



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

**ANÁLISIS EXPERIMENTAL DEL DESEMPEÑO DE MnO_2
COMO CATALIZADOR EN UNA CELDA DE
COMBUSTIBLE MICROBIANA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

JENNY CALZADO ARAGÓN

DIRECTORA: DRA. MARÍA DEL CARMEN FUENTES ALBARRÁN

CO- DIRECTOR: DR. FIDEL BENJAMÍN ALARCÓN HERNÁNDEZ

DEDICATORIA

Dedico este escrito a dios por prestarme vida, tener salud, una familia, por darme la oportunidad de tener estudios. A los pilares más importantes, mis padres, reconozco y valoro mucho su esfuerzo por hacer todo lo posible para que lograra concluir mis estudios, aprecio su presencia por acompañarme desde el día 1 que comenzó mi trayectoria en esta vida. A mi hermana por todas sus palabras, por escucharme, por su presencia y como símbolo de hacerle saber que a pesar de todos los obstáculos que te pone la vida hay que ver el lado positivo, con voluntad y perseverancia se pueden lograr los objetivos. A mi hermano, como un símbolo de motivación para que crea en sí mismo y que vea que puede conseguir lo que se proponga. A mis abuelos, por sus palabras de aliento, cariño y por creer en mí. A mis amigos, por su presencia, compañía, amistad y por recordarme constantemente que yo puedo lograrlo. A mis asesores de tesis, por apoyarme en todo el proceso, por sus palabras de ánimo y sobre todo como producto de todo el esfuerzo que se hizo y hacerles saber que ellos fueron una parte importante para sacar adelante este trabajo. También me gustaría dedicarlo a mí misma, como un símbolo de perseverancia y hacerme recordar que soy capaz de lograr lo que me proponga, como un símbolo para seguir adelante y tener presente que en cada proceso hay etapas en las que se tiene éxitos y tropiezos de los cuales se aprende, pero al final con una gran satisfacción de que todo el esfuerzo ha valido la pena.

AGRADECIMIENTO

Agradezco especialmente a mis asesores de tesis, a la Dra. María del Carmen Fuentes Albarrán y al Dr. Fidel Benjamín Alarcón Hernández por su tiempo, comprensión, atención y el esfuerzo por apoyarme de todas las formas posibles para llevar a cabo la tesis, sinceramente les doy las gracias.

Agradezco a mis padres por su apoyo incondicional tanto emocional como económico para que sacara adelante el trabajo, al final de todo su esfuerzo puedo decir que ha valido la pena, gracias por escucharme, aconsejarme y orientarme, su presencia en los momentos buenos y malos siempre será valorados y agradecidos de mi parte.

Agradezco a mis hermanos por escucharme, por su compañía e interés, y estar presente en todo momento.

Agradezco a aquellas personas que en un principio eran extraños, pero con el tiempo se convirtieron en grandes amigos, gracias por haberlos conocido, por nunca dejar que me rindiera, sus palabras siempre fueron una gran motivación para que creyera en mí misma, y sobre todo valoro mucho a una persona en específico quien estuvo presente en todo el proceso, gracias por todas las palabras de aliento.

Agradezco a la Universidad que me abrió las puertas y me permitió vivir grandes experiencias, aprendizajes, la oportunidad de conocer personas, por hacer uso de sus instalaciones, equipo, material y herramientas que fueron de gran ayuda para culminar esta etapa de mi vida.

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	2
AGRADECIMIENTO	3
ÍNDICE GENERAL	4
ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE TABLAS	8
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	9
1.1 Historia del desarrollo de las celdas de combustible microbianas.....	11
1.2 Objetivos	13
1.2.1 Objetivo general	13
1.2.2 Objetivos específicos	13
CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO	15
2.1 Energías Renovables	15
2.2 Fuentes de energía renovables convencionales y emergentes	15
2.2.1 Energía hidroeléctrica	16
2.2.2 Energía Eólica.....	17
2.2.3 Energía solar.....	17
2.2.4 Energía geotérmica.....	18
2.2.5 Energía marina.....	19
2.2.6 Biocombustibles	19
2.2.7 Energía de biomasa	20
2.3 Celdas de Combustible Microbianas (CCMs).....	20
2.4 Componentes de la CCM	22
2.5 Electroodos	23
2.5.1 Ánodo.....	23

2.5.2 Cátodo	24
2.6 Catalizadores catódicos	25
2.6.1 MnO ₂ como catalizador catódico alternativo al platino en una CCM	26
2.7 Factores que afectan el voltaje de la celda	29
2.7.1 Pérdidas óhmicas.....	31
2.7.2 Pérdidas de activación	32
2.7.3 Pérdidas metabólicas bacterianas	32
2.7.4 Pérdidas de concentración.....	33
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	34
3.1 Aspectos generales	34
3.2 Diseño de la celda de combustible microbiana de doble cámara tipo “H”	34
3.3 Electrodo	36
3.3.1 Tratamiento del Ánodo	36
3.3.2 Preparación del Cátodo Catalizado con MnO ₂	38
3.4 Membrana Catiónica	39
3.5 Electrolito	40
3.5.1 Anolito	40
3.5.2 Catolito.....	40
3.6 Desarrollo Experimental	41
3.6.1 Ensamble de la Celda	41
3.6.2 Etapa de Aclimatación.....	41
3.6.3 Etapa de caracterización mediante curvas de polarización y potencia	43
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
4.1 Aclimatación de la CCM de doble cámara tipo “H”	46
4.2 Voltaje como una función de la Resistencia Externa	47
4.3 Curva de polarización.....	48
4.4 Generación de potencia de la CCM	49

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES52
REFERENCIAS53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Celda de combustible microbiana.....	23
Figura 2.2 Características de una curva de polarización.....	30
Figura 2.3 Curva de potencial teórico vs densidad de corriente para celdas de combustible	31
Figura 3.1 Esquema de la CCM de doble cámara en 3D	35
Figura 3.2 Electrodo de fibra de carbón: (A) Ánodo y (B) Cátodo.....	36
Figura 3.3 Esquema del arreglo en los electrodos en 2D	37
Figura 3.4 Esquema de la celda de combustible microbiana.....	42
Figura 3.5 Ensamble de la CCM de doble cámara. (1) Cámara anódica, (2) cámara catódica, (3) membrana, (4) soporte metálico, (5) entradas para inocular/sustrato, (6) entradas para suministrar oxígeno y (7) multímetro.	43
Figura 4.1 Comportamiento del crecimiento microbiano	46
Figura 4.2 Barrido de resistencias de la CCM	47
Figura 4.3 Curva de polarización empleando resistencias de 10,000 Ω a 2,000 Ω	48
Figura 4.4 Evaluación de la máxima potencia generada en la CCM	49

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Composición del medio mineral y del acetato.....	40
Tabla 4.1 Comparación del desempeño de distintas CCM a diferentes condiciones de operación.....	50

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

El sector eléctrico fue uno de los principales causantes en emitir más de un tercio del total de las emisiones de CO₂ con relación a la producción de energía en el año 2021, esto ha ocasionado un alarmante despertar para invertir en nuevas tecnologías que ayuden a disminuir las emisiones de CO₂, se espera que en un futuro las principales fuentes de energía sean renovables y sobre todo que logren satisfacer la demanda energética (IEA, 2022). Las celdas de combustible microbianas (CCMs) son una tecnología nueva y con un futuro prometedor que convierte la energía contenida en materiales orgánicos como la biomasa y aguas residuales en electricidad, empleando microorganismos como catalizadores (Qiu et al., 2021, Prasad y Tripathi, 2022), incluso presenta diversas aplicaciones como la eliminación de los contaminantes de las aguas residuales (Kitafa y Obaid Al-saned, 2021), biorremediación, recuperación de metales tóxicos, procesos de desalinización de agua de mar, etc. (Chaturvedi y Kundu, 2021). Existe una variedad de materia orgánica que puede ser utilizada en una CCM para la generación de energía, la materia orgánica tiene que ser biodegradable y pueden ser moléculas simples y complejas, tales como los carbohidratos y proteínas, así como también materia orgánica presente en aguas residuales humanas, animales y de procesamiento de alimentos. La diversidad de los microorganismos presentes en una amplia variedad de combustibles hace que la CCM sea una tecnología atractiva y sobre todo renovable para producir bioelectricidad a partir de la biomasa. Las CCM son sistemas únicos que no tienen la necesidad de utilizar catalizadores metálicos en el ánodo porque los microorganismos presentes son los encargados de oxidar biológicamente la materia orgánica para transferir los electrones hacia el ánodo, a su vez estos electrones viajan a través de un circuito hasta llegar al cátodo, donde se combinan con protones y un catolito que contiene un aceptor de electrones, usualmente es el oxígeno. Para este caso la reacción de reducción del oxígeno suele utilizarse un catalizador como lo es el platino, aunque se puede descartar este tipo de catalizadores y optar por metales no preciosos (Logan, 2009).

El rendimiento de la CCM depende en gran medida de la cinética de reducción del aceptor de electrones en el cátodo, las reacciones pueden ser aerobias o anaerobias dependiendo del tipo de aceptor de electrones final, además es de gran importancia su adecuada elección ya que es un factor que influye en la producción de energía en la CCM (Rismani-Yazdi et al., 2008). Para acelerar la reducción catódica existen investigaciones en las que mencionan haber utilizado como aceptor de electrones el permanganato, el persulfato, el ferricianuro y el dicromato, se ha observado que presentan tasas de reducción relativamente más rápidas y con un potencial redox teórico más alto, sin embargo su alto potencial redox insostenible limitan su aplicación (Pandit et al., 2011), también se ha reportado el uso de nitratos y nitritos pero generan poca energía (Rodrigo et al., 2010), en un esfuerzo por encontrar un adecuado aceptor de electrones se ha probado que el oxígeno presenta cualidades de sostenibilidad, disponibilidad ilimitada y potencial redox de alto estándar, convirtiéndola en una molécula aceptora de electrones excepcional para las CCMs. Sin embargo, la reacción de reducción del oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés) es cinéticamente lenta, y una de las principales pérdidas que depende de la cinética de reacción catódica es la pérdida por activación, además de otras pérdidas como óhmicas y de concentración (Rismani-Yazdi et al., 2008). El platino es uno de los principales catalizadores más utilizados porque favorece en la ORR (reacción de reducción del oxígeno, por sus siglas en inglés), sin embargo, presenta una estabilidad potencialmente pobre debido al envenenamiento del catalizador, además su alto costo limita su aplicación a gran escala (Lu et al., 2011). Es por ello que se continúa la búsqueda de nuevos catalizadores que sean abundantes, de costo accesible y con un excelente rendimiento catalítico que supere a los convencionales.

En los últimos años se ha estudiado el dióxido de manganeso con el objetivo de analizar su actividad electrocatalítica en la ORR (reacción de reducción del oxígeno, por sus siglas en inglés) en celdas de combustible microbianas, algunos estudios revelan el posible remplazo del platino, incluso se indica que hay un aumento considerable en la eliminación de contaminantes, también se ha observado una mejora en la generación de energía y la reducción de costos (Li et al., 2010).

En particular, los materiales de dióxido de manganeso con diferentes estructuras cristalinas han sido ampliamente utilizados como catalizadores catódicos en celdas de combustible microbianas, debido a su bajo costo, buena actividad catalítica y debido a que no causan daños al medio ambiente. Los óxidos de manganeso (“MnOx”) poseen una gran diversidad estructural, combinada con sus propiedades físicas y químicas, además de sus amplias aplicaciones en catálisis (Deng et al., 2022), baterías (Zuo et al., 2020) y supercapacitores (AlAnazi et al., 2023). Varias investigaciones se han enfocado al empleo de MnO₂ como catalizador catódico en CCMs empleando diferentes métodos como electrodeposición e hidrotérmicos para mejorar el desempeño de una CCM en la producción de electricidad.

Phonsa et al, 2018 empleó una técnica de electropolimerización sobre un electrodo de malla de alambre de acero inoxidable recubierto de polipirrol sobre la superficie para mejorar su resistencia a la corrosión, su área de superficie activa electroquímica y su actividad electroquímica, posterior a ello se realizó una electrodeposición del catalizador de MnO₂ sobre el electrodo ya tratado, obteniendo buenos resultados en la eficiencia de la CCM, donde indicó casi un 100% de eliminación de DQO (demanda química de oxígeno) y una densidad de potencia máxima de 440 mW m⁻² (Phonsa et al, 2018).

Otro estudio publicado por Chen et al., 2022 donde prepararon un cátodo catalizado con MnO₂ por un método hidrotérmico para una celda de combustible microbiana de cámara única, la cual generó una potencia máxima de salida de 475 mW/m² (Chen et al., 2022).

Estos estudios indican que el uso de catalizadores como el MnO₂ siendo de costo accesible y con buena actividad catalítica, presenta un gran potencial para futuras aplicaciones en sistemas de CCMs.

1.1 Historia del desarrollo de las celdas de combustible microbianas

El término de bioelectricidad fue acuñado por Luigi Galvani después de haber realizado una investigación sobre la naturaleza y los efectos de la electricidad en el tejido animal, donde

observó que un anca de rana se contraía al pasar una breve descarga eléctrica a través de ella (Flimban et al., 2019).

William Robert Grove fue un científico físico y abogado, originario del sur de Gales quien en 1838 desarrolló una batería de celda húmeda que lo llevaría a la fama años más tarde, la celda eléctrica de dos fluidos que consta de zinc amalgamado en ácido sulfúrico diluido y un cátodo de platino en ácido nítrico concentrado separados por una vasija cerámica porosa para generar alrededor de 1,8 voltios (Wisniak. 2015).

En 1889 Charles Langer y Ludwig Mond, hicieron un cambio en la invención de Grove para mejorarlo utilizando un electrolito monoconductor poroso, estabilizando así el electrolito y resolviendo el problema de la invasión de electrodos. A partir de este estudio, este dispositivo pasó a denominarse pila de combustible (Yahyaoui, 2018).

Potter fue quien dio a conocer el concepto de celda de combustible microbiana en 1911, donde informó que es posible generar corriente eléctrica a partir de microorganismos. La energía eléctrica se produjo a partir de cultivos vivos de *Escherichia coli* y *Saccharomyces* mediante el uso de electrodos de platino (Du et al., 2007). Esto no generó mucho interés sino hasta principios de la década de 1980 cuando M. J. Allen y H. Peter Bennetto de King's College, Reino Unido, demostraron celdas de combustible biológicas mejoradas usando varios microbios para aumentar tanto la velocidad de reacción como la eficiencia de la transferencia de electrones usando sistemas mediadores (Khera y Chandra, 2012). En 1999, el grupo Byung Hong Kim (Instituto Coreano de Ciencia y Tecnología, Corea del Sur) descubrió por primera vez ciertas especies bacterianas electroquímicamente activas que no utilizan moléculas mediadoras para transportar electrones a los electrodos. Usando pruebas electroquímicas, encontraron que la *Shewanella* sp. es capaz de realizar reacciones electroquímicas. Chaudhuri y Lovely han confirmado el hallazgo del grupo de Byung Hong Kim al demostrar que el microorganismo *R. ferrireducens* puede recuperar hasta el 83% de los electrones de la oxidación de la glucosa (sin mediador) en presencia de Fe^{3+} (Flimban et al., 2019).

Los trabajos de las CCM han sido liderados en los últimos años por Bruce E. Logan y su grupo de colaboradores en la Universidad Estatal de Pensilvania, Estados Unidos, donde han propuesto una variedad de arquitecturas de CCM, así como la implementación de diversos materiales que cumplan con los requisitos para su aplicación. Por otra parte, Logan et al. también han propuesto algunos modelos teóricos para explicar la transferencia de electrones del bio organismo al material del ánodo. Algunos otros grupos que han tenido presencia con sus contribuciones significativas en el área de las CCM son: Lovely, Rabaey, Schroder, etc (Khera y Chandra, 2012).

En este trabajo se investigó el desempeño para la producción de electricidad de una celda de combustible microbiana tipo H utilizando MnO_2 como catalizador catódico. El trabajo se desarrolló en tres etapas, en la primera, se efectuó la síntesis y depósito espontáneo de MnO_2 sobre un electrodo de fibra de carbón, posteriormente se ensambló la CCM tipo H monitoreando el tiempo de aclimatación de la celda, finalmente se caracterizó la celda de combustible mediante curvas de polarización y potencia para examinar su desempeño.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Evaluar el desempeño de una celda de combustible microbiana utilizando un cátodo catalizado con MnO_2 para la generación de energía eléctrica.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Depositar MnO_2 como catalizador catódico sobre el cátodo de fibra de carbón.

2. Utilizar una celda de combustible microbiana de doble cámara (tipo "H"), considerando un consorcio contenido en aguas residuales domésticas.
3. Evaluar la producción de energía de la CCM con el cátodo catalizado, empleando curvas de polarización y potencia

CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

2.1 Energías Renovables

El aumento del uso de los combustibles fósiles está ocasionando un incremento de CO₂ dando como resultado un aumento significativo en el nivel promedio de CO₂ en la atmósfera, considerando que era de 280 ppm en la era preindustrial y se ha incrementado hasta 390 ppm. Con el fin de mantener la tierra segura y contrarrestar las posibles amenazas ambientales, se han introducido tecnologías sostenibles y libres de contaminantes, conocidas como tecnologías de energía renovable. Las fuentes de energía se pueden clasificar en tres categorías principales: combustibles fósiles, recursos nucleares y fuentes de energía renovable. Las fuentes de energía renovables tienen un potencial prometedor para ayudar a contrarrestar las dificultades energéticas que se presentan a nivel mundial. Las fuentes renovables tienen la capacidad de producir energía constantemente debido a su habilidad de regenerarse por medios naturales, es decir, es un tipo de energía inagotable, ejemplo de ello tenemos a la energía solar, energía eólica, energía geotérmica, energía marina, energía de biomasa, biocombustibles y muchas más. Este tipo de fuente de energía renovable es singular ya que no expulsa contaminantes al medio ambiente e incluso las emisiones de gases de efecto invernadero son casi nulas. En general es una fuente noble, accesible y ambientalmente viable de obtener energía por medio de recursos naturales que permita la distribución en comunidades con escasos recursos energéticos e incluso satisfaga sus necesidades. Varias tecnologías de energía renovable están en práctica en el siglo XXI, pero muchas de estas tecnologías aún están en desarrollo (Hussain et al., 2017).

2.2 Fuentes de energía renovables convencionales y emergentes

La clasificación de las tecnologías de energía renovable se puede categorizar como tecnologías de energía convencionales y tecnologías de energía emergentes. Las principales fuentes de energía renovable comprenden energía hidroeléctrica, energía eólica, energía solar, energía de biomasa, biocombustibles y energía geotérmica, mientras que las tecnologías renovables emergentes consisten en energía marina, energía solar fotovoltaica concentrada, energía geotérmica mejorada, etanol celulósico y fotosíntesis artificial (Hussain et al., 2017). En la siguiente sección se describe el concepto principal de estos tipos de energías.

2.2.1 Energía hidroeléctrica

La energía hidroeléctrica es la producción de electricidad utilizando la energía que ocasiona el agua al estar en constante actividad. Proviene de la lluvia o de la nieve derretida que se genera en la cima de las montañas o colinas, a su vez esta agua es dirigida hacia los arroyos y ríos que finalmente desembocan en el océano, esta energía ha sido aprovechada durante mucho tiempo.

El sistema más común de una planta hidroeléctrica consta de tres partes: una planta eléctrica donde se produce la electricidad; una presa que se puede abrir o cerrar para controlar el flujo de agua; y un depósito donde se puede almacenar agua. El agua acumulada detrás de la represa fluye a través de una entrada y empuja las aspas de una turbina, logrando que giren. La turbina hace girar un generador para producir electricidad. La cantidad de electricidad que se puede generar depende de factores como la distancia de caída del agua, así como la cantidad de agua que se mueve a través del sistema. La electricidad se puede transportar a través de líneas eléctricas de larga distancia hasta hogares, fábricas y negocios. La energía hidroeléctrica proporciona casi una quinta parte de la electricidad mundial (Bagher et al., 2015).

2.2.2 Energía Eólica

La energía eólica es un proceso muy simple. Una turbina eólica convierte la energía cinética del viento en energía mecánica que se utiliza para generar electricidad. La energía se alimenta a través de un generador, se convierte por segunda vez en energía eléctrica y luego se alimenta a la red para ser transmitida a una central eléctrica. Al igual que otras fuentes de energía renovable, la energía eólica tiene muchas ventajas, una de las principales es que disminuye las emisiones de gases de efecto invernadero, debido al movimiento de las turbinas, que producen energía y electricidad cuando son movidas por el viento, lo que permite una reducción de los costos de electricidad. Todo lo que necesitan las turbinas para funcionar es viento, que es solo aire en movimiento natural, y el aire es inagotable, es una forma de energía prácticamente gratis, abundante y sostenible que no se depreciará si se aprovecha (Mohtasham, 2015).

2.2.3 Energía solar

La energía solar es un tipo de energía renovable que no contamina en lo absoluto, se obtiene directamente de los rayos del sol por lo que su fuente es inagotable. En comparación con otras fuentes de energía ésta requiere de una inversión inicial para su instalación, además de su mantenimiento que es relativamente de bajo costo. Incluso la energía solar es lo suficientemente abundante como para satisfacer la demanda mundial de energética y mitigar el calentamiento global. La energía solar se obtiene principalmente de paneles solares que son libres de contaminación acústica y son duraderos, requieren de un mínimo mantenimiento para mantenerlo en óptimas condiciones, además los paneles se pueden instalar fácilmente en los techos o incluso montarse en las paredes de los edificios es por ello que tiene una flexibilidad en su instalación. Los sistemas de energía solar tienen la probabilidad de presentar menos fallas a gran escala esto es debido a su distribución, ya que están compuestos por numerosos paneles solares individuales, es decir, si en algún

momento algún panel dejara de funcionar, no afectaría en lo absoluto los demás por lo que podría continuar operando. Sin embargo, también se podrían agregar módulos solares adicionales con el tiempo para mejorar la capacidad de generación de energía. Estas consideraciones revelan que la energía solar será beneficioso eventualmente desde el punto de vista ambiental económico y social para lograr el desarrollo sostenible (Kabir et al., 2018).

2.2.4 Energía geotérmica

La energía geotérmica proviene del interior de la tierra, consiste en atrapar el calor que se localiza bajo la tierra para generar energía, naturalmente formará agua caliente o vapor, el cual se aprovecha para hacer girar unas turbinas de vapor y generar electricidad. Se considera una fuente de energía renovable abundante y confiable porque el núcleo de la tierra constantemente produce calor junto con la desintegración radioactiva de elementos como el potasio y el uranio, este tipo de plantas de energía no utiliza combustible, sin embargo, las emisiones de las operaciones de energía geotérmica son bajas y sobre todo no contaminan el aire ni contribuyen al calentamiento global. Sus principales usos se pueden clasificar en 3 categorías: para sistemas de calefacción, para generar electricidad y para bombas de calor geotérmicas. Por otra parte, es importante mencionar que la energía geotérmica tiene desventajas, una de ellas es encontrar la ubicación adecuada ya que la cantidad de ubicaciones para instalar una planta geotérmica es muy limitada. La ubicación debe tener ciertas características, por ejemplo, debe de tener rocas calientes para que se pueda perforar fácilmente, por lo general se pueden encontrar en los límites de las placas donde se encuentran los volcanes, pero existe el riesgo de frecuentar con los terremotos. Otra desventaja es que la cantidad de energía que produce ya que es relativamente menor en comparación con otras fuentes de energía, además es difícil transporta la energía por lo que solamente se puede suministrar a zonas locales cercanas a la planta (Mohtasham, 2015).

2.2.5 Energía marina

La energía renovable marina o también conocida como oceánica proviene de 6 diferentes fuentes: olas, rango de marea, corrientes de marea, corrientes oceánicas, conversión de energía térmica oceánica y gradientes de salinidad, cada una con diferentes orígenes y que requiere diferentes tecnologías para la conversión. Todas las tecnologías de energía oceánica, excepto las barreras mareomotrices, están sometidas conceptualmente a una intensa investigación y desarrollo, o se encuentran en la etapa de demostración y prototipo precomercial. El potencial teórico de las tecnologías de energía oceánica se ha estimado en 7400 EJ/año, superando las necesidades energéticas humanas actuales y futuras (Ellabban et al., 2014).

2.2.6 Biocombustibles

Los biocombustibles se producen a partir de la biomasa y estos pueden ser sólidos, líquidos y gaseosos, se obtienen fácilmente de materia orgánica, son sostenibles debido a su propiedad biodegradable y además su combustión se basa en el ciclo del dióxido de carbono, en comparación con los combustibles fósiles estos son más amigables con el medio ambiente. Los biocombustibles se clasifican en tres generaciones (primera, segunda y tercera) en base a la naturaleza química y compleja de la biomasa. Los combustibles de primera generación son el biodiesel y los aceites vegetales que son producidos a partir de plantas de cultivo; los de segunda generación, son el bioetanol y el biohidrógeno, que se producen a partir de subproductos agrícolas y plantas energéticas que requieren tierras fértiles para su crecimiento; los de tercera generación son el biogás, el bioetanol y el biobutanol donde los recursos marinos como las algas y las cianobacterias son una fuente atractiva para su producción. Una de las aplicaciones que tienen los biocombustibles es en el mercado automotriz y se espera que tenga un crecimiento exponencial durante las próximas décadas debido a su valor ambiental (Gaurav et al., 2017).

2.2.7 Energía de biomasa

A través de los años la humanidad ha experimentado con diversos recursos para generar energía, sin embargo, los problemas ambientales que se han generado han orillado a buscar alternativas que sean amigables con el medio ambiente. La biomasa es una forma de energía renovable que no emite dióxido de carbono y gases de efecto invernadero significativos que afecten a la atmósfera, este tipo de energía utiliza la materia orgánica proveniente de los organismos biológicos ya sean plantas o animales. La biomasa se ha utilizado como fuente de energía durante miles de años, desde que los humanos comenzaron a quemar madera para cocinar alimentos o para calentarse. Los principales procesos por los que se puede obtener energía a partir de la biomasa son la combustión directa, la pirólisis, la gasificación, la hidrogasificación, la licuefacción, la digestión anaerobia, la fermentación alcohólica y la transesterificación. Cada tecnología tiene sus propias ventajas, según la fuente de biomasa y la forma de energía necesaria (Mirza et al., 2008).

La biomasa es un recurso energético derivado de la materia orgánica presente en aguas residuales domésticas, se ha informado que cultivos mixtos de bacterias empleando la tecnología de celdas de combustible microbianas sin mediadores generan electricidad a partir de materia orgánica en aguas residuales y sedimentos marinos (Min y Logan, 2004). La generación de energía a partir de aguas residuales domésticas ha recibido atención recientemente como un método potencial para lograr tanto el tratamiento de aguas residuales como la generación de electricidad.

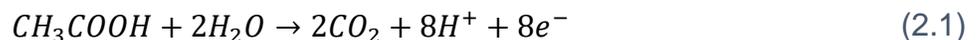
2.3 Celdas de Combustible Microbianas (CCMs)

Las tecnologías de celdas de combustible microbianas (CCMs) representan el enfoque más nuevo para generar bioelectricidad proveniente de las bacterias contenidas en la biomasa (Logan, 2008). Una CCM es un dispositivo que convierte la energía química a energía

eléctrica mediante la degradación de compuestos orgánicos e inorgánicos utilizando bacterias, esta tecnología sincroniza dos procesos, el primero es la generación de electricidad y el segundo es el tratamiento de contaminantes en el agua (Abbas et al., 2017). Una celda de combustible microbiana convencional consta de un ánodo, que acepta electrones del cultivo microbiano, y un cátodo que transfiere electrones a un aceptor de electrones terminal, por ejemplo, el nitrato, el sulfato y el más común el oxígeno (Lovely, 2006; Logan, 2008). El compartimento anódico suele mantenerse en condiciones anóxicas, es decir la presencia del oxígeno es escaso o inexistente, mientras que el cátodo puede suspenderse en soluciones aeróbicas o exponerse al aire. Los electrones producidos por la oxidación de la materia orgánica fluyen del ánodo al cátodo a través de una conexión eléctrica externa que suele incluir una resistencia, una batería que hay que cargar o algún otro dispositivo eléctrico. Los electrodos (ánodo y cátodo) suelen estar separados por una membrana semipermeable que restringe la difusión de oxígeno de la cámara del cátodo a la cámara del ánodo, al tiempo que permite que los protones que se liberan del metabolismo de la materia orgánica, o de la oxidación de productos metabólicos reducidos, se desplacen del ánodo al cátodo (Lovely, 2006).

Las bacterias en las CCM oxidan sustratos orgánicos, como acetato y otros azúcares para producir electrones. La reacción de oxidación la lleva a cabo el ánodo, mientras que el proceso de reducción lo lleva a cabo el cátodo (Fadzli et al., 2021). La reacción biológica del acetato se puede escribir de la siguiente manera:

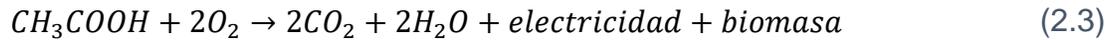
Reacción de oxidación en el ánodo es:



Reacción de reducción en el cátodo es:



La reacción general es:



Las celdas de combustible microbianas tienen una importante aplicación en el tratamiento de aguas residuales. La ventaja de las CCMs es que los microorganismos tienen la capacidad de cumplir con dos funciones principales, la degradación de efluentes y la generación de energía. Cuando los microorganismos oxidan los compuestos orgánicos presentes en las aguas residuales, se liberan electrones que generan una fuente constante de corriente eléctrica. Si se puede aumentar la generación de energía en estos sistemas, las celdas de combustible microbianas pueden proporcionar un nuevo método para compensar los costos operativos de la planta de tratamiento de aguas residuales, haciendo que el tratamiento avanzado de aguas residuales sea más asequible tanto en países en desarrollo como industrializados (Rahimnejad et al., 2014; Shukla et al., 2004).

2.4 Componentes de la CCM

Una CCM clásica consta de tres componentes principales, la primera es una cámara anódica anaeróbica que mantiene las condiciones óptimas para el crecimiento de los microbios y lograr la transferencia de electrones mediante el metabolismo microbiano que oxida la materia orgánica para producir protones y electrones, además se suministra un medio de crecimiento como alimento denominado anolito, también microorganismos como inóculo y un electrodo que actúa como ánodo (Roy et al., 2017). El segundo componente es una cámara aeróbica, presenta un electrodo (cátodo) donde los electrones pasan a través de un circuito para que se combinen los protones con el oxígeno y formar agua, el cátodo se rocía con aire para proporcionar oxígeno disuelto para las reacciones de electrones, protones y oxígeno. El tercer componente es un separador que conecta a las dos cámaras internamente mediante una membrana conductor de protones y además externamente por un cable que completa el circuito para producir energía (Roy et al., 2017; Min et al., 2005;

Logan, 2008). En la figura 2.1 se muestran los componentes principales de una celda de combustible microbiana de doble cámara.

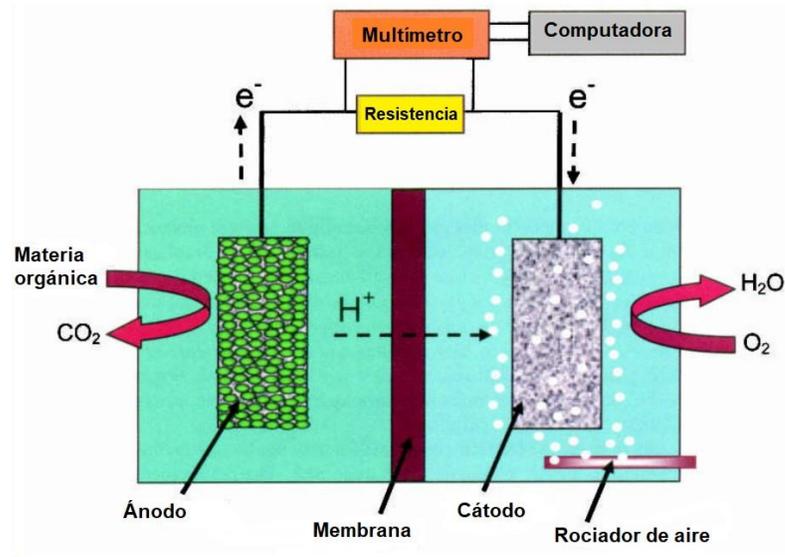


Figura 2.1 Celda de combustible microbiana (Logan, 2008).

2.5 Electrodo

2.5.1 Ánodo

Los materiales utilizados como electrodos anódicos deben tener varias características específicas para mejorar las interacciones entre la biopelícula EA (también denominadas biopelículas electroquímicamente activas) y la superficie del material. Los materiales deben de tener las siguientes características que son consideradas como las más importantes:

- i. Conductividad eléctrica
- ii. Resistencia a la corrosión
- iii. Alta resistencia mecánica
- iv. Superficie desarrollada
- v. Biocompatibilidad

- vi. Amigable con el medio ambiente
- vii. Químicamente estable en la solución del reactor
- viii. Bajo coste

Los principales electrodos más utilizados son aquellos materiales de base carbonosa y metálica ya que presentan todas las características antes mencionadas (Santoro et al., 2017).

El material más versátil es el carbono, disponible en diferentes versiones como placas, barras o gránulos de grafito compacto, como material fibroso (fieltro, tela, papel, fibras, espuma), y como carbono vítreo (Logan et al., 2006). Otros materiales carbonosos como fibras de carbono electro hiladas, nanofibras de carbono activado y tallos de plantas carbonizadas también se han utilizado como electrodo de ánodo de base carbonosa. Entre los materiales metálicos que se han usado como electrodo de ánodo se encuentra el acero inoxidable (placa, malla, espuma o depurador) con la principal característica de ser muy conductor, robusto y económico. Más recientemente, otros metales como el cobre, el níquel, la plata, el oro y el titanio también se investigaron con éxito como materiales para electrodos anódicos. Los iones de cobre y níquel, liberados de los electrodos, pueden ser venenosos para los microbios y esto ha tenido efectos negativos en la formación de biopelículas, aunque se han informado niveles de rendimiento altos y estables (Santoro et al., 2017).

2.5.2 Cátodo

Una de las limitantes en la producción de energía de una CCM es la reacción de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés,) que se da en el cátodo debido a los altos sobrepotenciales y a la lenta velocidad de reacción a un pH neutro. Por lo tanto, el material del cátodo influye significativamente en el mecanismo de reacción además del pH circumneutral del electrolito. El electrodo del cátodo por lo general se coloca una capa de un catalizador sobre el material de soporte, que generalmente actúa como capa de difusión, así como también como colector de corriente, el catalizador ayudará en la cinética de la

ORR (reacción de reducción del oxígeno, por sus siglas en inglés). El suministro de oxígeno al catalizador se puede mejorar optimizando la capa de difusión y su grosor, lo que afectará el rendimiento general de la potencia de la CCM (Merino-Jimenez et al., 2016).

El material puede ser de base carbonosa, por ejemplo, tela de carbono, papel de carbono, fieltro de carbono, velo de carbono, etc. o de base metálica, por ejemplo, acero inoxidable, titanio, malla de níquel-cromo. La mayoría de los materiales de electrodos utilizados como ánodos también se han empleado para el desarrollo de cátodos (Santoro et al., 2017; Kalathil et al., 2018).

2.6 Catalizadores catódicos

El oxígeno es el aceptor de electrones más adecuado para un CCM debido a su alto potencial de oxidación, disponibilidad, bajo costo, sostenibilidad y la falta de un producto de desecho químico, el único producto final que se forma es agua (Logan et al., 2006).

La mala cinética de reducción de oxígeno a pH neutro y bajas temperaturas dificulta la mejora en el rendimiento de la CCM. La reacción de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés) en medios neutros puede facilitarse mediante la utilización de enzimas, microbios o catalizadores abióticos. Los catalizadores abióticos en particular se basan principalmente en:

- I. Materiales a base de platino
- II. Materiales carbonosos (libres de metales)
- III. Materiales libres de metales del grupo del platino (PGM-free, por sus siglas en inglés) sobre un soporte de carbono.

Para mejorar la ORR (reacción de reducción del oxígeno, por sus siglas en inglés), se han reportado el uso de catalizadores a base de platino como primera opción siendo uno de los más utilizados y preferidos para la reacción del cátodo, sin embargo, el platino presenta ciertas limitantes, por ejemplo, su costo elevado restringe su uso para aplicaciones

comerciales y a gran escala, además se usa constante e incorrectamente como controles en comparación con los nuevos catalizadores PGM-free (libre de metales del grupo platino, por sus siglas en inglés) o basados en carbón activado (Santoro et al., 2017; HaoYu et al., 2007).

La estabilidad a largo plazo del Pt debe investigarse más a fondo, y sigue existiendo la necesidad en optar por nuevos tipos de catalizadores más económicos (Logan et al., 2006).

Una alternativa prometedora y sobre todo viable es la implementación de catalizadores a base de materiales carbonosos ya que para aplicaciones a gran escala es práctico debido a su bajo costo, su rendimiento relativamente alto y estable. Los materiales carbonosos utilizados como catalizadores catódicos son generalmente a base de grafeno, carbón activado (es el catalizador más utilizado para la reacción de reducción del oxígeno en las CCM), nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, carbón negro simple o modificado.

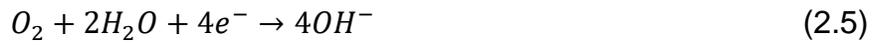
Otra alternativa es en relación con la utilización de catalizadores basados en materiales PGM-free (libre de metales del grupo platino, por sus siglas en inglés) sobre soporte de carbono y últimamente es la que está captando el interés de científicos de todo el mundo. Los catalizadores PGM-free se basan en un metal de transición asociado con carbono y nitrógeno y se indican con el acrónimo de M-N-C en el que M suele ser Mn, Fe, Co, Ni. En CCM se han mostrado varios ejemplos exitosos de catalizadores catódicos basados en Mn, Fe, Co y Ni. Los catalizadores M-N-C generalmente se sintetizan mezclando sales metálicas y precursores orgánicos ricos en nitrógeno y carbono.

Se utilizan varios métodos para aplicar o incorporar el catalizador en el cátodo. Estos pueden basarse en: técnica de rociado, técnica de rasqueta, fundición por goteo, prensado y laminado (Santoro et al., 2017).

2.6.1 MnO₂ como catalizador catódico alternativo al platino en una CCM

La mayoría de los estudios muestran que el suministro de oxígeno al compartimiento del cátodo consume energía. Aunque el oxígeno del aire se puede usar directamente usando un cátodo de aire, las dificultades de contacto en la superficie del cátodo y el aire y la necesidad de costosos catalizadores son algunos de los inconvenientes cuando se utiliza el oxígeno.

La reacción de reducción de oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés) sigue dos caminos diferentes: uno es el camino de 4 electrones (ecuación 2.4) que es más favorable que el otro camino de 2 electrones (ecuaciones 2.5 y 2.6). Debido a la cinética lenta de la ORR (reacción de reducción del oxígeno, por sus siglas en inglés) en algunos casos (vía de 2 electrones), se han desarrollado varios materiales como electrocatalizadores para acelerar la reacción (Mahmoud et al., 2018).



Se ha probado que los metales nobles como el platino (Pt), el oro (Au), el paladio (Pd) y sus aleaciones presentan propiedades catalíticas prometedoras para mejorar la ORR (reacción de reducción del oxígeno, por sus siglas en inglés). Entre estos, los catalizadores basados en Pt se utilizan ampliamente en la tecnología de celdas de combustible microbianas. Sin embargo, el alto costo y la falta de estabilidad potencial, junto con el envenenamiento del catalizador, limitan su aplicación comercial a gran escala. Con la intención de mejorar la cinética de ORR (reacción de reducción del oxígeno, por sus siglas en inglés) en la superficie del cátodo se está tratando de utilizar electrocatalizadores más económicos como metales de transición, óxidos metálicos, macrociclos (ftalocianina y porfirinas), polímeros

conductores y nanoestructuras soportadas por nanotubos de carbono (CNT) pero ha tenido un éxito limitado.

Los óxidos de manganeso (MnO_x) han atraído mucha atención como catalizadores de cátodos en CCM debido a su abundancia, bajo costo, amigable con el medio ambiente y considerable actividad catalítica hacia la ORR (reacción de reducción del oxígeno, por sus siglas en inglés) electroquímica (Khilar et al., 2013). Las partículas de grafito, el negro de humo, el carbón activado (AC), etc., tienen buena conductividad eléctrica, después de mezclarse mecánicamente con MnO_2 como capa catalítica, la CCM puede tener un buen rendimiento en la generación de electricidad. (Yang et al., 2015).

Diversos estudios se han enfocado en utilizar el MnO_2 como catalizador catódico y han observado una respuesta favorable en las CCMs tanto acuosas como no acuosas. Desde hace varios años se ha estudiado este tipo de material ya que es un catalizador económico, abundante y con buena actividad catalítica que favorece en la reacción de reducción del oxígeno (ORR, por sus siglas en inglés) que se da en el cátodo y se espera que en un futuro sea un material que reemplace en absoluto al catalizador más común en las CCMs, (Dessie et al., 2019). Ong et al., sintetizaron dióxido de manganeso con nanotubos de carbono incorporados de polivinilpirrolidona (PVP- MnO_2 /CNT) empleando un método hidrotérmico, lo utilizaron como electrocatalizador para la ORR (reacción de reducción del oxígeno, por sus siglas en inglés) en un cátodo de aire obteniendo una densidad de potencia máxima de 1365.30 mW/m^3 (Ong et al., 2018).

Majidi et al., realizaron una síntesis en nanocables de α - MnO_2 (tipo de estructura cristalina del MnO_2) y nanocables de α - MnO_2 soportados en carbono Vulcan (α - MnO_2 /C) que pueden ser preparados a través de un método hidrotermal sencillo aplicado como catalizador en un cátodo de aire en una celda de combustible microbiana de una sola cámara, los resultados fueron favorable en α - MnO_2 /C con una densidad de potencia de $180 \pm 4.65 \text{ mWm}^{-2}$ mostrando mayor eficiencia en comparación con los nanocables de α - MnO_2 con una densidad de potencia de $111 \pm 3.25 \text{ mWm}^{-2}$. Además del rendimiento y costo del catalizador el α - MnO_2 /C se consideró como un catalizador prometedor para futuras aplicaciones en CCM (Majidi et al., 2019).

Chen et al., utilizaron catalizadores compuestos no nobles basados en grafeno y MnO_2 con la finalidad de incrementar la eficiencia energética en el cátodo, sintetizaron directamente en fieltro de fibra de acero inoxidable (SSFF) mediante prefijación y electro-reducción de óxido de grafeno en SSFF (rGO-SSFF), y luego depositaron in situ nanocatalizadores de MnO_2 en rGO-SSFF (rGO@ MnO_2 -SSFF). Los resultados que obtuvieron arrojaron que la capacidad en la ORR (reacción de reducción del oxígeno, por sus siglas en inglés) del cátodo empleando rGO@ MnO_2 -SSFF es mayor que la del cátodo utilizando platino (Pt/C CC), por lo que describen que el utilizar catalizadores compuestos no nobles combinados con un excelente material base es una excelente alternativa en lugar de catalizadores de metales nobles en una CCM (Chen et al., 2021).

Otro estudio realizado por Ong et al., donde aplicaron el MnO_2 como catalizador catódico en una celda de combustible solar fotocatalítica (PFC, por sus siglas en inglés) se sintetizaron tres formas cristalinas de MnO_2 , β - MnO_2 , α - MnO_2 y δ - MnO_2 mediante un método hidrotérmico químico húmedo simple, el MnO_2 sintetizado se cargó en una placa de carbón y el examen de rendimiento se evaluó en PFC con fotoánodo de ZnO/C. El α - MnO_2 fue el que obtuvo una actividad catalítica más alta por su estructura cristalográfica especial, este estudio demostró otra aplicación más al utilizar el MnO_2 como catalizador ya que no se sabía de algún otro estudio previo trabajando con este tipo de material para este sistema en específico (Ong et al., 2021).

2.7 Factores que afectan el voltaje de la celda

El voltaje de una CCM máximo alcanzable f_{em} (fuerza electromotriz) es teóricamente del orden de 1,1 V. Sin embargo, el voltaje de una CCM medido es considerablemente más bajo debido a una serie de pérdidas, es por ello que, en un circuito abierto, cuando no fluye corriente, es decir, no hay una resistencia externa en el circuito, el voltaje de una CCM máximo alcanzado hasta el momento es de 0.80 V (Logan, 2006).

En la figura 2.2 se puede observar que hay tres regiones características de disminución de voltaje en la CCM: (1) una caída rápida de voltaje a medida que la corriente fluye a través del circuito (a alta resistencia externa); (2) una disminución casi lineal en el voltaje; (3) una segunda disminución rápida de voltaje a altas densidades de corriente (Logan, 2008). La diferencia entre el voltaje de celda medido y la fem de celda se denomina sobrevoltaje y es la suma de los sobrepotenciales del ánodo y el cátodo, y la pérdida óhmica del sistema (Logan, 2006).

$$E_{celda} = E_{fem} - (\sum \eta_{ánodo} + |\sum \eta_{cátodo}| + IR_{\Omega}) \quad (2.7)$$

Donde:

$\sum \eta_{ánodo}$ = Sobrepotencial del ánodo

$|\sum \eta_{cátodo}|$ = Sobrepotencial del cátodo

IR_{Ω} = La suma de todas las pérdidas óhmicas que son proporcionales a la corriente generada

R_{Ω} = La Resistencia óhmica del sistema

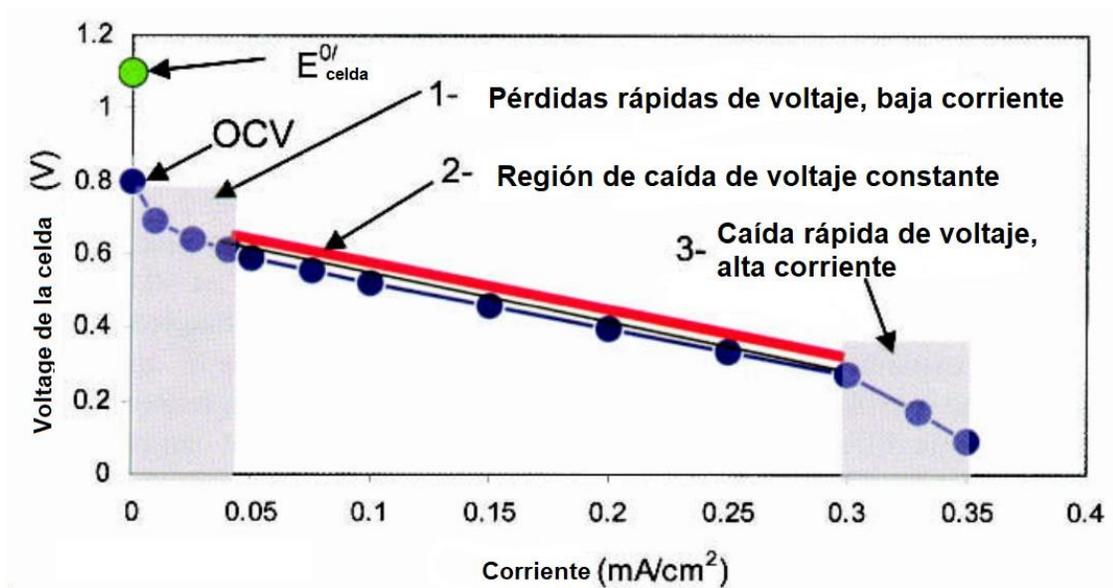


Figura 2.2 Características de una curva de polarización (Logan, 2008).

Los sobrepotenciales de los electrodos generalmente dependen de la corriente y en una CCM se pueden categorizar de la siguiente manera: (i) pérdidas por activación; (ii) pérdidas metabólicas bacterianas; y (iii) transporte masivo o pérdidas de concentración (Figura 2.3).

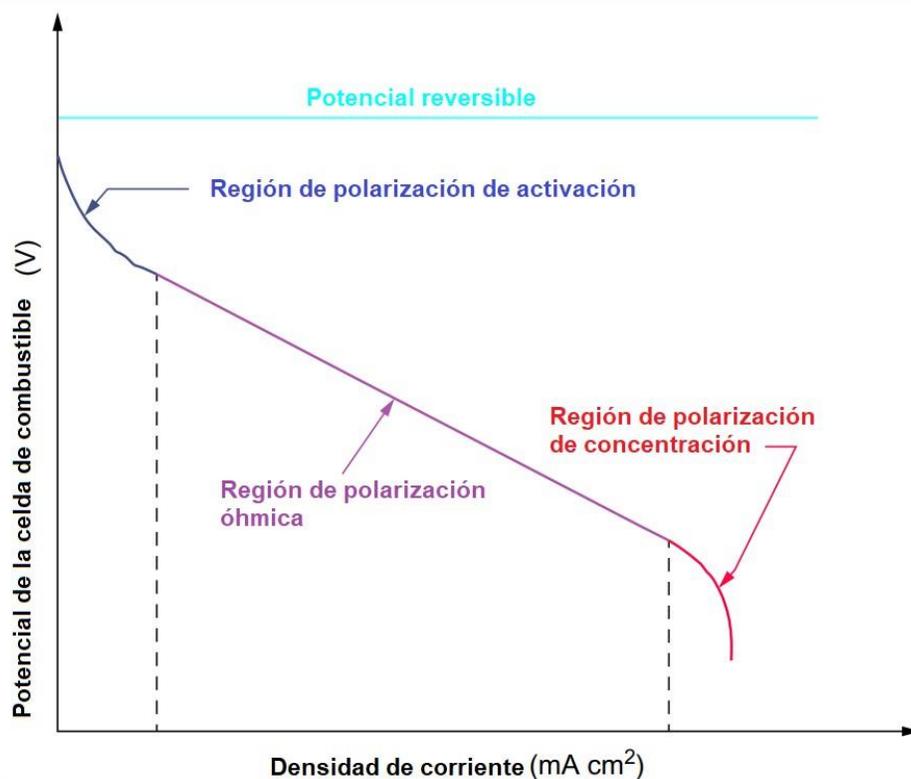


Figura 2.3 Curva de potencial teórico vs densidad de corriente para celdas de combustible (Yahyaoui, 2018).

2.7.1 Pérdidas óhmicas

Las pérdidas óhmicas o también denominadas polarización óhmica en una CCM se debe a la resistencia al flujo de electrones a través de los electrodos y las interconexiones como la resistencia al flujo de iones a través de la membrana de intercambio catiónico (en caso de que lo incluya), y los electrolitos tanto anódico como catódico. Para disminuir las pérdidas óhmicas se puede lograr minimizando el espaciado de los electrodos, optar por una

membrana con una resistividad baja, revisar que no exista un falso contacto y también aumentando la conductividad de la solución al máximo tolerado por las bacterias (Logan, 2006).

2.7.2 Pérdidas de activación

Para llevar a cabo una reacción de oxido/reducción se necesita la presencia de la energía de activación, sin embargo, se producen pérdidas denominadas de activación o polarización de activación, se producen en el momento de la transferencia de electrones y se puede dar desde o hacia un compuesto que reacciona en la superficie del electrodo. Este compuesto puede estar presente en la superficie bacteriana, como mediador en la solución o como aceptor de electrones final que reacciona en el cátodo. Las pérdidas por activación ocasionan un fuerte aumento a bajas corrientes y aumentan constantemente cuando aumenta la densidad de corriente. Se pueden lograr bajar las pérdidas por activación aumentando el área de la superficie del electrodo, mejorando la catálisis del electrodo, aumentando la temperatura de funcionamiento y mediante el establecimiento de una biopelícula enriquecida en los electrodos (Logan, 2006).

2.7.3 Pérdidas metabólicas bacterianas

Para generar energía metabólica, las bacterias llevan a cabo un proceso donde transportan electrones desde un sustrato a un potencial bajo a través de la cadena de transporte de electrones hasta el aceptor de electrones final (como oxígeno o nitrato) a un potencial más alto. En una CCM, el ánodo es el aceptor final de electrones y su potencial determina la ganancia de energía para las bacterias. Cuanto mayor sea la diferencia entre el potencial redox del sustrato y el potencial del ánodo, mayor será la posible ganancia de energía metabólica para las bacterias, pero menor será el voltaje de CCM máximo alcanzable. Por lo tanto, para maximizar el voltaje de una CCM, el potencial del ánodo debe mantenerse lo

más bajo posible, es decir que sea negativo. Sin embargo, si el potencial del ánodo es demasiado bajo, se inhibirá el transporte de electrones y la fermentación del sustrato puede proporcionar mayor energía a los microorganismos (Logan, 2006).

2.7.4 Pérdidas de concentración

Las pérdidas de concentración se dan cuando la tasa de transporte de masa de una especie hacia o desde el electrodo limita la producción de corriente. Las pérdidas de concentración ocurren principalmente a altas densidades de corriente debido a la transferencia de masa limitada de especies químicas por difusión a la superficie del electrodo. Las pérdidas de concentración en el ánodo son causadas por una descarga limitada de especies oxidadas desde la superficie del electrodo o por un suministro limitado de especies reducidas hacia el electrodo. Esto aumenta la relación entre las especies oxidadas y reducidas en la superficie del electrodo, lo que puede producir un aumento en el potencial del electrodo. En el lado del cátodo puede ocurrir lo contrario, causando una caída en el potencial del cátodo. En sistemas mal mezclados, también pueden surgir gradientes de difusión en el líquido a granel. Las limitaciones de transporte de masa en el fluido a granel pueden limitar el flujo de sustrato a la biopelícula, que es un tipo separado de pérdida de concentración (Logan, 2006).

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Aspectos generales

En este capítulo se describe el tipo de arquitectura que tuvo la celda, así como sus dimensiones, componentes y materiales que se utilizaron. También se mencionan las características de los electrodos, es decir, el tipo de material, sus dimensiones y la descripción del procedimiento que se empleó en cada uno de ellos, como lo fue el tratamiento del ánodo y la preparación del cátodo catalizado con dióxido de manganeso (MnO_2) depositado por síntesis espontánea. Además, se describe el procedimiento de activación de los canales sulfónicos que se le dio a la membrana intercambiadora de protones.

El desarrollo experimental se llevó a cabo considerando las siguientes etapas:

- ✓ Depósito del catalizador de MnO_2 sobre el cátodo (fibra de carbón).
- ✓ Activación de la membrana Nafion[®] 117.
- ✓ Ensamble de la celda tipo H.
- ✓ Aclimatación de la CCM.
- ✓ Caracterización de la CCM de doble cámara mediante curvas de polarización y potencia.

3.2 Diseño de la celda de combustible microbiana de doble cámara tipo “H”

3.2.1 Arquitectura

La celda de combustible microbiana (CCM) tuvo una configuración de doble cámara con un diseño de tipo “H”, el sistema consistió en dos cámaras de vidrio cilíndricas, una anódica y otra catódica con un diámetro de 6 cm y una altura de 8 cm, con un volumen por cada cámara de 226.20 cm³, obteniendo un volumen total de la celda de 452.39 cm³.

Las dos cámaras de la CCM se conectaron mediante un tubo que forma parte de cada compartimento de las cámaras de la celda, donde se colocaron dos empaques de cámara de llanta entre cada orificio y se insertó un separador en este caso una membrana intercambiadora de protones Nafion 117, con la finalidad de permitir el paso de protones del ánodo al cátodo y de restringir la difusión de oxígeno de la cámara catódica a la cámara anódica (Figura 3.1). Para tener un mejor soporte y evitar fugas entre la conexión de ambas cámaras de la celda, se colocó un soporte metálico rodeando la unión entre cada compartimento.

Para la operación de la cámara anódica se utilizó aguas residuales domésticas, para proveer el consorcio microbiano a la celda, este consorcio se mantuvo con medio mineral y se alimentó con acetato como fuente de carbono. En la cámara catódica se utilizó como electrólito agua a pH 7, lo suficiente para cubrir al cátodo y se suministró oxígeno en forma de aire mediante una bomba de pecera. La celda trabajó a temperatura ambiente.

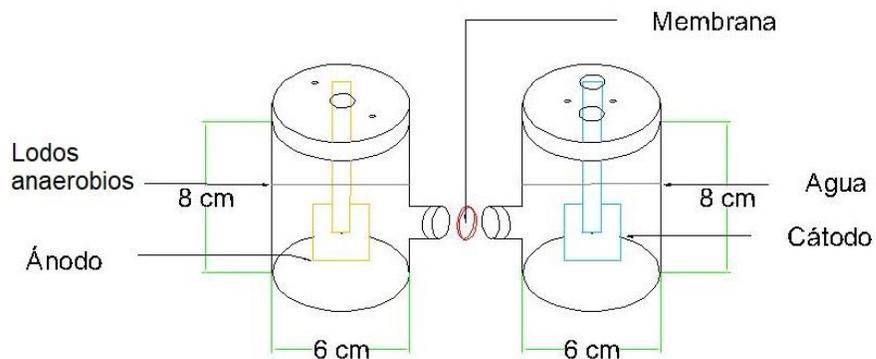


Figura 3.1 Esquema de la CCM de doble cámara en 3D

Fuente: Imagen propia

3.3 Electrodo

Se utilizó fibra de carbón para los electrodos. Las dimensiones tanto del ánodo como del cátodo fueron de 3 cm x 3 cm (Figura 3.2), con un área por cada cara de 9 cm² obteniendo una superficie total de trabajo de 18 cm².



Figura 3.2 Electrodo de fibra de carbón: (A) Ánodo y (B) Cátodo

Fuente: Imagen propia

Para el montaje de la celda, a cada electrodo se le cosió una extensión de fibra de carbón (Figura 3.3) con un largo de 14.5 cm y un ancho de 1 cm, además se le insertó un trozo de alambre de cobre por el interior a cada extensión para que tuviera mayor soporte la fibra de carbón y evitar un falso contacto, todo esto para realizar las conexiones al exterior y lograr monitorear el comportamiento de la celda mediante un multímetro.

3.3.1 Tratamiento del Ánodo

Se empleó un electrodo de fibra de carbón con un área total de 18 cm² para el cual se le realizaron dos lavados en un baño ultrasónico. Para el primero, se introdujo el electrodo en

un recipiente cerrado con acetona hasta cubrirlo completamente durante 10 minutos a una temperatura de 29°C. Para el segundo lavado se utilizó etanol a las mismas condiciones de tiempo y temperatura. Se sacó el electrodo y se dejó secar en aire a temperatura ambiente. A continuación, se sumergió el electrodo de fibra de carbón en ácido nítrico 50% v/v es decir, se agregó 150 mL de agua destilada y 150 mL de ácido nítrico para un volumen total de 300 mL suficiente para cubrir al electrodo, se puso en agitación durante 4 horas a 80°C, una vez terminado el tiempo se dejó reposar 30 minutos para que se enfriara la solución, después se sacó el electrodo y se dejó en un recipiente 30 minutos para que escurriera. Enseguida se introdujo el electrodo a la estufa de cultivo por 1 hora y media a 120°C con la finalidad de garantizar el secado por completo para que finalmente pueda ser utilizado. Este proceso se realizó para remover compuestos orgánicos y grasos que pueda tener la superficie del electrodo. La finalidad del tratamiento del ánodo fue favorecer la adhesión de las bacterias, así como disminuir la resistencia interna, además de promover la transferencia electrónica entre los microorganismos y el ánodo, en otras palabras, se incrementó el área del electrodo de carácter hidrofílico al añadir grupos funcionales basados en oxígeno como los siguientes (-COH, -CO y -COOH) (Cai et al., 2013).

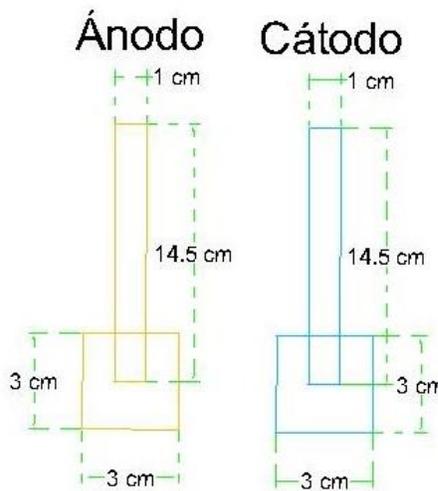


Figura 3.3 Esquema del arreglo en los electrodos en 2D

Fuente: Imagen propia

3.3.2 Preparación del Cátodo Catalizado con MnO₂

El cátodo fue catalizado con MnO₂ para analizar su desempeño ya que el dióxido de manganeso es un material de cátodo exitoso para baterías primarias o secundarias y se cree que es un catalizador de cátodo prometedor para aplicaciones de pilas de combustible alcalinas y baterías de metal-aire, ya que la reducción de oxígeno se pueden lograr actividades sobre el dióxido de manganeso en medios alcalinos, además de que es fácil de preparar (Zhang et al., 2009).

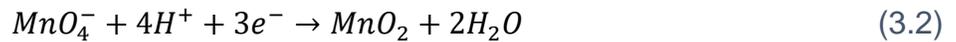
Se sumergió un electrodo de fibra de carbón con un área total de 18 cm² en una solución de 100 mL a 0.1 M de concentración de permanganato de potasio (KMnO₄) durante 8 horas aproximadamente, tiempo suficiente para preparar el cátodo catalizado. Para preparar la solución se pesó 0.31606 g de KMnO₄, enseguida se diluyó en agua destilada aforando a 100 mL. Mediante este procedimiento el MnO₂ es depositado espontáneamente sobre el electrodo de fibra de carbón, por simple inmersión del carbón en la solución. Una vez transcurrido el tiempo indicado se retiró el electrodo de la solución y se dejó reposar por 30 minutos para que escurriera el excedente. A continuación, se llevó a una estufa de cultivo a 90°C por 2 horas con la finalidad de que secase completamente. Después de haber terminado el procedimiento el cátodo catalizado pudo ser utilizado.

La síntesis del MnO₂ se puede dividir en cuatro etapas (Ma et al., 2007):

En la primera etapa se espera que los protones adsorbidos en los sitios básicos, que consisten en electrones π deslocalizados, en la superficie de la fibra de carbono pueden actuar como bases de Lewis capaces de absorber protones a su estructura π , de acuerdo con la ecuación 3.1.



Donde C_{π} es la superficie de carbón idealizada que tiene un máximo de π electrones. Esta etapa dura aproximadamente 20 minutos. De acuerdo con la ecuación (3.2), el ion MnO_4^- necesita protones y electrones para su reducción a MnO₂.



Los protones adsorbidos en los sitios básicos sobre la superficie de carbón durante la primera etapa se esperan sean desorbidos como iones permanganato (MnO_4^-) fueron absorbidos, produciendo una capa heterogénea sobre la fibra de carbón. Así, la segunda etapa comprende la reducción de iones MnO_4^- a MnO_2 por la fibra de carbón, esta etapa dura aproximadamente 230 min. Las últimas dos etapas indican la completa reducción de iones MnO_4^- proceso que dura aproximadamente 250 min.

3.4 Membrana Catiónica

Se utilizó una membrana de intercambio catiónico perfluorado sulfonado (Nafion[®]117) debido a que tiene una alta conductividad de protones, su estabilidad mecánica y química en su estado hidratado (Yaroslavtsev et al., 2012), con una geometría circular de 2.5 cm de diámetro y un área de 4.9 cm². La membrana fue colocada entre dos empaques, su estructura molecular posibilita que absorba agua, una vez húmedo, conduce selectivamente solamente iones de carga positiva bloqueando los iones de carga negativa. Para su uso esta membrana polimérica fue sometida a un proceso de activación de los canales sulfónicos, bajo el siguiente procedimiento:

1. Se purificó la membrana empleando una solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 3% a una temperatura de 85°C durante 30 minutos para ello se preparó aforando con agua destilada 5 mL de H_2O_2 al 30% para alcanzar un volumen total de 50 mL.
2. Se realizó el primer lavado de la membrana en H_2O destilada a 100°C durante 30 minutos, para el segundo lavado se cambia el agua y se realizó a la misma condición de tiempo y temperatura.
3. Se llevó a cabo la protonación durante 1 hora en una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.5 M a una temperatura de 85°C.

4. A continuación, se dejó reposar la membrana durante 48 horas en una solución de H_2SO_4 1 M de concentración con la finalidad de asegurar una adecuada protonación.
5. Después se efectuó un lavado de la membrana en H_2O destilada a una temperatura de 100°C durante 30 minutos, seguido de la repetición para un segundo lavado cambiando el agua.
6. Finalmente, la membrana se almacenó en H_2O destilada hasta su uso.

3.5 Electrólito

3.5.1 Anolito

El anolito de la CCM se conformó por aguas residuales domésticas, dichos lodos incluían un consorcio microbiano mixto, se utilizó un medio mineral de fosfatos y como sustrato (fuente de carbono) acetato de sodio (CH_3COONa) a una concentración de 0.3 M, para alimentar a la población microbiana. La tabla 3.1 muestra la composición del medio mineral.

Tabla 3.1 Composición del medio mineral y del acetato

	Componente	Concentración
Medio mineral	KCl	0.13 g/L
	NaH_2PO_4	3.32 g/L
	Na_2HPO_4	10.32 g/L
	NH_4Cl	0.31 g/L
	Agua destilada	1000 mL

3.5.2 Catolito

Para el catolito se utilizó agua de llave a un pH de 7 el cual fue suministrado durante el proceso de operación de la CCM; es importante mencionar que se observó que el nivel del agua requerido como catolito bajaba a los 2 días debido a que al volumen de la cámara era

pequeño y también a causa de la temperatura del ambiente, en consecuencia, se optó en agregar agua cada 2 días para que el oxígeno proporcionado por medio de una manguera estuviera en contacto directo con el agua. El oxígeno siendo el aceptor de electrones por el cátodo, se suministró mediante una bomba de pecera burbujeando aire.

3.6 Desarrollo Experimental

3.6.1 Ensamble de la Celda

Para el ensamble de la celda primero se colocó la membrana intercambiadora de protones rodeada de dos empaques, uniendo las dos cámaras y asegurándola con una pinza metálica, después se insertaron los electrodos en sus respectivos compartimentos y se sacaron las conexiones de fibra de carbón por un orificio que presentaba la tapa de cada cámara con la finalidad de tener las conexiones al exterior, enseguida se adicionaron los lodos anaeróbicos en la cámara anódica y se sellaron por completo los orificios con la finalidad de tenerla bajo condiciones anaerobias. Se agregó el agua en la cámara catódica, se cerró y se insertó por un orificio la manguera de la bomba de pecera que suministra el oxígeno para que finalmente la celda estuviera en marcha.

Las figuras 3.4 y 3.5 muestran el esquema y ensamble de la celda respectivamente, donde se puede apreciar la ubicación de todos sus componentes.

3.6.2 Etapa de Aclimatación

En esta etapa se puso en marcha la CCM, para ello se agregó el agua residual doméstica en la cámara anódica, en este paso las bacterias comenzaron a colonizar el ánodo para formar una biopelícula electroquímicamente activa (EAB, por sus siglas en inglés) con la

finalidad de tener un contacto microbio-electrodo para que se lleve a cabo la transferencia de electrones a la superficie del ánodo.

Para arrancar con la operación de la celda se adicionó en el día 6, 3 mL de inóculo (agua residual doméstica), 1 mL de medio mineral y 1 mL de acetato (0.3 M) como sustrato, los cuales fueron suministrados por medio de una jeringa e inyectado en uno de sus orificios, en este proceso se trabajó manteniendo la cámara anódica en condiciones anaerobias.

Durante el proceso de aclimatación se realizaron 2 transferencias tanto de inóculo (2 mL) como de sustrato (1 mL de medio mineral y 1 mL de acetato) en el día 6 y 12, mientras que para el día 22 solo se inoculó 2 mL de lodos.

En la cámara catódica se agregó agua suficiente de modo que el oxígeno suministrado estuviera en contacto directo con el agua para garantizar la transferencia de este mismo. Cada día se mantenía en observación la cámara catódica para que se le suministrara agua en caso de que le faltara.

En la etapa de aclimatación se estuvo monitoreando el voltaje de la CCM a circuito abierto mediante un multímetro durante un periodo de 5 días.

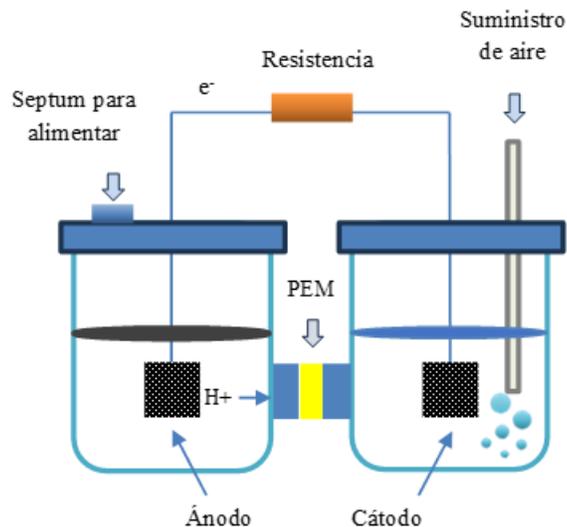


Figura 3.4 Esquema de la celda de combustible microbiana

Fuente: Imagen propia

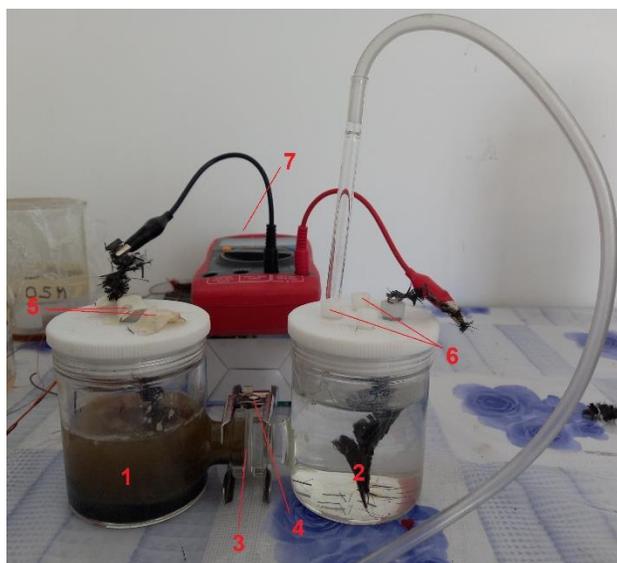


Figura 3.5 Ensamble de la CCM de doble cámara. (1) Cámara anódica, (2) cámara catódica, (3) membrana, (4) soporte metálico, (5) entradas para inocular/sustrato, (6) entradas para suministrar oxígeno y (7) multímetro.

3.6.3 Etapa de caracterización mediante curvas de polarización y potencia

Para caracterizar el contenido de la celda de combustible microbiana, existen técnicas espectroscópicas, electroquímicas y bioquímicas que son utilizadas para evaluar la estructura del producto, el uso del sustrato y los mediadores en las celdas de combustible microbianas. La voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés), voltamperometría de pulso diferencial (DPV, por sus siglas en inglés), cronoamperometría (CA), cronopotenciometría (CP), curvas de polarización, curvas de potencia, eficiencia coulombica, la resistencia y la eficiencia energética son métodos electroquímicos que permiten el análisis cualitativo de una CCM (Unal et al., 2019).

Además, se han adoptado muchos otros métodos electroquímicos y de análisis de materiales para evaluar las características de los electrodos de las CCM como espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) y Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) (Zhou et al., 2011).

Para este estudio se utilizó las curvas de polarización y potencia, que son herramientas efectivas para caracterizar y analizar celdas de combustible. Existen diferentes métodos para rastrear la curva de polarización de las celdas de combustible microbianas. El más simple se llama "método de resistencia variable" (Sathish-Kumar et al., 2012). Consiste en conectar diferentes resistencias externas (R_{ext}) a las celdas de combustible microbianas y medir la respuesta con respecto al voltaje de salida (Unal et al., 2019).

Para ello se conectó una R_{ext} en orden descendente comenzando por el valor más alto, del orden de 10,000 Ω hasta concluir en el más bajo de 2,000 Ω . Para obtener un resultado significativo se esperó unos minutos a que el sistema estuviera en condiciones de estado estable para obtener el voltaje en cada resistencia, el cual fue medido con un multímetro.

Usando la ley de Ohm, la intensidad de corriente se puede calcular para cada resistencia establecida con la ecuación 3.3.

$$I = E_{CCM} / R_{ext} \quad (3.3)$$

Donde:

I = Intensidad de corriente

E_{CCM} = Voltaje de la celda

R_{ext} = Resistencia externa

La curva de polarización de la CCM se obtuvo graficando el voltaje de la celda contra la densidad de corriente. Tomando en cuenta que la potencia entregada se obtuvo como el producto de la intensidad de corriente por el voltaje, es decir:

$$P_{CCM} = I \times E_{CCM} \quad (3.4)$$

La curva de potencia se realizó graficando la densidad de potencia contra la densidad de corriente, cabe destacar que la densidad de potencia de la CCM se normalizó al área del ánodo (mW m^{-2}) ecuación 3.5, debido a que la cantidad de área superficial del ánodo

disponible para que crezcan los microbios puede afectar la cantidad de energía generada, considerando que en sistemas donde el ánodo es suspendido en agua, el área se define como un área de superficie geométrica basada en ambos lados del electrodo, por lo tanto es común normalizar la producción de energía por el área superficial del ánodo (Logan, 2008).

$$P_{\text{ánodo}} = \frac{E_{CCM}^2}{A_{\text{ánodo}} R_{ext}} \quad (3.5)$$

Donde:

$P_{\text{ánodo}}$: Densidad de potencia

E_{CCM}^2 : Voltaje de la celda

$A_{\text{ánodo}}$: Área del ánodo

R_{ext} : Resistencia externa

La potencia es un parámetro importante que se puede utilizar para reflejar el rendimiento de las celdas de combustible microbianas. Además, la CCM describen la potencia de salida en función de la corriente. En general, existe una forma parabólica única máxima llamada (Punto de máxima potencia o MPP, por sus siglas en inglés) que surge cuando la resistencia exterior es igual a la resistencia interior de la celda. La resistencia interna (R_{int}) expresa una medida general de las pérdidas de voltaje interno de la celda de combustible microbiana (Unal et al., 2019).

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Aclimatación de la CCM de doble cámara tipo “H”

La finalidad de esta etapa fue promover el crecimiento del consorcio microbiano para formar una película alrededor del ánodo y efectuar la transferencia de electrones hacia el electrodo. La Figura 4.1 muestra el voltaje de la celda en función del tiempo de operación. Durante los primeros 5 días se observó un incremento exponencial de voltaje, alcanzando un máximo de 0.8 V. Posteriormente el voltaje comenzó a disminuir gradualmente registrándose 0.24 V a los 22 días de operación, esto pudo deberse al abatimiento de materia orgánica por los microorganismos contenidos en el ánodo. Para proveer la fuente de carbono a la CCM se suministró acetato (como se observa en la gráfica), incrementándose el voltaje a 0.33 V. El sistema se realizó en un periodo de 26 días.

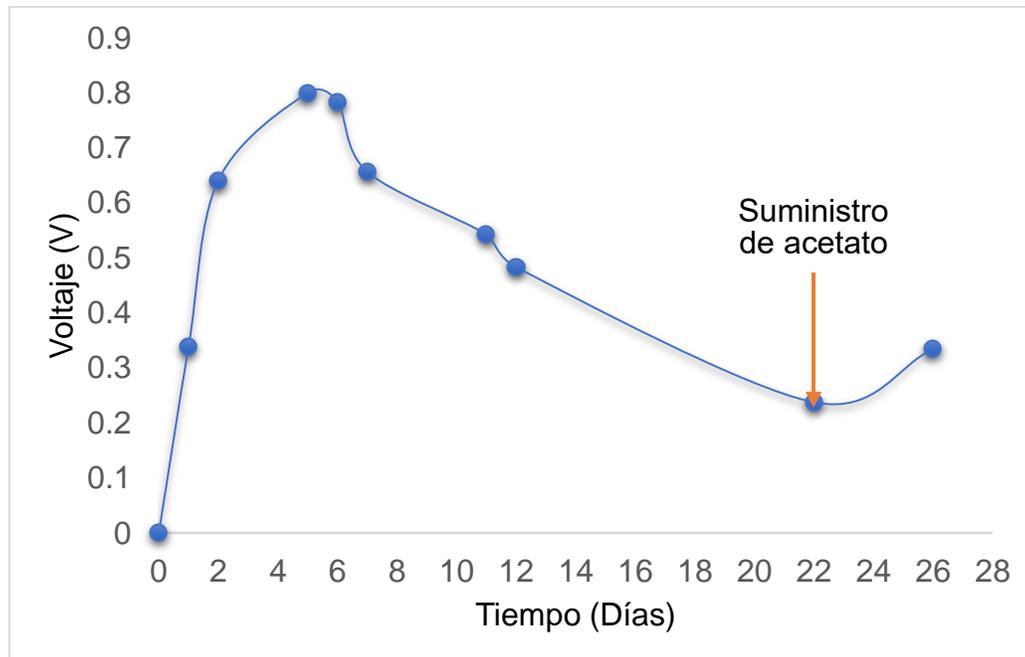


Figura 4.1 Comportamiento del crecimiento microbiano

Fuente: Imagen propia

4.2 Voltaje como una función de la Resistencia Externa

El voltaje es una función de la resistencia externa (R_{ext}), o carga en el circuito, y la corriente, donde la ley de ohm (ecuación 3.3) relaciona estas variables. Considerando que el voltaje más alto producido en un CCM es el voltaje de circuito abierto (OCV), por sus siglas en inglés. La CCM fue operada a esta condición hasta alcanzar un voltaje máximo de 0.60 V. Posteriormente la R_{ext} se varió de 10,000 Ω a 2,000 Ω , la figura 4.2 muestra el voltaje registrado para cada resistencia donde se puede apreciar que, al reducir la resistencia, el voltaje también disminuye.

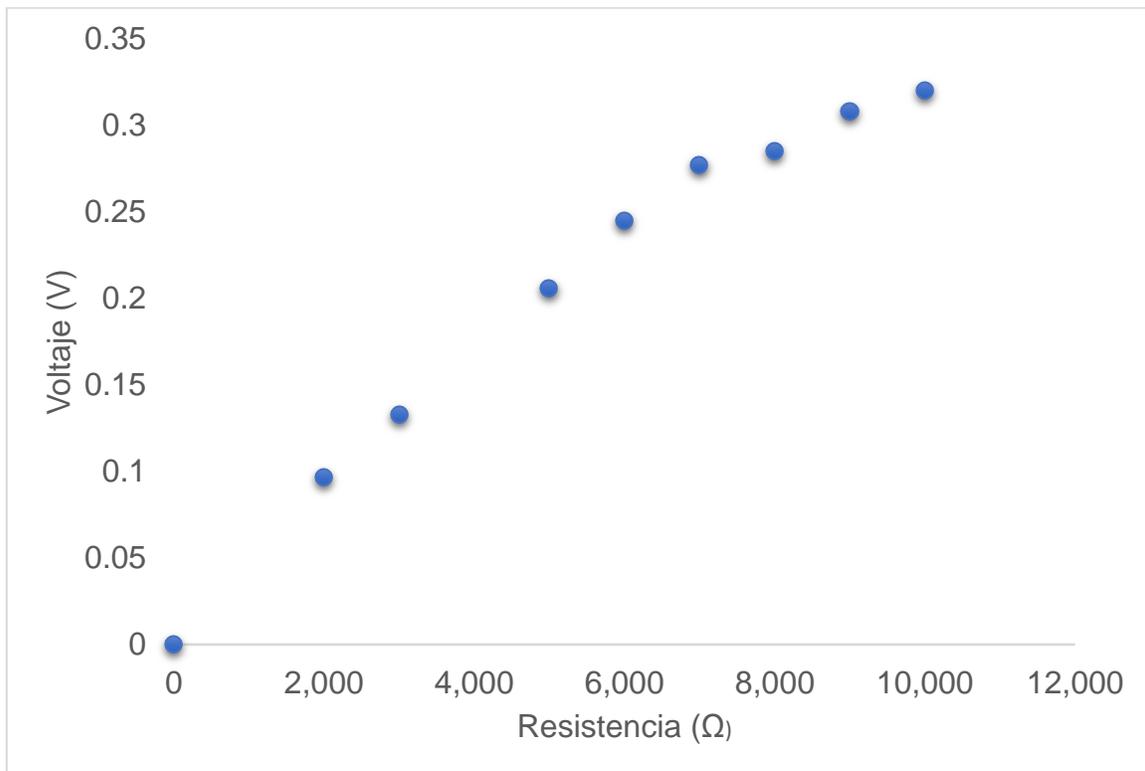


Figura 4.2 Barrido de resistencias de la CCM

Fuente: Imagen propia

4.3 Curva de polarización

En la Figura 4.3 se observa la curva de polarización obtenida en la CCM. Se puede observar que la celda alcanzó un voltaje a circuito abierto de 0.53 V decayendo rápidamente hasta 0.32 V, esta rápida pérdida de voltaje a bajas corrientes corresponden a las pérdidas por activación, es decir, la energía de activación que deben vencer las especies reactantes de ambos electrodos. En el ánodo influye el tipo de sustrato que se utilice, así como el cultivo microbiano, mientras que en el cátodo depende de la cinética de reducción (Rismani-Yazdi et al., 2008). En la Figura 4.3 también se puede observar una zona de caída de voltaje casi lineal en un intervalo de 0.3 y 0.25 V, en esta región se localiza el máximo pico de potencia que genera la celda, algunos de los factores que influyen en estas pérdidas son la configuración de la celda, así como la resistividad de los diferentes conductores, por ello es importante minimizar estas pérdidas de potencial para optimizar el desempeño de una CCM (Clauwaert et al., 2008). Finalmente, en la gráfica se observa una rápida caída de potencial en altas densidades de corriente.

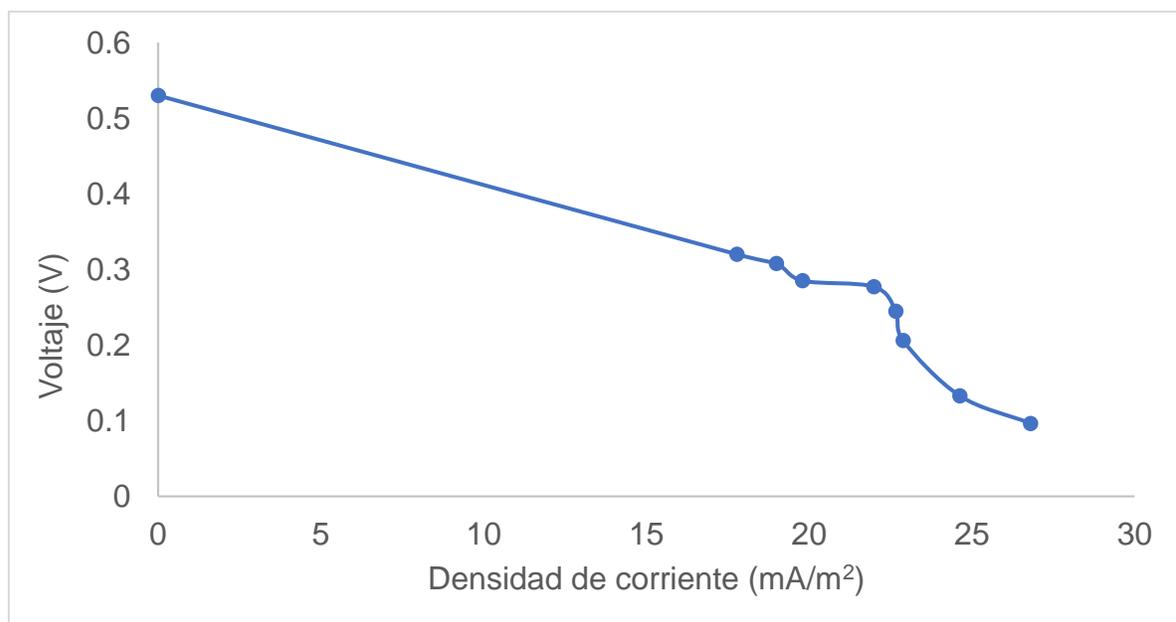


Figura 4.3 Curva de polarización empleando resistencias de 10,000 Ω a 2,000 Ω

Fuente: Imagen propia

4.4 Generación de potencia de la CCM

En la Figura 4.4 se muestra la densidad de potencia obtenida en la celda como una función de la densidad de corriente. La CCM obtuvo un máximo pico de potencia de 6.09 mW/m^2 con una densidad de corriente de 22 mA/m^2 . Fuentes et al., 2020 utilizaron el mismo método que este estudio donde depositaron el MnO_2 sobre carbono e identificaron la estructura cristalina del MnO_2 que fue de tipo birnesita mediante difracción de rayos x. El método empleado en este trabajo para depositar el catalizador sobre el cátodo de la CCM tiene varias ventajas respecto a otros métodos de síntesis, y sin duda es atractivo desde el punto de vista de costo-efectividad, ya que a diferencia de otros métodos de síntesis es sencillo y permite preparar un catalizador de bajo costo.

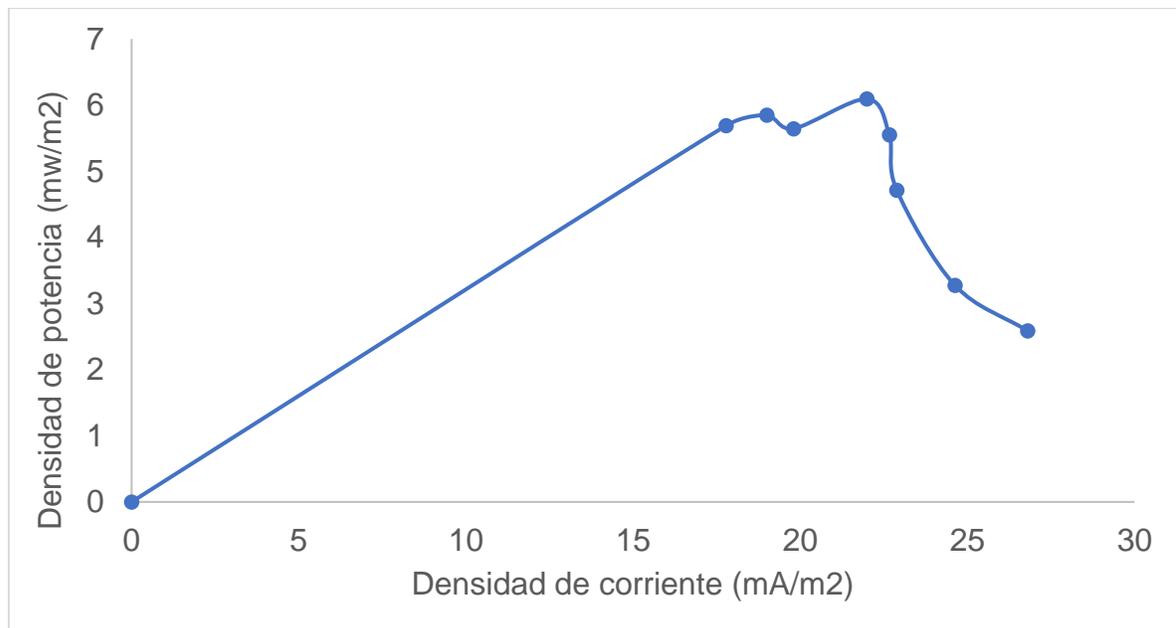


Figura 4.4 Evaluación de la máxima potencia generada en la CCM

Fuente: Imagen propia

A continuación, en la tabla 4.1 se presenta una recopilación de otras investigaciones sobre CCM para analizar sus resultados con respecto a este estudio que se realizó.

Tabla 4.1 Comparación del desempeño de distintas CCM a diferentes condiciones de operación

Tipo de celda	Electrodos Ánodo / Cátodo	Cultivo	Inóculo	Sustrato	Volumen de la celda	Densidad de Potencia $mW \cdot m^2$	Referencia
CCM de doble cámara	Alambre de cobre / Alambre de platino	-----	Lodos anaeróbicos de aguas residuales domésticas	Agua residual de yogurt	-----	1.93	(Abdullahi et al, 2023)
CCM de doble cámara	Placa de grafito / carbono simple	Enterobacter aerogenes.	Enterobacter aerogenes NCIM 2340 con mediador azul de toluidina	Agua residual de papel	1000 mL	42.646	(Patil et al, 2011)
CCM de una sola cámara conectado en serie	Tela de carbón / Platino sobre tela de carbón	Shewanella algae-MTCC-10608	Shewanella algae-MTCC-10608	Aguas residuales de productos lácteos	300 mL	62	(Choudhury et al, 2021)
CCM de doble cámara tipo "H"	Fibra de carbón / Fibra de carbón catalizado con MnO_2	Mixto	Lodos anaerobios de aguas residuales domésticas	Acetato y medio mineral	452.39 mL	6.09	Este estudio

Fuente: Imagen propia

De acuerdo con Abdullahi et al, 2023 utilizaron como inóculo lodos anaerobios de aguas residuales domésticas, adicionando como sustrato agua residual de yogurt, su estudio reportó una densidad máxima de potencia de 1.93 mW/m^2 con una densidad de corriente de 4.43 mA/m^2 , por otra parte también reportaron otros valores a diferentes condiciones de operación utilizando levadura de panadería (*Saccharomyces cerevisiae*) con una densidad

máxima de potencia de 0.32 mW/m^2 con una densidad de corriente de 0.81 mA/m^2 y 0.23 mW/m^2 con una densidad de corriente de 0.81 mA/m^2 empleando aguas residuales de yogurt. Sin embargo, los resultados indicaron que los lodos anaerobios pueden ser ricos en consorcios microbianos electroactivos ya que son capaces de realizar una transferencia continua de electrones directamente al electrodo conductor, además los microorganismos presentes en el lodo podrían utilizar mejor la materia orgánica presente en el agua residual del yogurt en comparación con las bacterias autóctonas del yogurt y *Saccharomyces cerevisiae*.

Por otra parte, Patil et al, 2011 demostraron la producción de electricidad inoculando *Enterobacter aerogenes* NCIM 2340, a diferentes condiciones de operación, en su trabajo utilizaron tres tipos de sustrato; aguas residuales de productos lácteos, de papel y de azúcar y como mediador rojo neutral y azul toluidina, en base a sus resultados obtenidos de los tres tipos de sustrato el que mayor producción de energía generó fueron las aguas residuales de papel empleando como mediador azul toluidina obteniendo una máxima densidad de potencia de 42.646 mW/m^2 , cabe señalar que el agua residual de papel fue más eficiente en comparación con las otras aguas residuales, además el uso de mediador como el azul de toluidina ayudo en la incrementación de energía en comparación con el rojo neutral.

En otro estudio Choudhury et al, 2021 emplearon tres celdas en serie variando el volumen, emplearon *Shewanella algae*-MTCC-10608 como inóculo, suministrando aguas residuales de productos lácteos como fuente de carbono. La mayor densidad de potencia que obtuvieron fue de 62 mW/m^2 con una densidad de corriente 141 mA/m^2 debido a que las aguas residuales lácteas contienen un alto contenido de materia orgánica y nutrientes.

En este trabajo se obtuvo una máxima densidad de potencia 6.09 mW/m^2 con una densidad de corriente 22 mA/m^2 , lo cual muestra que es factible obtener electricidad empleando un catalizador de dióxido de manganeso depositado espontáneamente sobre el electrodo de fibra de carbón, y a diferencia de otros métodos de síntesis es sencillo y permite preparar un catalizador de bajo costo.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

- La CCM de doble cámara tipo “H” es una de las configuraciones más sencillas de operar y de bajo costo.
- En este estudio se sintetizó MnO_2 sobre un cátodo de fibra de carbón por simple inmersión del electrodo en una solución acuosa de KMnO_4 . Fuentes et al., 2020 emplearon este método obteniendo la estructura cristalina de MnO_2 tipo birnesita.
- Empleando este material catalítico en una CCM tipo H, se obtuvo una máxima producción de potencia de 6.09 mW/m^2 con una densidad de corriente de 22 mA/m^2 .
- El agua residual doméstica constituye un pasivo ecológico que puede emplearse en una CCM para generar electricidad, al mismo tiempo que depuran estos residuos.
- Para futuros trabajos, se sugiere optimizar la configuración de la celda para reducir las pérdidas óhmicas, además de aumentar la conductividad del sistema para mejorar la producción de potencia.

REFERENCIAS

- Abbas, S. Z., Rafatullah, M., Ismail, N. and Syakir, M. I. (2017). A review on sediment microbial fuel cells as a new source of sustainable energy and heavy metal remediation: mechanisms and future prospective. *International Journal of Energy Research*, 41, 1242–1264.
- Abdullahi, S., Umar, A.A., Gumel, A.M., Ubale, A.M. and Abubakar, U.S. (2023). Preliminary Studies Comparing Electrogeneration by a Bacteria and *Saccharomyces cerevisiae* in a Microbial Fuel Cell. *Renewable Energy Journal FUDMA*, 1(1), 13 – 18.
- AlAnazi, M., Ghrib, T., Ercan, F., Alsubaie, M., Demirci, T., Kaygili, O., Kayed, T., S., Ercan, I. (2023). Structural, optical, and electrical investigation of multilayered MnO₂(n)/NiO(p) heterojunctions for supercapacitors applications. *Surfaces and Interfaces*, 42, 103321.
- Bagher, A. M., Vahid, M., Mohsen, M. and Parvin, D. (2015). Hydroelectric Energy Advantages and Disadvantages. *American Journal of Energy Science*, 2(2), 17-20.
- Cai, H., Wang, J., Bu, Y and Zhong, Q. (2013). Treatment of carbon cloth anodes for improving power generation in a dual-chamber microbial fuel cell. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88(4), 623–628.
- Chaturvedi, A., y Kundu, P., P. (2021). Recent advances and perspectives in platinum-free cathode catalysts in microbial fuel cells. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105662.
- Chen, J., Liu, Y., Yang, J., Wang, H., Liu, H., Cao, S., Zhang, X., Wang, R., Liu, Y., Yang, Y. (2022). The potential of Co₃O₄ nanoparticles attached to the surface of MnO₂ nanorods as cathode catalyst for single-chamber microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 346, 126584.

Chen, W., Liu, Z., Li, Y., Liao, Q. and Zhu, X. (2021). High electricity generation achieved by depositing rGO@MnO₂ composite catalysts on three-dimensional stainless-steel fiber felt for preparing the energy-efficient air cathode in microbial fuel cells. *Energy*, 222, 119971.

Choudhury, P., Bhunia, B., Bandyopadhyay, T. K. and Ray, R. N. (2021). The Overall Performance Improvement of Microbial Fuel Cells Connected in Series with Dairy Wastewater Treatment. *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 12(1), 101-111.

Clauwaert, P., Aelterman, P., Pham, T., H., Schampelaire, L., D., Carballa, M., Rabaey, K., Verstraete, W. (2008). Minimizing losses in bio-electrochemical systems: the road to applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 79, 901-913.

Deng, P., Fang, H., Liu, R., Guo, X., Chen, P. (2022). One-pot hydrothermal synthesis of flower-like MnO₂ nanostructure with rich oxygen vacancy for catalysis thermal-induced pyrolysis of energetic molecular perovskite. *Vacuum*, 203, 111234.

Dessie, Y., Tadesse, S., Eswaramoorthy, R. and Abebe, B. (2019). Recent developments in manganese oxide-based nanomaterials with oxygen reduction reaction functionalities for energy conversion and storage applications: A review. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 4(3), 353-369.

Du, Z., Li, H. and Gu, T. (2007). A state of the art review on microbial fuel cells: A promising technology for wastewater treatment and bioenergy. *Biotechnology Advance*, 25(5), 464-482.

Ellabban, O., Abu-Rub, H. and Blaabjerg, F. (2014). Renewable energy resources: Status, prospects and their enabling technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 39, 748–764.

Fadzli, F. S., Bhawani, S. A. and Mohammad, R. E. A. (2021). Microbial Fuel Cell: Recent Developments in Organic Substrate Use and Bacterial Electrode Interaction. *Journal of Chemistry*, 2021, 1-16.

Flimban, S. G. A., Ismail, I. M. L., Kim, T. and Oh, S. E. (2019). Overview of Recent Advancements in the Microbial Fuel Cell from Fundamentals to Applications: Design, Major Elements, and Scalability. *Energies*, 12(17), 3390.

Fuentes, M., C., Juárez, K., Gamboa, S., Tirado, A., Alvarez, A. (2020). Improving the power density of a Geobacter consortium-based microbial fuel cell by incorporating a highly dispersed birnessite/C cathode. *Journal Chemical Technology Biotechnology*, 95(12), 3169-3178.

Gaurav, N., Sivasankari, S., Kiran, GS., Ninawe, A. and Selvin, J. (2017). Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73, 205–214.

HaoYu, E., Cheng, S., Scott, K. and Logan, B. (2007). Microbial fuel cell performance with non-Pt cathode catalysts. *Journal of Power Sources*, 171(2), 275–281.

Hussain, A., Arif, S. M. and Aslam, M. (2017). Emerging renewable and sustainable energy technologies: State of the art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 12–28.

IEA. (2022). World Energy Outlook 2022. IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022>.

Kabir, E., Kumar, P., Kumar, S., Adelodun, A. A. and Kim, K. (2018). Solar energy: Potential and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 894–900.

Kalathil, S., Patil, S. A. and Pant, D. (2018). Microbial Fuel Cells: Electrode Materials. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*, 7, 309–318.

Khera, J. and Chandra, A. (2012). Microbial Fuel Cells: Recent Trends. *Proc. Natl. Acad. Sci. Sect. A Phys. Sci.*, 82(1), 31–41.

Khilar, S., Pandit, S., Ghangrekar, M. M., Das, D. and Pradhan, D. (2013). Graphene supported α -MnO₂ nanotubes as a cathode catalyst for improved power generation and wastewater treatment in single-chambered microbial fuel cells. *RSC Advances*, 3, 7902-7911.

- Kitafa, B. A. and Obaid Al-saned, A. J. (2021). A Review on Microbial Fuel Cells. *Engineering and Technology Journal*, 39(1A), 1-8.
- Li, X., Hu, B., Suib, S., Lei, Y. and Li, B. (2010). Manganese dioxide as a new cathode catalyst in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(9), 2586–2591.
- Logan, B. E. (2008). *Microbial Fuel Cells*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Logan, B. E. (2009). Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. *Nature Reviews Microbiology*, 7, 375-381.
- Logan, B. E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., ... Rabaey, K. (2006). Microbial Fuel Cells: Methodology and Technology. *Environmental Science & Technology*, 40(17), 5181-5192.
- Lovely, D. R. (2006). Bug juice: harvesting electricity with microorganisms. *Nature Reviews Microbiology*, 4, 497–508.
- Lu, M., Kharkwa, S., Ng, H. Y. and L, S. F. Y. (2011). Carbon nanotube supported MnO₂ catalysts for oxygen reduction reaction and their applications in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(12), 4728-4732
- Ma, S. B., Ahn, K. Y., Lee, E. S., Oh, K. H. and Kim, K. B. (2007). Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes. *Carbon*, 45(2), 375-382.
- Mahmoud, R. H., Hassan, R. Y. A., Samhan, F. A., Ali, G. H. and Ibrahim, M. K. (2018). Nano-structure cathode catalysts for improving Microbial fuel cell performance. *Research Journal of Biotechnology*, 13(12).
- Majidi, M. R., Farahani, F. S., Hosseini, M. and Ahadzadeh, I. (2019). Low-cost nanowired α -MnO₂/C as an ORR catalyst in air-cathode microbial fuel cell. *Bioelectrochemistry*, 125, 38-45

Merino-Jimenez, I., Santoro, C., Rojas-Carbonell, S., Greenman, J., Ieropoulos, I. and Atanassov, P. (2016). Carbon-Based Air-Breathing Cathodes for Microbial Fuel Cells. *Catalysts*, 6, 127.

Min, B., and Logan, B. E. (2004). Continuous Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell. *Environmental Science & Technology*, 38(21), 5809–5814.

Min, B., Cheng, S. and Logan, B. E. (2005). Electricity generation using membrane and salt bridge microbial fuel cells. *Water Research*, 39, 1675–1686.

Mirza, U. K., Ahmad, N. and Majeed, T. (2008). An overview of biomass energy utilization in Pakistan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(7), 1988–1996.

Mohtasham, J. (2015). Review Article-Renewable Energies. *Energy Procedia*, 74, 1289 – 1297.

Ong, H. R., Woon, C. W., Ahmad, M. S., Yousuf, A., Cheng, C. K. and Khan, Md. M. R. (2018). Facile Synthesis of PVP-MnO₂/CNT Composites as ORR Electrocatalyst for an Air-Cathode Microbial Fuel Cell. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(8), 7789–7799.

Ong, Y., Ho, L., Ong, S., Banjuraizah, J., Ibrahim, A. H., Thor, S. and Yap, K. (2021). A highly sustainable hydrothermal synthesized MnO₂ as cathodic catalyst in solar photocatalytic fuel cell. *Chemosphere*, 263, 128212.

Pandit, S., Sengupta, A., Kale, S. and Das, D. (2011). Performance of electron acceptors in catholyte of a two-chambered microbial fuel cell using anion exchange membrane. *Bioresource Technology*, 102(3), 2736–2744.

Patil, V. D., Patil, D. B., Deshmukh, M. B. and Pawar, S. H. (2011). Comparative Study Of Bioelectricity Generation Along With The Treatment Of Different Sources Of Wastewater. *International Journal of Chemical Sciences and Applications*, 2(2), 162-168.

Phonsa, S., Sreearunothai, P., Charojrochkul, S., Sombatmankhong, K. (2018). Electrodeposition of MnO₂ on polypyrrole-coated stainless steel to enhance electrochemical activities in microbial fuel cells, *Solid State Ionics*, 316, 125-134.

Prasad, J., y Tripathi, R., K. (2022). Review on improving microbial fuel cell power management systems for consumer applications. *Energy Reports*, 8, 10418-10433.

Qiu, S., Guo, Z., Naz, F., Yang, Z., Yu, C. (2021). An overview in the development of cathode materials for the improvement in power generation of microbial fuel cells. *Bioelectrochemistry*, 141, 107834.

Rahimnejad, M., Bakeri, G., Najafpour, G., Ghasemi, M. and Oh, S. (2014). A review on the effect of proton exchange membranes in microbial fuel cells. *Biofuel Research Journal*, 1, 7-15.

Rismani-Yazdi, H., Carver, S. M., Christy, A. D. and Tuovinen, O. H. (2008). Cathodic limitations in microbial fuel cells: *An overview*. *Journal of Power Sources*, 180(2), 683–694.

Rodrigo, M. A., Cañizares, P. and Lobato, J. (2010). Effect of the electron-acceptors on the performance of an MFC. *Bioresour Technol*, 101(18), 7025-9.

Roy, S., Marzorati, S., Schievano, A. and Pant, D. (2017). Microbial Fuel Cells. *Encyclopedia of Sustainable Technologies*, 3, 245–259.

Santoro, C., Arbizzani, C., Erable, B. and Ieropoulos, L. (2017). Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review. *Journal of Power Sources*, 356, 225-244.

Sathish-Kumar, K., Feria, O. S., Vera, R. H., Huerta, G. V. and Varaldo, H. M. P. (2012). Comparison of Various Techniques to Characterize a Single Chamber Microbial Fuel Cell Loaded with Sulfate Reducing Biocatalysts. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 15, 195-201.

Shukla, A. K., Suresh, P., Berchmans, S. and Rajendran, A. (2004). Biological fuel cells and their applications. *Current Science*, 87(4), 455-468.

Unal, F. A., Calimli, M. H., Burhan, H., Sismanoglu, F., Yalcin, B. and Şen, F. (2019). Microbial Fuel Cells Characterization. *Materials Research Foundations*, 46, pp. 75-100.

Wisniak, J. (2015). Electrochemistry and Fuel Cells: The Contribution of William Robert Grove. *Indian Journal of History of Science*, 50(3), 476-490.

Yahyaoui, I. (2018). *ADVANCES IN RENEWABLE ENERGIES AND POWER TECHNOLOGIES Volume 2: Biomass, Fuel Cells, Geothermal Energies, and Smart Grids*. Elsevier Science.

Yang, S., Liu, Z., Hou, J. and Zhou, Yu. (2015). Preparation and properties of nickel foam air cathode with MnO₂/S-AC catalyst for microbial fuel cells. *CIESC Journal*, 66, 202-208.

Yaroslavtsev, A. B., Dobrovolsky, Y. A., Shaglaeva, N. S., Frolova, L. A., Gerasimova, E. V. and Sanginov, E. A. (2012). Nanostructured materials for low-temperature fuel cells. *Russian Chemical Reviews*, 81(3), 191- 220.

Zhang, L., Liu, C., Zhuang, L., Li, W., Zhou, S. and Zhang, J. (2009). Manganese dioxide as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 24(9), 2825–2829.

Zhou, M., Chi, M., Luo, J., He, H. and Jin, T. (2011). An overview of electrode materials in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196, 4427–4435.

Zuo, Y., Zhu, Y., Tang, X., Zhao, M., Ren, P., Su, W., Tang, Y., Chen, Y. (2020). MnO₂ supported on acrylic cloth as functional separator for high-performance lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 464, 228181.



Asunto: Voto Aprobatorio

DR. GREGORIO BAHENA DELGADO
DIRECTOR DE LA EESX

PRESENTE

Por medio del presente, los revisores de la tesis que lleva por título: **“ANÁLISIS EXPERIMENTAL DEL DESEMPEÑO DE MnO₂ COMO CATALIZADOR EN UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA”**. Que ha realizado la pasante de la Licenciatura en **Ingeniería Química, Jenny Calzado Aragón**, otorgamos nuestro voto de aprobación para su impresión por haberse realizado las correcciones consideradas pertinentes de nuestra parte.

Atentamente
Por una humanidad culta

Dra. María del Carmen Fuentes Albarrán

Dr. Fidel Benjamín Alarcón Hernández

M.C.I. María Lucrecia Díaz Flores

Dr. José Luis Gadea Pacheco

Mtro. Israel Santibáñez Vázquez





Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

MARIA DEL CARMEN FUENTES ALBARRAN | Fecha:2024-01-24 11:50:46 | Firmante

rPFVzq4a2Y/Lb8Tuybc0ukRaU/VOpBgKpvxvT3ADBWv2npuxviaCaj19mnnvI8AEly3SGnQLTFNr44v7H61VN9h/tUr6klptGj3r2OLwt7QSiUyFHxUk0d+mX5JAP1/DufYuu4UjbLzGq7uQbwQbs6AC5lAbls1m6HzMfwxjZBWZo2/zxwC2G0z8pxvlqRQ2wYBOpsMHqTHaV5JLZsNQfv7HtH9wdID7sPgQtn4GDfFnQ2Wfecf4WTQyQRReeDwwMi541d97oCmYHuPRWd9TTwl2fgr/fdUofkiKZmvHPKTYcl2MRdcPZIMx5Cjjq+saYH+vt9eT4JpSDcQsJGA==

JOSE LUIS GADEA PACHECO | Fecha:2024-01-24 11:56:06 | Firmante

L36jr4zRVuqwrMqJU5xB6h0kDIhGKdYNOXPMe2cEBgwWbaVeucrgWwaGc4iVVuuEIIIVHMXQyib84YUB+NfCfJpJl1gpqe7Gxg4ypJsnR/eQ2jWoLYkFzWWT84ryrvCik/kjliWZYr6AORvRoxVA1SeZyir5p+v85yYt5u7fzKPL8EeBDqvMjpv6XOi8IUQVl4vp77iVEuK+Y5iFtFj1d2znp71QhRrQA8s0Orlbg5UFgpdyME2Cmbos4eCzpmYU+hk2i7TI92oboueNASACERDASreq24DcoltxY3LW6zHUWNaTw/0e6e7fJ7LoKtJxB4tkwwYNmwfS7UJH0Q==

FIDEL BENJAMIN ALARCON HERNANDEZ | Fecha:2024-01-24 11:58:34 | Firmante

nrv+X74i+D47Q6xix7yWM69+cdDaxSUDVOpJ1NF5DC5Jdan1AyeHj+hLQv0Qao3lthrhGi1JzgsqcKh3Zlinygw5JifpTgfyVDbgMlz0HdUuY01HNZuXEitU9O+gBCwMQ1bLuykurmQ4r1L9peq55JV2y9+Fnx56MsP4KeHAJUyT5hC2JzXOntAkDej1nEGEW3Tp4Bd949Lz5Rl2h0XkVfkocsHSCxWf6hd8N6N4RE2XOPPxQsUoPsqmyfNcgLEall5pnHyfVfH9fy1KFxhMjx3yT+ueH7MaYH3KehbxcWiK5tJVFHpTLixAO6G+VuDnUVv9ZTb8wml1X+9nRcaQ==

ISRAEL SANTIBAÑEZ VAZQUEZ | Fecha:2024-01-24 12:36:48 | Firmante

o4+9KzLMU7VXHe+HJmxvN+viFAQzpjJUvbi7Z00YJKrCWkVegVZCHhMLmsRKWLMt7chxBldxuAGLPwSp5LNNMwL8AQKqdsuyRjdallvGkGVgexmWnEV2NStQ6X7nBITFRb/TRxtoXfJbetNLbcYinXsQ814qQlF47HPGxOWjVCO669kK19p+NEjnV19wt3+dLqGyObQLvzlniG9tPKpTUk0+odwXLY zeaG0bacvRSRmvl32kGTPcOKIs/lyMVd7+BHjCTDiZz1BmtByd4lkOqibU4nhihZRO6oCSNDEsUC89OIqer5dEOSHIOUdO0WJq7ytllevXzRaXUjvGw==

MARIA LUCRECIA DIAZ FLORES | Fecha:2024-02-14 14:26:07 | Firmante

eLqUzQO/0NIIM5UBDv1K7OJ03WT68AauvW2frjHsqRDNEBtGdfZMokJLQRKpYJZfZvQDJB9XVi2CUIKtr/E39W9aJpB2kaS4MzAuUceyGARgXxExy5XpiDn2UOWpcCwlg5bzF0gCjDo7yvKBXUO2Vf6VqAF8n1mJvxQ4EB8siVsJi+wulv4HE1KiS9zHgwXeKvVc8wpSwgV0sZeJ8Z25AYJg5yVB8X9B/2DepZ+Hnw4pb6NkV9lZegqLQxRkEsHUANMRp6b0wTFpMWfybpaDaHtFCRMIo8n01tK0JyqWM/KA4vqhy1+/fH73vWVSdSfVcAwrdIUf2P5ZGs0cYY66Q==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



NfSUG7axT

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/s8iFURj1HjAUW9mzALz9Enhc8v1MscYk>

