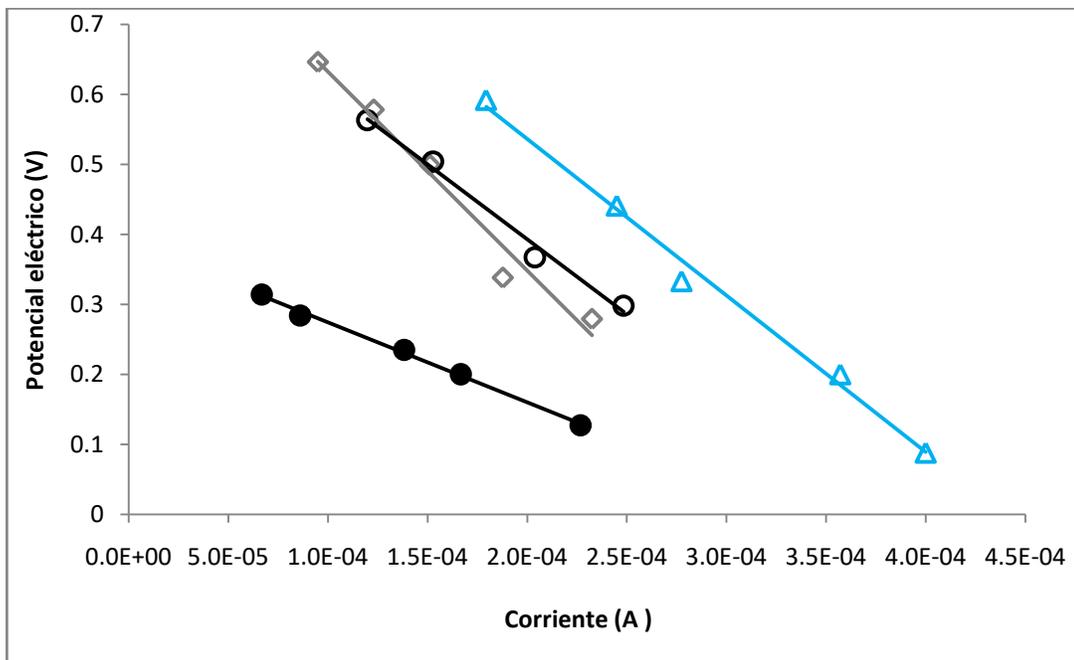


Figura 4.14 Región de caída constante de voltaje para las distintas BCSC en función de la corriente; celda control (●), adición de quitina grado reactivo en cámara anódica; 4 g (◊), 8 g (Δ) y 12 g (○).

En la tabla 4.3 se muestran los principales parámetros obtenidos en la evaluación del desempeño electroquímico de las BCSC en función de la adición de materia orgánica (quitina).

Adición de quitina (g)	OCV (V)	Ecuación de recta	R ²	R _{int} (Ω)	P _{max} (mW m ⁻²)	I _{max} (mA m ⁻²)	CCV (V)
0 g (BCSC control)	0.65	y=-1140 + 0.388	0.996	1140	4.24	21.22	0.2
4 g quitina natural	0.74	y = -3413.x + 0.918	0.956	3413	7.98	17.55	0.455
8 g quitina natural	0.759	y = -3997x + 1.067	0.977	3997	9.14	19.05	0.494
12 g quitina natural	0.764	y = -1336x + 0.793	0.992	1336	15.89	41.06	0.387
4 g quitina reactivo	0.779	y = -2845x + 0.917	0.971	2845	9.60	19.25	0.499
8 g quitina reactivo	0.774	y = -2237.x + 0.983	0.992	2237	13.75	31.19	0.441
12 g quitina reactivo	0.715	y = -2141.x + 0.821	0.989	2141	9.42	31.61	0.298

Tabla 4.3 Resumen de los parámetros obtenidos en la evaluación del desempeño de las BCSC, OCV = potencial eléctrico a circuito abierto, R² = coeficiente de correlación lineal, R_{int} = resistencia interna, P_{max} = potencia máxima desarrollada, I_{max} = densidad de corriente evaluada a P_{max}, CCV = potencial eléctrico desarrollado a P_{max}.

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede inferir que la adición de quitina mejora el desempeño electroquímico de una BCSC. Con el uso de quitina natural se logra extender la región de densidad de corriente y la caída de potencial es más suave, al adicionar 4 g de quitina natural la densidad de potencia máxima se eleva un factor de 1.88 (de 4.24 mW m⁻² a 7.98 mW m⁻²) mientras que la densidad de corriente disminuye ligeramente (de 21.22 mA m⁻² a 17.55 mA m⁻²). La resistencia interna aumenta significativamente de 1140 Ω a 3413 Ω, con la adición de 8 g se presenta un comportamiento electroquímico similar que con 4 g, se observo que al duplicar la cantidad de quitina de 4 g a 8 g no se aprecia cambio significativo en las densidades de potencia, densidades de corriente y valor de resistencia interna, cuando se triplica la cantidad de quitina en la BCSC (de 4 g a 12 g de quitina natural). Las máximas densidades de potencia y corriente desarrolladas aumentan de manera significativa hasta valores de 15.89 mW m⁻² y 41.06 mA m⁻², la resistencia interna disminuye hasta 1336 Ω siendo ligeramente mayor que la resistencia interna de la BCSC control, logrando así aumentar la densidad de potencia máxima desarrollada un factor de 3.74 veces con respecto a una BCSC control.

Para el caso de la utilización de quitina grado reactivo el comportamiento electroquímico es similar que con el uso de quitina natural. Las regiones de densidad de corriente se extienden y la caída de voltaje es más suave con respecto a la BCSC control. Adicionando 4 g de quitina reactivo la densidad máxima de potencia se eleva por factor de 2.26 (de 4.24 mW m⁻² a 9.6 mW m⁻²) siendo solo ligeramente mayor que con el uso de 4 g de quitina natural. La resistencia interna aumenta de 1140 Ω a 2845 Ω, cuando se duplica la cantidad de quitina reactivo (de 4 g a 8 g) la densidad de potencia máxima se incrementa hasta 13.75 mW m⁻² y 31.19 mA m⁻². La resistencia interna disminuyo ligeramente a 2237 Ω, se observo que

cuando se triplico la cantidad de quitina reactivo (de 4 g a 12 g) el desempeño electroquímico de la BCSC tuvo un efecto negativo, teniendo un desempeño muy similar que con el uso de 4 g de quitina reactivo.

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede concluir que el uso de quitina como sustrato adicional mejora el desempeño electroquímico de una BCSC. Para el caso del uso de quitina natural se observa que la recuperación de energía es directamente proporcional a la cantidad de quitina adicionada. Se obtiene una mayor recuperación de energía por la BCSC cuando se adicionaron 12 g. Cuando se utilizó quitina grado reactivo la recuperación de energía fue similar que al utilizar quitina natural hasta la adición de 8 g. Al triplicar la cantidad se empieza a mostrar un efecto negativo en el desempeño electroquímico de la celda. El mejor resultado obtenido en esta evaluación se obtuvo al utilizar 12 g para el caso de quitina natural y de 8 g para quitina reactivo. Se debe tener en cuenta que, a pesar de que los resultados indican que las dos fuentes de quitina mejoran la potencia desarrollada en una BCSC, el costo económico de la quitina reactivo es mucho mayor que el de la quitina natural. Efectivamente, pueden ser utilizadas fuentes de quitina natural provenientes de desperdicios de la industria pesquera.

4.4 Evaluación del incremento en la conductividad del catolito con Na_2SO_4 sobre el desempeño electroquímico de una BCSC adicionada con materia orgánica (quitina) en la cámara anódica.

Se evaluó el efecto de aumentar la conductividad eléctrica del catolito utilizando Na_2SO_4 en una BCSC que contenían quitina. Se utilizaron las mismas celdas evaluadas en la sección 4.3, la conductividad del catolito se ajusto a 0.02 M de Na_2SO_4 . El estudio de polarización mostro que al aumentar la conductividad del catolito el desempeño electroquímico de las celdas no mejora significativamente. Las BCSC con Na_2SO_4 mostraron densidades de potencia y corriente muy similares que las que no contenían esta sal, los resultados del estudio de polarización se muestran en las figuras 4.15, 4.16 y 4.17 para celdas con quitina natural y 4.18, 4.19 y 4.20 para las celdas con quitina reactivo. Se muestran también en las figuras los resultados del estudio de polarización de sus respectivas celdas sin Na_2SO_4 , para tener una mejor perspectiva del efecto del aumento de la conductividad del catolito.

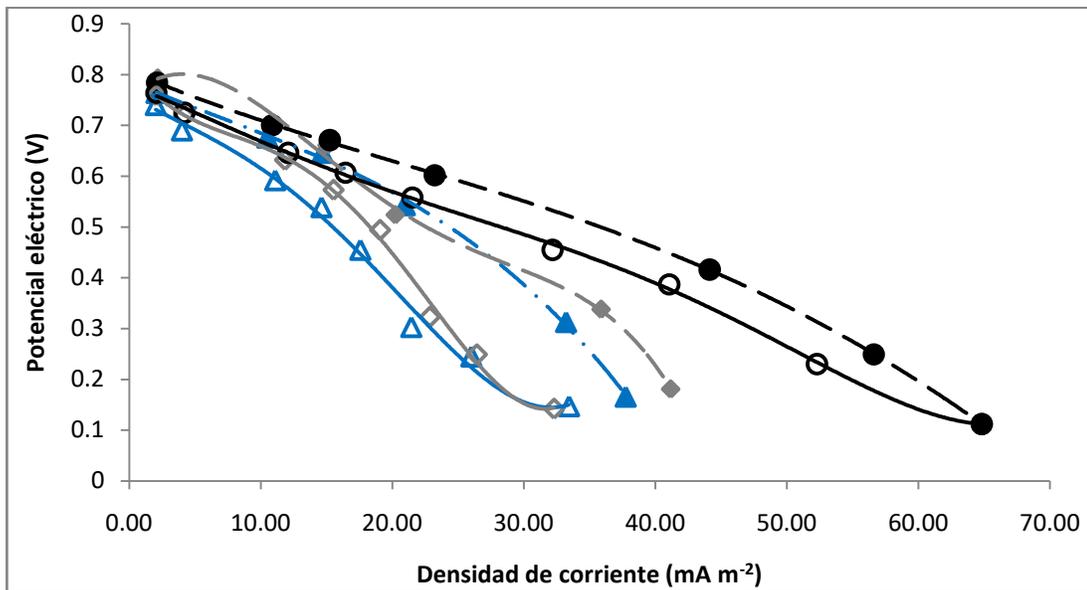


Figura 4.15 Curvas de potencial eléctrico en función de la densidad de corriente para las BCSC. Celdas con quitina natural y sin Na₂SO₄; 4 g (△), 8 g (◇), 12 g (○) y celdas con quitina natural y 0.02 M de Na₂SO₄ en el catolito; 4 g (▲), 8 g (◆), 12 g (●).

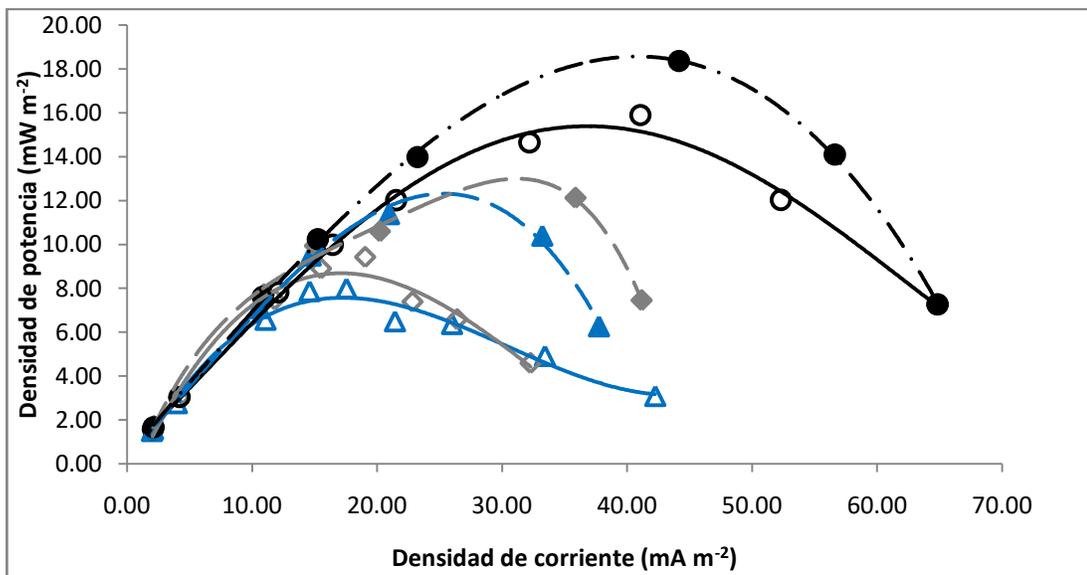


Figura 4.16 Curvas de densidad de potencia en función de la densidad de corriente para las BCSC. Celdas con quitina natural y sin Na₂SO₄; 4 g (△), 8 g (◇), 12 g (○) y celdas con quitina natural y 0.02 M de Na₂SO₄ en el catolito; 4 g (▲), 8 g (◆), 12 g (●).

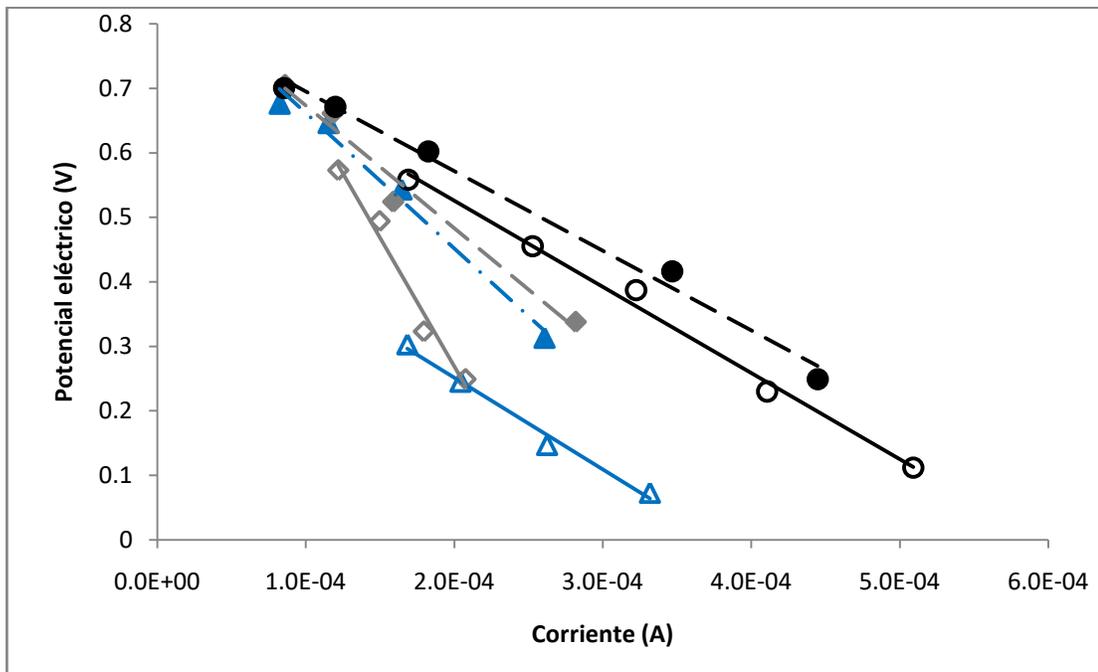


Figura 4.17 Región de caída constante de potencial eléctrico en función de la corriente para las BCSC. Celdas con quitina natural y sin Na_2SO_4 ; 4 g (Δ), 8 g (\diamond), 12 g (\circ) y celdas con quitina natural y 0.02 M de Na_2SO_4 en el catolito; 4 g (\blacktriangle), 8 g (\blacklozenge), 12 g (\bullet).

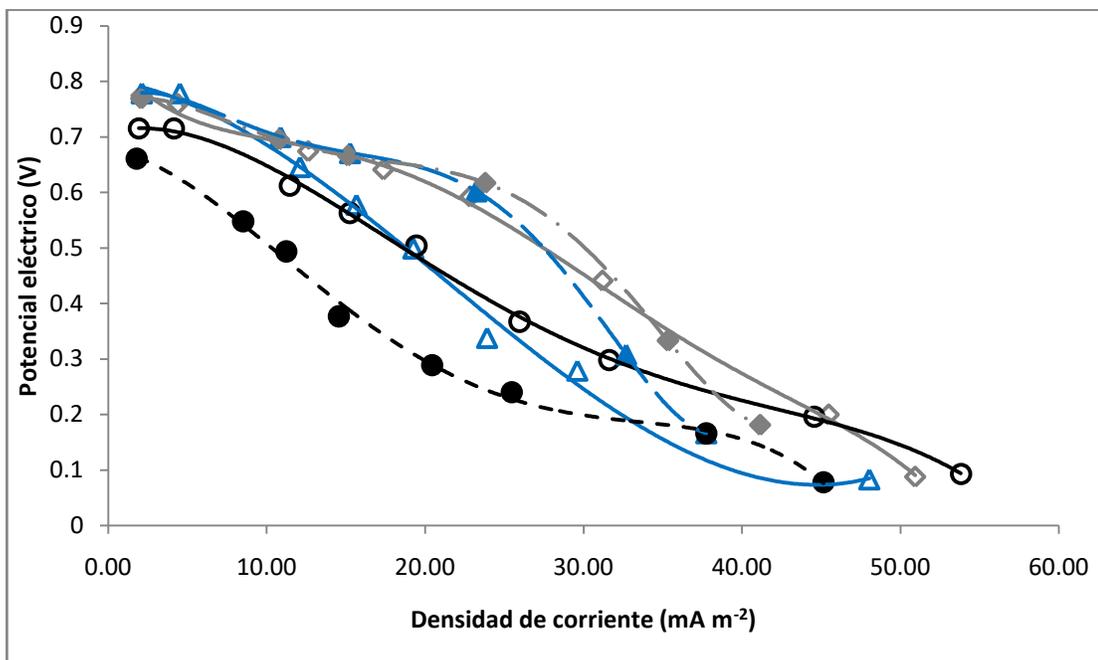


Figura 4.18 Curvas de potencial eléctrico en función de la densidad de corriente para las BCSC. Celdas con quitina reactivo y sin Na_2SO_4 ; 4 g (Δ), 8 g (\diamond), 12 g (\circ) y celdas con quitina reactivo y 0.02 M de Na_2SO_4 en el catolito; 4 g (\blacktriangle), 8 g (\blacklozenge), 12 g (\bullet).

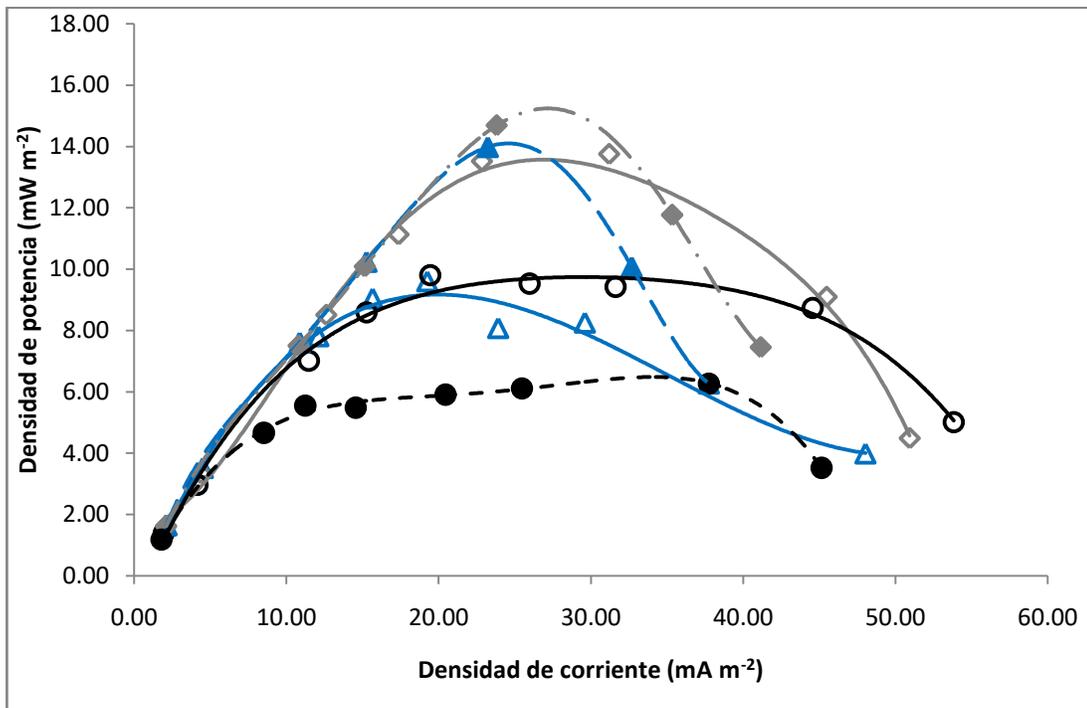


Figura 4.19 Curvas de densidad de potencia en función de la densidad de corriente para las BCSC. Celdas con quitina reactivo y sin Na_2SO_4 ; 4 g (Δ), 8 g (\diamond), 12 g (\circ) y celdas con quitina reactivo y 0.02 M de Na_2SO_4 en el catolito; 4 g (\blacktriangle), 8 g (\blacklozenge), 12 g (\bullet).

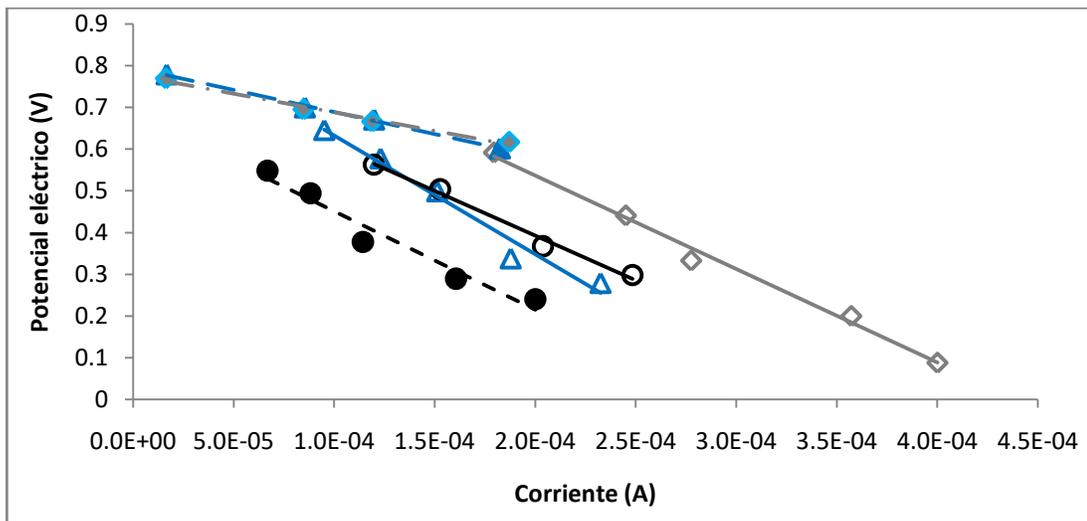


Figura 4.20 Región de caída constante de potencial eléctrico en función de la corriente para las BCSC. Celdas con quitina reactivo y sin Na_2SO_4 ; 4 g (Δ), 8 g (\diamond), 12 g (\circ) y celdas con quitina reactivo y 0.02 M de Na_2SO_4 en el catolito; 4 g (\blacktriangle), 8 g (\blacklozenge), 12 g (\bullet).

En la tabla 4.4 se muestra un resumen de los principales resultados obtenidos en los estudios de polarización de las BCSC.

Adición de quitina (g)	[Na ₂ SO ₄]	OCV (V)	Ecuación de recta	R ²	R _{int} (Ω)	P _{max} (mW m ⁻²)	I _{max} (mA m ⁻²)	CCV (V)
4 g quitina natural	0 M	0.74	y = -1420x + 0.535	0.988	1420	7.98	17.55	0.455
8 g quitina natural	0 M	0.759	y = -3997x + 1.067	0.977	3997	9.14	19.05	0.494
12 g quitina natural	0 M	0.764	y = -1336x + 0.793	0.992	1336	15.89	41.06	0.387
4 g quitina natural	0.02 M	0.764	y = -2100.x + 0.871	0.985	2100	11.37	20.95	0.543
8 g quitina natural	0.02 M	0.793	y = -1902.x + 0.863	0.975	1902	12.12	35.86	0.338
12 g quitina natural	0.02 M	0.784	y = -1234.x + 0.818	0.991	1234	18.36	44.13	0.416
4 g quitina reactivo	0 M	0.779	y = -2845x + 0.917	0.971	2845	9.60	19.25	0.499
8 g quitina reactivo	0 M	0.774	y = -2237.x + 0.983	0.992	2237	13.75	31.19	0.441
12 g quitina reactivo	0 M	0.715	y = -2141.x + 0.821	0.989	2141	9.42	31.61	0.298
4 g quitina reactivo	0.02 M	0.779	y = -1058.x + 0.794	0.998	1058	13.98	23.22	0.602
8 g quitina reactivo	0.02 M	0.769	y = -889.4x + 0.777	0.987	889	14.68	23.8	0.617
12 g quitina reactivo	0.02 M	0.661	y = -2361.x + 0.687	0.953	2361	6.26	37.74	0.166

Tabla 4.4 Resumen de los principales resultados obtenidos en la caracterización de las BCSC; [Na₂SO₄] = concentración de Na₂SO₄, OCV = potencial eléctrico a circuito abierto, R² = coeficiente de correlación lineal, R_{int} = resistencia interna, P_{max} = densidad de potencia máxima, I_{max} = densidad de corriente desarrollada a P_{max}, CCV = potencial eléctrico desarrollado a P_{max}.

Con el aumento en la conductividad del catolito a 0.02 M de Na₂SO₄ se espera que la resistencia interna de las BCSC disminuya y la densidad de potencia aumente. Para el caso de la quitina natural la densidad de potencia se incrementa ligeramente con el uso de Na₂SO₄, un factor de 1.4, 1.32 y 1.15 para 4 g, 8 g y 12 g de quitina natural respectivamente. Sin embargo la resistencia interna para 4 g aumenta de 1420 Ω a 2100 Ω, para 8 g disminuye de 3997 Ω a 1902 Ω al igual que para 12 g de 1336 Ω a 1234 Ω, para las celdas con quitina reactivo las densidades de potencia con el uso de Na₂SO₄ 0.02 M aumentan un factor de 1.45 y 1.06 para 4 g y 8 g de quitina reactivo respectivamente. Para 12 g disminuye un factor de 0.66, las resistencias internas disminuyen para 4 g de 2845 Ω a 1058 Ω y para 8 g de 2237 Ω a 889 Ω, mientras que para 12 g tiene un efecto contrario aumenta de 2141 Ω a 2361 Ω.

4.5 Desempeño de la BCSC en presencia quitina, Na_2SO_4 y con un cátodo catalizado con MnO_2

Se utilizó un cátodo con MnO_2 depositado en su superficie, como agente catalizador para acelerar la reacción de reducción de oxígeno en las BCSC. Se utilizó la celda con 12 g para el caso de quitina natural y para quitina reactivo la celda con 8 g, ambas celdas contenían un catolito con 0.02 M de Na_2SO_4 . Los resultados del estudio de polarización de las BCSC con cátodo catalizado se muestran en las figuras 4.21, 4.22, 4.23 y 4.24.

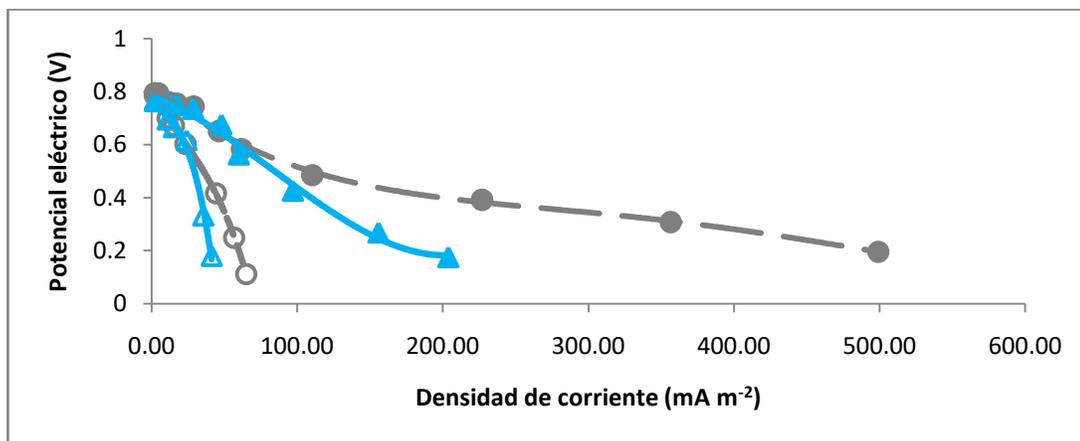


Figura 4.21 Curvas de potencial eléctrico en función de la densidad de corriente para las BCSC; con 12 g de quitina natural y sin cátodo catalizado (○), con 8 g de quitina reactivo y sin cátodo catalizado (△), con 12 g de quitina natural y cátodo catalizado (●), con 8 g de quitina reactivo y cátodo catalizado (▲). *Todas las celdas contenían un catolito con 0.02 M de Na_2SO_4 .

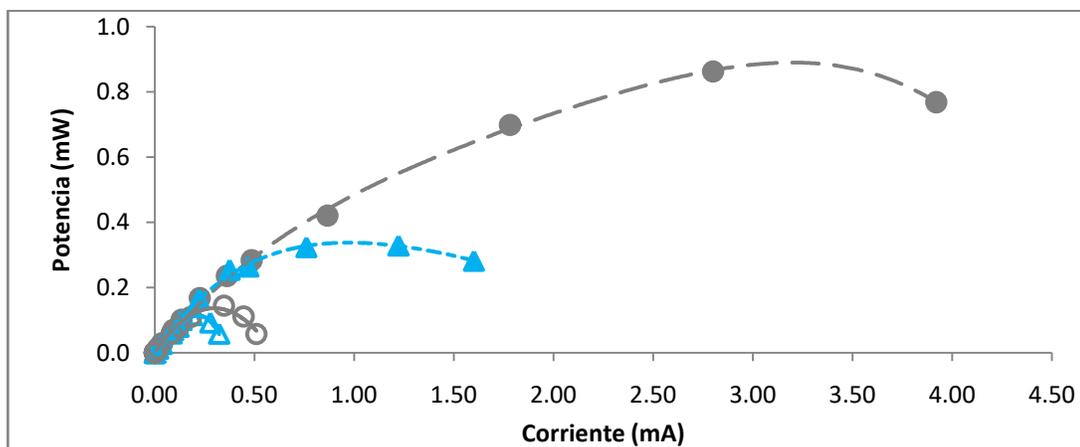


Figura 4.22 Curvas de potencia en función de la corriente para las BCSC; con 12 g de quitina natural y sin cátodo catalizado (○), con 8 g de quitina reactivo y sin cátodo catalizado (△), con 12 g de quitina natural y cátodo catalizado (●), con 8 g de quitina reactivo y cátodo catalizado (▲). *Todas las celdas contenían un catolito con 0.02 M de Na_2SO_4 .

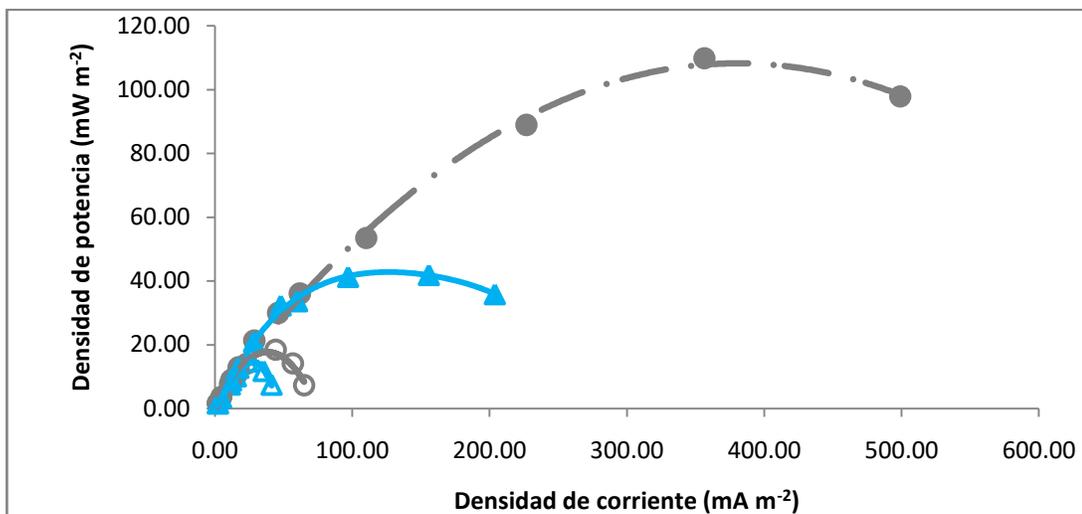


Figura 4.23 Curvas de densidad de potencia en función de la densidad de corriente para las BCSC; con 12 g de quitina natural y sin cátodo catalizado (○), con 8 g de quitina reactivo y sin cátodo catalizado (△), con 12 g de quitina natural y cátodo catalizado (●), con 8 g de quitina reactivo y cátodo catalizado (▲). *Todas las celdas contenían un catolito con 0.02 M de Na₂SO₄.

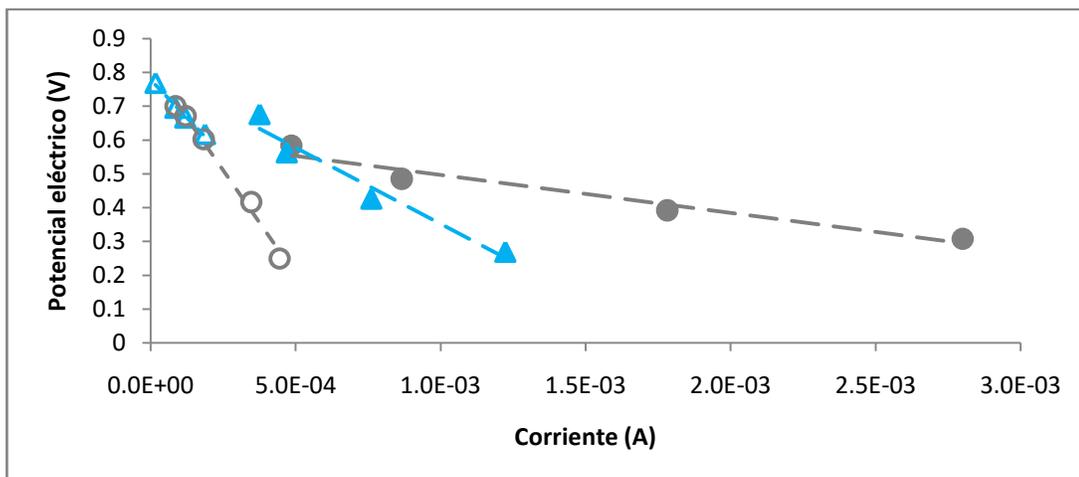


Figura 4.24 Región de caída constante de potencial eléctrico en función de la corriente para las BCSC; con 12 g de quitina natural y sin cátodo catalizado (○), con 8 g de quitina reactivo y sin cátodo catalizado (△), con 12 g de quitina natural y cátodo catalizado (●), con 8 g de quitina reactivo y cátodo catalizado (▲). *Todas las celdas contenían un catolito con 0.02 M de Na₂SO₄.

Se observa que el uso de MnO₂ fijado en la superficie de la tela carbón como agente catalizador de la reacción de reducción de O₂ tiene un efecto positivo sobre la densidad de potencia, logrando cantidades relativamente mayores, para la BCSC con 12 g quitina natural se incrementa un factor de 5.9 (de 18.36x10⁻⁴ mW cm⁻² a 109.8x10⁻⁴ mW cm⁻²) y de 2.85 para 8 g quitina reactivo (de 14.68x10⁻⁴ mW cm⁻² a 41.87x10⁻⁴ mW cm⁻²), la resistencia interna

disminuye significativamente de 1234 Ω a 112 Ω para la BCSC con 12 g de quitina natural y de 889 Ω a 451 Ω para la BCSC con 8 g de quitina reactivo. Los resultados muestran que la recuperación de energía por la BCSC es mayor al utilizar exoesqueletos de camarón como fuente de quitina con respecto a una fuente de quitina de origen comercial, esto puede deberse a que la de origen comercial contenía solo quitina, mientras que los exoesqueletos de camarón contienen solo alrededor de 17% de quitina y el resto de otros elementos como minerales (~34%), proteínas (~42%) y lípidos (~5%) que pueden influir en el metabolismo de las bacterias electrogénicas [46]. En la tabla 5.1 se muestran los resultados experimentales obtenidos para las BCSC.

Tipo de cátodo	Adición de quitina	[Na ₂ SO ₄]	OCV (V)	Ecuación de recta	R ²	R _{int} (Ω)	P _{max} (mW cm ⁻²)	I _{max} (mA cm ⁻²)	CCV (V)
Tela de carbón	12 g quitina natural	0.02M	0.784	y = -1234.x + 0.818	0.991	1234	18.36x10 ⁻⁴	44.13x10 ⁻⁴	0.416
	8 g quitina reactivo	0.02M	0.769	y = -889.4x + 0.777	0.987	889	14.68x10 ⁻⁴	23.8x10 ⁻⁴	0.617
Tela de carbón catalizada con MnO ₂	12 g quitina natural	0.02M	0.794	y = -112.0x + 0.608	0.952	112	109.8x10 ⁻⁴	356.5x10 ⁻⁴	0.308
	8 g quitina reactivo	0.02M	0.764	y = -451.2x + 0.802	0.956	451	41.87x10 ⁻⁴	155.6x10 ⁻⁴	0.269

Tabla 4.5 Resumen de los principales resultados obtenidos en la caracterización electroquímica de las BCSC; [Na₂SO₄] = concentración de Na₂SO₄, OCV = potencial eléctrico a circuito abierto, R² = coeficiente de correlación lineal, R_{int} = resistencia interna, P_{max} = densidad de potencia máxima, I_{max} = densidad de corriente desarrollada a P_{max}, CCV = potencial eléctrico desarrollado a P_{max}.

5. CONCLUSIONES

El material utilizado como ánodo de los estudiados que desarrollo mayor densidad de potencia fue el carbón vítreo de 60 ppi (4.24 mW m^{-2}). Debido a su estructura tridimensional y su alta área superficial.

El uso de Na_2SO_4 en el catolito logra potencias significativamente mayores (incremento de 4.24 mW m^{-2} a 6.64 mW m^{-2} para ánodo de carbón vítreo) utilizando concentraciones bajas (0.02 M de Na_2SO_4).

El uso de quitina como sustrato adicional mejora el desempeño electroquímico de una Biocelda de Sedimento Combustible logrando incrementar la generación de potencia alrededor de un factor de 3.74 (de 4.24 mW m^{-2} a 15.89 mW m^{-2}) con el uso de 12 g de quitina natural y de 3.24 (de 4.24 mW m^{-2} a 13.75 mW m^{-2}) con el uso de 8 g de quitina grado reactivo.

El incremento en la conductividad del catolito con Na_2SO_4 en Bioceldas de Sedimento Combustible que contenían quitina como sustrato adicional logra desarrollar potencias ligeramente mayores, de 15.89 mW m^{-2} a 18.36 mW m^{-2} para 12 g de quitina natural y de 13.75 mW m^{-2} a 14.68 mW m^{-2} para 8 g de quitina reactivo.

Con el uso de MnO_2 como agente catalizador depositado en la superficie del cátodo se logra aumentar energía recuperada muy significativamente, para la BCSC con 12 g quitina natural se incrementa un factor de 5.9 (de 18.36 mW m^{-2} a 109.8 mW m^{-2}) y de 2.85 para 8 g quitina reactivo (de 14.68 mW m^{-2} a 41.87 mW m^{-2}), la resistencia interna disminuye significativamente de 1234Ω a 112Ω para la BCSC con 12 g de quitina natural y de 889Ω a 451Ω para la BCSC con 8 g de quitina reactivo.

Se diseño un prototipo de celda control con la cual se demostró que se puede incrementar la densidad de potencia generada (de $4.2 \times 10^{-4} \text{ mW cm}^{-2}$ a $109.8 \times 10^{-4} \text{ mW cm}^{-2}$) adicionando un sustrato económico (quitina proveniente de desperdicios de camarón), utilizando un cátodo catalizado de fabricación simple con MnO_2 y el uso de Na_2SO_4 para aumentar la conductividad del catolito.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] RENEWABLES 2016 GLOBAL STATUS REPORT, Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, (2016).
- [2] W.R. Grove. M.A. M.R.I. XLII. On a small voltaic battery of great energy; some observations on voltaic combinations and forms of arrangement; and on the inactivity of a copper positive electrode in nitro-sulphuric acid. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 15(96), (1839) 287-293, DOI: [10.1080/14786443908649881](https://doi.org/10.1080/14786443908649881)
- [3] H. Gross, Research analyst. THE ISSUE: FUEL CELL TECHNOLOGY. Environmental Synopsis. 1(2), (2002).
- [4] H. M. Poggui, A. M. Reyes, J. A. Pineda, S. E Caffarel. LIBRO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA N° 2. Tecnologías Solar-Eólica-Hidrogeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec (Editor), México (2009) 265-297.
- [5] S. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi, Review of the proton exchange membranes for fuel cell application, International Journal of Hydrogen Energy. 35(7), (2010) 9349-9384.
- [6] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells – Fundamentals and Application. 1(1), (2001) 5-39.
- [7] C. Santoro, C. Arbizzani, B. Erable, I. Ieropoulos. Microbial fuel cells: From fundamentals to application. A review. Journal of Power Sources. 356, (2017) 225-244.
- [8] Rahimnejad, Ghoreyshi, Najafpour, Younesi, & Shakeri. A novel microbial fuel cell for continuous production of clean energy. International Journal of Hydrogen Energy. 37(7), (2012).
- [9] J.M. Foley, R.A. Rozendal, C.K. Hertle, P.A. Lant, K. Rabaey. Life Cycle Assessment of High-Rate Anaerobic treatment, Microbial Fuel Cells, and Microbial Electrolysis Cells. Environ. Sci. Technol. 44, (2010) 3629-3637.
- [10] D. Pant, A. Singh, G. Van Bogaert, Y. Alvarez Gallego, L. Diels, K. Vanbroekhoven. An introduction to the life cycle assessment (LCA) of bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy and product generation: relevance and key aspects. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 15(2), (2011) 1305-1313.
- [11] D. M. Revelo, N. H. Hurtado, J. O. Ruiz Celdas de Combustible Microbianas (CCMs): Un Reto para la Remoción de Materia Orgánica y la Generación de Energía Eléctrica. Información Tecnológica Vol. 24(6), 17-28 (2013).
- [12] K. Rabaey, W. Verstrete. Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation. Trends Biotechnol. 23(6), (2005) 291-298.
- [13] M.C. Potter. Electrical effects accompanying the decomposition of organic compounds. Proc. R. Soc. B. 84, (1911) 260-276.
- [14] K. Lewis, Symposium on bioelectrochemistry of microorganisms. IV. Biochemical fuel cells, Bacteriol. Rev. 30, (1966) 101–113.
- [15] A. K. Shukla, P. Suresh, S. Berchmans, A. Rajendran. Biological fuel cells and their applications. Curr Sci India. 87(4), (2004), 455-468.
- [16] R.M. Allen, H.P. Bennetto. Microbial fuel-cells, Appl. Biochem. Biotech. 39, (1993) 27–40.

- [17] S. Z. Abbas, M. Rafatullah, N. Ismail, M. Izzuddin Syakir, A review on sediment microbial fuel cells as a new source of sustainable energy and heavy metal remediation: mechanisms and future prospective. *Int. J. Energy Res.* 41, (2017) 1242–1264.
- [18] M. A. Rodrigo, P. Cañizares, J. Lobato, R. Paz, C. Saez, J. J. Linares. Production of electricity from the treatment of urban waste water using a microbial fuel cell. *Journal of Power Sources.* 169(1), (2007) 198-204.
- [19] C. Fuentes Albarran, A. del Razo, K. Juarez, A. Alvarez Gallegos. Influence of NaCl, Na₂SO₄ and O₂ on power generation from microbial fuel cells with non-catalyzed carbon electrodes and natural inocula. *Solar Energy.* 86, (2012) 1099-1107.
- [20] S. W. Hong, I. S. Chang, Y. S. Choi, T. H. Chung. Experimental evaluation of influential factors for electricity harvesting from sediment using microbial fuel cell. *Bioresource Technology.* 100, (2009) 3029–3035.
- [21] Z. He, H. Shao, T. LARGUS. Angenent. Increased power production from a sediment microbial fuel cell with a rotating cathode. *Biosensors and Bioelectronics.* 22, (2007) 3252–3255.
- [22] D. Pant, G. V. Bogaert, L. Diels, K. Vanbroekhoven. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology.* 101, (2010) 1533–1543.
- [23] M. Zhoua, M. Chia, J. Luob, H. Hea, T. Jin. An overview of electrode materials in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources.* 196, (2011) 4427–4435.
- [24] Q. Du, J. An, J. Li, L. Zhou, N. Li, X. Wang. Polydopamine as a new modification material to accelerate startup and promote anode performance in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources.* 343, (2017) 477-482.
- [25] B. E. Logan. Other MFC technologies. *Microbial Fuel Cells.* John Wiley Sons. Inc. (2008) 162-170.
- [26] M. Rahimnejad, A. Adhami, S. Darvari, A. Zirepour, S. Oh. Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: A review. *Alexandria Engineering Journal.* 54, (2015) 745–756
- [27] B. E. Logan. Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. *Nature Reviews Microbiology.* 7, (2009) 375–381.
- [28] T. Sajana, M. Ghangrekar, A. Mitra. Effect of presence of cellulose in the freshwater sediment on the performance of sediment microbial fuel cell. *Bioresource Technology.* 155, (2014) 84–90.
- [29] C. Donovan, A. Dewan, H. Peng, D. Heo, H. Beyenal. Power management system for a 2.5W remote sensor powered by a sediment microbial fuel cell. *Journal of Power Sources.* 196, (2011) 1171–1177.
- [30] J. Wei, P. Liang, X. Huang. Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. *Bioresour. Technol.* 102, (2011) 9335–9344.
- [31] D. R. Bond, D. R. Lovly. Electricity Production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. *Applied and Environmental Microbiology.* 69(3), (2003) 1548-1555.
- [32] C. Dumas, A. Mollica, D. Feron, R. Etcheverry, A. Bergel. Marine microbial fuel cell: Use of stainless steel electrodes as anode and cathode materials. *Electrochimica Acta.* 53, (2007) 468-473.
- [33] S. Bajracharya, A. ElMekawy, S. Sandipam, D. Pant, *Microbial Electrochemical and Fuel Cells*, Woodhead Publishing Series in Energy. 88, (2016).

- [34] M.A. Kruge, P.K. Mukhopadhyay, C.F.M. Lewis. A molecular evaluation of contaminants and natural organic matter in bottom sediments from western Lake Ontario. *Organic Geochemistry*. 29, (1998) 1797–1812.
- [35] Tender, L.M. Reimers, C.E. Stecher, H.A. Holmes, D.E. Bond, D.R. Lowy, D.A. Pilobello, K. Fertig, S.R. Lovely, D.R. Harnessing microbially generated power on the sea floor. *Nat. Biotechnol.* 20 (8), (2002) 821-825.
- [36] J. N. Boyer. End Products of Anaerobic Chitin Degradation by Salt Marsh Bacteria as Substrates for Dissimilatory Sulfate Reduction and Methanogenesis. *Applied and Environmental Microbiology*. 52 (6), (1986) 1415-1418.
- [37] F. Rezaei, T.L. Richard, R.A. Brennan, B. E. Logan. Substrate-Enhanced Microbial Fuel Cells for Improved Remote Power Generation from Sediment-Based Systems. *Environ. Sci. Technol.* 41 (11), (2007), 4053-4058.
- [38] T. Ewing, P. T. Ha, H. Beyenal. Evaluation of long-term performance of sediment microbial fuel cells and the role of natural resources. *Applied Energy*. 192, (2017) 490-497.
- [39] J. An, B. Kim, J. Nam, H. Y. Ng, I. S. Chang, et al. Comparison in performance of sediment microbial fuel cells according to depth of embedded anode. *BioresourTechnol* 127, (2013) 138–142. doi: 10.1016/j.biortech.2012.09.095 PMID: 23131634.
- [40] Yoo Seok Lee, Junyeong An, Bongkyu Kim, HyunJun Park, Jisu Kim, In Seop Chang, Increased Power in Sediment Microbial Fuel Cell: Facilitated Mass Transfer via a Water-Layer Anode Embedded in Sediment. *PLOS ONE*. (2015) DOI:10.1371.
- [41] B. E. Logan, K. Rabaey. Conversion of Wastes into Bioelectricity and Chemicals by Using Microbial Electrochemical Technologies. *Science*. 337, (2012) 686-690 DOI: 10.1126/science.1217412.
- [42] L. M.Tender, C. E. Reimers, H. A. Stecher III, D. E. Holmes, D. R. Bond, D. A. Lowy, K. Pilobello, S. J. Fertig, and D. R. Lovley. Harnessing microbially generated power on the seafloor. *Nature Biotechnology*. 20, (2002).
- [43] A. González del Campo Garcia-Villarrubia. Valorización energética y tratamiento de efluentes residuales mediante celdas de combustible microbiológicas. Memoria de tesis doctoral, Universidad de Castilla-la Mancha, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, (2015).
- [44] D. R. Bond, R. Derek. Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. Lovley. *Applied and Environmental Microbiology*. 69(3), (2003) 1548-1555.
- [45] S. Ma, K. Ahn, E. Lee, K. Kim. Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes. *Carbon*. 45, (2007) 375-382.
- [46] M. Colina, A. Ayala, D. Rincón, J. Molina, J. Medina, R. Yncierte, J. Vargas, B. Montilla. Evaluación de los procesos para la obtención química de quitina y quitosano a partir de desechos de cangrejos. Escala piloto e industrial. *Revista Iberoamericana de Polimeros*. 15(1), (2014) 24-43.