UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ARAGÓN



Celdas de Combustible

M. en C. Sergio Alfonso Martínez González M. en C. Marjiorie Márquez Vázquez

Proyecto PAPIME PE105816 "La sustentabilidad aplicada en la Ingeniería Civil"

© Universidad Nacional Autónoma de México

Hecho en México, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), 2019.

Este documento ha sido desarrollado con el apoyo del Programa UNAM-DGAPA-PAPIME". Está apegada a lo dispuesto en el Acuerdo por el que se establecen los Lineamientos Generales para la Política de Acceso Abierto de la Universidad Nacional Autónoma de México, la Legislación Universitaria, la Ley Federal de Derechos de Autor y cualquier otro ordenamiento en materia de propiedad intelectual aplicable.

Este documento puede ser reproducido con fines no lucrativos, siempre y cuando no se mutile, se cite la fuente completa y su dirección electrónica. De otra forma, requiere permiso previo por escrito de la institución. Asimismo, hace referencia a contenidos de propiedad intelectual de terceras personas (tales como recursos interactivos, documentos, videos, audios, etcétera), por lo que su uso requiere obtener de sus legítimos titulares (copyright holder), en su caso, las autorizaciones pertinentes.



Dirección General de Asuntos del Personal Académico

INTRODUCCIÓN

Este documento fue desarrollado con la finalidad de que los estudiantes de la carrera de Ingeniería Civil en la FES Aragón, conozcan otras alternativas para generar electricidad y que no solo se puede hacer con combustibles de origen fósil, que de manera adicional durante su empleo, generan otros productos que son contaminantes en la atmósfera que repercuten en el equilibrio de los ecosistemas y en la salud de los seres vivos.

En este sentido, las celdas de combustible ofrecen una alternativa en la generación de energía eléctrica limpia y sustentable. Se tienen diferentes versiones y adaptaciones de dichas celdas, dependiendo de los usos y aplicaciones que se desee. Las más comunes funcionan con hidrógeno gaseoso que es obtenido a partir de la electrólisis del agua; otras celdas funcionan con alcohol metílico, por lo que requieren de un tanque de almacenamiento para su operación. Estas celdas de combustible son las más utilizadas, pues es una tecnología que ya está probada y que en varios países europeos se aplica para accionar vehículos de transporte público, el inconveniente que se tiene es el que se debe contar con medidas de seguridad adecuadas, pues si se fuga el hidrógeno formaría mezclas explosivas con el aire, representando un alto riesgo para la población.

Las investigaciones más recientes, se están enfocando en desarrollar celdas de combustible que funcionen con agua residual, donde los microorganismos depuradores de los contaminantes son los encargados de generar la corriente eléctrica, por lo que al final, se tiene como productos, un agua residual tratada y energía eléctrica que sirve para accionar algún dispositivo o maquinaria. Estas celdas se conocen como Celdas de Combustible Microbianas.

Las Celdas de Combustible Microbianas (CCM) se entienden como un dispositivo que convierte directamente la energía química de un combustible (sustrato orgánico) en energía eléctrica con el objetivo de que las reacciones biocatalíticas se lleven a cabo por los microorganismos. Los conceptos de este tipo de celdas han sido conocidos desde hace mucho tiempo. Sin embargo, esta todavía en fase de desarrollo en los laboratorios, pero sus aplicaciones están creciendo rápidamente, hoy en día, se espera que estas celdas sean una nueva alternativa para para la producción de energía sustentable, principalmente en la producción de energía eléctrica directamente de compuestos biodegradables.

Por lo anterior, este documento explicará el funcionamiento de las celdas de combustible, enfatizando a las microbianas, por lo que se proporcionará información de las ventajas y desventajas, los materiales más utilizados, los tipos de bacterias más eficientes para este proceso, así como los últimos desarrollos. El último capítulo de este muestra tres diseños que desarrollaron estudiantes de Ingeniería Civil de la FES Aragón, los cuales se encuentran en fase de mejora para obtener valores más altos de voltaje, es decir, producir mayor cantidad de electricidad y así encontrar una aplicación en la industria de la construcción.

Finalmente, se agradece a la Dirección de Apoyo a la Docencia de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA - UNAM) por el financiamiento otorgado para el desarrollo de este proyecto, así como el pago de las becas que se hicieron a los estudiantes que participaron en la búsqueda de información, desarrollo y construcción de los modelos de celdas de combustible, cuyos nombres se listan a continuación:

Bustamante Delgadillo Jessica Karina.

Reyes Ortíz Luis Fernando.

Sánchez Esquivel Pedro.

Sergio Alfonso Martínez González

Marjiorie Márquez Vázquez



CAPÍTULO 1

Las celdas de combustible

En recientes décadas, el consumo de energía en el mundo se ha incrementado y las fuentes de suministro de dicha energía se pueden clasificar en combustibles *fósiles, nuclear y renovables* (Akdeniz *et al.,* 2002). La mayor cantidad de energía se produce a partir de fuentes que se pueden catalogar como *no renovables* (combustibles fósiles y energía nuclear). Se sabe que los combustibles fósiles tienen una influencia negativa por la generación de dióxido

de carbono, lo que ha puesto en peligro la existencia de la vida humana debido a los efectos que se están ocasionando, por ejemplo, el calentamiento global y la contaminación atmosférica (Rahimnejad *et al.*, 2012).

Por lo anterior, diversos países alrededor del mundo han hecho notables esfuerzos para encontrar la solución más conveniente para esta crisis energética, por lo que se ha estado poniendo especial interés en las *energías renovables*, como la solar, eólica e hidráulica. Como resultado de estos esfuerzos, una fuente de energía alterna son las celdas de combustible que tienen altas ventajas sobre otros tipos de generación de energía, por ejemplo, no hay generación de gases contaminantes del aire como SOx, NOx, CO₂ y CO; tienen alta eficiencia; no tienen partes móviles que generen altos niveles de ruido; entre otros. En contraste, tienen dos desventajas importantes, los altos costos y que se requiere de grandes masas para la generación de energía (Peighambardoust *et al.*, 2010).

Las Celdas de Combustible (CC) son una tecnología para la generación de electricidad, la cual promete ser una promesa para jugar un rol importante en el futuro de la energía. Estas celdas convierten la energía química almacenada dentro de los combustibles en electricidad a través de un proceso electroquímico (Vasilyev et al., 2017). En otras palabras, una celda de combustible es un aparato electroquímico que convierte la energía química de un combustible sin que se tenga una combustión, en energía eléctrica. Los combustibles más utilizados pueden ser hidrógeno, metanol, etanol, entre otros (Peighambardoust et al., 2010). Los productos obtenidos solamente son agua y calor, por lo que estas celdas son amigables con el ambiente. Por otra parte, las emisiones de CO₂ generadas como resultado de la operación de dichas celdas pueden ser minimizadas o incluso llevadas a cero cuando el hidrógeno es es obtenido con energías renovables, por ejemplo, la electrólisis del agua. De manera adicional a lo anterior, debido a la ausencia de partes mecánicas, las celdas pueden ser fácilmente escalables para satisfacer alguna necesidad específica, como puede ser en automóviles o generación de poder estacionaria o portátil (Vasilyev *et al.*, 2017).

Existen diferentes tipos de celdas de combustible, las cuales se clasifican de acuerdo al combustible y al electrolito utilizado (Tibaquirá y Posner, 2009).

La Celda de Combustible más utilizada e investigada es la tipo Membrana de Intercambio Protónico (CCMIP o PEMFC por sus siglas en inglés) usan hidrógeno como combustible y una membrana polimérica como electrolito (Healy *et al.*, 2005). El hidrógeno fluye por el ánodo y es disociado en la capa catalizadora formando protones y electrones (Figura 1). Los protones pasan a través de la membrana, la cual es diseñada para permitir el paso de cationes, pero es impermeable al paso de corriente eléctrica, gases y aniones. Así, los electrones son obligados a pasar por el circuito externo *generando energía eléctrica*. Posteriormente, los electrones y protones reaccionan en el cátodo con el oxígeno presente en el aire y con la ayuda de la capa catalizadora del cátodo forman agua. Las reacciones químicas que tienen lugar en una CCMIP se muestran a continuación (Tibaquirá y Posner, 2009; Peighambardoust *et al.,* 2010):

Reacción anódica:

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

Reacción catódica:

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow H_2O$$

Reacción global:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$$

Las partes que conforman una CCMIP se muestran en la Figura 2, y se describen a continuación.



Figura 2. Esquema de una CCMIP. Obtenida de Tibaquirá y Posner, 2009.

Bases. La función principal es servir de estructura para ensamblar la celda de combustible. También sirven como alojamiento para los calentadores, los cuales se encargan de mantener a la celda en la temperatura de operación adecuada (30 a 100°C).

Placas colectoras. Son las encargadas de conducir los electrones en la celda para llevarlos a la carga eléctrica.

Placas bipolares. Estas placas deben distribuir el hidrógeno y el aire. Además extraen el agua formada en la celda y transmiten la corriente eléctrica hacia los colectores. Estas placas generalmente se construyen con grafito, ya que se requiere una buena estabilidad química, alta resistencia mecánica, buena conductividad eléctrica y bajo costo. **Membrana, capa catalizadora y capa de difusión del gas.** La membrana de intercambio protónico es fabricada de un fluoropolímero sulfonado conocido como NAFION, desarrollado por DuPont. Existen diferentes tipos como se muestra en la Tabla 1, de acuerdo a su espesor. Las membranas más delgadas garantizan mayor conductividad de iones.

Tipo de NAFION	Espesor (micrómetros)
N 112	51
N 1135	89
N 115	127
N 117	178

El conjunto comprendido entre membrana, capa catalizadora y capa de difusión del gas es conocido como *Ensamble Membrana Electrodo* o *MEA* (por sus siglas en inglés, membrane electrode assambly). En el mercado pueden encontrarse dos tipos diferentes de ensamble de membrana y electrodo:

De tres capas: capa catalizadora del ánodo - membrana de intercambio protónico - capa de catalizadora del cátodo. Las capas de difusión del gas deben adqurirse por separado.

De cinco capas: capa de difusión del gas del ánodo - capa catalizadora del ánodo - membrana de intercambio protónico - capa catalizadora del cátodo - capa de difusión del gas del cátodo.



Figura 3. Sección longitudinal de una CCMIP. Obtenida de Tibaquirá y Posner, 2009.

Las celdas de combustible pueden ser clasificadas de acuerdo a diferentes criterios, los cuales dependen de parámetros relacionados a las condiciones de operación y la estructura de la propia celda de combustible. Sus sistemas tienen diferentes variables, por ejemplo, el tipo de electrolito utilizado; el tipo de los reactivos (por ejemplo, combustibles primarios y oxidantes); la temperatura de operación y la presión. Generalmente, es común que las celdas de combustible sean clasificadas y denominadas basadas en la naturaleza del electrolito usado. De esta manera, las celdas de combustible se clasifican de la siguiente manera (Peighambardoust *et al.*, 2010):

Celdas de combustible alcalinas (CCA), debido a que el electrolito es una disolución alcalina, como hidróxido de potasio, KOH.

Celdas de combustible de ácido fosfórico (CCAF), el electrolito es una disolución ácida, como es el ácido fosfórico.

Celdas de combustible de membranas de intercambio protónico sólido (CCMIP), tienen una membrana de un electrolito polimérico.

Celdas de combustible de carbonato fundido (CCCF), tienen una sal de carbonato fundido como electrolito.

Celdas de combustible de óxido sólido (CCOS), tienen un electrolito cerámico conductor de iones en forma de óxido sólido.

La parte más importante y en la que se debe tener atención en el diseño y construcción de una celda de combustible es la *Membrana del Conjunto del Electrodo (MEA por sus siglas en inglés)*, la cual consiste de dos partes, donde se lleva la *electrocatálisis* y *la membrana*. Como se vio anteriormente, la función de la membrana entre los electrodos es la conducción de protones producidos en el ánodo hacia el cátodo (Ahmad *et al.*, 2006). Los iones existentes se mueven hacia el cátodo a través de la membrana electrolítica y sobre este lugar se produce agua y calor con electrones libres. El compartimento primario de la CCMIP se muestra en la Figura 4 (Peighambardoust *et al.*, 2010).



Figura 4. Esquema del diseño de una Celda de Combustible PEM. Modificada de Peighambardoust et al., 2010.

Las membranas de intercambio iónico han sido usadas en diversos procesos industriales, por ejemplo, en la concentración electrolítica del agua de mar para producir sal comestible; como un separador en procesos de electrólisis; en la desalinización de agua salada por electrodialisis; en la separación de materiales iónicos de materiales no iónicos por electrodialisis; en la recuperación de ácidos y álcalis de agua de desecho, mediante procesos de diálisis; entre otros (Kariduraganavar *et al.*, 2006).



Membranas con aplicaciones en celdas de combustible

Las membranas, como ya se mencionó anteriormente, es el componente más importante de las celdas de combustible. Cumplen con tres funciones: portador de carga para los protones; separar los gases que puedan reaccionar; y, aislante electrónico que no permita el paso de los electrones a través de la membrana.

En la década de 1970 se desarrolló una membrana de intercambio catiónico químicamente estable a partir de sulfonato de poli tetrafluoro etileno, conocida como Nafion® (Figura 5), producida por la empresa DuPont Co. Por lo que su uso se incrementó considerablemente en la producción de álcali de cloro, en el almacenamiento de energía o sistemas de conversión (celdas de combustible). Por lo que actualmente, es utilizada de manera estándar en las celdas de combustible.



Figura 5. Estructura química del Nafion^R. Obtenida de https://en.wikipedia.org/wiki/Nafion#/media/File:Nafion2.svg.

Tradicionalmente, las membranas de intercambio iónico se *clasifican* en *membranas de intercambio aniónico* y en *membranas de intercambio catiónico*, dependiendo del tipo de ión que se adhiera a la matriz de la membrana. Las membranas de intercambio catiónico contienen radicales cargados negativamente, por ejemplo -SO³⁻, -COO⁻, -PO₃²⁻, -PO₃H⁻, -C₆H₄O⁻, entre otros, modificando la naturaleza de la membrana al permitir el paso de cationes y repeler a los aniones. Por otro lado, las membranas de intercambio aniónico contienen grupos cargados positivamente, como son, -NH₃⁺, -NRN₂⁺, -NR₂H⁺, -NR₃⁺, -PR₃⁺, -SR₂⁺, etc., modificando a la membrana para que permita el paso de los aniones, pero repela a los cationes (Stratmann, 1995).

Las membranas tienen un triple rol en las CCMIP, los cuales son: transportar la carga para el protón; separar los gases que puedan reaccionar; y, aislante electrónico para evitar el paso de los electrones a través de la membrana, esto se debe al SO₃- que tiene carga negativa y a que el electrón también tiene carga negativa.

Las membranas de Nafion^R tienen una estructura de copolímero, formada por fluoro 3,6-dioxo 4,6-octano ácido sulfónico con politetra flouroetileno; este teflón modifica a la membrana y le proporciona la naturaleza hidrófoba, y el grupo ácido sulfónico le proporciona la naturaleza hidrófila, pero esto hace que la membrana se hidrate en demasía afectando el correcto funcionamiento de la membrana. Por lo que los factores que se deben cuidar en la membrana es el nivel de hidratación y el espesor (Peighambardoust *et al.*, 2010).

La conducción del protón es fundamental en este tipo de membranas y como ya se ha mencionado es la primera característica que se evalúa para determinar el potencial de la celda de combustible. Una baja resistencia es proporcional a la resistencia iónica de la membrana y una alta conductividad es esencial para el desarrollo requerido, especialmente en una alta densidad de corriente. A nivel molecular, el protón transportado en las matrices del polímero hidratado se describe mediante dos mecanismos principales, "salto del protón" o "mecanismo Grotthus" y el "mecanismo de difusión" donde el agua es el vehículo o "mecanismo vehicular" (Kreuer *et al.*, 2004).

En el mecanismo de Grotthus, el protón salta desde un sitio iónico hidrolizado (SO₃-, H₃O⁺) a otro, a través de la membrana. El protón producido por la oxidación de hidrógeno en el ánodo, se adhiere a la molécula del agua que forma un ion hidronio provisional y un diferente protón salta a la otra molécula de agua. En este mecanismo los grupos iónicos se hinchan en presencia de agua y forman el mecanismo de percolación para transferir protones. En la figura 6, se muestra un esquema donde se representa el mecanismo de salto del protón.



Figura 6. Esquema que muestra el salto del protón. Obtenido de Deluca y Elabd, 2006.

El segundo mecanismo es de transporte. En este mecanismo, el protón hidratado (H_3O^+) se difunde a través del medio acuoso en respuesta al diferencial electroquímico. El agua conectada a los protones ($H^+(H_2O)_x$) como resultado de la resistencia electroosmótica, es la manera en que se transfiere a través de la membrana. La función principal de este mecanismo es la existencia de volúmenes libres dentro de la cadena polimérica, con lo que se permite la transferencia de los protones hidratados a través de las membranas. El diseño esquemático de este tipo de mecanismo en la conducción del protón en membranas prístinas o nanocompuestas se muestran en la Figura 7. El agua también tiene dos mecanismos de transporte sugeridos: resistencia electroosmótica y gradiente de concentración gobernado por difusión (esto probablemente ocurre como grupos autoasociados: (H_2O)_y). La naturaleza hidrófoba del Teflón facilita la transferencia del agua a través de la membrana, debido a las superficies de los agujeros hidrófobos que tienden a repeler las moléculas de agua (Deluca y Elabd, 2006).



Figura 7. Esquema de la conducción del Protón en el Mecanismo Vehicular. a) membrana prística; b) membrana compuesta con nano-partículas o polímeros. Obtenido de Deluca y Elabd, 2006.

En general, los materiales usados en la síntesis de las membranas

electrolíticas poliméricas pueden ser clasificadas en tres grandes grupos: *ionómeros perfluorinados* (ácido perfluorosulfónico; ácido perfluoro carboxílico; bis perfluoroalquil sulfonilimida), parcialmente fluoronados (a,ß,ß-trifluoroestireno injertado en poly tetrafluoro etileno; estireno injertado en poli fluoruro de vinilidieno sulfonatado), hidrocarburos no fluorinados incluyendo estructuras alifáticas o aromáticas(poliimida naftalénico; membranas de tercera generación a partir de materiales avanzados; poli eter cetona solfonatado; poli 4-fenoxi benzoil-1,4-fenileno sulfonatado; metil benzosulfonatado polibenzil midazol) y complejos ácido - base.

A continuación se dan algunas características de los tipos de membranas que han resultado de intensas investigaciones (Smitha *et al.*, 2005):

Las membranas perfluorinadas (PF) son fuertes y estables, tanto en ambientes oxidantes como reductores, tienen una duración superior a las 60,000 horas, las conductividades del protón en membranas bien humidificadas son de 0.2 S/cm a temperaturas de operación de las celdas de combustible, la resistencia de la celda es de 0.05 Ω por cm² por 100 micrómetros de espesor con una pérdida de tensión de solo 50 mV a 1A/cm² es alcanzable.

Las membranas parcialmente fluorinadas son relativamente fuertes en comparación con las PF, pero se degradan rápidamente, son menos durables que las PF, tienen un bajo desempeño.

Las membranas de hidrocarburos no fluorinados poseen una alta resistencia mecánica, pero una baja estabilidad química y térmica, son pobres conductores de protones, presentan una baja durabilidad debido a la hinchazón obtenida por la incorporación de grupos polares en la matriz polimérica.

Las membranas de fluorinadas (aromáticas) tienen una buena resistencia mecánica, son estables química y térmicamente incluso a elevadas temperaturas, son buenas absorbiendo agua, tienen una alta conductividad de protones.

Por último, las membranas de complejos ácido - base son estables en ambientes oxidantes, reductores y ácidos, tienen una alta estabilidad térmica, buena estabilidad dimensional, presentan una conductividad protónica similar a la obtenida en las membranas de Nafión[®], todavía se está probando la durabilidad.

A partir de las características descritas anteriormente de cada tipo de membrana, se puede destacar que las membranas hechas a partir de ionómeros perfluorinados poseen muchas de las propiedades deseables para su aplicación en celdas de combustible.

Finalmente, se puede observar que a pesar del avance en el campo de CCMIP, todavía se encuentran algunas restricciones, éstas se pueden clasificar, como identificación del material de membrana apropiado, teniendo en cuenta las propiedades de membrana deseadas y acelerando la comercialización de la tecnología. Las rutas potenciales para superar estos inconvenientes pueden identificarse considerando los siguientes aspectos:

Identificación de materiales alternativos par ala membrana.

Aceleración de la comercialización de la tecnología a utilizar.

Celdas de Combustible Microbianas, CCM

Las Celdas de Combustible Microbianas (CCM) se entienden como un dispositivo que convierte directamente la energía química de un combustible (sustrato orgánico) en energía eléctrica (bioelectricidad) con el objetivo de que las reacciones biocatalíticas se lleven a cabo por los microorganismos (Kim et al, 2002). Explicado de otra manera sería una celda de combustible que usa un microorganismo activo como un biocatalizador en un compartimento anaerobio que funciona como ánodo para producir bioelectricidad (Rahimnejad *et al.*, 2011; Tardast *et al.*, 2012), lo que hace que este tipo de dispositivo sea de lo más prometedor, ya que es la misma bacteria la encargada de producir electricidad (Bajracharya *et al.*, 2016).

Los conceptos de este tipo de celdas fueron observados por el botánico inglés Potter en 1911 (Bannetto, H, 1991), fue durante los siguientes 50 años que se obtuvieron resultados factibles y limitados en ésta área. Sin embargo, sus aplicaciones están creciendo rápidamente, hoy en día, se espera que estas celdas sean una nueva alternativa para para la producción de energía sustentable, principalmente en la producción de energía eléctrica directamente de compuestos biodegradables (Jiménez et al, 2014; Pandey *et al.*, 2016). Además, investigar este tipo de celdas de combustible se volvió mucho más vasto en 1999 una vez que se descubrió que el mediador no era un componente obligatorio dentro de las membranas (Kim *et al.*, 1999).

Como se muestra en la Figura 8, una CCM consta de dos cámaras una aniónica y la otra catiónica, físicamente separadas por una membrana de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés). El biocatalizador activo en el ánodo oxida los sustratos orgánicos y produce electrones y protones. Los protones son conducidos a la cámara del cátodo a través del la PEM y los electrones son transportados mediante el circuito externo (Rahimnejad *et al.*, 2011). Los electrones y protones reaccionan en la cámara del cátodo, en paralelo con la reducción de oxígeno a agua.



Figura 8. Representación de una Celda de Combustible Microbiana. Modificada de Logan et al., 2006.

Es de destacar que que el biocatalizador activo en el compartimento del ánodo oxida las fuentes de carbono o sustratos y genera electrones y protones; como ejemplo, se muestra la reacción del ácido acético que se llevan a cabo en el ánodo. El oxígeno en la cámara anódica inhibirá la producción de electricidad, por lo tanto, un sistema pragmático debe diseñarse para mantener las bacterias separadas del oxígeno (cámara anaerobia para reacción anódica).

 $C_2H_4O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2CO_2 + 8e^- + 8H^+$ $2O_2 + 8H^+ + 8e^- \longrightarrow 4H_2O$

El biocatalizador se puede dividir del oxígeno al colocar una membrana

entre dos cámaras separadas que permiten transferir la carga entre los electrodos. La cámara del ánodo, donde crecen las bacterias y la cámara del cátodo, donde los electrones reaccionan con el oxígeno (Rahimnejad *et al.*, 2009).

El agua residual contiene un alto porcentaje de compuestos orgánicos biodegradables que pueden ser usados como combustible en las CCM, logrando de manera simultánea el tratamiento del agua residual y la generación de energía (Jiménez *et al.*, 2014).

En un proceso biológico típico, además de la carga orgánica, el funcionamiento de una CCM depende fuertemente de otros factores como la temperatura, el pH, entre otros. Pero hay que destacar que la producción de lodos en estas CCM es muy baja en comparación a los procesos aerobios convencionales (Rabaey *et al.*, 2003), lo que ayuda a minimizar los costos de operación totales de una planta de tratamiento, al no tener gastos por manejo de los lodos.

Debido a la lenta reducción del oxígeno en las CCM, algunos investigadores están trabajando en el concepto de biocátodos. Hasta el momento se tienen tres tipos:

1. Biocátodo aerobio que usa oxígeno como el agente oxidante y a los microorganismos para llevar a cabo la oxidación de algunos metales como Mn(II) o Fe(II) para liberar electrones (Clauwaert *et al.*, 2007).

2. Biocátodos anaerobios que usan compuestos como nitratos, sulfatos, hierro, manganeso, selenatos, arsenatos y dióxido de carbono como terminal aceptora de electrones (Hu, 2008).

3. Biocátodos de algas en los que se reducen los costos de aireación al cambiar el dispositivo mecánico por el proceso de fotosíntesis de las algas, por lo que hasta se pueden reducir las emisiones de CO2 (Freguia *et al.*, 2007). Es decir, un cultivo de algas fotosintéticas en el cátodo, al cual le llega luz solar y utiliza CO2 como fuente carbono para la fotosíntesis produciendo oxígeno, el cual actúa como un aceptor de electrones para la generación de electricidad. Las algas también pueden actuar como aceptores de electrones biológicos y simultáneamente reducir el dióxido de carbono a biomasa (Powell *et al.*, 2009; Rosenbaum *et al.*, 2010). Por ejemplo, es posible juntar reactores fotosintéticos usando microalgas en el cátodo con oxidación anaerobia de sustratos orgánicos en el ánodo producido por fotosíntesis (Strik *et al.*, 2008) o contenida en un flujo de agua residual (Lobato *et al.*, 2013).

Los cultivos microbianos utilizados en las CCM pueden estar suspendidas en la cámara anódica o inmovilizadas, formando una biopelícula. El uso de cultivos suspendidos limita la operación de la celda de combustible, principalmente en la manera de alimentación, ya que no puede ser continua sino en lotes. Mientras que el uso de biopelículas permite una alimentación, tanto en continuo como por lotes (Jiménez *et al.*, 2015).

Cuando la CCM es alimentada de manera continua, las especies formadoras de biopelículas serán seleccionadas basadas en las condiciones hidrodinámicas. Aunque, se preferirán los organismos que tengan la mejor habilidad para transferir electrones hacia el electrodo. Por lo anterior, se tiene un mejor desempeño de las CCM con las biopelículas, pero un inconveniente es el espesor de dicha biopelícula, la cual puede reducir el funcionamiento de la celda (Jiménez *et al.*, 2015).

En cuanto a la pureza del cultivo, las principales ventajas de los sistemas que manejan cultivos puros, frente a los cultivos mixtos, son las altas eficiencias coulombica y desde el punto de vista científico, es la identificación clara de la reacción y los mecanismos de transferencia de electrones.

Los organismos que se han utilizado en cultivos puros son S. oneidensis MR-1 y Geobacter sulfurreducens PCA (Jung, 2012). Los utilizados en los cultivos mixtos son Geobacter, Desulfuromonas, Alcaligenes, Enterococcus (Rabaey *et al.*, 2004), Pseudomonas aeroginosa, Proteobacteria (Yates *et al.*, 2012), Clostridium y bacterias fijadoras de nitrógeno como Azoarcus y Azospirillum (Yong *et al.*, 2014).

Los mediadores son moléculas REDOX que son estables, tanto en forma oxidada como reducida, tampoco se degradan por cultivos microbianos, ni son tóxicos a los microrganismos de dichos cultivos (Park y Zeikus, 2003). Los mediadores sirven para transportar a los electrones transferidos entre los microorganismos y la superficie del electrodo, es decir, facilitando el transporte de los electrones. Usar mediadores puede incrementar la eficiencia en la producción de electricidad desde uno hasta varios órdenes de magnitud (Dos Santos *et al.*, 2005). Hay diferentes compuestos que son considerados mediadores basados en flavinas y quinonas, pero su adición no es factible, pues ya se han llevado a cabo estudios donde se describe que hay compuestos metabólicos que se liberan de los microorganismos durante la oxidación de sustratos que pueden funcionar como mediadores, mejorando in situ la generación de electricidad y la degradación del combustible, estos es muy importante, pues en el caso de una CCM que es alimentada con agua residual, el combustible son Los contaminantes disueltos (Rabaey *et al.*, 2003; Rabaey *et al.*, 2004; Moon *et al.*, 2005; Chang *et al.*, 2012).

En las siguientes secciones se amplía la información sobre los tipos de microorganismos y los bioelectrodos, y su relación en el funcionamiento de las Celdas de Combustible Microbianas.

SECCION 1 ? Microorganismos

Los microorganismos juegan un papel importante en la cámara anódica y en la generación de electrones. Los electrones generados son utilizados para reducir a los electrones aceptados en el cátodo una vez que ellos pasan por el circuito eléctrico externo. Del mismo modo, para completar el circuito los protones deben penetrar la membrana (PEM) del ánodo al cátodo, deduciéndose lógicamente, que de este proceso se produce energía eléctrica, mientras se remueven los residuos orgánicos en el agua (Park *et al.*, 2014).

Como ya se ha mencionado, la cámara anódica anaerobia es una de las partes más importantes de las Celdas de Combustible Microbianas, ya que en esta cámara es donde se tienen las condiciones esenciales para que se degrade la materia orgánica. Este compartimento es llenado con con sustrato, un mediador (es opcional), microorganismos y el electrodo (ánodo) que funcionará como aceptor de electrones. La flexibilidad de microorganismos para usar un amplio intervalo de combustibles hace que este tipo de celdas sea una tecnología ideal para la generación de bioelectricidad renovable a partir de biomasa (Logan, 2009).

La reacción general en esta cámara se puede representar de la siguiente manera:

Materia Orgánica Biodegradable $\longrightarrow CO_2 + H^+ + e^-$

Numerosos microorganismos tienen la habilidad de transferir los electrones derivados del metabolismo de compuestos orgánicos hacia el ánodo. *La singularidad de estos microorganismos anodófilos es su habilidad para usar un electrodo inerte como un aceptor de electrones* (Clauwaert *et al.*, 2007). Algunos ejemplos de estos organismos son (Zhuwei et al, 2007):

Aeromonas hydrophila.



Imagen obtenida de https://es.wikipedia.org/wiki/Aeromonas_hydrophila

Desulfovibrio desulfuricans.



Imagen obtenida de https://en.wikipedia.org/wiki/Desulfovibrio_desulfuricans

Escherichia colli.



Imagen obtenida de <u>https://www.caracteristicass.de/escherichia-coli/</u>

Geobacter metallireducens.



Imagen obtenida de https://genome.jgi.doe.gov/portal/geome/geome.home.html



Shewanella oneidensis.

Imagen obtenida de https://en.wikipedia.org/wiki/Shewanella_oneidensis

Por lo tanto, un factor clave en el diseño de una CCM es la selección del inóculo (Cercado et al, 2010), ya que las bacterias son las que generan los electrones cuando se oxida la materia orgánica (Shiquiang *et al.*, 2018). Destacando que los lodos anaerobios de las aguas de tratamiento son una excelente fuente para inocular la cámara del ánodo (More y Ghangrekar, 2010), ya que contiene bacterias fermentativas, metanogénicas y reductoras de sulfato (Kim et al, 2005). La producción de un cultivo de microorganismos electrogénicos no se considera una tarea difícil, pues se puede obtener a partir del lodo crudo de procesos aerobios o anaerobios, bajo un proceso de aclimatación adecuado (Rodrigo et al, 2009).

Estudios recientes de las celdas de combustible que usaban bacterias que lograban densidades de potencia apreciables, requirieron la adición de *mediadores* para transportar a los electrones desde el interior de la celda hacia el electrodo. Aunque, el hallazgo de que las bacterias poseen la habilidad de transferir electrones de combustibles oxidados en ausencia de *mediadores exógenos* (Kim *et al.*, 1999a; Kim *et al.*, 1999b; Kim *et al.*, 2002), sugirió que la producción de dicha energía podría ser un rasgo raro, limitado solo a ciertos microorganismos. Diversos estudios encontraron que las CCM contienen una gran variedad de comunidades microbianas, lo cual fue inesperado dada la aparente necesidad de que las células sean capaces de respirar usando un electrodo (Logan y Regan, 2006). En estudios que se utilizan cultivos puros se ha confirmado que diferentes bacterias en biopelículas anódicas pueden generar energía (Logan 2006).

Los *microorganismos* que son capaces de *transferir electrones de manera exocelular* son definidos como **exoelectrógenas**, aunque también reciben otros nombres como *bacterias activas electroquímicamente* (Chang *et al.*, 2007), *bacterias que respiran del ánodo (*Rittmann *et al.*, 2008) *y electrocígenas* (Lovley, 2006).



Figura 9. Representación de una celda de combustible microbiana en donde se aprecia la manera en que se adhieren las bacterias de diferentes comunidades.

A continuación se proporcionan comentarios sobre el uso de diferentes cultivos de bacterias con actividad exoelectrogénica sin mediadores exógenos.

En 1999, se usó directamente la bacteria *Shewanella putrefaciens* IR-1 en la generación de corriente eléctrica en una CCM.



Figura 10. Shewanella putrefaciens. Obtenida de <u>http://www.ijpmonline.org/viewimage.asp?</u> <u>img=IndianJPatholMicrobiol_2017_60_4_599_222965_f1.jpg</u>

En 2001, se usó la primera bacteria Gram positiva para producir corriente eléctrica en una CCM. La bacteria es *Clostridium butiricum EG3*.

En 2002, se usaron dos bacterias para producir electricidad. La bacteria *Desulfuromonas acetoxidans* fue identificada en el sedimento de la CCM. Mientras que la bacteria *Geobacter metallireducens* muestra que genera electricidad en un sistema de potencial equilibrado.



Figura 11. Desulfuromonas acetoxidans. Obtenida de

https://genome.jgi.doe.gov/portal/desac/desac.home.html

En 2003, se investigaron las bacterias *A3 (Aeromonas hydrophila)*, *Geobacter sulfurreducens*, la cual generó corriente eléctrica sin un electrodo suspendido, y la *Rhodoferaz ferrireducens*, la cual usó glucosa.



Figura 12. Geobacter sulfurreducens. Obtenida de https://en.wikipedia.org/w/index.php?curid=57097843



Figura 13. Rhodoferax ferrireducens. Obtenida de <u>https://www.semanticscholar.org/paper/Rhodoferax-ferrireducens-sp.</u> nov.%2C-a-facultatively-Finneran-Johnsen/dba56b927cb0a71cbd215a00ddf52515e54bea64

Las bacterias *Pseudomonas aeruginosa* y *Desulfobulbus propionicus* se usaron en 2004, para producir pequeñas cantidades de electricidad usando mediadores como pyocyanin.



Figura 14. Pseudomonas aeruginosa. Obtenido de https://mechpath.com/2017/12/08/pseudomonas-aeruginosa/

En 2005, se usó la bacteria *Geopsychrobacter electrodiphilus*, la cual es psicrotolerante.

En 2006, se logró una alta densidad de energía (2W/m² o 500 W/m³) mediante el bombeo de células cultivadas en un matraz dentro de una CCM pequeña de 1.2 mL de capacidad. También se usó *S. oneidensis Mr-1*, de la que se identificaron varias mutaciones que incrementaron o disminuyeron la habilidad de generación de electricidad. También se logró que la bacteria *Escherichia coli* produjera electricidad después de un tiempo para que se aclimatara.

Los estudios de las bacterias que producen electricidad se incrementaron en 2008, por lo que la bacteria *Rhodopseudomonas palustris DX-1* produce una densidad de corriente de 2.72 W/m². Otra bacteria es Desulfovibrio desulfuricans, la cual reduce al sulfato cuando se hace crecer en lactosa. La bacteria que produce electricidad sin mediador es *Klebsiella pneumoniae L17*. *Pichia anomala* es un hongo que puede ayudar en la generación de electricidad,



Figura 15. Rhodopseudomonas palustris DX-1. Obtenido de https://en.wikipedia.org/w/index.php?curid=42926452



Figura 16. Klebsiella pneumoniae. Obtenida de https://www.ecured.cu/index.php?curid=977050


Figura 17. Pichia anomala. Obtenidad de <u>http://retina.usal.es/index.php?album=biologia/levaduras/pichia-anomala&image=6.pichia-anomala-2.jpeg</u>





Como ya se indicó, las Celdas de Combustible Microbianas y sus aplicaciones son tecnologías emergentes basadas en la catálisis de transferencias de electrones mediante biopelículas de microorganismos que se desarrollan sobre la superficie de los electrodos. Los electrones producidos por las bacterias son transferidos al ánodo (terminal negativa) y fluyen al cátodo (terminal positiva) mediante un material conductor que tiene una resistencia o es operado bajo una carga (por ejemplo, una fuente de poder). Por convención, una corriente positiva fluye de la terminal positiva a la negativa, una dirección opuesta a la del flujo de los electrones. Se debe tener el sustrato oxidado en el ánodo, mediante alimentación continua o intermitente; de lo contrario se considerará una biobatería (Pocaznoi *et al., 2012*).

Los electrones pueden ser transferidos al ánodo por "mediadores" (Rabaey *et al.*, 2004), por transferencia de electrones asociada a membranas (Bond y Lovley, 2003), o por los llamados nanocables (Reguera *et al.*, 2005), producidos

por las bacterias o quizás se tenga otro mecanismo aún no descubierto (Logan *et al.*, 2006).

La liberación de los electrones catalizados microbiológicamente en el ánodo y su subsecuente consumo en el cátodo, cuando ambos procesos son sustentables, se tiene la principal característica de las CCM. Usando un ánodo de sacrificio consistente de un barra de aleación con magnesio, no aplica como una CCM, ya que en este caso la oxidación de la materia orgánica no se lleva a cabo mediante las bacterias (Barton *et al., 2004*).

Las CCM están siendo construidas usando una gran variedad de materiales y en una diversidad cada vez mayor de configuraciones. Estos sistemas son operados bajo intervalos de condiciones que incluyen diferencias en temperatura, pH, aceptores de electrones, área superficial del electrodo, tamaño del reactor y tiempo de operación. Hay que considerar que en algunas de estas configuraciones, la cantidad de energía generada es afectada por el área superficial de los electrodos (Oh *et al.*, 2004) y la superficie de la membrana (Oh y Logan, 2006).

La naturaleza, morfología y propiedades fisicoquímicas de los electrodos son obviamente de mayor importancia en el diseño de ánodos y cátodos catalizados microbiológicamente. Por lo que se han desarrollado diversas investigaciones enfocadas en los materiales de las CCM, pues hay muchos estudios sobre el carbono y electrodos de grafito (Zhou *et al.*, 2011), así como de las diferentes morfologías en que se pueden presentar (placas, papeles, paños, cepillos, fieltros, nanotubos, etc.) y de los tratamientos superficiales físicos y químicos.

Un buen material para que se utilice como ánodo debería tener las siguientes propiedades:

Buena conductividad eléctrica y baja resistencia.

Alta biocompatibilidad.

Estabilidad química y baja corrosión.

Una alta área superficial.

Adecuada resistencia mecánica y tenacidad.

Por lo anterior, el carbono es el material más utilizado como material para el ánodo en las CCM, las formas más comunes son como varilla, brocha de fibra de grafito, tela, papel carbón, fieltro y carbón vítreo reticulado (RVC, por sus siglas en inglés), los cuales se pueden apreciar en la siguiente figura (Zhou *et al.*, 2011).



Figura 18. Materiales usados como ánodo en las CCM. (A) Varilla de grafito en una cámara sencilla de una CCM. (B) Escobillón de grafito. (C) Escobillón de grafito en una cámara de la CCM. (D) Tela de carbono. (E) Papel carbón. (F) RVC (G). Fieltro de carbono. Imagen obtenida de Zhou *et al.*, 2011.

Se han utilizado otros materiales como materiales para el ánodo como el acero inoxidable, el cual ya ha sido probado en ser eficiente en el diseño de CCM y se ha obtenido valores muy altos de generación de corriente, además de la degradación de compuestos químicos (Dumas *et al.*, 2007).

También se utilizó el oro, pues es un material altamente conductor y se combinó con la bacteria *Geobacter sulfurreducens* y se logró producir corriente constante, de 0.4-0.7 mA, datos similares a los obtenidos con el carbono (Richter *et al.*, 2008). También se ha intentado con el titanio pero se encontró que no fue adecuado (Heijne *et al.*, 2008).

Una de las desventajas que se tiene al usar electrodos de materiales diferentes al carbono son sus propiedades bactericidas. Por lo tanto, se buscan diferentes recubrimientos superficiales para que actúen como protectores, pues inhibirán la liberación de iones tóxicos y mejorarán la adhesión de bacterias a las superficies metálicas, resultando en el aumento de la transferencia de electrones (Jarosz *et al.*, 2019).

No solo el material del electrodo, sino también su superficie química y morfológica tienen un papel clave en la interacción biopelícula-electrodo (Guo *et al.*, 2015). En general, la influencia de la topografía de la superficie y la química en el rendimiento del bioánodo puede investigarse en tres niveles:

En primer lugar, la química de la superficie, es decir, la carga, los grupos o iones específicos, los mediadores, entre los mas importantes y la nanotopografía (presencia de nanopartículas, estructuras ordenadas u organizadas aleatoriamente) interactúan a nivel de una sola célula (Picot *et al.*, 2011). Estas características tienen un impacto en la migración celular y la adhesión, que es un punto de inicio para la formación de biopelículas. La unión de las bacterias también puede verse afectada por la morfología de la superficie y la rugosidad, pero puede controlarse tanto a escala nanométrica como a escala micro (Li *et al.*, 2014).

En segundo lugar, la microtopografia, como la porosidad, la presencia de microestructuras ordenadas, afecta la accesibilidad de la superficie para formar las biopelículas, la difusión dentro de la biopelícula y entre los microorganismos y la superficie del electrodo, así como la permeabilidad del bioánodo. Además,

el aumento en el área de la superficie también debería aumentar la densidad de la corriente. Sin embargo, informes recientes mostraron que no existe una correlación entre el área de la superficie real y la densidad de corriente observada (Blanchet *et al.*, 2016). Esto puede sugerir que la colonización de bacterias en las superficies más desarrolladas es mucho más difícil y debe optimizarse para lograr un mejor rendimiento (Jarosz *et al.*, 2019).

Finalmente, a nivel de proceso, la configuración y el tipo de material son de importancia crucial, ya que tiene un impacto en la estabilidad mecánica, la bioincrustación y lo más importante, la transferencia de masa (Guo *et al.*, 2015).



Celdas de Combustible Microbianas desarrolladas por estudiantes

A continuación, se muestran tres tipos de celdas de combustible que fueron desarrolladas por becarios y que utilizan agua residual, las cuales se encuentran en fase de adaptación, pues se requiere que se forme una colonia de bacterias anaerobias, las cuales son responsables de la transferencia de electrones hacia la membrana.

a. Celda de combustible microbiana de flujo continuo.

El diseño de este tipo de celdas se hizo a partir de una revisión en artículos científicos en bases de datos especializadas, como es sciencedirect.com, así como en diversas tesis de posgrado. La celda se va a construir en acrílico, ya que es un material resistente al agua residual y de fácil manejo. Una vez que se tenía la propuesta de diseño, se procedió a desarrollar el render de la celda (Figura 19) en AutoCAD 3D para obtener así las medidas exactas considerando el espesor del acrílico que se iba a emplear para su construcción física, así como la distribución de las mamparas y las placas de sujeción. A la par se diseñó el depósito general en donde se almacenará el agua residual que que alimentará al sistema y un mueble que permita que el sistema funcione con la gravedad sin necesidad de una bomba.



Figura 19. Perspectiva de la celda microbiana de flujo continuo con sus componentes

Para el corte de las piezas que se utilizarán en la construcción de la celda

de combustible, se requiere hacer un dibujo lineal en CorelDRAW, en el que se distribuyan las piezas en tableros (áreas) de 60 x 30 cm, puesto que esta es el área máxima disponible de la cortadora láser. Adicionalmente, se cortaron los tableros de acrílico mediante una caladora. La cortadora láser pertenece al Laboratorio de Cómputo de Diseño Industrial, es marca VERSA LASER VLS2.30.



Figura 20. Ejemplo de plano 2D hecho en CorelDraw para ser utilizado en la cortadora láser sobre el tablero de acrílico



Figura 21. Corte de acrílico a láser en Cortadora Laser VERSA LASER VLS2.30

Una vez obtenidas las piezas de acrílico se procedió a el ensamble de la celda, así como del deposito de afluente y del efluente. Esto se realizó primero preparando una mezcla de 30% AD-CRYL y 70% de Cloruro de Metileno, posteriormente se fijaron con nodulares las piezas y se añadió dicha mezcla.



Figura 22. Ensamble del depósito del efluente

Previo a el ensamble se cortaron los espárragos con los que se iba a atornillar la celda, se cortaron y perforaron las placas de sujeción, se cortaron y soldaron los electrodos de cobre, se cortó el papel carbón con dimensiones de 10 cm x 10 cm, a su vez también se cortaron 2 empaques hechos reciclando cámara de llanta y por último se cortó la membrana Nafion® 117 de 10 cm x 10 cm y se realizó la activación, el procedimiento realizado es el siguiente:

1. Inmersión de la membrana por una hora en H2O2 al 30% en volumen a 80°C

- 2. Inmersión de la membrana por una hora en H2O desionizada a 80°C
- 3. Inmersión de la membrana por una hora en H2SO4 0.5 a 80°C

Inmersión de la membrana por una hora en H2O desionizada a 80°C



Figura 23. Corte de empaques

Una vez obtenidas todas estas piezas se ensamblaron los componentes de la membrana, fijando primero el cátodo, el orden del acomodo fue: empaque, papel carbón, electrodo de cobre y placa de sujeción, en ese orden. Mientras que en el Ánodo el orden fue: empaque, membrana Nafion®, tela de carbón, electrodo de cobre y por ultimo la placa de sujeción; todo esto posteriormente atornillado.

Una vez ensamblado todo se realizaron pruebas con agua para localizar fugas, una vez localizadas, se cubrieron con silicón y se procedió al montaje en el mueble para su puesta en marcha.



Figura 24. Prueba de impermeabilidad del depósito y de la cámara de la celda

Una vez concluido el ensamble y las pruebas para determinar que no existan fugas se procedió al acomodo de las celdas en su mueble conforme a lo

planteado en el render. Posterior a esto, se llenó la celda con agua residual y se lleno un litro adicional el deposito del afluente para mantener el caudal esperado de un litro por día.

Al concluir estas tareas se realizaron unas modificaciones para mejorar el funcionamiento de la celda, dichas modificaciones fueron modelar un tapón para el depósito del efluente en 3D para posteriormente ser impreso en el laboratorio de computo del Centro Tecnológico Aragón y también se forró el deposito del afluente con vinil para evitar la formación de algas debido a que recibía la luz del sol.

b. Celda de combustible microbiana a partir de un humedal artificial de flujo ascendente.

Este tipo de celdas de combustible consisten en adaptar una celda de combustible microbiano con un humedal artificial, donde se tiene una gran población microbiana y la cámara aerobia tendrá una concentración de oxígeno alta, gracias a la presencia de plantas en la superficie.

Para el dimensionamiento se tomó como referencia la tesina "Aplicación de sistemas bio-electroquímicos en humedales construidos para la obtención de energía renovable durante el tratamiento de aguas residuales (711-TES-CA-5888)", ya que gracias a sus diferentes prototipos, se optó por la de mejor eficiencia con un volumen total de 0. 0216 m³. Las dimensiones del humedal fueron de 21.8 x 27.1 x 40 cm, es decir, se obtiene la forma de un prisma rectangular, ya que el área de contacto entre electrodos será mayor y la planta tendrá más espacio para que las raíces crezcan sin estar limitadas por el espacio. La membrana es de fibra de vidrio por sus propiedades aislantes con un espesor de 2 cm (Martínez Crespo, 2015).



Figura 25. Representación 3D del Humedal Artificial

El material que se utilizó para la construcción de esta celda fue acrílico, por lo que se hicieron planos en 3D usando AutoCAD, para obtener las dimensiones exactas de cada una de las piezas que formarán dicha celda. Posteriormente, se hizo el trazado de las piezas, con las medidas reales, utilizando el software CorelDRAW, ya que es el formato que reconoce la cortadora láser, los cuales se ajustaron a placas o tableros de 60 x 90 cm.



Figura 26. Secciones laterales de la celda de combustible

La cortadora láser VERSA LASER VLS2.30 se ubica en el Laboratorio de Cómputo de Diseño Industrial y fue utilizada por 1.5 horas.

Una vez que ya se tuvieron las placas cortadas, se unieron con una mezcla 1:2 entre adhesivo polimerizable (AD CRYL EXTRA) y cloruro de metileno, de esta manera se formó la estructura de la celda.



Figura 27. Adhesivos utilizados



Figura 28. Aplicación de adhesivo auxiliado por prensas para su detección

Para el funcionamiento de este tipo de celda de combustible que va a funcionar a partir de un humedal artificial, se requiere la selección de un sustrato para el desarrollo de bacterias. El material seleccionado es el Tepojal, el cual es un material pétreo muy poroso, derivado de la espuma volcánica. De esta manera el agua viajará de forma ascendente permitiendo la retención de materia orgánica.



Figura 29. Selección granulométrica del tepojal

Se cortaron dos placas de cobre electrolítico de 15 x 20 cm, los cuales servirán para la captación de los electrones. Las placas fueron unidas al cable de cobre mediante soldadura de plata.





Figura 30. Unión de la placa con el alambre de cobre

Para el armado del humedal se utilizó tezontle de diferente granulometría, por lo que se colocaron las de mayor tamaño en el fondo y se continuó con las más pequeñas, de esta manera se capta la materia orgánica de gran tamaño en el fondo conforme se va ascendiendo el agua a tratar.

La alimentación de agua residual se instaló a 5 cm del fondo y el efluente se ubicó a 5 cm por debajo del nivel que se alcanzó por las rocas. El ánodo se colocó a 10 cm del fondo; la membrana de fibra de vidrio se ubicó a 20 cm del ánodo y el cátodo se ubicó a 10 cm de la membrana.

Finalmente, para completar el proceso de construcción del humedal, se debe utilizar una planta, la cual proporcionará oxígeno a la cámara cátodo, mientras que la cámara del ánodo deberá permanecer en condiciones anaerobias. La planta utilizada es la que se conoce como "Cuna de Moisés" y su nombre científico es *Stathiphyllum*, ya que requiere de poca iluminación y mucha agua.



Figura 31. Colocación de medio filtrante /tezontle



Figura 32. Sustrato en orden granulómétrico con electrodos y membrana colocada





Figura 33. Trasplante de la planta a humedal

Como medida de seguridad y debido a la presión hidrostática, así como a la que ejercerán las raíces de las plantas, por lo que se optó por reforzar las uniones mediante la construcción de dos marcos de aluminio y espárragos de 1/4 de pulgada. De esta manera se neutralizarán las fuerzas y el humedal incrementará tu tiempo de vida.



Figura 34. Marcos de aluminio integrados al humedal

Una vez que se verificó que no se tienen fugas, se procedió a la alimentación del agua residual a través del contenedor que se hizo para alimentar la celda de combustible de flujo continuo, por lo que se hizo una conexión del humedal hacia dicho contenedor. El agua de alimentación es agua residual procedente del efluente de los lodos activados de la planta de tratamiento del Bosque de Aragón de la Ciudad de México, ya que contiene una gran cantidad de microorganismos que ayudarán a que se inicie el proceso de depuración en el humedal artificial y al mismo tiempo la generación de electricidad. El humedal fue cubierto con un vinil negro para evitar que la luz solar fomente el crecimiento de algas.



Figura 35. Tanque alimentador de agua residual a las celdas de combustible



Figura 36. Tanque de alimentación de agua residual

Por último, el agua tratada por el humedal artificial se recolecta en otro contenedor, por lo que se tuvo que diseñar un tapón mediante AutoCAD y se imprimió en un equipo 3D. De este contenedor se obtendrán muestras para evaluar la calidad del agua y también para medir el tiempo de retención del agua.



Figura 37. Impresión 3D del tapón del tanque contenedor de agua tratada



Figura 38. Tanque colector de agua tratada y el tapón impreso en 3D

c. Desarrollo de una celda de combustible microbiana tipo membrana de intercambio protónico (CCMIP).

Este tipo de celda de combustible es una adaptación de las celdas que funcionan cuando el hidrógeno es ionizado pierde un electrón, y al ocurrir esto ambos (hidrógeno y electrón) toman diferentes caminos hacia el segundo electrodo. El hidrógeno migra hacia el otro electrodo a través del electrólito mientras que el electrón lo hace a través de un material conductor. Este proceso producirá agua, corriente eléctrica y calor útil. Por lo que en este caso se trata de que el hidrógeno ionizado se obtenga a partir de la actividad microbiana utilizada para el tratamiento de agua residual.



Figura 39. Celda de combustible de Hidrógeno

En este tipo de celda de combustible se usará una membrana que se encuentra ensamblada de varias capas, dos catalizadoras (cátodo y ánodo), la membrana de intercambio protónico y dos capas de difusión, para hacer un total de cinco capas.



Figura 40. Membrana de 5 capas

A partir de la revisión de diversos artículos científicos, se planteó diseñar una celda de combustible con dos cámaras, una para el cátodo y la otra para el ánodo. La membrana se colocará entre las dos cámaras.

Se hicieron los render de la propuesta de celda de combustible en AutoCAD para obtener el número de piezas de material que se requiere, así como las dimensiones exactas de cada pieza.



Figura 41. Representación de la celda de combustible



Figura 42. Celda de combustible con el soporte intermedio para colocar la membrana

Para la construcción de esta celda de combustible, se va a usar acrílico, por lo que se va a utilizar la cortadora láser para que las piezas se ajusten a las dimensiones requeridas y a su vez, no se tengan fugas en las uniones. El adhesivo es una resina polimérica.



Figura 43. Modelo de la celda de combustible

Para la salida de los electrodo, se utilizó una placa de cobre electrolítico de 10 x 10 cm, la cual fue horadada para permitir el contacto del agua con la membrana.





Figura 44. Placa de cobre horadada

Se hicieron las conexiones de entrada y salida de agua residual y al igual que los modelos anteriores, se usó el mismo recipiente alimentador de agua, pue stambién se quiere investigar cuál arreglo de celda es el más eficiente.

Con la finalidad de que todas las celdas se encuentren cercanas entre ellas, debido a que la manera de alimentar el agua residual es la misma, se construyó un mueble de madera para que se distribuyan dichas celdas de combustible microbiana.



Figura 45. Armado de mueble



Figura 46. Pintado del mueble


Figura 57. Acomodo de las celdas de combustible en el mueble



Figura 58. Distribución de los tres tipos de celdas de combustible microbianas construidas mediante el proyecto PAPIME Ahmad MI, Zaidi SM, Rahman SU. (2006). Proton conductivity and characterization of novel composite membranes for medium-temperature fuel cell. Desalinization. 193:387-397.

Akdeniz F, Caglar A, Güllü D. (2002). Recent energy investigations on fossil and alternative nonfossil respurces in Turkey. Energy Conversion and Management. 43:575-589.

Bajracharya S, Sharma M, Mohanakrishna G, Domínguez BX, Strik D, Sarma P, Pant D. (2016). An overview on emerging bioelectrochemical systems (BESs): Technology for sustainable electricity, waste remediation, resource recovery, chemical production and beyond. Renewable Energy. 98:153-170.

Bannetto H. (1991). Electricity generation by microorganisms. Biotechnology of Education. 1:168.

Barton SC, Gallaway J, Atanassov P. (2004). Enzimatic biofuel cells for implantable and microscale devices. Chemical Reviews. 104:4867-4886.

Blanchet E, Erable B, De Solan M-L, Gergel A. (2016). Electrochemistry Comunications. 66:38-41.

Bond DR, Lovley DR. (2003). Electricity production by *Geobacter sulfurreducens* attached to electrodes. Applied and Environmental Microbiology. 69(3):1548-1555.

Cercado-Quezada B, Delia M-L, Bergel A. (2010). Testing various foodindustry wastes for electricity production in microbial fuel cell. Bioresour Technol. 101(8):2748–2754. doi:10. 1016/j.biortech.2009.11.076.

Chang IS, Hyunsoo M, Orianna B, Jae KJ, Ho IP, Kenneth HN, Byung HK. (2006). Electrochemically Active Bacteria (EAB) and mediator-less microbial fuel cells. Journal of Microbiology and Biotechnology. 16(2):163-177.

Chang BV, Yuan SY, Ren YL. (2012). Anaerobic degradation of tetrabromobisphenol-A in river sediment. Ecol Eng. 49:73–76

Clauwaert P, Van der Ha D, Boon N, Verbeken K, Verhaege M, Rabaey K, Verstraete W. (2007). Open air biocathode enables effective electricity

generation with microbial fuel cells. Environmental Science Technology. 41(21):7564–7569. doi:10.1021/es0709831

Deluca NW, Elabd YA. (2006). Polymer electrolyte membranes for the direct methanol fuel cell: a review. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. 44:2201-2225.

Dos Santos AB, Traverse J, Cervantes FJ, Van Lier JB. (2005). Enhancing the electron transfer capacity and subsequent color removal in bioreactors by applying thermophilic anaerobic treatment and redox mediators. Biotechnology Bioengineering. 89(1):42–52.

Dumas C, Mollica A, Feron D, Basseguy R, Etcheverry L, Bergel A. (2007). Marine microbial fuel cell: Use of stailess steel electrodes as anode and cathode materials. Electrochemica Acta. 53:468-473.

Freguia S, Rabaey K, Yuan Z, Keller J. (2007). Electron and carbon balances in microbial fuel cells reveal temporary bacterial storage behavior during electricity generation. Environmental Science & Technology. 41(8):2915– 2921. doi:10.1021/es062611i.

Guo K, Prévoteau A, Patil SA, Rabaey K. (2015). Engineering electrodes for microbial electrocatalysis. Current Opinion in Biotechnology. 33:149-156.

Healy J, Hayden C, Xie T, Olson K, Waldo R, Brundage M, Gesteiger H, Abbot J. (2005). Aspects of the chemical degradation of PFSA ionomers used in PEM fuel cells. Fuel Cells. 5(2):302 - 308.

Heijne AT, Hamelers HVM, Saakes M, Buisman CJN. (2008). Performance of non-porous graphite and titanium-based anodes in microbial fuel cells. Electrochemica Acta. 53:5697-5703.

Hu Z. (2008). Electricity generation by a baffle-chamber membraneless microbial fuel cell. Journal of Power Sources 179(1):27–33. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.12.094.

Jiménez E, Cabañas B, Lefebvre G (eds.). Environment, Energy and Climate Change I. Environmental Chemistry of Pollutants and Wastes. Springer International Publishing. (2015). 32: 287–316, DOI 10.1007/698_2014_273, Published online: 29 July 2014.

Jung S. (2012). Impedance analysis of Geobacter sulfurreducens PCA, Shewanella oneidensis MR-1, and their coculture in bioeletrochemical systems.

International Journal of Electrochemical Science. 7(11):11091–11100.

Kariduraganavar MY, Nagarele RK, Kittur AA, Kulkarni SS. (2006). Ionexchange membranes: preparative methods for electrodialysis and fuel cell applications. Desalinization. 197:225-246.

Kim BH, Kim HJ, Hyun MS, Park DH. (1999a). Direct electrode reaction of Fe(III) reducing bacterium *Shewanella putrefaciens*. Journal of Microbiology and Biotechnology. 9(1):127-131.

Kim HJ, Hyun MS, Chang IS, Kim BH. (1999b). A microbial fuel cell type lactate biosensor using a metal-reducing bacterium. Shewanella putrefaciens. Journal of Microbiology and Biotechnology. 9(3):365-367.

Kim HJ, Park HS, Hyun MS, Chang IS, Kim M, Kim BH. (2002). A mediator-less microbial fuel cell using a metal reducing bacterium, Shewanella putrefaciense. Enzyme and Microbial Technology. 30(2):145–152. doi:10.1016/s0141-0229(01)00478-1.

Kim JR, Min B, Logan BE. (2005). Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel cell for electricity production. Applied Microbiology and Biotechnology. 68(1):23–30. doi:10.1007/s00253-004- 1845-6.

Kreuer KD, Paddison SJ, Spohr E, Schuster M. (2004). Transport in proton conductors for fuel-cell applications: simulations, elementary reactions, and phenomenology. Chemical Reviews. 104:4637-4678.

Li B, Zhou J, Zhou X, Wang X, Li B, Santoro C, Grattieri M, Babanova S, Artyushkova K, Atanassov P, Schuler AJ. (2014). Surface modification of microbial fuel cells anodes: Approaches to practical design. Electrochimica Acta. 134:116-126.

Logan BE. (2009). Exoelectronic bacteria that power microbial fuel cells. Nature Reviews, Microbiology. 7:375-381.

Logan BE, Hamelers B, Rozendal R, Schröder U, Keller J, Freguia S, Aelterman P, Verstraete W, Rabaey K. (2006). Microbial fuel cells: methodology and technology. Environmental Science & Technology 40:5181-5192.

Logan BE, Reagan JM. (2006). Electricity-producing bacterial comminities in microbial fuel cells. Trends in Microbiology. 14(12):512-518.

Lovley DR. (2006). Bug juice: harvesting electricity with microorganisms.

Nature of reviews of Microbiology. 4:497-508.

Moon H, Chang IS, Jang JK, Kim BH. (2005). Residence time distribution in microbial fuel cell and its influence on COD removal with electricity generation. Biochemical Engineering Journal. 27(1):59–65. doi:10.1016/j.bej.2005.02.010.

More TT y Ghangrekar MM. (2010). Improving performance of microbial fuel cell with ultrasonication pre-treatment of mixed anaerobic inoculum sludge. Bioresource Technology. 101 (2):562–567. doi:10.1016/j.biortech.2009.08.045.

Oh S, Min B, Logan BE. (2004). Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cell. Environmental Science & Technology. 38:4900-4904.

Oh S y Logan BE. (2006). Proton exchange membrane and electrode surface areas as factor that affect power generation in microbial fuel cells. Applied Microbiology and Biotechnology. 70(2):162-169.

Pandey P, Shinde VN, Deopurkar RL, Kale SP, Patil SA, Pant D. (2016). Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. Applied Energy. 168:706-723.

Park DH y Zeikus JG. (2003). Improved fuel cell and electrode designs for producing electricity from microbial degradation. Biotechnology and Bioengineering. 81(3):348–355.

Park IH, Christy M, Kim P, Nahma KS. (2014). Enhanced electrical contact of microbes using Fe3 O4/CNT nanocomposite anode in mediators-less microbial fuel cell. Biosense Bioelectron. 58:75-80.

Peighambardoust S, Rowshanzamir S, Amjadi A. (2010). Review of the proton exchange membranes for fuel cell application. International Journal of Hydrogen Energy. 35:9349 - 9384.

Picot M, Lapinsonnière L, Rothballer M, Barrierè F. (2011). Graphite anode surface modification with controlled reduction of specific aryl diazonium salts for improved microbial fuel cells power output. Biosensors and Bioelectronics. 28:181-188.

Pocaznoi D, Calmet A, Etcheverry L, Erable B, Bergel A. (2012). Stainless steel is a promising electrode material for anodes of microbial fuel cells. Energy

& Environmental Science. 5:9645-9652.

Powell EE, Mapiour ML, Evitts RW, Hill GA. (2009). Growth kinetics of Chlorella vulgaris and its use as a cathodic half cell. Bioresource Technology. 100(1):269–274. doi:10.1016/j.biortech. 2008.05.032.

Rabaey K, Lissens G, Siciliano SD, Verstraete W. (2003). A microbial fuel cell capable of converting glucose to electricity at high rate and efficiency. Biotechnology Letters. 25(18):1531–1535. doi:10.1023/a:1025484009367.

Rabaey K, Boon N, Siciliano SD, Verhaege M, Verstraete W. (2004). Biofuel cells select for microbial consortia that self-mediate electron transfer. Applied Environmental of Microbiology. 70(9):5373–5382.

Rahimnejad M, mokhtarian N, Najafpour G, Daud A, Ghoreyshi A. (2009). Low voltage power generation in abiofuel cell using anaerobic cultures. World Applied Science Juornal. 6(11):1585-1588.

Rahimnejad M, Ghoreyshi A, Najafpour G, Jafary T. (2011). Power generation from organic substrate in batch and continuous flow microbial fuel cell operations. Applied Energy. 88:3999-4004.

Rahimnejad M, Najafpour G, Ghoreyshi A. (2011). Effect of mass transfer on performance of microbial fuel cell. Intechopen 5:233-250.

Rahimnejad M, Ghoreyshi A, Najafpour G, Younesi H, Shakeri M. (2012). A novel microbial fuel cell stack for continuous production of clean energy. International Journal of Hydrogen Energy. 37:5992-6000.

Reguera G, McCarthy KD, Metha T, Nicoll JS, Touminen MT, Locley D. (2005). Extracellular electron transfer via microbial nanowires. Nature. 435:1098-1101.

Richter H, Carthy KM, Nevin KP, Johnson JP, Rotello VM, Lovley DR. (2008). Electricity generation by Geobacter sulfurredens attached to gold electrodes. Langmuir. 24(8):4376-4379.

Rittmann BE, Krajmalnik-Brown R, Halden RU. (2008). Pre-genomic, genomic y postgenomic study of microbial communities involved in bioenergy. Nature of Reviews of Microbiology. 6:604-612.

Rodrigo MA, Canizares P, Garcia H, Linares JJ, Lobato J. (2009). Study of the acclimation stage and of the effect of the biodegradability on the

performance of a microbial fuel cell. Bioresource Technology. 100(20):4704–4710. doi:10.1016/j.biortech.2009.04.073.

Rosenbaum M, He Z, Angenent LT. (2010). Light energy to bioelectricity: photosynthetic microbial fuel cells. Current Opinion in Biotechnology. 21(3):259–264. doi:10.1016/j.copbio.2010.03.010.

Shiqiang W, Sunil AP, Shuiliang C. (2018). Auto-feeding microbial fuel cell inspired by transpiration of plants. Applied Energy. 225:934-939.

Stratmann H. (1995). Electrodialysis and related processes. Membrane separation technology-principles and applications. Membrane Science and Technology. Elsevier Science. Capítulo 6. 224-278.

Strik DPBTB, Terlouw H, Hamelers HVM, Buisman CJN. (2008). Renewable sustainable biocatalyzed electricity production in a photosynthetic algal microbial fuel cell (PAMFC). Applied Microbiology and Biotechnology. 81(4):659–668. doi:10.1007/s00253-008-1679-8.

Tardast A, Rahimnejad M, Najafpour G, Ghoreyshi A, Zare H. (2012). Fabrication and operation of a novel membrane-less microbial fuel cell as a bioelectricity generator. Iranica Journal of Energy & Environment 3. 1-5.

Tibaquirá GJ, Posner J. (2009). Diseño y construcción de una celda de combustible tipo membrana de intercambio protónico. Scentia et Technica. 42:75 - 80.

Vasilyev A, Andrews J, Jackson LM, Dunnett SJ, Davis B. (2017). Component - based modelling of PEM fuel cells with bond graphs. International Journal of Hidrogen Energy 42:29406 - 29421.

Yates MD, Kiely PD, Call DF, Rismani-Yazdi H, Bibby K, Peccia J, Regan JM, Logan BE. (2012). Convergent development of anodic bacterial communities in microbial fuel cells. ISME Journal. 6(11):2002–2013

Yong XY, Feng J, Chen YL, Shi DY, Xu YS, Zhou J, Wang SY, Xu L, Yong YC, Sun YM, Shi CL, OuYang PK, Zheng T. (2014). Enhancement of bioelectricity generation by cofactor manipulation in microbial fuel cell. Biosensors and Bioelectronics. 56:19–25.

Zhou M, Chi M, Lou J, He H, Jin T. (2011). An overview of electrode materials in microbial fuel cells. Journal of Power Sources.

Zhuwei D, Haoran L, Tingyue G. (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: a promising technology for wastewater treatment and bioenergy. Biotechnology Advances. 25(5):464–482. doi:10. 1016/j.biotechadv.2007.05.004.