



**COORDINACIÓN DE GOBERNANZA DEL
AGUA Y FORTALECIMIENTO DE
CAPACIDADES**

**SUBCOORDINACIÓN DE POSGRADO Y
EDUCACIÓN CONTINUA**

T E S I S

**PRODUCCIÓN DE BIOELECTRICIDAD Y REMOCIÓN DE MATERIA
ORGÁNICA EN CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS
UTILIZADAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES
INDUSTRIALES**

que para obtener el grado de

Maestra en Ciencias y Tecnología del Agua

p r e s e n t a

Dulce María Isidro Santos

Tutora: Dra. Petia Mijaylova Nacheva

Jiutepec, Morelos

2024



Con fundamento en los artículos 21 y 27 de la Ley Federal del Derecho de Autor y como titular de los derechos morales y patrimoniales de la obra titulada "PRODUCCIÓN DE BIOELECTRICIDAD Y REMOCIÓN DE MATERIA ORGÁNICA EN CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS UTILIZADAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES", otorgo de manera gratuita y permanente al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua la autorización para la publicación de la obra en cualquier medio, incluido el electrónico, y la divulguen entre su personal, estudiantes, repositorios o terceras personas, sin que pueda percibir por tal divulgación una contraprestación.

Dulce María Isidro Santos

Jiutepec, Morelos a 22 de marzo de 2024.

MAESTRÍA EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA DEL AGUA
(SISTEMAS AMBIENTALES)

Comité tutorial:

Dra. Petia Mijaylova Nacheva

Dra. Tania Gutiérrez Macias

Dr. Edson Estrada Arriaga

Dr. Carlos David Silva Luna

Dr. Juan Gabriel García Maldonado

Directora de tesis



Dra. Petia Mijaylova Nacheva

Jiutepec, Morelos, México, abril, 2024
Instituto Mexicano de Tecnología de Agua

DEDICATORIA

“Lo que más amo de la ciencia es que a medida que aprendes, realmente no obtienes respuestas, solo tienes mejores preguntas”

John Green

*Al **Instituto Mexicano de Tecnología del Agua**, por darme los medios e instalaciones para poder desarrollar el presente trabajo de investigación.*

*Mi más sincera gratitud y reconocimiento a la **Dra. Petia Mijaylova Nacheva**, por no solo ser una excelente guía académica, sino también por su empatía y su inmensa calidez humana.*

Agradezco a cada uno de mis sinodales por su tiempo y orientación académica para el logro de la presente investigación.

A cada uno de mis amigos y compañeros de generación, cuyas aportaciones, gran conocimiento y sincera amistad me ayudaron a aprender aún más y a poder lograr concluir este gran proyecto.

*A **Issac Palacios G.** y a mi hijo **Isaac Emilio Palacios I.***

AGRADECIMIENTOS

Siempre a ti mi Dios, que con tu infinita misericordia, amor y sabiduría me diste fuerzas para poder cumplir una meta más en mi vida.

A ti Isaac, por darme tu amor e inmenso apoyo día a día.

A mi madre Amalia y a mi hermano Raúl por su amor, paciencia y apoyo infinito durante este camino de aprendizaje.

A mis abuelos Simón Santos (QEPD) Y Dolores Rodríguez por ser mi más grande ejemplo y mis eternos ángeles.

Agradezco especialmente a la Mtra. Sofía Martínez Taylor, Mtra. Kristel Neri Nájera y al Mtro. Favio Avilez Ávila.

Al Ing. Luis Fernando Sánchez Castañeda, quien me impulso y orientó para dar el primer paso en este maravilloso camino de enseñanzas y aprendizaje.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	Página
Índice de figuras	I
Índice de tablas	III
Glosario de términos y abreviaturas	IV
Resumen	VI
Abstract	VIII
Introducción	X
Capítulo 1 Hipótesis y objetivos	1
1.1. Hipótesis	1
1.2. Objetivos	1
1.2.1. Objetivo general	1
1.2.2. Objetivos específicos	1
Capítulo 2 Marco teórico y fundamentos de la investigación	2
2.1. Sistemas Bioelectroquímicos: Celdas de Combustible Microbianas	2
2.2. Arquitecturas de celdas de combustible microbianas	5
2.3. Factores que afectan el rendimiento de una CCM	8
2.3.1. pH	8
2.3.2. Temperatura	9
2.3.3. Electroodos	9
2.3.3.1. Ánodo	9
2.3.3.1.1. Acondicionamiento del ánodo	12
2.3.3.2. Cátodo	13
2.3.3.4. Membrana de intercambio de protones	14
2.3.3.4.1. Generalidades de la membrana de Nafion® 117	15
2.3.3.5. Resistencia interna y externa	15
2.3.3.6. Campo magnético	16
2.4. Sustrato e inóculo	16
2.5. Bioelectrogénesis y mecanismos transportadores de electrones	21
2.5.1. Transferencia directa de electrones	21
2.5.2. Transferencia mediada de electrones	22
2.5.3. Mediadores químicos	22
2.6. Mediadores químicos en las CCM's: Fe y Mn	23
2.7. Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)	25
2.8. Microorganismos electrogénicos	26
2.9. Evaluación del desempeño eléctrico	28
2.9.1. Voltaje	28
2.9.2. Corriente eléctrica	28
2.9.3. Potencia	29
2.9.4. Densidad de corriente	29

2.9.5.	Densidad de potencia	29
2.9.6.	Potencia volumétrica	30
2.9.7	Eficiencia coulombica	30
2.10.	Pruebas electroquímicas	30
2.10.1.	Voltamperometría cíclica	30
2.10.2.	Curva de polarización	32
2.10.3.	Potencial a circuito abierto	32
2.11.	CCM's en el tratamiento de aguas residuales industriales	33
2.11.1.	CCM en la industria azucarera, cervecera, láctea y del cuero: comparativa de eficiencias de producción energética	33
2.11.2.	CCM en la industria azucarera	34
2.11.3.	Industria chocolatera	36
2.11.4.	Tratamiento de aguas residuales de confitería	37
2.11.5.	Desechos de la industria agroalimentaria como sustrato de las CCM's	38
Capítulo 3	Metodología	39
3.1.	Sistema experimental de trabajo	39
3.1.1.	Membrana Nafion® 117 de Dupon	43
3.1.2.	Electrodos	44
3.1.3.	Catolito	45
3.1.4.	Sustratos: aguas residuales de confitería	46
3.2.	Desarrollo experimental	49
3.3.	Monitoreo de la generación de energía eléctrica	50
3.4.	Análisis y cálculos	52
Capítulo 4	Resultados y discusión	54
4.1.	Voltaje a circuito abierto (VCA)	54
4.2.	Voltaje a circuito cerrado (VCC)	58
4.3.	Remoción de DQO con respecto al voltaje	62
4.4.	Comportamiento del pH	66
4.5.	Comportamiento de la conductividad eléctrica	68
4.6.	Curvas de polarización	69
4.7.	Potencial a Circuito Abierto (PCA)	73
4.8.	Voltamperometría cíclica	74
Capítulo 5	Conclusión	77
Capítulo 6	Referencias bibliográficas	78

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
2.1.	Número de publicaciones y citas de CCM's. 2
2.2.	Estructura general de una CCM, sus elementos principales y funciones. 3
2.3.	Esquema de una clasificación simple de las CCM basado en su configuración, tipo de electrodo, separador y estructura del separador, tipo de flujo y tipo de sustrato. 5
2.4.	Diferentes configuraciones de CCM utilizadas para generación de bioenergía, biorremediación y tratamiento de aguas residuales. 6
2.5.	Fotografías digitales de CCM's a gran escala. 7
2.6.	Fotografías digitales de CCM's a escala laboratorio. 8
2.7.	Esquema general de un electrodo anódico. 10
2.8.	Ejemplificación de algunos tipos de ánodos carbonosos 2D y 3D. 11
2.9.	Estructura química y canales llenos de agua de la membrana de intercambio de protones de Nafion®. 15
2.10.	Reacciones anódicas y catódicas en base a hidrólisis de sustratos. 18
2.11.	Mecanismo de transferencia de electrones dentro de la cámara anódica de la CCM. A) La bacteria electrogénica transfiere los electrones a través de mediadores redox; B) Transferencia directa de electrones con ayuda de proteína periférica membranal; C) Transferencia de electrones mediante pilis o nanohilos. 21
2.12.	Microorganismos electrogénicos reportados por su densidad de potencia para cultivos puros de microorganismos en el ánodo. 27
2.13.	Componentes básicos para una prueba electroquímica: (a) estación de trabajo electroquímica Autolab, modelo Metrohma; (b) celda electroquímica de vidrio de tres electrodos (ER, ET, EA) con controlador de temperatura por flujo de agua conectando al espacio para baño termostático. 31
2.14.	Curva de polarización típica para una celda de combustible con membrana de intercambio protónico. 32
2.15.	Importancia de los parámetros operativos: (a) tipo de agua residual industrial; (b) tipo de ánodo; (c) tipo de cátodo; (d) tipo de intercambiador de protones. 34
2.16.	(a) Curva de polarización (voltaje de celda frente a densidad de corriente) y (b) curva de potencia (densidad de potencia frente a densidad de corriente) obtenido en este estudio a diferentes concentraciones de DQO. 36
3.1.	Diagrama de la metodología de trabajo. 39
3.2.	Diseño de la CCM de trabajo: A) vista frontal; B) vista de perfil; C) vista la parte superior; D) CCM armada físicamente. 40
3.3.	Diagrama de trabajo del sistema experimental de ocho CCM's operadas en continuo. 42
3.4.	Sistema experimental instalado físicamente dentro de la Planta Piloto del IMTA. 43
3.5.	Pretratamiento de la membrana Nafion® 117 de Dupont. 44
3.6.	Electrodeposición en electrodo anódico: A) Fuente de poder con regulador de amperaje; B) Vaso de precipitado con solución de cloruro de manganeso. 45
3.7.	Punto de muestreo del sustrato A (goma de dulce) dentro de la empresa La Poblana, este se encuentra identificado con un marco rojo. 47
3.8.	Punto de muestreo del sustrato B (caramelo macizo) dentro de la empresa La Poblana, este se encuentra identificado con un marco rojo. 48

3.9	CCM de trabajo donde se visualizan las conexiones eléctricas de los electrodos.	50
3.10.	Sistema experimental con su sistema eléctrico conectado. A) Conexiones a electrodos; B) Conexiones eléctricas a Arduino Mega 2560; C) Sistema experimental conectado a PC para recabar, procesar y almacenar los datos de voltaje generados.	51
4.1.	Perfil de voltajes generados a circuito abierto por cada CCM.	56
4.2.	Comportamiento global de las ocho CCM durante las tres fases experimentales a circuito abierto.	57
4.3.	Promedio de voltajes a circuito abierto para las fases 1, 2 y 3 así como comparativa de voltajes máximos y mínimos por cada CCM.	57
4.4.	Perfil de voltajes generados a circuito cerrado por cada CCM.	59
4.5.	Comportamiento global de las CCM durante las tres fases de experimentación a circuito cerrado, A-Fase 1, B-Fase 2 y C-Fase 3.	60
4.6.	Promedio de voltajes a circuito cerrado para la fase 1, 2 y 3 así como comparativa de voltajes máximos y mínimos por cada CCM.	61
4.7.	Seguimiento de la concentración de DQO del influente y efluente del conjunto 1 (A) y conjunto 2 (B).	63
4.8.	Gráficas del comportamiento del porcentaje de remoción de DQO y voltaje generado por cada CCM en la fase 1 (A), la fase 2 (B) y la fase 3 (C).	64
4.9.	Comportamiento del pH del influente y efluente de cada CCM en cada fase de operación.	67
4.10.	Comportamiento de la conductividad eléctrica por cada CCM comparando sus valores tanto del influente (A) como del efluente (B) en las fases 1, 2 y 3.	69
4.11.	Curva de polarización de cada CCM en la fase 1.	70
4.12	Curva de polarización de cada CCM en la fase 2.	71
4.13	Curva de polarización de cada CCM en la fase 3.	72
4.14	Graficas del comportamiento del PCA al inicio (A) y al final (B) del sistema experimental.	74
4.15	Voltamperogramas cíclicos durante la fase 3 de operación. (A) muestra el comportamiento de las CCM's con electrodeposición de Fe y Mn y (B) en ausencia de los mismos.	75

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
2.1	Diversos trabajos que hacen referencia a la modificación superficial de ánodos por diferentes tipos de tratamiento. 12
2.2.	Aceptores terminales de e- y sus reacciones de media celda. 14
2.3.	Síntesis de reacciones bioquímicas durante la degradación de productos finales de mezcla en sistemas bioelectroquímicos. 16
2.4.	Resumen de las reacciones bioquímicas durante la degradación de la glucosa en SBE. 17
2.5.	Descripción general de diferentes tipos de aguas residuales y Sólidos residuales utilizados como sustrato en las CCM para la generación de energía eléctrica. 19
2.6.	Descripción general de la Implementación de diferentes tipos de mediadores en CCM. 23
2.7.	Comparativa de la respuesta en la producción de voltaje, corriente y densidad de potencia para los sustratos de las cuatro diferentes industrias. 34
2.8.	Características de las aguas residuales de remolacha azucarera sin procesar. 34
3.1.	Nomenclatura y descripción de cada CCM del sistema experimental. 41
3.2.	Resultados de la caracterización fisicoquímica de los dos sustratos de trabajo. 46
3.3.	Diseño experimental 3x2x2: fases experimentales con sus variables independientes y dependientes. 49
3.4.	Parámetros de operación para el sistema experimental de trabajo. 50
3.5.	Parámetros de monitoreo y evaluación del desempeño eléctrico de las CCM's. 52
4.1.	Desempeño electroquímico de las dos mejores CCM's en cada fase. 61
4.2.	Voltajes y eficiencias de remoción máximos por cada CCM durante cada fase de operación. 65
4.3.	Eficiencia coulombica (%) y eficiencia de remoción como DQO en la tercera fase de operación. 66
4.4.	Valores calculados de R_{int} , DC_{max} y DP_{max} obtenidos de las curvas de polarización. 72

GLOSARIO DE TÉRMINOS Y ABREVIATURAS

Abreviatura

Å	Armstrong
°C	Grados Celsius
Ω	Ohmio u ohm
A	Amper
A·m ⁻²	Amper por metro cuadrado
A·m ⁻³	Amper por metro cúbico
AM	Arqueas metanogénicas
ATP	Adenosín Tri Fosfato
BEA	Bacterias electroactivas
CH ₄	Metano
cm	Centímetro
cm ²	Centímetro cuadrado
CC	Celda de Combustible
CCM	Celda de Combustible Microbiana
CCMd	Celda de Combustible Microbiana dopada
CCMsd	Celda de Combustible Microbiana sin dopado
COV	Carga Orgánica Volumétrica
CO ₂	Dióxido de carbono
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
DQO _t	Demanda Química de Oxígeno total
e ⁻	Electrón
E	Potencial de media celda
E ⁰	Potencial de reducción estándar
EC	Eficiencia Coulómbica
EIE	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica
FBE	Fermentadores Bioelectroquímicos
H ⁺	Protón
HCl	Ácido Clorhídrico
IE	Impedancia electroquímica
Kg	Kilogramo
Kg·m ⁻³	Kilogramo por metro cúbico
L·s ⁻¹	Litro por segundo
m ²	Metro cuadrado
m ³	Metro cúbico
m ³ ·dia ⁻¹	Metro cúbico por día
mA	Miliamper
mA·m ⁻²	Miliamper por minuto
mg·L ⁻¹	Miligramo por litro
mL	Mililitro
mL·min ⁻¹	Mililitro por minuto
mV	Milivolts
mW	Miliwatt
mW·m ⁻²	Miliwatt por metro cuadrado
mW·m ⁻³	Miliwatt por metro cúbico

MIA	Membrana de Intercambio Aniónico
MIC	Membrana de Intercambio Catiónico
MIP	Membrana de Intercambio Protónico
NaCl	Cloruro de sodio
O ₂	Oxígeno
OH ⁻	Ion hidroxilo
pb	Pares de bases
Pt	Platino
Q	Caudal
rGO	Óxido de Grafeno Reducido
R _{ext}	Resistencia externa
R _{int}	Resistencia interna
RPM	Revoluciones Por Minuto
RRO	Reacción de Reducción del Oxígeno
RT-PCR	Reacción en Cadena de la Polimerasa en Tiempo Real
SBE	Sistema Bioelectroquímico
SDT	Sólidos Disueltos Totales
SS	Sólidos Sedimentables
SST	Sólidos Suspendidos Totales
TAE	Terminal Aceptor de Electrones
TDE	Transferencia Directa de Electrones
TEE	Transferencia de Electrones Extracelular
TME	Transferencia Mediada de Electrones
TRH	Tiempo de Residencia Hidráulico
U.V.	Ultravioleta
V	Voltaje
VCA	Voltaje a Circuito Abierto
VCC	Voltaje a Circuito Cerrado
V _t	Volumen total de trabajo
W	Watt
W·m ⁻²	Watt por metro cuadrado
W·m ⁻³	Watt por metro cúbico

RESUMEN

La demanda mundial de petróleo se ha incrementado de forma paralela al aumento poblacional y a su consecuente desarrollo económico, por lo tanto, el constante estudio y optimización de nuevas y mejores tecnologías para obtener energías renovables y sustentables es un desafío diario y urgente para contrarrestar el cambio climático. Las Celdas de Combustible Microbianas (CCM), como sistemas bioelectroquímicos (SBE), son una tecnología relativamente nueva que permiten transformar directamente energía química en energía eléctrica gracias al trabajo metabólico de microorganismo electrogénicos, los cuales, a través de diferentes mecanismos transfieren electrones desde un donante hasta un aceptor de electrones.

En el presente trabajo de investigación, se implementó un sistema experimental a escala laboratorio con ocho CCM's de estructura cilíndrica, de doble cámara, con un volumen total de trabajo de 750 mL que operaron con un caudal en continuo, esto con el objetivo de generar y cuantificar tanto la energía eléctrica producida como la cantidad de materia orgánica removida medida como Demanda Química de Oxígeno (DQO). Se definieron dos conjuntos de trabajo diferentes (conjunto 1 y conjunto 2), ambos conjuntos estuvieron integrados por cuatro CCM's, cada conjunto utilizó como sustrato agua residual de confitería, la primera denominada como sustrato A (proveniente de la producción de gomas de dulce) y, la segunda, denominada como sustrato B (proveniente de la producción de caramelo macizo). Cada conjunto de CCM's trabajó con electrodos catódicos de material de tela de carbón y con dos tipos diferentes de electrodos anódicos, el primero de fieltro de grafito con electrodeposición de hierro y manganeso y, el segundo, de fieltro de grafito sin electrodeposición. Como catolito se implementó persulfato de potasio a una concentración de 20 mM el cual se mantuvo en recirculación durante todas las fases de operación. En cada cámara anódica de todas las CCM's se adiciono como inóculo 10% de lodo granular anaerobio de un reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB por sus siglas en ingles) de una industria de reciclaje de papel.

Como variables de respuesta principales se tuvieron el voltaje generado y el porcentaje de remoción de materia orgánica como DQO, sin embargo, también se calcularon variables de respuesta secundarias las cuales fueron: corriente eléctrica (A), potencia (W), densidad de corriente ($A \cdot m^{-2}$), densidad de potencia ($W \cdot m^{-2}$), densidad de potencia volumétrica ($W \cdot m^{-3}$) y eficiencia coulombica. Como parte de la caracterización bioelectroquímica del sistema de ocho CCM se realizaron pruebas electroquímicas, tales como curvas de polarización, voltamperometría cíclica y potencial a circuito abierto.

Se definieron tres fases experimentales de operación: acondicionamiento (fase 1), primera corrida (fase 2) y segunda corrida (fase 3). Cada una de las fases mantuvo una duración aproximada de 30 días de operación, de los cuales, se destinaron siete días a mantener operación con voltaje a circuito abierto y el resto de los días se operó con voltaje a circuito cerrado. Para el trabajo a circuito cerrado se aplicaron curvas de polarización para fijar las resistencias externas de las celdas, con base en los resultados se definió para la primera fase resistencias externas de 500 Ω y, para la fase dos y tres, resistencias externas de 1 k Ω . Cada fase experimental tuvo un caudal diferente, 1.40, 1.10 y 0.80 $mL \cdot min^{-1}$ para la fase 1, 2 y 3 respectivamente, así como Cargas Orgánicas Volumétricas (COV) entre 22 y 42 $kg \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$.

En la tercera y última fase de operación el mejor desempeño bioelectroquímico fue logrado por la Celda de Combustible Microbiana 1 (CCM1d) con valores de: 0.64 ± 0.15 V, $DC_{\max}$ de $254.0 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$, $DP_{\max}$ de $161.29 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ y DPV de $1,081.03 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-3}$, seguido de su réplica, la Celda de Combustible Microbiana 2 (CCM2Rd) con valores de: 0.63 ± 0.12 V, $DC_{\max}$ de $251.6 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$, $DP_{\max}$ de $158.25 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ y DPV de $1,060.70 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-3}$. Ambas CCM's trabajaron con el sustrato A, ánodo con electrodeposición de hierro y manganeso a un caudal $0.80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y con una COV de $37.74 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Las mejores eficiencias de remoción se lograron en la fase 2 de operación, alcanzando valores de 49.99% y 48.59 % por las CCM1d y CCM2Rd respectivamente.

La influencia positiva de trabajar con CCM de doble cámara, con ánodos dopados con hierro y manganeso para obtener voltajes más elevados en comparación con aquellos no dopados, se pudieron estudiar en el presente trabajo. De igual manera, el tipo de sustratos analizados, la COV y el valor de caudal fijados, son parámetros fundamentales que se aplicaron y estudiaron en busca de mejores resultados para la obtención de bioenergía y remoción de materia orgánica de un agua residual industrial con alto contenido de azúcares.

ABSTRACT

The world's demand for oil has increased in parallel with population growth and its consequent economic development, therefore, the constant study and optimization of new and better technologies to obtain renewable and sustainable energy is a daily and urgent challenge to counteract climate change. Microbial Fuel Cells (MFC's), as bioelectrochemical systems (BES), are a relatively new technology that allow to directly transform chemical energy into electrical energy thanks to the metabolic work of electrogenic microorganisms, which through, different mechanisms transfer electrons from a donor to an electron acceptor.

In the present research work, an experimental system was implemented at laboratory scale with eight MFC's of cylindrical structure, with a double chamber, with a total working volume of 750 mL that operated with a continuous flow, with the objective of generating and quantifying both the electrical energy produced and the amount of organic matter removed measured as Chemical Oxygen Demand (COD). Two different working sets were defined (set 1 and set 2), both sets were integrated by four MFCs, each set used as substrate confectionery wastewater, the first one denominated as substrate A (coming from the production of candy gums) and, the second, one denominated as substrate B (coming from the production of solid candy). Each set of MFC's worked with cathode electrodes made of carbon cloth material and with two different types of anode electrodes, the first one made of iron and manganese doped graphite felt and, the second, one made of undoped graphite felt. Potassium persulfate at a concentration of 20 mM was used as catholyte, which was kept in recirculation during all phases of operation. In each anode chamber of all the MFC's, 10% anaerobic granular sludge from an upflow anaerobic reactor (UASB) of a paper recycling industry was added as inoculum.

The main response variables were the voltage generated and the percentage of removal of organic matter such as COD, however, secondary response variables were also calculated which were: electric current (A), power (W), current density ($A \cdot m^{-2}$), power density ($W \cdot m^{-2}$), volumetric power density ($W \cdot m^{-3}$) and Coulombic efficiency. As part of the bioelectrochemical characterization of the eight MFC's system, electrochemical tests were carried out, such as polarization curves, cyclic voltammetry and open circuit potential.

Three experimental operation phases were defined: conditioning (phase 1), first run (phase 2) and second run (phase 3). Each of the phases had an approximate duration of 30 days of operation, of which, seven days were dedicated to maintain operation with open circuit voltage and the rest of the days were operated with closed circuit voltage. For the closed-circuit operation, polarization curves were applied to fix the external resistances of the cells, based on the results, external resistances of 500 Ω , were defined for the first phase and external resistances of 1 k Ω for phases two and three. Each experimental phase had a different flow rate, 1.40, 1.10 and 0.80 $mL \cdot min^{-1}$ for phase 1, 2 and 3 respectively, as well as Volumetric Organic Loads (VOL) between 22 and 42 $kg \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$.

In the third and last phase of operation, the best bioelectrochemical performance was achieved by Microbial Fuel Cell 1 (CCM1d) with values of: 0.64 ± 0.15 V, DC_{max} of $254.0 mA \cdot m^{-2}$, DP_{max} of $161.29 mW \cdot m^{-2}$ and DPV of $1,081.03 mW \cdot m^{-3}$, followed by its replica, the Microbial Fuel Cell 2 (CCM2Rd) with values of: 0.63 ± 0.12 V, DC_{max} of $251.6 mA \cdot m^{-2}$, DP_{max} of $158.25 mW \cdot m^{-2}$ and DPV of $1,060.70 mW \cdot m^{-3}$. Both CCM's worked with substrate A, anode with iron and manganese electrodeposition at a flow rate of $0.80 mL \cdot min^{-1}$ and a VOC of $37.74 kg \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$. The best removal

efficiencies were achieved in phase 2 of operation, reaching values of 49.99% and 48.59% by CCM1d and CCM2Rd respectively.

The positive influence of working with double chamber MFC, with anodes doped with iron and manganese to obtain higher voltages compared to those not doped, could be studied in the present work. Similarly, the type of substrates analyzed, the VOL and the flow rate value set, are fundamental parameters that were applied and studied in search of better results for obtaining bioenergy and removal of organic matter from an industrial wastewater with high sugar content.

INTRODUCCIÓN

La demanda energética mundial comprende una estadística muy variante debido a factores como el crecimiento poblacional, económico y los avances tecnológicos. Con el objetivo de incrementar la sustentabilidad y reducir la emisión de gases de efecto invernadero, la humanidad está obligada a conservar y restaurar los ecosistemas, esencial para mitigar el cambio climático. Existen diversas alternativas en temas de energías renovables con diferente impacto: para el 2050 encabezan como líderes el uso de la energía eólica y solar representando cerca de dos tercios de la generación de energía mundial. Otras fuentes de generación de energía con bajas emisiones de carbón son la nuclear, hidroeléctrica, geotérmica y la bioenergía representando alrededor de un 32% de la generación de energía eléctrica para el 2050 (Healy, 2023). Actualmente las plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales consumen grandes cantidades de energía eléctrica, mismas que pueden contener fuentes de carbonos y nutrientes que pueden aprovecharse como fuentes para su regeneración (Ranieri et al., 2021; Mohsin et al., 2021). La problemática del agua sigue latente y alarmante, con el aumento de la población mundial aumenta la demanda de dicho recurso así como su agotamiento, en la próxima década, la disponibilidad de agua dulce puede disminuir a un 40% (Gupta et al., 2020).

Como alternativa para atender esta problemática se ha optado por el desarrollo y optimización de los Sistemas Bioelectroquímicos (SBE), estos como técnicas electroquímicas microbianas que engloban un amplio espectro de tecnologías emergentes que hacen uso de interacciones entre bacterias y electrodos para beneficios al medio ambiente, entre ellos, la biorremediación, el tratamiento a aguas residuales de diferentes giros industriales, producción de electricidad y de más productos de valor agregado. Entre estos sistemas se encuentran las Celdas de Combustible Microbianas (CCM), las cuales son dispositivos que permiten generar energía eléctrica de manera más sustentable y al mismo tiempo lograr el saneamiento de aguas residuales bajo condiciones de operación específicas (Slate et al., 2019). Esta tecnología ha demostrado grandes beneficios, sin embargo, el tiempo de desarrollo e investigación tanto de sus componentes como de las condiciones de operación más óptimas ha sido relativamente corto, ya que durante la última década se han incrementado el número de publicaciones de investigaciones relacionadas a las CCM's, específicamente en el periodo de 2011 a 2020 con un incremento del 87% del total de publicaciones (Naseer et al., 2021), mismas que han permitido detectar factores limitantes, como las bajas salidas de energía, vida útil limitada, costos elevados de materiales principalmente de los electrodos, entre otros.

A la luz de estos factores limitantes, las CCM's actualmente no pueden alcanzar sus salidas de potencia teóricas máximas y, por lo tanto, la implementación de esta tecnología en la industria aún no es factible. Claramente es notable que para una mejora en la optimización de estos dispositivos requiere profundizar más en el estudio de cada una de sus variables y ver de qué manera se incrementa la generación de bioenergía y remoción de contaminantes presentes en aguas residuales (Jiménez et al., 2018). La optimización y mejora de las técnicas bioelectroquímicas se han visto influenciadas por el constante estudio de los diseños y arquitectura así como en su operación, sin embargo, la manera de medir la eficiencia eléctrica también se ve influencia en gran parte por el metabolismo de los microorganismos y por la transferencia satisfactoria de electrones a los electrodos junto con el papel que juegan los catalizadores químicos.

1.1. Hipótesis

La implementación de ánodos de fieltro de grafito impregnados con hierro y manganeso mediante técnica de electrodeposición facilita la transferencia de electrones durante la oxidación química de materia orgánica rica en azúcares, mejorando el desempeño bioelectroquímico y la remoción de materia orgánica de una celda de combustible microbiana de doble cámara.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

Evaluar el efecto de la electrodeposición con hierro y manganeso como mediadores químicos en los electrodos anódicos, el tipo de sustrato y la carga orgánica volumétrica en la producción de bioelectricidad en celdas de combustible microbiana de doble cámara para el tratamiento de aguas residuales de confitería.

1.2.2. Objetivos específicos

- Determinar el efecto del tipo de sustrato, catalizador químico en el electrodo anódico y la variación de la Carga Orgánica Volumétrica (COV) sobre la eficiencia de remoción de materia orgánica y el voltaje generado.
- Evaluar el desempeño bioelectroquímico de cada celda de combustible microbiana medido como Voltaje a Circuito Abierto (VCA), Voltaje a Circuito Cerrado (VCC), densidad de corriente, densidad de potencia y eficiencia coulombica.
- Fijar valores de resistencias externas útiles que permitan alcanzar mejores salidas de VCC durante cada una de las fases de experimentación.

MARCO TEÓRICO Y FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

2.1. Sistemas Bioelectroquímicos: Celdas de Combustible Microbianas

El potencial de las tecnologías de Sistemas Bioelectroquímicos (SBE) para la generación de energía y eliminación de diversos contaminantes principalmente de aguas residuales utilizando metabolismos microbianos, ha llevado recientemente a su consideración como alternativa ecológica para satisfacer las demandas globales de consumo de energía eléctrica (Bhowmik et al., 2023). Los SBE son dispositivos donde se llevan a cabo reacciones óxido-reducción a través de procesos bioquímicos generados por microorganismos al momento de degradar materia orgánica dando como consecuencia de una diferencia de potencial entre los electrodos presentes.

Las Celda de Combustible Microbiana (CCM), son SBE que han sido un tema de gran interés dentro de la comunidad investigadora, la primera publicación sobre estos dispositivos fue en 1983, siendo hasta 2003 que lograron llamar la atención aún más, su número de publicaciones y citas incrementó y fue hasta el año 2020 que lograron el mayor número de publicaciones en su campo (1,074 publicaciones), mientras que el mayor número de citas locales (Total de Citas Locales - TCL) y de citas globales totales (Total de Citas Globales- TCG) se detectaron en 2011 (Figura 1). Las tres décadas que incluyeron publicaciones sobre CCM's (es decir 1990, 2000 y 2010) contribuyeron con el 1%, 12% y 87% respectivamente, del total de las publicaciones, teniendo un total de 11,397 para el año 2020 (Naseer et al., 2021).

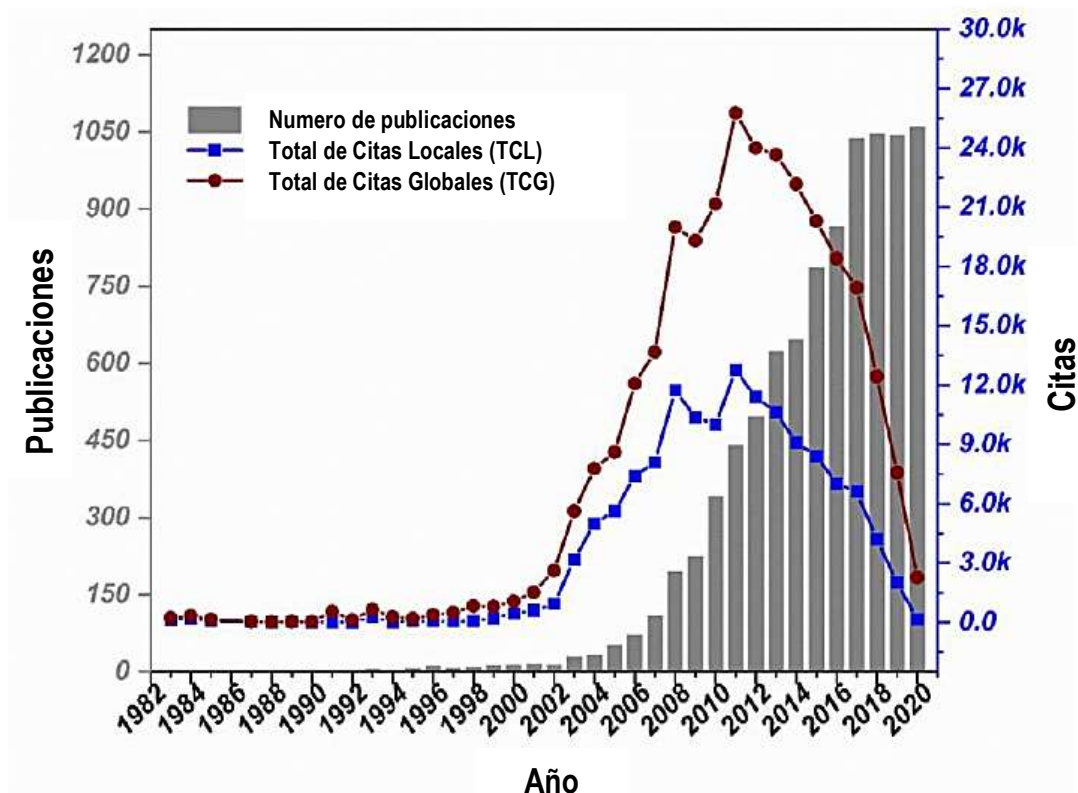


Figura 2.1. Número de publicaciones y citas de CCM's.

De manera general, una CCM es un dispositivo bioelectroquímico que funciona de forma bidireccional, transformando la energía química de una reacción directamente en energía eléctrica. El nombre “bioelectroquímico” se debe a la participación de microorganismos, generalmente bacterias, y sus reacciones químicas (Rahimnejad et al., 2015). Estos dispositivos constan básicamente de una cámara anódica y/o catódica con su respectivo electrodo (ánodo y/o cátodo) separados por una membrana que va a permitir el paso de protones desde el ánodo (ecuación 1) hasta el cátodo; los electrones formados fluyen a través de uno o varios materiales conductores generando corriente eléctrica, la cual es regulada por una resistencia externa (Figura 2.2) (Slate et al., 2019). En la cámara catódica se suministra un agente reductor, el cual puede ser oxígeno molecular presente en el aire, la reducción del oxígeno a agua es lograda por la transferencia de electrones y protones recibidos en la cámara catódica generando una corriente eléctrica (ecuación 2 y 3), este concepto se basa en la investigación realizada por Elhenawy et al. (2022) y Elmaadawy et al. (2020).

Reacción anódica	$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \longrightarrow 6CO_2 + 24H^+ + 24 e^-$	Ecuación 1
Reacción catódica	$24H^+ + 24 e^- + 6O_2 \longrightarrow 12 H_2O$	Ecuación 2
Reacción global	$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O + \text{energía eléctrica}$	Ecuación 3

Las CCM’s basan su operación principalmente en la capacidad que tienen las bacterias para transferir electrones, dentro de la gran variedad de comunidad microbiana presente en diferentes tipos de residuos, algunos mecanismos se pueden atribuir a la transferencia de electrones desde la materia orgánica colocada en el ánodo hacia el electrodo catódico (Ali et al., 2021). En los sistemas de CCM’s, independientes o acoplados, se han realizado mejoras en su desarrollo para optimizar las salidas de potencia y lograr uno de sus objetivos principales, es decir, lograr la comercialización y la integración en instalaciones de tratamiento de aguas residuales nuevas o ya existentes. Las CCM’s tienen ciertas cualidades distintivas que la diferencia de tecnologías competitivas y eso les brindan una ventaja, por ejemplo, se encuentran en su mayor capacidad de conversión de energía química en energía eléctrica, son capaces de trabajar en temperaturas variables (20°C a 40°C) y lo más importante, no requieren de una fuente eléctrica externa de aireación para proporcionar oxígeno (Naha et al., 2023).

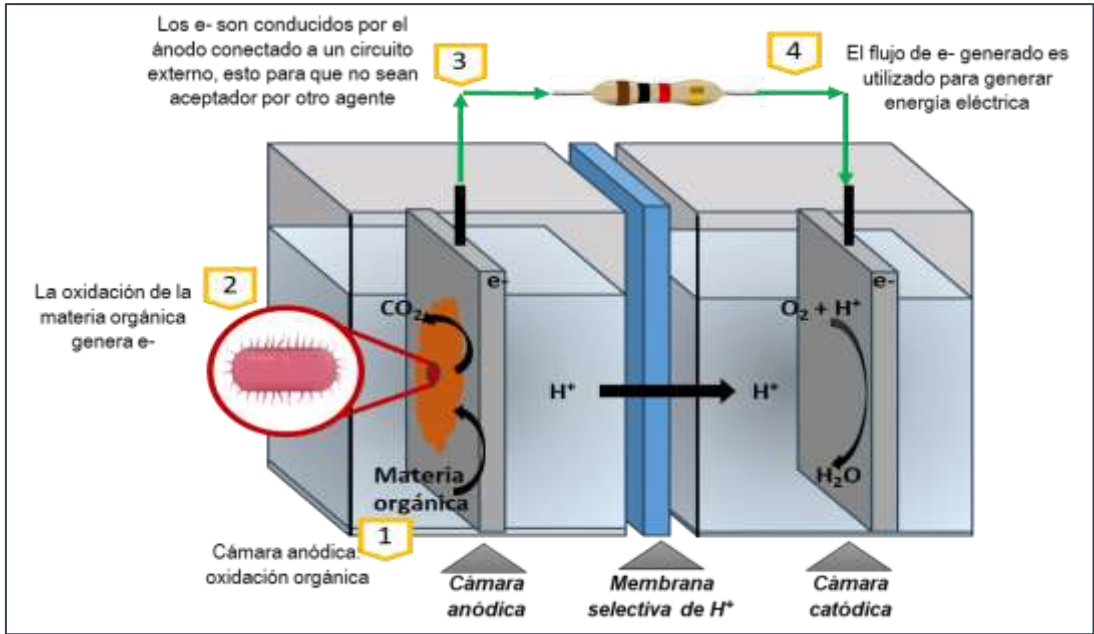
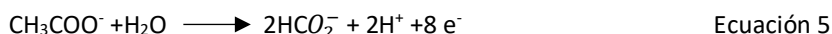


Figura 2.2. Estructura general de una CCM, sus elementos principales y funciones.

El trabajo máximo consecuente de la transferencia de electrones y las reacciones bioquímicas de microorganismos electrogénicos es determinado mediante la energía libre de Gibbs de la reacción redox, la cual representa la máxima cantidad de trabajo útil que puede ser obtenida de la reacción que ocurre entre el donador y el aceptor de electrones, esta puede determinarse mediante la *ecuación 4*. Para que la CCM pueda generar corriente eléctrica, el proceso debe ser termodinámicamente espontáneo, esto requiere que la energía libre de Gibbs sea negativa.

$$\Delta G = nf(E_{\text{donador}} - E_{\text{aceptor}}) \quad \text{Ecuación 4}$$

Dentro de la cámara anódica se tiene como metabolito hidrolizado de varias macromoléculas al acetato, como ejemplo de su oxidación se tiene la siguiente reacción:



El voltaje teórico de una CCM, está dado por la diferencia del potencial anódico y catódico, el cual se obtiene a partir de la ecuación de Nernst:

$$E_{\text{eq,a}} = E_{\text{eq,a}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

$E_{\text{eq,a}}^0$ = Potencial al equilibrio estándar de la semirreacción (V) (en condiciones estándar a 25°C, 1 atmósfera de presión y 1 M de concentración de especies)

R= Constante universal de los gases ideales (8.31447 J·mol⁻¹ K⁻¹)

T= Temperatura absoluta en grados Kelvin (K)

n= Número de electrones intercambiados

F= Constante de Faraday (96485.33212 C·mol⁻¹)

Q= Coeficiente de la concentración del compuesto en estado oxidado y la concentración en estado reducido.

El potencial al equilibrio del ánodo para la oxidación del acetato es:

$$E_a = E_a^0 - \frac{RT}{(8)F} \ln\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HCO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^9}\right) \quad \text{Ecuación 7}$$

Por otra parte, si el aceptor de electrones dentro del cátodo es el oxígeno, entonces el potencial de equilibrio está dado por:

$$E_c = E_c^0 - \frac{RT}{(4)F} \ln\left(\frac{[1]}{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^9}\right) \quad \text{Ecuación 8}$$

La ecuación de Nernst aplicado a las CCM's es de gran utilidad para hallar el potencial de reducción de los electrodos (ánodo y cátodo) en condiciones diferentes a los estándares, por lo tanto, el potencial que tienen las celdas electroquímicas se relaciona con las actividades de los productos y los reactivos presentes en las soluciones.

2.2. Arquitecturas de celdas de combustible microbianas

Como tal no se tiene una clasificación fija y definida, pero al momento de ser empleas y diseñadas se valoran varios parámetros, por ejemplo, el tipo de sustrato, tipo y material del electrodo, separadores, estructura del separador, tipo de flujo, entre otros (Figura 2.3). Existen diferentes arquitecturas de CCM's, de las cuales destacan en configuración las de cámara doble, cámara simple, multicámara, en tubo-U y cilíndricas (Figura 2.4), no obstante, no son las únicas existentes, hoy en día la variedad en arquitectura y diseño es amplia. Las dimensiones de las CCM's también influyen en un tipo de subclasificación de acuerdo a su arquitectura y al volumen total de trabajo (V_t) (Ren *et al.*, 2012), dividiéndose en tres grupos principalmente:

- i. Macroescala: CCM con $V_t > 500$ mL
- ii. Mesoescala: CCM con V_t entre 0.2 mL y 500 mL
- iii. Microescala: CCM con $V_t < 0.2$ mL

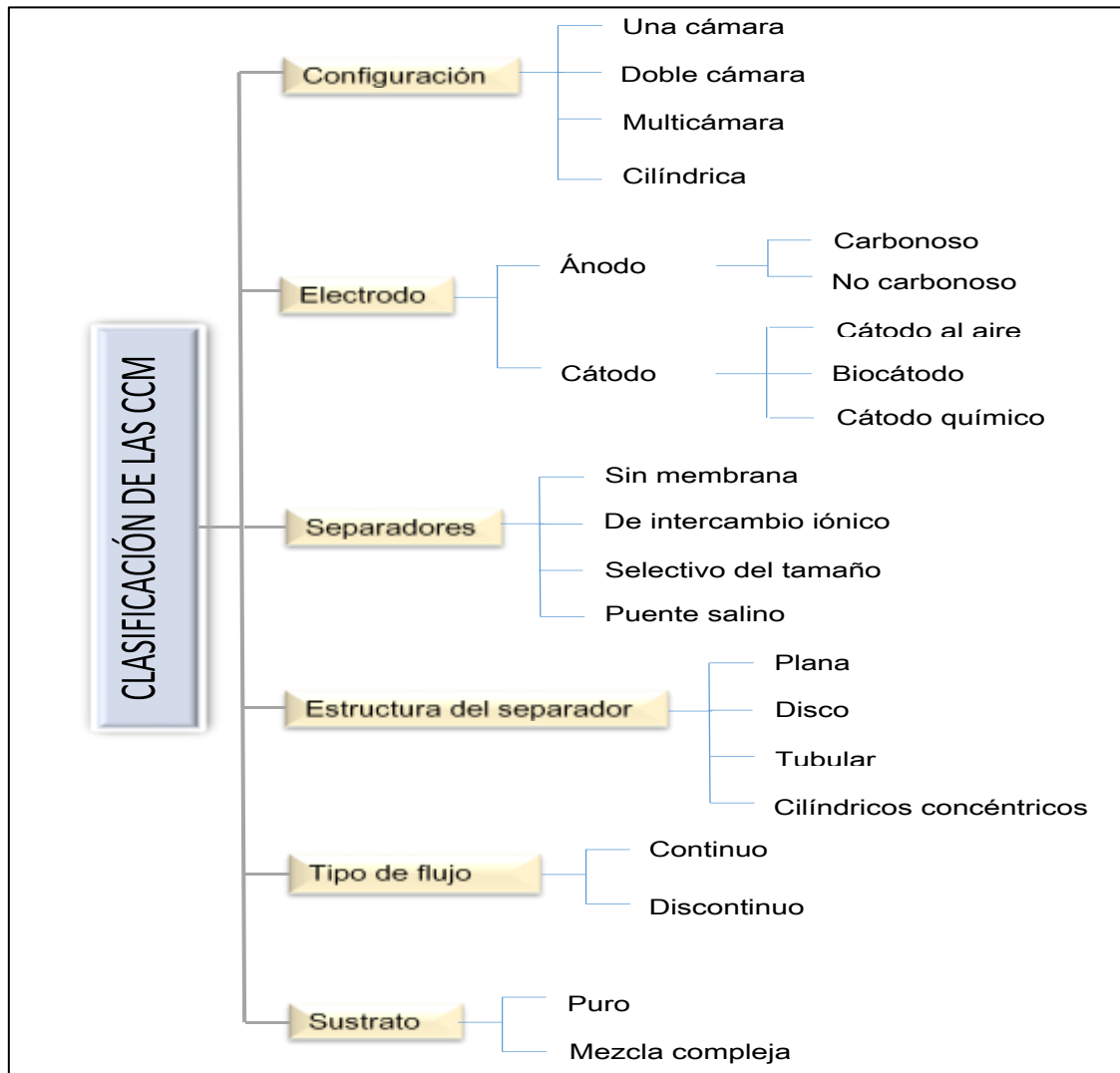


Figura 2.3. Esquema de una clasificación simple de las CCM basado en su configuración, tipo de electrodo, separador y estructura del separador, tipo de flujo y tipo de sustrato.

Partiendo de la configuración de estas CCM's, de manera general se describen tres de los principales diseños implementados a escala laboratorio:

- i. CCM de cámara simple: tienen un solo compartimento donde se aloja el ánodo dejando el cátodo expuesto al aire; llevar a cabo su arquitectura es sencilla y de costos menores a las de doble cámara, teniendo como ventaja generar energía eficiente, sin embargo, presentan inconvenientes al no presentar la membrana de intercambio de protones lo que puede provocar que el oxígeno entre a la cámara anódica disminuyendo el potencial.
- ii. CCM de cámara doble: el ánodo y el cátodo están en compartimentos separados por una membrana (separador) o en ocasiones un puente salino, siendo la resistencia interna del sistema menor cuando más cerca se encuentre el ánodo y el cátodo. Las CCM de doble cámara pueden ser cilíndricas, rectangulares, empaquetadas, cilíndricas de flujo ascendente o cilíndrica con la cámara catódica en forma de U, entre otras (Salar et al., 2014).
- iii. CCM multicámara: En este diseño varias CCM individuales son conectadas en serie o en paralelo para alcanzar altas salidas de corriente. Debido a la mayor velocidad de reacción electroquímica, una conexión en paralelo puede generar más energía que una conexión en serie cuando éstas se operan con el mismo flujo volumétrico, pero es más propensa a generar cortos circuitos en comparación con una pila de CCM conectadas en serie (Logan et al., 2019).

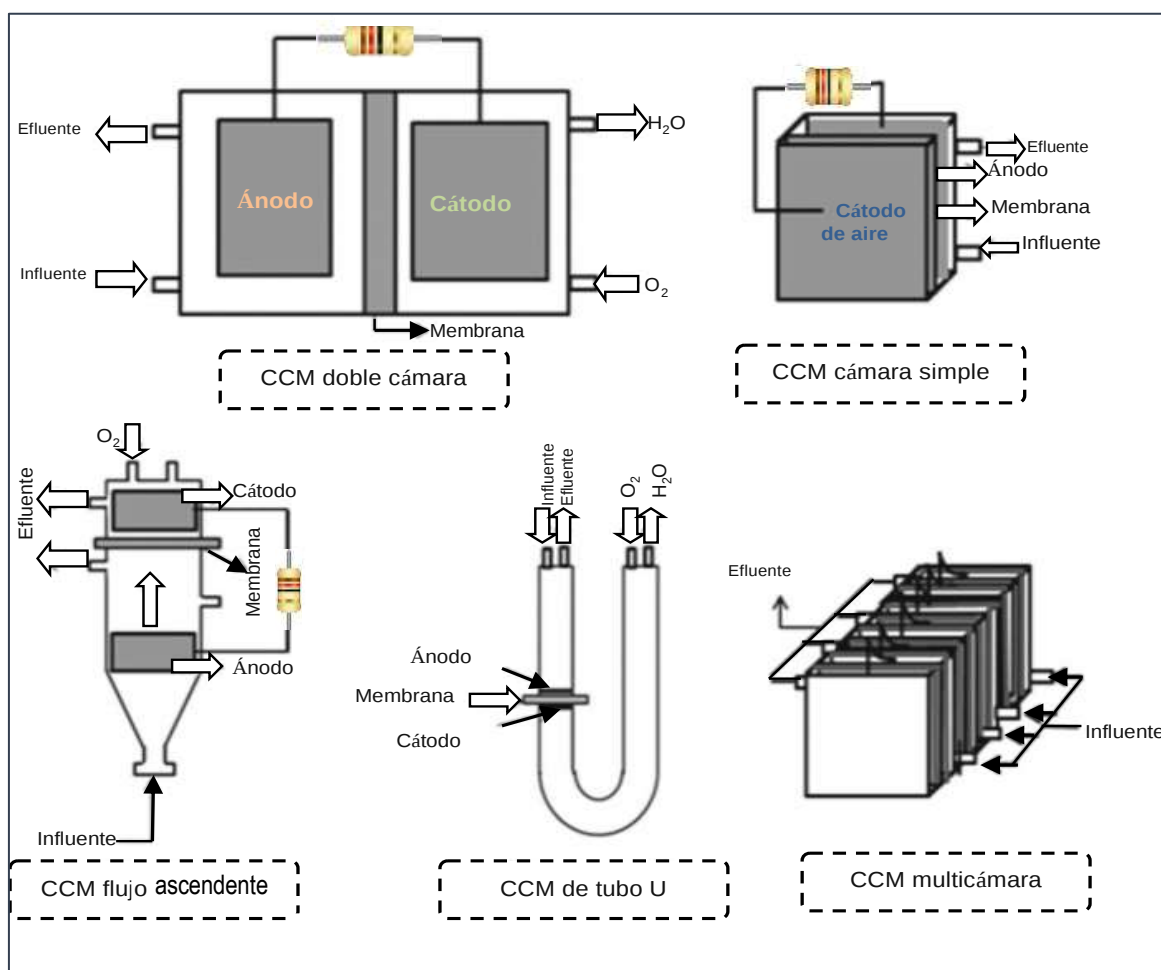


Figura 2.4. Diferentes configuraciones de CCM utilizadas para generación de bioenergía, biorremediación y tratamiento de aguas residuales.

Para la escalabilidad de las CCM's se toman en cuenta todos los componentes que las clasifican, pero también, se toman en cuenta dos consideraciones más: dimensiones del reactor y conexiones múltiples de reactores (Zheng y Zhen, 2016). Al aumentar las dimensiones de la celda, la densidad de potencia disminuye como resultado de la resistencia eléctrica volumétrica y al volumen del reactor inactivo, por lo que la modulación ya sea en serie o paralelo de varias CCM's individuales parece ser una buena técnica de escalamiento (Nava y Castillo, 2018). En la Figura 2.5 se presentan diferentes tipos de CCM a una mayor escala y en la Figura 2.6 algunos otros ejemplos a escala laboratorio.

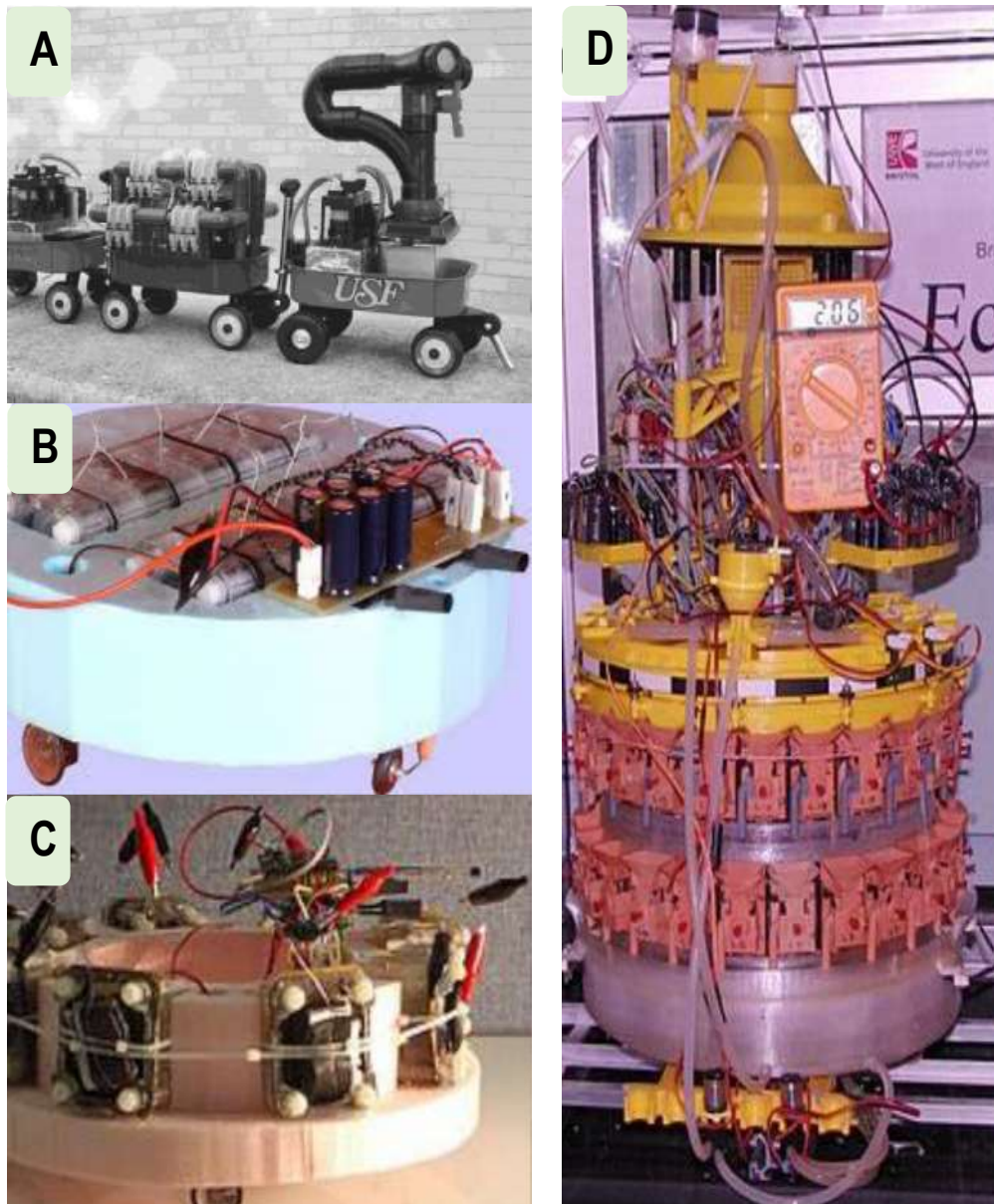


Figura 2.5. Fotografías digitales de CCM's a gran escala. (A) "Gastrobot", de la Universidad de S. Florida, (B) EcoBot-1, (C) EcoBot-II (los tres fueron impulsados con 8 CCM) y (D) EcoBot-III (impulsado con 48 CCM a pequeña escala). (Adaptado de Santoro et al., 2017).

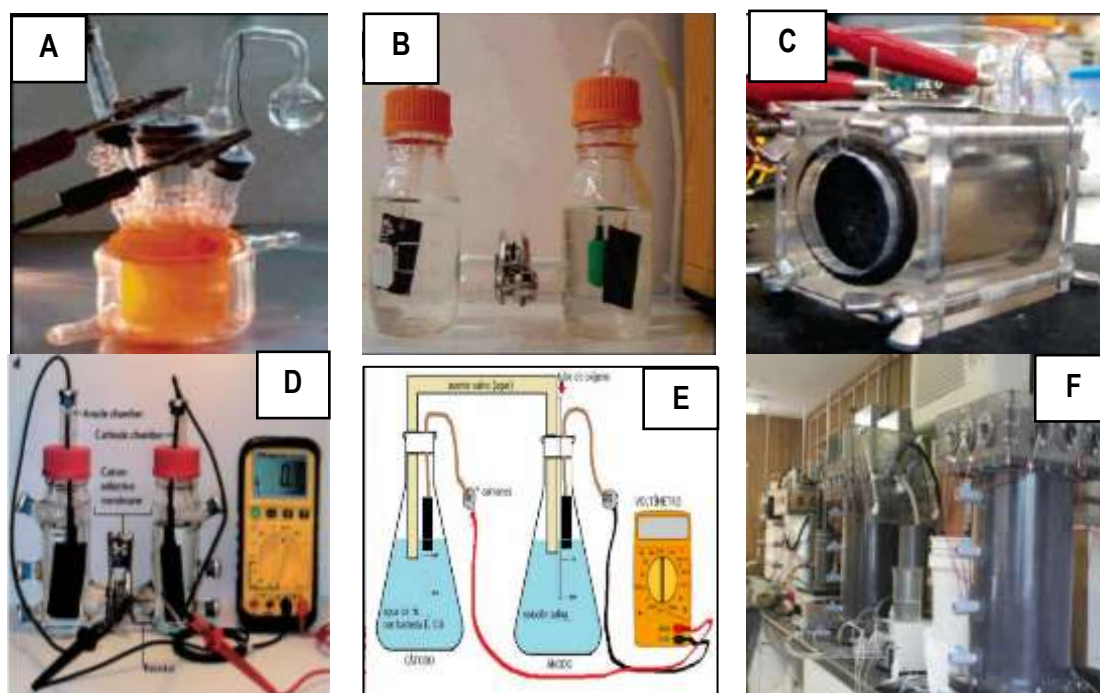


Figura 2.6. Fotografías digitales de CCM's a escala laboratorio. (A) CCM tipo foto heterotrófica; (B) Sistema de dos cámaras tipo H; (C) CCM cámara simple con cátodo al aire; (D) CCM con membrana de intercambio de protones; (E) CCM con puente de agar como puente salino; (F) CCM de carbón activado granular múltiple de ánodos y cátodos múltiples. (Adaptadas de: (A) Rosenbaum et al., 2005; (B) y (C) Logan et al., 2006b; (D) Lovley, 2006; (E) Hernández et al., 2012; (F) Li et al., 2011b).

2.3. Factores que afectan el rendimiento de una CCM

El funcionamiento y la optimización de las CCM se ve impactada por muchos factores, sin embargo, se tienen más factores controlables y no controlables al momento de ponerlas en operación, desde su fase de acondicionamiento, y los posteriores ciclos o etapas de arranque, por ejemplo: pH, temperatura, tipo y concentración de sustrato, fuente de sustratos, caudal, tipo de inóculo, la concentración de DQO del influente, mediadores en la transferencia de electrones, etc. (Sahu, 2019; Zhang et al., 2019).

2.3.1. pH

Se requiere un pH óptimo durante la operación de una CCM para darle un medio favorable a los macroorganismos de interés (electrogénicos) y una migración de protones para generar voltaje constante y mantener un estado de equilibrio dinámico, además, las fluctuaciones de pH ya sea en la cámara anódica o catódica pueden afectar la potencia de salida y el rendimiento general de la CCM (Naha et al., 2023). Un pH ácido en el anolito puede afectar el metabolismo microbiano influyendo así en la formación de la biopelícula. Se espera que a medida que las reacciones de reducción de oxígeno (RRO) consuman protones, los valores de pH aumenten en la cámara catódica provocando un medio alcalino el cual puede reducir gradualmente la producción de corriente eléctrica debido a un menor potencial de oxígeno. El desequilibrio de pH se compensa principalmente mediante el uso de buffers como los fosfatos o bicarbonatos (Rozone et al., 2021).

Poniendo como ejemplo la operación de una CCM de doble cámara, al momento de introducir el sustrato a la cámara anódica, esta se acidificará en un primer periodo debido a que durante el

metabolismo microbiano se liberaran protones (H^+), mismos que viajaran a través de una membrana de intercambio protónico hasta la cámara catódica en donde el pH aumentará como resultado del empleo de los protones en las reacciones redox, liberando iones OH^- y como resultado, la solución más alcalina pasa nuevamente a la cámara anódica, neutralizando la acidez existente allí y finalmente se forma un equilibrio dinámico (Zhang *et al.*, 2015). En condiciones de pH extremas (> 8 o < 5), los sitios activos de las enzimas involucradas en las reacciones bioquímicas pueden dañarse y afectar gravemente la actividad electrogénica de los microorganismos (Dopson *et al.*, 2016).

2.3.2. Temperatura

La cinética, el transporte de masa (conductividad, energía de activación, coeficiente de transferencia de masa), termodinámica (energía libre de Gibbs), naturaleza y distribución de la comunidad bacteriana, Demanda Química de Oxígeno (DQO) y el potencial de electrodo del sistema de las CCM's, está relacionado directamente con la variación de la temperatura (Dwivedi *et al.*, 2022; Kurzweil, 2023). La mayoría de las especies de microorganismos presentes en las CCM's son mesófilos, por lo que una temperatura entre 30-45 °C ha registrado máximas eficiencias y con temperaturas menos de 20°C pueden restringir la actividad microbiana y reducir el voltaje de salida (Hamed *et al.*, 2021).

Al aumentar gradualmente la temperatura se incrementa la velocidad de reacción por la actividad enzimática y, por ende, el crecimiento microbiano es mayor, pero mantener elevadas temperaturas más de las que el microorganismo toma como óptimas, dará como consecuencia daños en la estructura celular, por ejemplo, la desnaturalización de proteínas funcionales (Jadhav y Ghangrekar, 2009).

2.3.3. Electrodo

La correcta elección de electrodos influye en el rendimiento de la CCM, antes de elegir un electrodo se debe considerar su resistencia mecánica, estabilidad química, biocompatibilidad, conductividad eléctrica y área del electrodo, ya que entre mayor sea esta última mayor es la posibilidad de formación uniforme de biopelículas, además de que la colonización bacteriana se ve beneficiada con el aumento de la rugosidad y porosidad de la superficie. Existen diversos materiales para los electrodos, brillando por su alta eficiencia en la cinética de transferencia de electrones los elaborados a base de carbón, por ejemplo: papel carbón, tela de carbón, fieltro de carbón, fibra de carbón activado, fieltro de grafito y lamina de grafito entre otros (Liu *et al.*, 2022). Un reciente avance en nanotecnología ha mejorado la eficiencia en electrodos anódicos implementando nanotubos de carbón, de grafeno y polímeros conductores como la polianilina y poli-N-isopropilacrilamida (Kurc *et al.*, 2021).

2.3.3.1. Ánodo

Los materiales de carbono se aplican predominantemente como materiales del electrodo anódico. Actualmente, gran diversidad de materiales modificados, como materiales a base de compuestos, materiales tratados con amoníaco, enriquecidos con nitrógeno, tratados térmicamente y/o modificados químicamente, también se están considerando como materiales para la clasificación

de electrodos anódicos (Palanisamy et al., 2019). Algunas propiedades que deben estar presentes en un electrodo de ánodo ideal se esquematizan en la Figura 2.7.

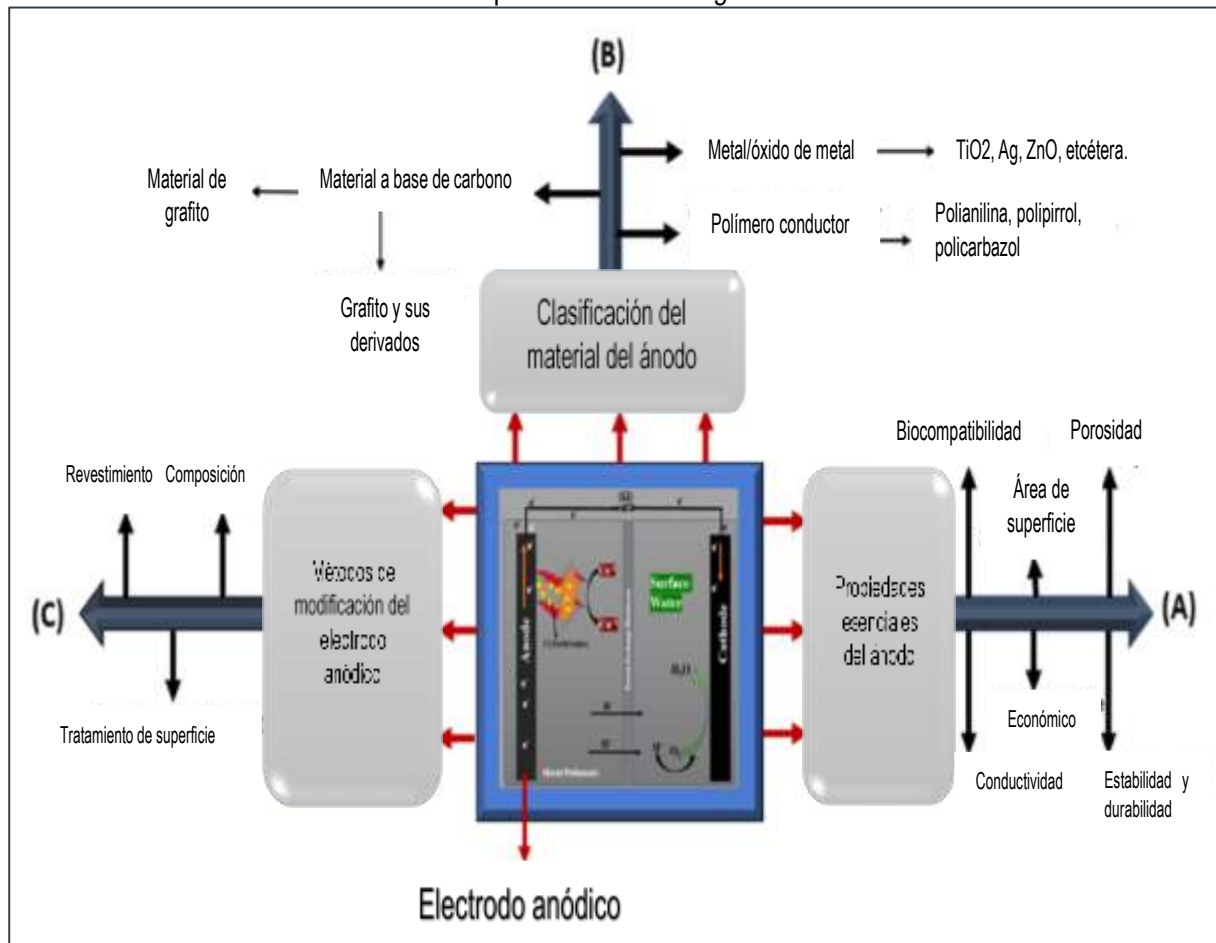


Figura 2.7. Esquema general de un electrodo anódico; (A) Propiedades esenciales del ánodo; (B) Clasificación de materiales implementados en el ánodo; (C) Estrategias de modificación del ánodo. (Modificado de Yaqoob et al., 2020a).

Además de las características antes citadas, los materiales de elaboración del electrodo anódico deben cumplir ciertos requisitos indispensables:

- (i) Área de superficie y porosidad: Una superficie de ánodo rugosa facilita la accesibilidad y adhesión de bacterias, lo cual reflejará una densidad de potencia significativamente mayor que la de un ánodo liso, mantener un área de superficie alta brindará más espacio para que los microorganismos se inmovilicen óptimamente en los ánodos (Kumar et al., 2013).
- (ii) Minimizar incrustaciones: La acumulación de microorganismos y sus metabolitos secundarios adheridos a la superficie del ánodo después de cierto tiempo relativamente prolongado de operación de la CCM, provocan un “envenenamiento” y ensuciamiento.
- (iii) Conductividad eléctrica: El material del ánodo es responsable de permitir el flujo de electrones y aumentar su velocidad (Li et al., 2017). La baja conductividad da como resultado grandes pérdidas óhmicas; basta con pocos ohmios de resistencia interna adicional para reducir en gran medida la generación de energía.
- (iv) Biocompatibilidad: La biocompatibilidad entre el electrodo y los microorganismos permiten una buena adherencia, extensión y a su vez permiten aumentar el ciclo de operación de la CCM (Yaqoob et al., 2020b; Hindatu et al., 2017).
- (v) Estabilidad y larga durabilidad: El contacto a largo plazo del ánodo con el sustrato y los microorganismos inoculados en la CCM generalmente produce hinchazón debido a la no

biocompatibilidad, inestabilidad química y mecánica, provocando así la perturbación de la estabilidad física del ánodo. El hinchamiento es causado por (a) corrosión, (b) inestabilidad térmica y (c) baja resistencia mecánica principalmente (Sauerteig et al., 2018).

- (vi) Accesibilidad y costo del material: Los compuestos metálicos y los materiales a base de carbono de origen natural podrían ser una alternativa atractiva para sustituir los metales costosos como materiales para los ánodos (Kang et al., 2017).

Los ánodos tipo carbonoso son los más conocidos y utilizados por sus ventajas, este tipo de electrodos se pueden clasificar en ánodos carbonosos planos de dos y tres dimensiones (2D y 3D respectivamente) (Palanisamy et al., 2019).

Los ánodos carbonosos 2D fueron los primeros en implementarse en las CCM's, por ejemplo: papel carbón, tela de carbón, o láminas de grafito, que han sido los materiales más explorados, sin embargo, de manera práctica presentan algunas desventajas debido a su estructura lisa y área superficial baja lo que dificulta la formación de la biopelícula, generando una baja densidad de corriente y producción de energía (Ter-Heijne et al., 2008). En contraste los ánodos carbonosos 3D mejoran en porosidad y área superficial principalmente. La alta relación superficie-volumen y la baja resistencia, junto con una buena distribución dispersa de ánodos 3D, los hacen ideales para aplicaciones en CCM a pequeña o gran escala (Xie et al., 2015). En la Figura 2.8 se presentan algunos ejemplos de ánodos carbonosos.

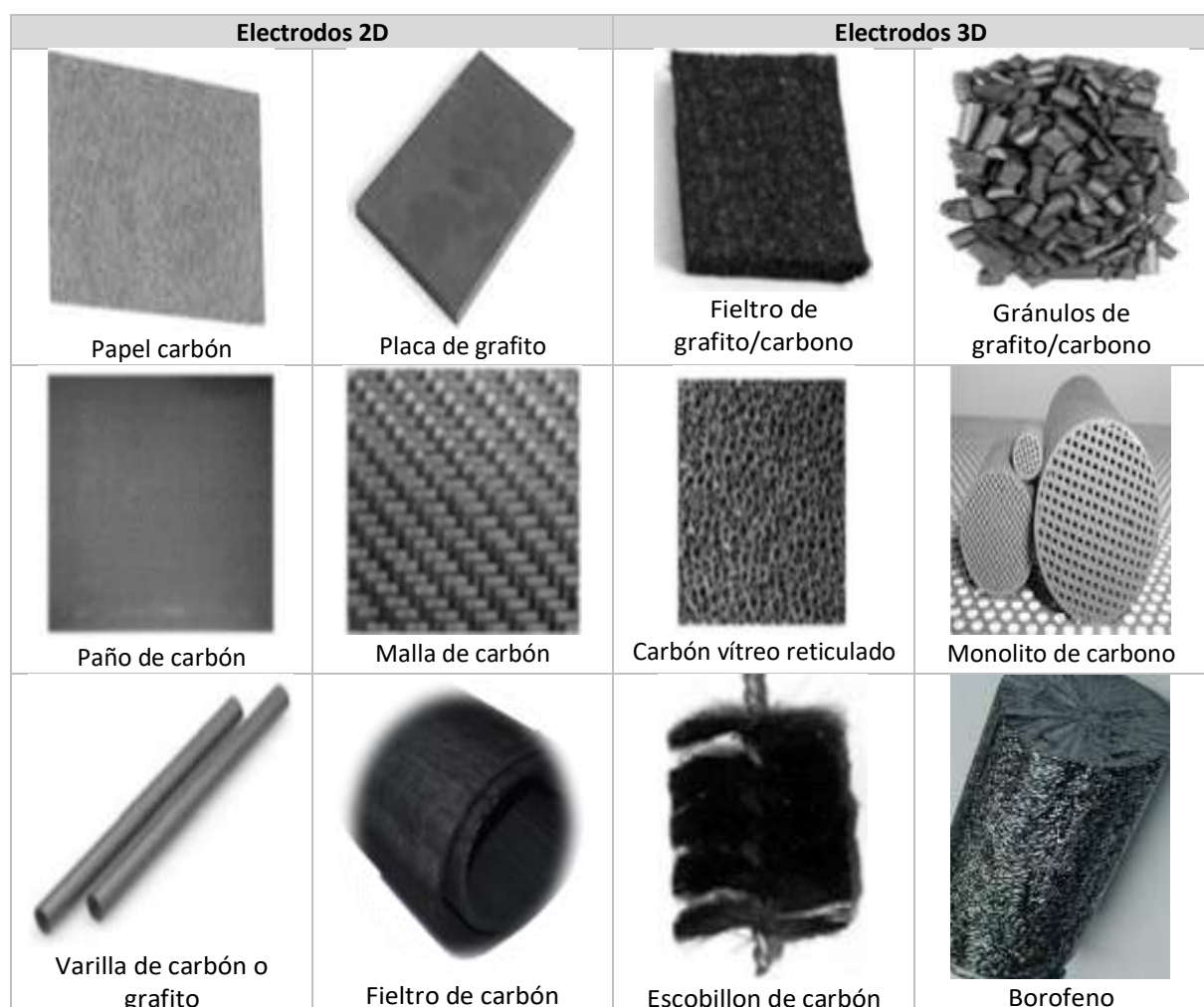


Figura 2.8. Ejemplificación de algunos tipos de ánodos carbonosos 2D y 3D.

Otro tipo de material para electrodos anódicos son los elaborados a base de metal/óxido metal, por ejemplo, los electrodos a base de plata, níquel, oro, aluminio, cobre, acero inoxidable, molibdeno, hierro y titanio han mostraron un rendimiento eficaz debido a su alta conductividad eléctrica, pero su durabilidad y biocompatibilidad no es aceptable para la adhesión de bacterias (Haseen *et al.*, 2020). Se ha afirmado, al momento de debatir si es viable o no el uso de metales como material del ánodo, que la mayoría de los metales como el oro, la plata, el titanio y el platino usados como electrodos anódicos en una CCM, solo puede funcionar para operaciones a corto plazo debido a los problemas de corrosión, además, el alto precio de estos materiales hace que su uso a gran escala sea inasequible (Yacoob *et al.*, 2020b; Füg *et al.*, 2019).

La fabricación de electrodos de ánodo utilizando materiales naturales ha despertado un gran interés en la actualidad debido a ventajas como el uso de materiales reciclables, la disponibilidad y estabilidad del material (Khudzari *et al.*, 2019), estos se consideran materiales muy eficientes para la fabricación de electrodos de ánodo para las CCM porque son más económicamente viables que los convencionales y tienen todas las propiedades esenciales requeridas de un material de ánodo ideal. Recientemente Cai *et al.*, (2020), examinaron varios desechos naturales que servirían como materiales del electrodo anódico en las CCM's, dichos electrodos anódicos derivados de desechos naturales se comportaron mejor que los contruidos con materiales convencionales porque tenían una superficie más grande y un tamaño de poro afinado, lo que apoya la reducción de costos al momento de seleccionar el material del ánodo. Hung *et al.*, (2019), estudiaron materiales carbonizados porosos a base de residuos de café renovable para la fabricación de electrodos anódicos logrando una densidad de potencia de hasta 3,927 mW·m⁻². Para reducir el costo del grafeno, el uso de desechos naturales para producir derivados del grafeno parece un enfoque ideal, haciéndolos más rentables y así lograr cumplir con los requisitos esenciales para fungir como material base del electrodo anódico en una CCM (Tamai *et al.*, 2020; Wu *et al.*, 2020).

2.3.3.1.1. Acondicionamiento del ánodo

Se han logrado una gran cantidad de modificaciones de los materiales del ánodo que incluye tratamientos superficiales mediante métodos físicos (tratamiento térmico) / químicos (tratamiento con amoníaco, tratamiento ácido, oxidación electroquímica) o el revestimiento de la superficie con compuestos altamente conductivos o electroactivos (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Diversos trabajos que hacen referencia a la modificación superficial de ánodos por diferentes tipos de tratamiento.

Método de modificación	Material del ánodo	Biocatalizador	Configuración de la CCM	Mejora en la eficiencia de la CCM	Referencias
Tratamiento térmico	Malla de carbón	Aguas residuales domésticas	CCM cámara única y cátodo al aire	La densidad de potencia aumenta en un 3% a 922 mW·m ⁻²	Wang <i>et al.</i> , 2009b
	Cepillo de fibra de carbono	Aguas residuales domésticas	CCM cámara única y cátodo al aire	La densidad de potencia aumenta en un 25.5% a 1,280 mW·m ⁻²	Feng <i>et al.</i> , 2010b
Tratamiento con amoníaco	Tela de carbón	Aguas residuales domésticas	CCM cámara única y cátodo al aire	La densidad de potencia aumenta en un 20.1% a 1,970 mW·m ⁻² Reducir el tiempo de aclimatación en un 50%.	Cheng y Logan., 2007
	Malla de carbón	Lodos anaerobios	CCM cámara única y cátodo al aire	La densidad de potencia aumenta en un 33% a 736 mW·m ⁻²	Zhou <i>et al.</i> , 2012

Tratamiento con peroxi-disulfato de amonio	Filtro de grafito	Bacterias reductoras de sulfato	CCM tipo H	La densidad de potencia aumenta en un 25.4% a $355 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$	Du et al., 2016
Tratamiento con azul de metileno	Filtro de grafito	Bacterias reductoras de sulfato	CCM tipo H	La densidad de potencia aumenta en un 80.2% a $510 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$	Du et al., 2016
Tratamiento ácido y térmico	Cepillo de fibra de carbono	Aguas residuales domésticas	CCM cámara única y cátodo al aire	La densidad de potencia aumenta en un 34,3% a $1,370 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$	Feng et al., 2010b
	Filtro de grafito	Aguas residuales de cervecerías diluidas con aguas residuales domésticas	CCM cámara única y cátodo al aire	La densidad de potencia aumenta al doble a $28,4 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$	Scott et al., 2007
Oxidación electroquímica	Malla de carbono	Lodos anaerobios	CCM cámara única y cátodo al aire	La densidad de potencia aumenta en un 43% a $792 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$	Zhou et al., 2012
	Tela de carbón	Aguas residuales domésticas	CCM cámara única y cátodo al aire	La densidad de corriente aumento en un 41% (de 4.79×10^{-4} a $6.76 \times 10^{-4} \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$)	Liu et al., 2014
	Filtro de grafito	Cultivo bacteriano mixto	CCM de doble cámara	La densidad de corriente aumento en un 39.5% (de 0.81 mA a 1.13 mA)	Tang et al., 2011

2.3.3.2. Cátodo

Se tiene reportado que el número de cátodos empleados en una CCM afecta la producción de potencia, así bien, una celda con doble cátodo es mejor que una con uno solo, por esta razón la potencia se ve mejorada si se emplean reactores con configuraciones donde la superficie del cátodo sea mayor (Kyoung et al., 2015). El rendimiento del cátodo es fundamental para la generación de alta corriente en la CCM. Comúnmente, los cátodos se clasifican en cátodos químicos y cátodos biológicos o biocátodos. Los cátodos químicos a base de carbono se emplean comúnmente en las CCM's debido a su bajo costo, alta estabilidad, buena biocompatibilidad y gran área de superficie, sin embargo, las reacciones de reducción llegan a ser deficientes. Generalmente se emplean catalizadores para reducir la energía de activación, mismos que pueden inducir un intermedio de baja energía y mejorar la cinética de la reacción de reducción de O_2 catódica (Nørskov et al., 2004). La deposición de catalizadores de platino (Pt) sobre los materiales de carbono muestra un mayor rendimiento catódico, sin embargo, su alto costo lo hace poco accesible. Por ejemplo, los cátodos de Mn_2O_3 y Fe_2O_3 arrojaron buenos rendimientos de las RRO comparables con los cátodos de Pt (Martin et al. 2011).

Como oxidantes químicos pueden utilizarse otros compuestos además del oxígeno (Tabla 2.2), sin embargo, pueden no ser tan económicos y viables, sin mencionar que el oxígeno no requiere regeneración además de no presentar una toxicidad adicional para la biomasa (Wei et al., 2011).

Tabla 2.2. Aceptores terminales de e⁻ y sus reacciones de media celda.

Aceptor de electrones	Reacción de reducción catódica	E°	E	Condiciones de reacción
Fe (CN) 6³⁻	$\text{Fe (CN)}_6^{3-} + e^- \longrightarrow \text{Fe (CN)}_6^{4-}$	0.36	0.36	$[\text{Fe (CN)}_6^{3-}] = [\text{Fe (CN)}_6^{4-}]$
MnO⁴⁻	$\text{MnO}_4^- + 3e^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.70	1.10	$[\text{MnO}_4^-] = 5 \text{ mM}$, pH = 7
O₂	$\text{O}_2 + 4e^- + 4\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23	0.80	pO ₂ = 0.2, pH = 7
O₂	$\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$	0.69	0.33	pO ₂ = 0.2, [H ₂ O ₂] = 5 mM, pH = 7
NO³⁻	$2\text{NO}_3^- + 10e^- + 12\text{H}^+ \longrightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.25	0.73	$[\text{NO}_3^-] = 5 \text{ mM}$, pN ₂ = 0.2, pH = 0.7
NO³⁻	$2\text{NO}_3^- + 2e^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.83	0.42	$[\text{NO}_3^-] = [\text{NO}_2^-]$, pH = 0.7
S₂O₈²⁻	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	1.96	1.96	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 5\text{mM}$
ClO⁴⁻	$\text{ClO}_4^- + 8e^- + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.29	0.87	$[\text{ClO}_4^-] = [\text{Cl}^-]$, pH = 7
Cr₂O₇²⁻	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.36	0.42	$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}^{3+}] = 5\text{mM}$, pH = 7
Cu²⁺	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu(s)}$	0.34	0.27	$[\text{Cu}^{2+}] = 5 \text{ mM}$
VO₂²⁺	$\text{VO}_2^{2+} + 2e^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1.00	0.17	$[\text{VO}_2^{2+}] = [\text{VO}^{2+}]$, pH = 7
CO₂	$\text{CO}_2 + 12e^- + 12\text{H}^+ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (Biomasa) + 3O ₂	N.A.	N.A.	N.A.

El biocátodo representa un cátodo catalizado por bacterias aeróbicas que puede realizar RRO en la CCM. Presenta ventajas como su bajo costo, sostenibilidad, resistencia al envenenamiento por sulfuros, además de tener mayor afinidad por el O₂ que el Pt y, por lo general, las bacterias aeróbicas pueden respirar oxígeno a su máxima capacidad con una concentración de oxígeno disuelto tan baja como 0.12 mg·L⁻¹ (Kim et al., 2015). Los materiales a base de carbono como la tela de carbono, el papel de carbono y el fieltro de grafito se utilizan comúnmente como materiales de biocátodo (Butti et al., 2016).

2.3.3.4. Membrana de intercambio de protones

La membrana de intercambio de protones (PEM por sus siglas en inglés) sirve como una barrera física entre los compartimentos del cátodo y ánodo, evitando el paso de oxígeno o cualquier otro agente oxidante que llegue a competir como aceptor final de e⁻ (Nava y Castillo, 2018). Para una correcta selección de la PEM es importante considerar la conductividad iónica, las tasas de transporte de protones, menor resistencia interna menor bioincrustaciones, estabilidad mecánica y térmica, estabilidad y costo de operación (Dharmalingam et al., 2022). Actualmente, existe una gran variedad de PEM a base de polímeros empleada en las CCM's, incluyendo Nafion, Fumasep, Hyflon y Zifron. La más utilizada es Nafion caracterizada por su excelente selectividad de protones y propiedades térmicas y químicas así como una buena estabilidad oxidativa (Ali et al., 2021). Estudios recientes han demostrado que la incorporación de nanopartículas en membranas poliméricas mejora la calidad del agua, permeabilidad, selectividad, resistencia térmica y mecánica así como propiedades antiincrustantes y antibacterianas (Tofighi y Rahimnejad 2020).

2.3.3.4.1. Generalidades de la membrana de Nafion® 117

La membrana de Nafion® 117 es una membrana de ácido perfluorosulfónico desarrollada en 1966 y comercializada por DuPont. Este polímero contiene ácido sulfónico, el cual permite el flujo de protones por el mecanismo de Grothus o salto y por el mecanismo vehicular. Esta membrana debe estar hidratada para ser permeable, ya que los grupos de ácido sulfónico hidrófilos se agrupan en canales con un tamaño comprendido entre 10 y 50 Å. El mecanismo de transporte del Nafion® se debe a tres factores: el transporte activo de protones (o resistencia electro-osmótica), la difusión a través de los poros, y la difusión convencional (Schultz *et al.*, 2001). La membrana de electrolito polimérico de Nafion® consta de tres zonas bien diferenciadas:

- Una cadena principal hidrofóbica de polímero (fluorocarbonos o teflón) repetida cientos de veces.
- Cadena lateral hidrofílica unida al grupo sulfónico (debe hidratarse para activarse).
- Grupos iónicos formados por grupos sulfónicos (SO_3H), también llamada cluster iónico.

El Teflón (Politetrafluoroetileno, o PTFE), es un polímero resistente al ataque químico y fuertemente hidrófobo. Para sintetizar Nafion®, el PTFE se sulfata y en uno de los lados de la cadena se añade un grupo sulfónicos (SO_3H). El grupo SO_3H está iónicamente unido al final de la cadena (Figura 2.9) de modo que realmente se tiene un ion SO_3^- , con un ion H^+ . El grupo sulfónico ácido (SO_3H) es altamente hidrofílico. Se crean regiones hidrofílicas alrededor de los cúmulos de las cadenas sulfonadas, por esta razón este material puede absorber grandes cantidades de agua.

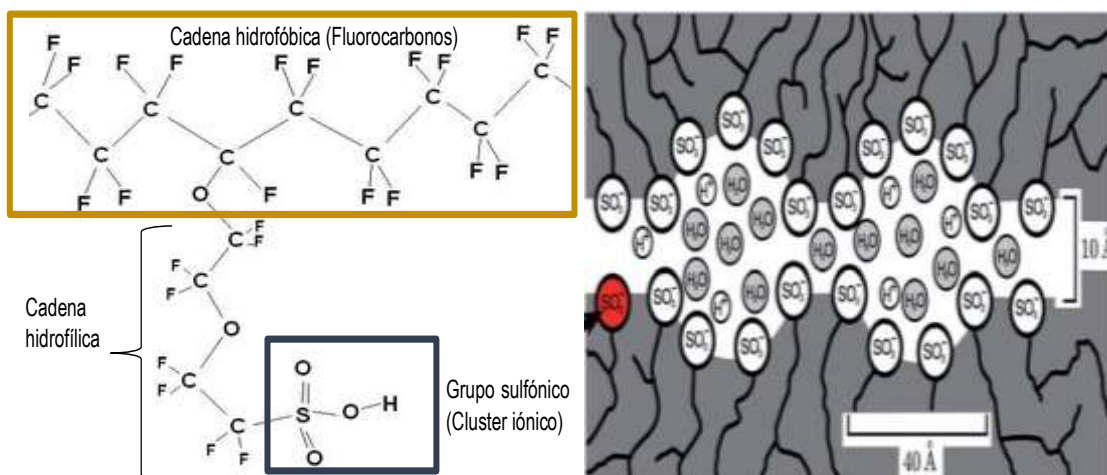


Figura 2.9. Estructura química y canales llenos de agua de la membrana de intercambio de protones de Nafion®.

2.3.3.5. Resistencia interna y externa

La resistencia interna dentro de los sistemas de CCM's se atribuye a diversos factores como la distancia de inclusión del electrodo, proceso de fabricación, concentración de sustrato y presencia de biopelícula (Dharmalingam *et al.*, 2022). De manera general la resistencia interna se clasifica en resistencia óhmica, resistencia de transferencia de carga y resistencia a la difusión o de concentración. La resistencia óhmica se asocia a la resistencia al electrolito, a la generada por la PEM, anolito y catolito; la resistencia a la transferencia de carga comprende la reacción redox en

el electrodo y la pérdida de activación debido al proceso de transferencia de electrones; por último, la resistencia a la difusión es inducida por la lentitud de la velocidad de difusión de reactivos y productos de reacción en la superficie del electrodo o solución (Zhang et al., 2020). La resistencia externa es responsable de determinar la relación entre voltaje y corriente eléctrica, e indica la cantidad de energía disponible para consumo de microorganismos (Dwivedi et al., 2022). También afecta la eficiencia coulombica, la morfología de la biopelícula y la eliminación de la materia orgánica.

La generación de energía disminuye si la resistencia externa es menor o mayor que la resistencia interna, además, algunos estudios han informado que a mayor resistencia externa incrementa el voltaje de una CCM, sin embargo, tener una alta resistencia interna frena la degradación de sustrato ya que el metabolismo de los microorganismos es lento. Chen et al., (2020) demostraron que una resistencia externa entre 200 y 300 Ω ofrece una densidad de potencia máxima de 56.2 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ la cual disminuyó a 23.5 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$ cuando la resistencia externa fue de aproximadamente 1 k Ω .

2.3.3.6. Campo magnético

Diversos estudios han demostrado que los campos magnéticos pueden promover o inhibir bacterias dependiendo de su intensidad, esto ha demostrado que un campo magnético estático de baja intensidad mejora la salida de potencia de las CCM's, mientras que un campo magnético estático más fuerte conduce a la inactivación de bacterias (Liu et al., 2008; Li et al., 2018). Los microorganismos pueden verse afectados por reacciones biológicas inducidas por campos magnéticos, afectando las características enzimáticas, el ADN, las biopelículas o su metabolismo, por lo tanto, el estudio de la aplicación de un campo magnético óptimo es crucial para maximizar el crecimiento microbiano así como el rendimiento general de las CCM's.

2.4. Sustrato e inóculo

Los nutrientes son fuente fundamental para el crecimiento y desarrollo de microorganismos electrogénicos deseados. Como fuente principal de energía basada en el carbono se tiene la glucosa, la sacarosa y el almidón, que se utilizan a menudo para el mantenimiento de las vías bioquímicas, y como fuente principal de nitrógeno fuentes como la urea, peptona y extractos de levaduras (Samrat et al., 2018; Saha et al., 2019).

Al ser el producto final de varias vías metabólicas, la utilización de acetato tiene la gran ventaja de mejorar la recuperación de energía al combinarse con el proceso de fermentación de azúcares simples. Hay dos formas principales de convertir el acetato en corriente, ya sea directamente mediante bacterias electrogénicamente activas o mediante la producción de hidrógeno (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Síntesis de reacciones bioquímicas durante la degradación de productos finales de mezcla en sistemas bioelectroquímicos.

Sustratos	Productos	$\Delta G^{\circ 0}$ (kJ mol ⁻¹)	Referencias
Acetato + 4 H ₂ O	2 HCO ₃ ⁻ + 9 H ⁺ + 8 e ⁻	-35.5	Hari et al., 2016
Acetato + H ⁺ + H ₂ O	2 CO ₂ + 4 H ₂	+104.6	Thauer et al., 1977

Formiato + H₂O	HCO ₃ ⁻ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻	-49.6	<i>Hari et al., 2016</i>
Formiato + H₂O	HCO ₃ ⁻ + H ₂	+1.3	<i>Sun et al., 2012</i>
Lactato + H₂O	Acetato + CO ₂ + 2 H ₂	-8.8	<i>Pankhania et al., 1988</i>
4 Formiato + H⁺	Acetato + 2 HCO ₃ ⁻	-99.1	<i>Hari et al., 2016</i>
3 Lactato	2 Propionato + Acetato + HCO ₃ ⁻ + H ⁺	-164.8	<i>Schink., 1997</i>
Propionato + 5 H₂O	2 CO ₂ + HCO ₃ ⁻ + 14 H ⁺ + 14 e ⁻	-72.95	<i>Hari et al., 2016</i>
Propionato + 3 H₂O	Acetato + H ⁺ + HCO ₃ ⁻ + 3 H ₂	+76.1	<i>Oh and Logan., 2005</i>
H₂	2 H ⁺ + 2 e ⁻	-34.9	<i>Hari et al., 2016</i>
Propionato + 2 HCO₃⁻	Acetato + 3 Formiato + H ⁺	+72.2	<i>Hari et al., 2016</i>
Butirato + 2 H₂O	2 Acetato + H ⁺ + 2 H ₂	+48.1	<i>Thauer et al., 1977</i>

Por otra parte, la conversión de glucosa en corriente eléctrica es un proceso ineficaz en comparación con los sustratos de menor peso molecular si se compara su eficiencia coulombica, esta llega a ser aproximadamente 4.8 veces menor en comparación con el acetato (*Chae et al., 2009*), probablemente se deba a la naturaleza fermentable de este sustrato. De hecho, la glucosa se puede oxidar a muchas moléculas diferentes, lo que implica procesos competitivos entre microorganismos para obtener estos productos (*Tabla 2.4*).

Tabla 2.4. Resumen de las reacciones bioquímicas durante la degradación de la glucosa en SBE.

Sustratos	Productos	ΔG⁰⁰ (kJ mol⁻¹)	Referencias
Glucosa +6 H₂O	6 CO ₂ + 24 H ⁺ + 24 e ⁻	-1438	<i>Freguia et al., 2008</i>
Glucosa +2 H₂O	2 Acetato +2 CO ₂ + 4 H ₂ + 3 H ⁺	-216	<i>Freguia et al., 2008</i>
Glucosa	2 Piruvato +2 H ₂ + 2 H ⁺	-112.1	<i>Thauer et al., 1977</i>
Glucosa	2 Lactato +2 H ⁺	-197	<i>Freguia et al., 2008</i>
Piruvato + H₂	Lactato	-43.2	<i>Pankhania et al., 1988</i>
Piruvato + H₂	Propionato + H ₂ O	-123	<i>Thauer et al., 1977</i>
Glucosa + HCO₃⁻	Succinato + Acetato + Formiato	-144	<i>Thiele., 1991</i>
Glucosa	2 Etanol + 2 CO ₂	-235	<i>Freguia et al., 2008</i>

En la *Figura 2.10* se ejemplifican las principales reacciones anódicas y catódicas desarrolladas en la CCM. En la cámara anódica, las reacciones marcadas en el cuadro azul no generan electricidad directamente ya que la forma del sustrato se encuentra como macromolécula, en este caso se ejemplifica un polímero que al ser hidrolizado se obtiene una molécula manomérica más simple. Además de pasar por una reacción de hidrólisis necesitan de una fermentación para obtener moléculas simples degradables y oxidables por los microorganismos generadores de energía (*Moscoviz et al., 2016*).

En la cámara catódica las reacciones marcadas en el cuadro verde pueden ocurrir de forma espontánea o acelerarse por medio de un catalizador, al igual que las marcadas en el cuadro anaranjado. A diferencia de los compuestos puros los sustratos complejos requieren para su degradación una comunidad microbiana diversa y electroquímicamente activa (*Pant et al., 2010*). Como ejemplos de este tipo de sustratos complejos tenemos: aguas residuales de diferentes giros como por ejemplo de refinerías, destilerías, biorrefinerías, industrias farmacéuticas, residuos agrícolas, sueros de quesos, entre otros.

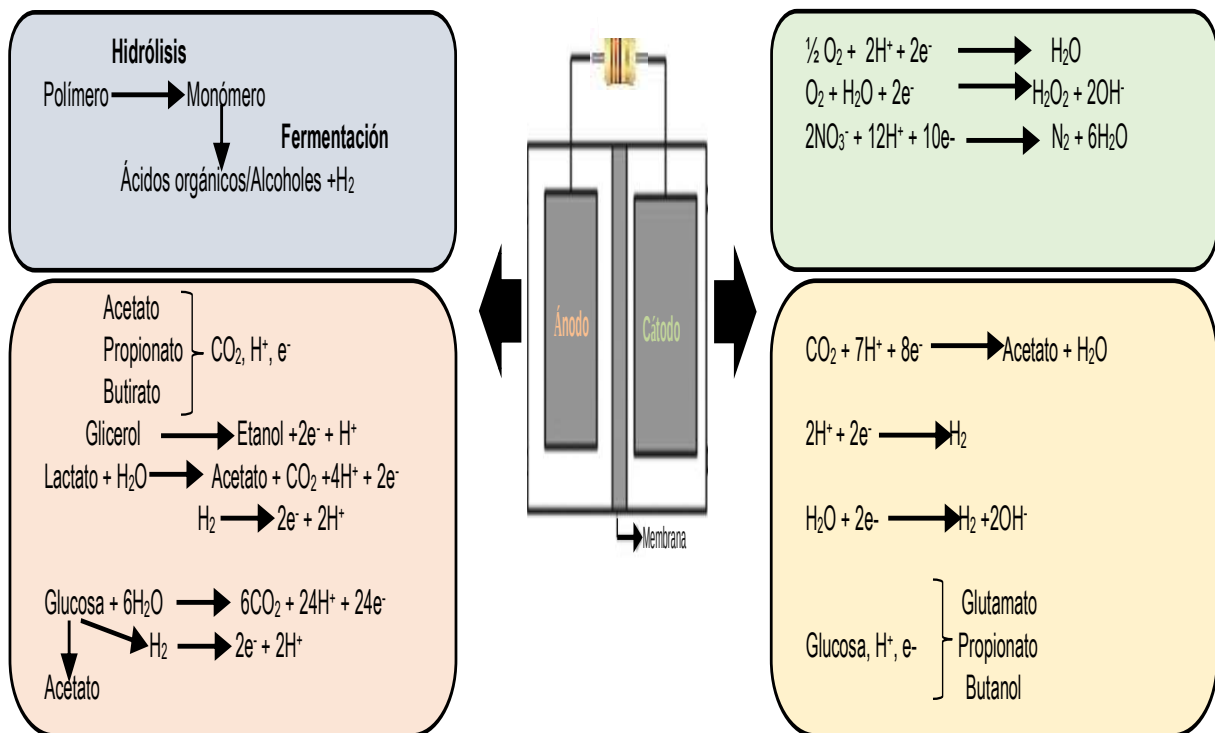


Figura 2.10. Reacciones anódicas y catódicas con base en hidrólisis de sustratos.

Dependiendo del objetivo de estudio y aplicación de la CCM se elegirá el tipo de sustrato y en su caso el tipo de inóculo a sembrar en el ánodo o cámara anódica, esto con el fin de enriquecer la ecología microbiana presente en dicha cámara, preferentemente se optará por aquellos inóculos ricos en bacterias electrogénicas. Los inóculos pueden obtenerse de dos fuentes:

- Inóculos de cultivos puros: Son altamente específicos y logran un mayor rendimiento de la celda, dando como resultado una mayor densidad de potencia. Sin embargo, el costo de este tipo de inóculos es elevado.
- Inóculos de cultivos mixtos: De manera general este tipo de inóculos son más accesible, sustentable y económicamente más viables que los inóculos de cultivos puros. Como ejemplo de este tipo de inóculos estos son obtenidos de: lodos activos, lodo granular anaerobio, aguas residuales domésticas y aguas residuales industriales por mencionar algunos.

En la (Tabla 2.5) se describen de manera general diferentes tipos de inóculos y sustratos implementados en CCM de diferentes configuraciones.

Tabla 2.5. Descripción general de diferentes tipos de aguas residuales y Sólidos residuales utilizados como sustrato en las CCM para la generación de energía eléctrica.

DIFERENTES AGUAS RESIDUALES UTILIZADAS COMO MATERIA PRIMA PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA EN CCM								
Fuente de residuos orgánicos	Configuración de la CCM	Fuente de inóculo	Donador de e ⁻	Aceptor de e ⁻	D _p (W m ⁻³)	EC (%)	ER (%)	Referencias
Aguas residuales de cervecería	Cámara única	Consorcio anaerobio mixto	Aguas residuales de cervecería	Oxígeno	9.52	19.7	43	Wen et al., 2009
Aguas residuales de molinos de arroz	Cámara doble	Lodos anaerobios	Aguas residuales de molinos de arroz	Permanganato	2.31	21.2	96.5	Behera et al., 2010
Aguas residuales de destilería	Flujo ascendente	Consorcios anaerobios enriquecidos	Aguas residuales de destilería	Oxígeno	1.74	*	72.8	Mohanakrishna et al., 2010
Efluente de fabricación de aceite de palma	Cámara doble	Lodos efluentes de molinos de aceite de palma	Efluente de fabricación de aceite de palma	Oxígeno	62.2	32	23	Jong et al., 2011
Aguas residuales de destilería de alcohol	Flujo ascendente	Lodos de digestión anaeróbica	Aguas residuales de destilería de alcohol	Oxígeno	0.02	*	90	Huang et al., 2011a
Aguas residuales farmacéuticas	Cámara única	Consorcios anaerobios enriquecidos	Aguas residuales farmacéuticas	Oxígeno	2.69	*	85	Velvizhi y Mohan., 2012
Aguas residuales domésticas	Cámara única	<i>Shewanella oneidensis</i> MR-1	Aguas residuales domésticas	Oxígeno	1.01	0.71	26	Nimje et al., 2012
Residuos de alimentos fermentados	Cámara única	Cultivo mixto	Ácidos grasos volátiles mixtos	Oxígeno	0.09	46	95	Pant et al., 2013
Melaza de aguas residuales	Cámara única	Cultivo mixto	Melaza de aguas residuales	Oxígeno	5.06	*	59	Sevda et al., 2013
Melaza de caña fermentada	Cámara única	Consorcios mixtos anaeróbicos	Ácidos grasos volátiles mixtos	Oxígeno	3.02	3.6	80.2	Pandit et al., 2014
Celobiosa fermentada	Cámara doble	Consorcios anaerobios enriquecidos	Ácidos grasos volátiles mixtos	Ferrocianuro	1.23	12.2	75	Varanasi et al., 2015
Efluente de fabricación de aceite de palma	Cámara doble	Lodos anaerobios	Efluente de la fabricación de aceite de palma	Permanganato de potasio	0.32	24	70	Baranitharan et al., 2015
Aguas residuales municipales	Multicámara	Lodos primarios	Aguas residuales municipales	Oxígeno	44.1	24.8	24	Hiegemann et al., 2016
Aguas residuales de procesamiento de mariscos	Flujo ascendente	Residuos de lodos activados	Aguas residuales de procesamiento de mariscos	Oxígeno	2.21	23.73	83	Jayashree et al., 2016

(Continúa en la siguiente página)

DIFERENTES DESECHOS SÓLIDOS RESIDUALES UTILIZADOS COMO MATERIA PRIMA PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA EN CCM

Fuente de residuos orgánicos	Configuración de la CCM	Fuente de inóculo	Donador de e ⁻	Aceptor de e ⁻	D _p (W m ⁻³)	EC (%)	ER (%)	Referencias
Rastrojos de maíz	Cámara única	Aguas residuales municipales	Rastrojo de maíz	Oxígeno	14.89	3.60	42.0	Wang et al., 2009a
Hidrolizado de paja de trigo	Cámara doble	Clarificado de aguas residuales	Paja de trigo	Ferrocianuro	20.66	37.1	*	Zhang et al., 2009b
Residuos vegetales	Cámara única	Lodos UASB	Residuos vegetales	Oxígeno	2.72	*	62.8	Venkata et al., 2010
Biomasa lignocelulósica	Cámara única	Planta de aguas residuales	Biomasa lignocelulósica	Oxígeno	*	21.0	83	Catal et al., 2011
Estiércol de ganado	Cámara doble	Lechada de biogás	Estiércol de ganado	Permanganato de potasio	0.22	2.79	73.9	Zhao et al., 2012
Lixiviados de desperdicio de alimentos	Cámara doble	Lodos anaeróbicos	Lixiviados de desperdicio de alimentos	Oxígeno	9.95	63.4	85.4	Li et al., 2013
Suero de queso	Flujo ascendente	Lodos digeridos	Suero de queso	Buffer de fosfato	1.30	3.9	60	Kelly y He, 2014
Hidrolizado de paja de arroz	Cámara única	Lodos anaeróbicos	Hidrolizado de paja de arroz	Oxígeno	12.6	17.9	72	Wang et al., 2014
Residuos sólidos urbanos	Flujo ascendente	Lodo granular	Residuos sólidos urbanos	Oxígeno	0.71	4.9	52.8	Karluvali et al., 2015
Residuos de papas	Cámara doble	Consortios anaeróbicos	Residuos de papas	Oxígeno	0.39	*	56.0	Du y Li., 2015
Residuos de frutas y verduras	Cámara única	Composta	Residuos de frutas y verduras	Oxígeno	71.4	*	40.3	Md-Khudzari et al., 2016
Biomasa de algas	Cámara doble	Lodo activado devuelto	Biomasa de algas	Buffer de fosfato	*	36.6	90.0	Mohammadi et al., 2016

D_p: densidad de potencia; *EC*: Eficiencia coulombica; *ER*: Eficiencia de remoción; *: Datos no reportados

2.5. Bioelectrogénesis y mecanismos transportadores de electrones

Las CCM's trabajan con microorganismos electroactivos, también llamados exoelectrogénicos o electrógenos, estos pueden encontrarse como consorcio puro o mixto adheridos al ánodo que al oxidar la materia orgánica generan electrones sobre el electrodo. En comparación con las CCM's que contienen microorganismos puros, las CCM's con microorganismos mixtos exhiben mayor generación de potencia, durabilidad y capacidad para descomponer compuestos complejos y convertirlos en electricidad (Wu *et al.*, 2020). Las bacterias electroactivas transportan electrones a la superficie del electrodo mediante transferencia de electrones extracelulares (TEE). La TEE se puede realizar a través de mediadores artificiales (por ejemplo, azul de metileno), mediadores naturales (por ejemplo, piocianina), lanzaderas (por ejemplo, citocromos C), pili (también conocidos como nanohilos), etc. (Nam *et al.*, 2020). El proceso ocurre a través de interacciones microbiológicas y electroquímicas colaborativas en un ambiente electrorredox (Figura 2.11).

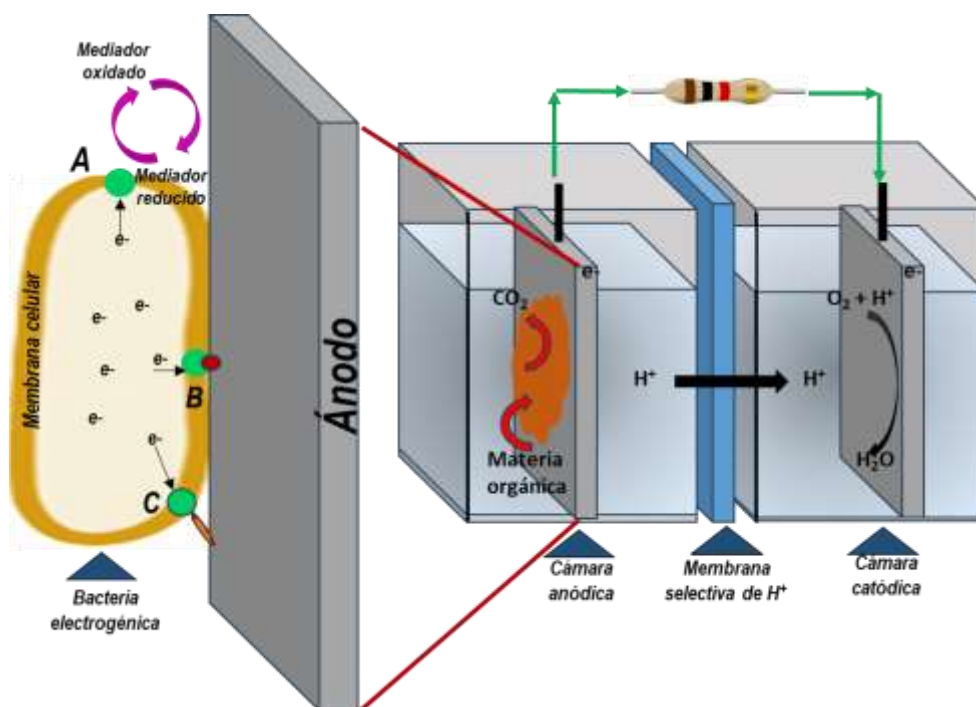


Figura 2.11. Mecanismo de transferencia de electrones dentro de la cámara anódica de la CCM. A) La bacteria electrogénica transfiere los electrones a través de mediadores redox; B) Transferencia directa de electrones con ayuda de proteína periférica membranar; C) Transferencia de electrones mediante pili o nanohilos.

2.5.1. Transferencia directa de electrones

Este mecanismo ocurre en su mayoría por el contacto directo de la pared celular de las bacterias exoelectrogénicas (BEE) y el electrodo. Especialmente *Shewanella oneidensis*, *Rhodospirillum rubrum* y *Geobacter sulfurreducens*, utilizan transferencia directa de electrones (TDE) para la transferencia de electrones a la superficie del electrodo a través de proteínas activas redox o pili conductores (también conocidos como nanocables). Las BEE transportan electrones al ánodo con la ayuda de lanzaderas de electrones adecuadas mediante dos métodos diferentes: (i) la transferencia de electrones a través de distancias cortas mediante proteínas activas redox en la pared celular de las bacterias, como los citocromos, y (ii) nanocables. o pili conductores, permiten el transporte de electrones a través de largas distancias (Angelaalincy *et al.*, 2018).

Los citocromos de tipo C comprenden principalmente proteínas de hemo-múltiple que se utilizan para transportar electrones a su aceptor de electrones natural (óxidos de hierro) y se conocen comúnmente por su función principal en las mitocondrias, ya que estas moléculas desempeñan un papel fundamental en la síntesis

de ATP (Adenosín Tri Fosfato) (Ow *et al.*, 2008). Este tipo de citocromo C se ha encontrado en la superficie celular de bacterias como *G. sulfurreducens*, siendo *OmcS* y *OmcE* los más comúnmente aislados. Los estudios de inmunolocalización y proteólisis también han demostrado que el citocromo *OmcB* es esencial para las reducciones óptimas de Fe (III), el cual se expresa en gran medida durante el crecimiento de biopelícula sobre las superficies de los electrodos y está incrustado en la membrana externa de la célula (Leang *et al.*, 2003; Qian *et al.*, 2007). Además de los citocromos, las bacterias poseen pelos pegajosos que están compuestos principalmente de enzimas y proteínas denominados pilis. Estos pilis o nanocables permiten a las BEE la transferencia de electrones de largo alcance al electrodo, adhiriéndose también a los citocromos de las células y transportando los electrones desde la membrana externa al electrodo (Naaz *et al.*, 2023).

2.5.2. Transferencia mediada de electrones

Los mediadores redox producidos naturalmente, conocidos como metabolitos secundarios, son relevantes en la transferencia mediada o indirecta de electrones. En este tipo de transferencia, genera transferencia de electrones sin necesidad de lanzaderas de electrones redox desde el exterior. Esto también puede estar relacionado con transportadores de electrones solubles liberados por microorganismos como las flavinas y la piocianina (Naaz *et al.*, 2023). El mediador funciona como un aceptor de electrones bidireccional, moviendo átomos desde la célula microbiana a un oxidante sustancial o a láminas de biopelículas donde se vuelven a oxidar y se vuelven accesibles para futuras reacciones redox, como resultado, una molécula puede soportar cientos de ciclos redox (Santoro *et al.*, 2017; Umar *et al.*, 2021). Por lo tanto, los microorganismos pueden disponer de electrones a niveles de velocidad cada vez mayores al producir cantidades mínimas de dichos compuestos (Roy *et al.*, 2022). La interacción bacteriana inmediata con el ánodo o mediadores activos redox solubles como pigmentos, ubiquinona, complejos metálicos y colorantes, y portadores de electrones fácilmente solubles también son opciones viables para transferir electrones del electrodo a las bacterias.

2.5.3. Mediadores químicos

En general, los mediadores son componentes químicos utilizados para mejorar el rendimiento de las CCM's, éstas pueden o no tenerlos presentes. En ciertos estudios, se utiliza la adición de mediadores para mejorar el rendimiento del sistema de CCM's como cianuros de potasio, rojo neutro, antraquinona, tionina, hierro o manganeso por ejemplo (Gurikar *et al.*, 2021). En estos casos, los microorganismos oxidan parcialmente los sustratos orgánicos y transfieren una parte de los electrones generados a los electrodos. La selección de mediadores debe considerar la tasa de rotación en relación al electrodo. Para el diseño de una CCM se debe seleccionar el mediador que promueva una tasa de recambio de electrones (Cahyani, 2011). Los mediadores no son tóxicos para los microorganismos y son estables tanto en forma reducida como oxidada y tampoco son biológicamente degradables. Los mediadores expulsan electrones de los microorganismos durante el metabolismo mejorando su generación y posterior llegada al electrodo en la cámara anódica. En las CCM's sin mediador, el área de superficie de los electrodos utilizados determina la eficiencia, estas utilizan comúnmente microorganismos especiales que pueden liberar electrones al ánodo dependiendo de la cantidad, las características del sustrato y el inóculo disponible en la cámara anódica (Sivakumar, 2020; Agarry *et al.*, 2016).

A pesar de los buenos resultados en múltiples investigaciones sobre los mecanismos de transferencias de electrones de diversos microorganismos, se ha observado que aquellos que implementan transferencia directa de electrones, la magnitud de las densidades de corriente y potencia obtenidas son notablemente menor en comparación con el uso y presencia de mediadores de electrones (Choi *et al.* 2003). Este mecanismo de transferencia mediada de electrones, se ha subclasificado en función del uso, presencia de especies y/o mediadores redox complementarios (Tabla 2.6) (Fultz y Durst, 1982; Rahimnejad *et al.*, 2011).

Tabla 2.6. Descripción general de la Implementación de diferentes tipos de mediadores en CCM.

Tipo de mediador	Arquitectura de la CCM	Sustrato	Potencia/corriente	Referencias
Rojo neutro	Cámara doble	Glucosa	4.5 mA	<i>Park y Zeikus., 2000</i>
Safranina	Cámara doble	Glucosa	0.09 mA	<i>Choi et al., 2003</i>
Azul de metileno	Cámara doble	Glucosa	12.3 μ W	<i>Rahimnejad et al., 2011</i>
Viológeno de metilo	Cámara doble	Glucosa	400 mV	<i>Mohan et al., 2008</i>
Tionina	Cámara doble	Glucosa	0.6 mA	<i>Choi et al., 2003</i>
Resorufina	Cámara doble	Glucosa	12 μ W cm ⁻²	<i>Ganguli y Dunn, 2009</i>
Piocianina	Cámara doble	Glucosa	3977 μ W m ⁻²	<i>Rabaey et al., 2005</i>
Complejo de quelato férrico	Cámara doble	Glucosa	0.22 mW	<i>Vega y Fernández., 1987</i>
2-Hidroil-1,4 naftoquinona	Cámara doble	Glucosa	0.35 mA	<i>Lee et al., 2002</i>
Ácido húmico	Cámara doble	Glucosa Acetato	0.248 mW 0.510 mW	<i>Thygesen et al., 2009</i>
Antraquinona-2,6-disulfonato (AQDS)	CCM miniatura	Lactato	0.8 mW	<i>Ringeisen et al., 2006</i>
Mediador natural	Cámara única	Agua Residual	240 μ W·cm ⁻²	<i>Logan et al., 2006</i>
Mn (IV) y Mn (II)	Cámara única	Acetato	200 A·m ⁻³	<i>Clauwaert et al., 2007</i>

2.6. Mediadores químicos en las CCM's: Fe y Mn

Un factor importante para la eficiencia de las CCM's es el material de los electrodos, sin embargo, en los últimos años la atención se ha centrado en mejorar los materiales de los electrodos recubriendo sus superficies con óxidos metálicos, lo que aumenta la rugosidad de la superficie, mejorando así la adhesión de las bacterias y aumentando la transferencia de electrones en el ánodo (*Harshiny et al., 2017; Pandit et al., 2014*). El óxido de hierro (III), por ejemplo, mejora la producción de energía de las CCM's estimulando la actividad de los microorganismos y mejorando la conductividad eléctrica, y al ser insoluble, tiene una alta afinidad por los citocromos tipo C (OmcA y MtrC), lo que influye en el aumento de la transferencia de electrones (*Beliaev et al., 2021*).

La adición de Fe en el ánodo no sólo mejora el rendimiento bioelectroquímico de las CCM's, sino que también puede mejorar el tratamiento de aguas residuales. En un SBE, el uso de electrodos de Fe-carbono aumentó las actividades de las enzimas desnitrificantes nitrito reductasa, el óxido nítrico reductasa y el óxido nitroso reductasa (*Qian et al., 2018*). La dosificación de Fe (III) durante el tratamiento de aguas residuales favoreció la eliminación de micro contaminantes mediante la adsorción de compuestos en la superficie del sulfuro de hierro, seguida de su biodegradación (*Kulandaivelu et al., 2019*). Además, la adición de Fe también previene la producción de metano en condiciones redox lo cual es un problema común en los sistemas de CCM's.

Aunque la adición de Fe promueve la formación de la biopelícula del ánodo y acelera el inicio de las CCM's, altas dosis de Fe pueden reducir la eficiencia de la célula. La introducción de Fe en un sistema de CCM's requiere del monitoreo de sus concentraciones en el efluente ya que puede provocar el riesgo de concentraciones elevadas

El estudio de *Nosek et al., (2023)* tuvo como objetivo determinar de manera integral la influencia de la modificación del ánodo de una CCM con diferentes dosis de Fe₂O₃ en la generación de energía, microbioma y la conversión de materia orgánica. Para su trabajo de investigación implementaron CCM's de doble cámara con capacidad de trabajo de 2 L cada una.

Como separador entre las dos cámaras utilizaron membrana de intercambio de protones de Nafion^(R) 117. Los ánodos estaban hechos de fieltro de carbón conectados a un alambre de acero inoxidable. Se probaron dosis de 0.0 (control), 0.05, 0.1, 0.2 y 0.4 g de Fe₂O₃ por área total del electrodo del ánodo. Las cámaras anódicas se inocularon con 100 mL de una mezcla de 1:1 (v/v) de lodos de fermentación de una planta de tratamiento de aguas residuales y un reactor de fermentación de metano. Las CCM's fueron abastecidas con aguas residuales municipales sintéticas y se utilizó acetato de sodio como fuente de materia orgánica en una cantidad de 400 mg DQO·L⁻¹. La cámara anódica se selló completamente para evitar la entrada de aire, y la cámara catódica se aireó mediante difusor de aire. La composición del católito fue de 75 mL de tampón fosfato y 3 g de NaCl en 2 L de agua destilada, y se reemplazó una vez por semana. El tiempo de operación de las CCM's fue de 36 días.

Como resultados se observó que dosis de Fe₂O₃ de 0.05 a 0.2 g mejoraron la generación de electricidad. Con una dosis de 0.10 g Fe₂O₃, la potencia de la celda fue mayor con un valor de 1.39 mW·m⁻² y la resistencia interna fue menor con un valor de 184.9 Ω. La modificación de Fe estimuló el crecimiento de los productores de polímeros extracelulares *Zoogloea sp.* y *Acidovorax sp.*, que favoreció la formación de biopelículas. *Geobacter sp* tuvo el mayor porcentaje de desarrollo en el ánodo de la CCM control, que generaba la menor cantidad de electricidad. Con dosis de 0.05 y 0.10 g Fe₂O₃, *Pseudomonas sp.*, *Oscillochloris sp.* y *Rhizobium sp.* predominaron en los microbiomas anódicos, y con dosis de 0.2 y 0.4 g, *Dechloromonas sp.* y *Desulfobacter sp.* fueron los que predominaron. El estudio anterior mencionado fue el primero en examinar de manera integral cómo las diferentes cantidades de Fe en el ánodo afectan la generación de electricidad, el microbioma y los productos metabólicos en la salida de las CCM's alimentadas con aguas residuales municipales sintéticas.

En el estudio de *Kalathil et al., (2013)* se demuestra que utilizando como ánodo papel carbón modificado con óxido de manganeso mejoró el rendimiento electroquímico comparado con el papel carbón simple. La CCM con ánodo modificado produjo una densidad de potencia máxima de 120 ± 1.7 mW·m⁻², mientras que la densidad de corriente fue de 0.262 ± 0.015 A·m⁻² con R_{ext} de 800Ω y con un VCA de 1.07 ± 0.02 V. El Mn⁴⁺ puede mejorar la TEE entre los microorganismos y el material del ánodo, facilitando la conducción de electrones, además el MnO₂ se puede utilizar para almacenar electrones debido a su super capacitancia, comparable a la de los citocromos presentes en las membranas celulares externas de los microorganismos electroquímicamente activos.

Zhang et al., (2016) desarrollaron un ánodo de fieltro de carbón recubierto con óxido de grafeno reducido (rGO) y óxido de manganeso (MnO₂). Se descubrió que el ánodo modificado mejoró eficazmente el enriquecimiento y crecimiento de bacterias electroquímicamente activas facilitando la transferencia de electrones extracelulares de las bacterias al ánodo. La CCM con ánodo modificado generó una densidad de potencia máxima de 2,065 mW·m⁻², un 154% más comparado con la CCM con ánodo sin modificar.

La R_{int} de la CCM con ánodo modificado fue de 79Ω, un 66% menor que la del normal (234Ω). Los análisis de voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica afirmaron que el compuesto rGO/MnO₂ aumentó significativamente las velocidades de reacción anódica y facilitó la transferencia de electrones de las bacterias al ánodo. Los procesos de recubrimiento por inmersión y electrodeposición con rGO/MnO₂ resultaron en un mayor rendimiento electroquímico para las CCM's, comparado con aquellos sistemas que carecían de dicho mediador químico.

2.7. Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO)

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) ocurre en el cátodo, donde las moléculas de O₂ son reducidas por electrones, pero es muy difícil romper el enlace O = O que posee una energía de enlace excepcionalmente fuerte de 498 kJ·mol⁻¹. Para reducir la barrera energética es necesaria la ayuda de electrocatalizadores para la activación y ruptura del enlace. La RRO es más de seis ordenes más lenta que la oxidación del hidrogeno en el ánodo en soluciones acuosas en las CCM's con MIP lo que surge de las varias vías de adsorción/ desorción y reacción, que involucran diferentes intermedios que contienen oxígeno (Ma et al., 2019). Como resultado, el uso de catalizador para el cátodo suele ser diez veces mayor que para el ánodo (Gasteiger et al., 2005).

A pesar de un gran número de estudios y logros durante décadas, la cinética lenta y los mecanismos de la RRO no se han comprendido bien debido a la dificultad para identificar sitios activos, el proceso de transferencia de protones/electrones a la molécula de oxígeno, así como el corte de enlaces O = O. El proceso de RRO en el cátodo de CCM's dentro de electrolitos acuosos, involucra cuatro pasos fundamentales: (1) difusión y adsorción de moléculas de O₂ en la superficie de electrocatalizadores, (2) transporte de electrones desde el ánodo a moléculas de O₂ adsorbidas, (3) debilitamiento y división de las uniones O = O, y (4) eliminación de los iones OH⁻ producidos en soluciones (Cao et al., 2012; Wang et al., 2014b). La RRO avanza a través de una vía altamente eficiente de cuatro electrones en un solo paso o a través de una ruta lenta vía de dos electrones en dos pasos para completar la reducción de moléculas de O₂ a iones OH⁻.

Para una vía directa de cuatro electrones, las reacciones en electrolitos alcalinos y ácidos están dadas por las ecuaciones 9 y 10 respectivamente. Para dos pasos indirectos de dos electrones, después de la primera reducción de oxígeno de dos electrones en electrolito alcalino (ecuación 11) ocurrió una reducción adicional de dos electrones de H₂O₂ (ecuación 12) o la desproporción química de H₂O₂ (ecuación 13). En solución ácida, la vía de dos electrones de dos pasos incluye la ecuación 14 y 15.

Electrolito alcalino	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (0.401V vs SHE)	Ecuación 9
Electrolito ácido	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (1.229V vs SHE)	Ecuación 10
Electrolito alcalino	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^-$ (-0.076 V vs SHE)	Ecuación 11
	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$ (0.878V vs SHE)	Ecuación 12
	$2HO_2^- \rightarrow 2HO^- + O_2$	Ecuación 13
Electrolito ácido	$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O_2$ (0.695V vs SHE)	Ecuación 14
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ (1.776V vs SHE)	Ecuación 15

Donde

SHE: Standar Hydrogen Electrode (Electrodo de hidrogeno estándar)

En condiciones no estándar, la ecuación de Nernst suele ser utilizada para describir cuantitativamente el potencial de reducción del oxígeno (ecuación 16). A 298 K y 1 atmosfera de presión de O₂, el E⁰ relacionado con el electrodo de hidrógeno reversible (EHR) se puede convertir de SHE mediante la ecuación 17.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde:

E: Potencial de reducción del oxígeno

E^0 : potencial de reducción estándar del O_2 a iones OH^- a 298 K

F: constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$)

T: Temperatura en Kelvin

R: Constante de los gases ($R = 8.314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

a_{OX} : Actividad de la especie oxidada

a_{Red} : Actividad de la especie reducida

n: Número de electrones transferidos

$$E_{EHR} = E_{SHE} + 0.059 \times \text{pH}$$

Ecuación 17

2.8. Microorganismos electrogénicos

Se ha demostrado que la capacidad de generación de electricidad y la capacidad de adaptarse al entorno complejo de las CCM's empleando cultivos microbianos puros son menores que los sistemas construidos por consorcios diversos o mixtos, sin embargo, los cultivos puros son útiles para conocer más a fondo el mecanismo de transferencia de electrones a nivel microbiológico y reducir aún más la complejidad de los consorcios microbianos complejos (Cao *et al.*, 2019).

Los microorganismos que tienen las características de generar electricidad aún están esperando ser descubiertos. Para comprender la diversidad y similitud de los microorganismos electrogénicos, es necesario resumir sistemáticamente los microorganismos productores de electricidad existentes, según la base de datos de taxonomía del National Center for Biotechnology Information (NCBI) que se han aislado diversas cepas de las CCM's, entre ellas se encuentran arqueobacterias, acidobacterias, cianobacterias, firmicutes, proteobacterias, α -proteobacterias, β -proteobacterias, γ -proteobacterias, δ -proteobacterias, levaduras y algas eucariotas. Por otra parte, consorcios mixtos de microorganismos electrogénicos contribuyen a la producción actual de electricidad y en la mayoría de los casos son más eficientes que los cultivos puros (Figura 12), ejemplo de fuentes de consorcios mixtos están las aguas residuales de diferentes giros industriales y los lodos activados (Logan *et al.*, 2019; Santoro *et al.*, 2017).

Toczyłowska *et al.*, (2020), dieron a conocer por primera vez que era posible estimular la producción de bioelectricidad a partir de sustratos que antes no se podían utilizar en las CCM's. En dicha investigación se utilizaron aguas residuales de la industria maderera, sustrato y fuente de microorganismos, sin ningún tipo de suplementación. El consorcio de origen natural que estaba presente en las aguas residuales investigadas no tenía reporte de haber generado energía en las CCM's. Sin embargo, después del pre-acondicionamiento de aguas residuales, se estimuló la producción de corriente eléctrica influyendo en el desarrollo del consorcio bacterias-hongos. Se ha demostrado que, mediante un pre-acondicionamiento adecuado del consorcio, es posible activar la producción de energía. La selección de las condiciones de crecimiento de un consorcio regula su composición microbiana y, por lo tanto, facilita la producción de energía a partir de sustratos que antes no se podían utilizar en las CCM's. Este gran hallazgo, abre una nueva dirección en la investigación sobre la regulación del desarrollo mixto de bacterias y hongos con el fin de mejorar o estimular la producción actual a partir de diferentes sustratos.

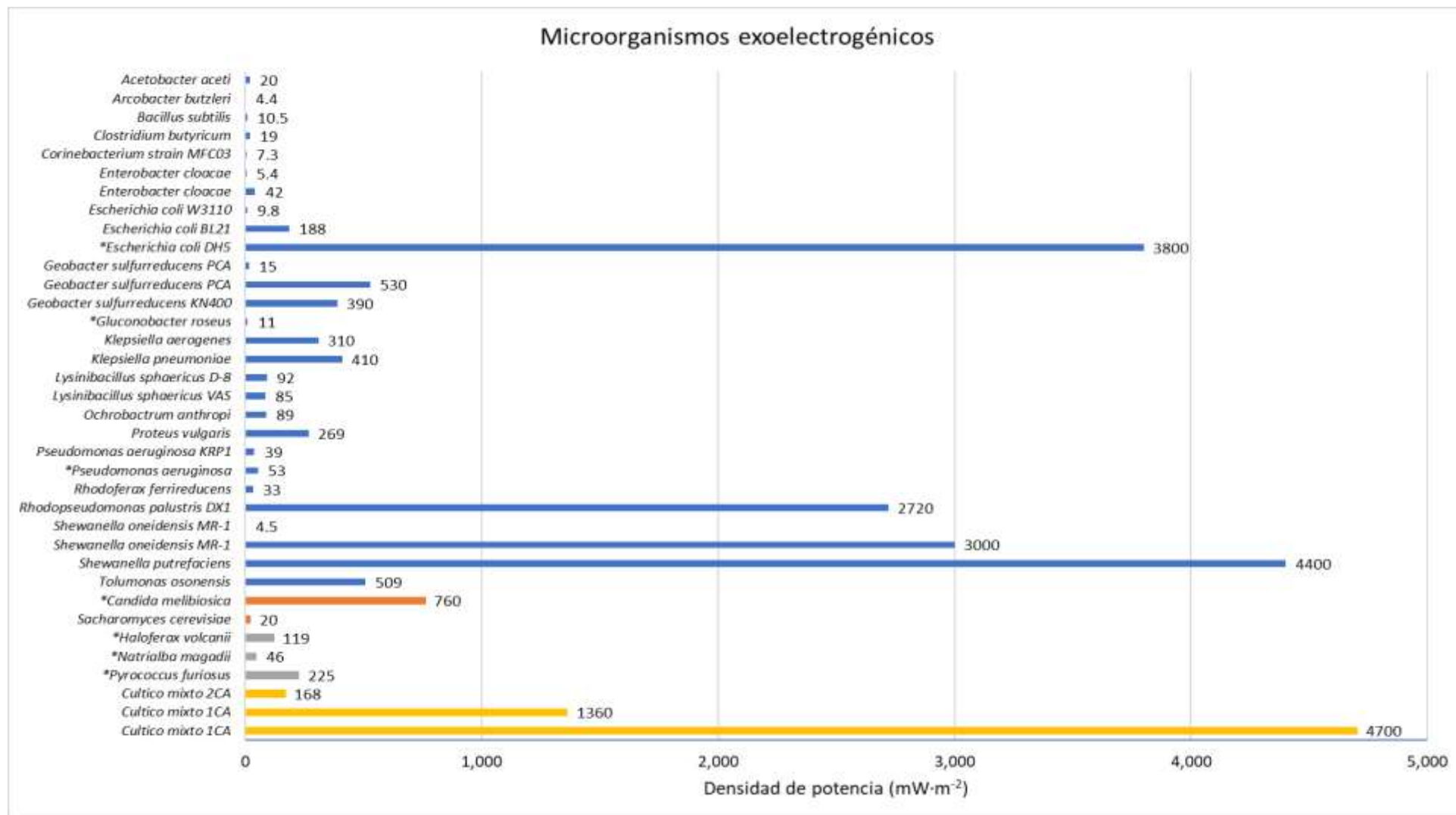


Figura 2.12. Microorganismos electrogénicos reportados por su densidad de potencia para cultivos puros de microorganismos en el ánodo (bacterias ■, eucariotas ■ y arqueas ■) y cultivos mixtos ■. Los asteriscos (*) indican que en las pruebas se utilizó extracto de levadura o triptona. Las pruebas de cultivo mixto indican el tipo de cátodo: 2CA - cátodo de dos cámaras con oxígeno disuelto y 1CA - cátodo de aire de una sola cámara. Para algunos microorganismos, se muestra más de una densidad de potencia para demostrar la amplia gama de densidades de potencia informadas. (Adaptado de Logan et al., 2019)

2.9. Evaluación del desempeño eléctrico

Las CCM's comprende varios parámetros de referencia para evaluación de su rendimiento y desempeño, tales como: voltaje, corriente eléctrica, potencia, densidad de corriente, densidad de potencia, eficiencia coulombica, potencia volumétrica, entre otras.

2.9.1. Voltaje

El voltaje es una magnitud física conocida también como fuerza electromotriz (FEM), gradiente de potencial, diferencia de potencial o tensión eléctrica. Cuando se unen dos puntos que presentan diferencia de potencial eléctrico con un material conductor se producirá un flujo de electrones medido en Voltios (V) y un V es igual a un Joules por coulombio (*ecuación 18*).

Entre mayor sea el voltaje de un circuito eléctrico mayor será la diferencia de potencial que ejerce la FEM sobre los electrones contenidos en un conductor, además cuanto mayor es la carga que viaja a través de un voltaje mayor es la energía cinética ganada por la carga. La unidad de intensidad en el Sistema Internacional (SI) es el Amperio (A).

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

Ecuación 18

Donde

V=Voltaje en volts (V)

W=Energía en Joules (J)

q= Carga en coulombios (C)

2.9.2. Corriente eléctrica

Ya que la corriente eléctrica es fundamentalmente un movimiento de cargas, la magnitud que caracteriza tal corriente para poder hacer estudio de ella es la "intensidad de corriente de conducción". Se define la intensidad de la corriente o corriente de conducción como la velocidad a la que se transporta la carga por un punto dado en un sistema conductor (*ecuación 19*). Según la ley de Ohm existe una relación entre la diferencia de potencial (V), la corriente eléctrica (I) y la resistencia eléctrica (R), en un circuito eléctrico. Establece que la intensidad de la corriente eléctrica (I) que circula por un circuito eléctrico es directamente proporcional a la diferencia del potencial (V), que aplicamos entre los extremos del circuito eléctrico y es inversamente proporcional a la resistencia eléctrica (R) del conductor.

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

Ecuación 19

Donde

I=Intensidad de corriente en amperios (A)

q= Carga en coulombios (C)

t= Tiempo en segundos (s)

V=Voltaje en volts (V)

R_{ext}= Resistencia externa en ohms (Ω)

2.9.3. Potencia

Dentro de un sistema de CCM, la potencia de salida se calcula mediante la medición del voltaje y la corriente eléctrica (*ecuación 20*), es decir, la potencia eléctrica se caracteriza por la corriente o el flujo de carga eléctrica y la tensión o el potencial de carga para suministrar energía. La potencia es indicativa de la cantidad de energía generada por la CCM en un determinado tiempo de operación, cuanto mayor es la potencia generada mayor es la energía eléctrica suministrada por un sistema de CCM's.

$$P = V * I \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde

P=Potencia en watts (W)

V=Voltaje en volts (V)

I= Intensidad de corriente en Amperes (A)

2.9.4. Densidad de corriente

La densidad de corriente es una magnitud vectorial dada por la carga o corriente eléctrica por unidad de área del electrodo (*ecuación 21*). La densidad de corriente y la intensidad de la corriente están relacionadas, si bien la primera es un vector y la segunda no lo es pese a tener magnitud y sentido. Si la carga eléctrica presente es alta, la densidad de corriente también lo será. Las unidades en el SI para el vector de densidad de corriente es el Amperio por metro cuadrado.

$$J = \frac{I}{a} \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde

J = Densidad de corriente en amperes por metro cuadrado ($A \cdot m^{-2}$)

I= Corriente eléctrica en Amperes (A)

a = Área del electrodo en metros cuadrados (m^2)

2.9.5. Densidad de potencia

La densidad de corriente esta expresada como la potencia por unidad de área del electrodo (*ecuación 22*). Este parámetro esta expresado en watts por metro cuadrado ($W \cdot m^{-2}$) o en miliwatts por centímetro cuadrado ($mW \cdot cm^{-2}$).

$$DP = \frac{P}{a} \quad \text{Ecuación 22}$$

Donde

DP = Densidad de potencia en watts por metro cuadrado ($W \cdot m^{-2}$)

P=Potencia en watts (W)

a = Área del electrodo en metros cuadrados (m^2)

2.9.6. Potencia volumétrica

Este parámetro para la evaluación del desempeño eléctrico de una CCM indica la producción de energía respecto al volumen total del reactor o cámara de trabajo y es comúnmente expresada en watts por metro cúbico (*ecuación 23*).

$$PV = \frac{p}{v}$$

Ecuación 23

Donde

PV = Potencia volumétrica en watts por metro cúbico ($\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$)

P=Potencia en watts (W)

V= Volumen total del reactor en metros cúbicos (m^3)

2.9.7. Eficiencia coulombica

La eficiencia coulombica (EC) se define como el número de coulombios (C) que se transfieren al ánodo y la máxima carga que debería de transferir si toda la materia orgánica dentro de la CCM es convertida en electricidad, es decir, representa la fracción de electrones recuperados como electricidad a partir de la degradación de la materia orgánica o sustrato (*ecuación 24*). La EC calculadas para CCM's que registra la literatura varían, pero en general se ven incrementadas con la densidad de potencia porque hay menos tiempo para que se pierda sustrato durante la competencia en procesos físicos y biológicos (*Liu et al., 2014*).

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

Ecuación 24

2.10. Pruebas electroquímicas

2.10.1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica útil en el estudio de especies electroactivas. Este método también es conocido como "espectroscopía electroquímica" debido a que los voltamperogramas cíclicos que se obtienen son característicos y dan información inequívoca de las propiedades electroquímicas individuales de los sistemas redox, así como de su comportamiento reversible o irreversible determinando el número de electrones transferidos en una oxidación o reducción, el mecanismo de la reacción, etc. Experimentalmente esta prueba electroquímica consta de una celda de trabajo, tres electrodos principalmente y un equipo potenciostato/galvanostato (*Figura 2.13*).

a)



b)

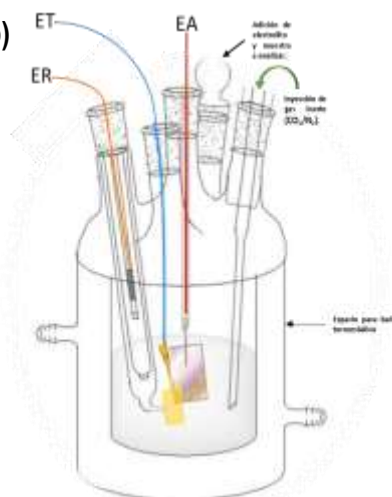


Figura 2.13. Componentes básicos para una prueba electroquímica: (a) estación de trabajo electroquímica Autolab, modelo Metrohima; (b) celda electroquímica de vidrio de tres electrodos (ER, ET, EA) con controlador de temperatura por flujo de agua conectando al espacio para baño termostático.

- i. La celda electroquímica de trabajo: constituida por 5 orificios (no todas), tres de ellos destinados a la ubicación de los electrodos (electrodo de trabajo (ET), un electrodo auxiliar (EA) o contraelectrodo (CE) y un electrodo de referencia (ER)), otro orificio para la inyección de gas inerte en caso de ser necesario para mantener una atmosfera saturada en N_2 ya que el O_2 es una especie electroactiva que puede intervenir en las lecturas, y el último orificio de la celda es para la adición del electrolito y la muestra que se va a analizar.
- ii. Electrolito: es una solución que se añade para evitar corrientes de migración debido al movimiento de las partículas cargadas en el campo eléctrico, y asegurar la conductividad.

Los electrodos establecen diferentes funciones dentro de la celda electroquímica:

- i. Electrodo de trabajo (ET): Es en este electrodo donde se lleva a cabo las reacciones de interés el cual está elaborado de un material inerte, principalmente Pt. El potencial del electrodo de trabajo es medido versus el electrodo de referencia.
- ii. Electrodo auxiliar (EA) o contraelectrodo (CE): Generalmente de platino u otro material inerte. La corriente fluye entre el EA y el ET.
- iii. Electrodo de referencia (ER): Como su nombre lo dice, este electrodo va a servir como referencia, ya que tiene un potencial conocido y permanece constante durante todo el experimento, entre los más utilizados están los de calomel saturado (SCE) o de $Ag/AgCl$.

Las terminales de los tres electrodos son conectadas a un equipo llamado potencióstato/galvanostato:

- i. Potencióstato/galvanostato: Es un equipo con capacidad digital de registro de datos el cual va a controlar el potencial del electrodo de trabajo y al mismo tiempo va a medir la corriente resultante. Este aplica una rampa lineal de potencial al ET de forma gradual y luego invierte el sentido retornando a su posición inicial. El potencial aplicado lo hace por unidad de tiempo a una velocidad determinada ($v = \Delta E/\Delta t$).

Durante el barrido de potencial, el potencióstato mide la corriente resultante debida al potencial aplicado. Este instrumento modifica la diferencia de potencial entre el ET y el EA y debido a ello, circula corriente entre estos electrodos. La señal es de tipo triangular a n número de ciclos, los potenciales en los que acontece el cambio

de la dirección de barrido reciben el nombre de “potenciales de inversión” ($E\lambda$). Los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o más analitos (Baeza y García, 2011).

2.10.2. Curvas de polarización

Las curvas de polarización se obtienen graficando la densidad de corriente ($A\cdot cm^{-2}$) o la intensidad de corriente (A) contra los voltajes (V) registrados cuando se varía la resistencia externa en un rango de n minutos dentro de la CCM (Logan et al., 2006b). En la Figura 2.14 se observan tres divisiones o regiones de la curva la cual quiere representar el fenómeno de pérdida de energía:

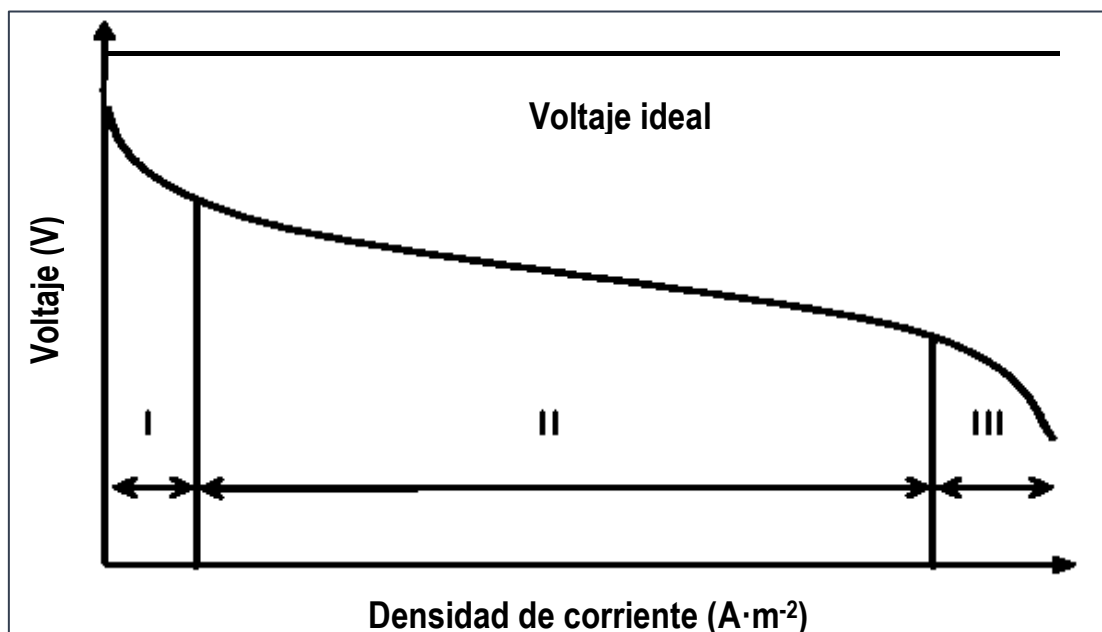


Figura 2.14. Curva de polarización típica para una celda de combustible con membrana de intercambio protónico.

- Región 1: Zona de pérdidas por activación: generada a bajas densidades de corriente y representa el sobre - potencial necesario para superar la energía de activación de la reacción electroquímica en la superficie catalítica, es decir, la energía necesaria para iniciar la reacción.
- Región 2: Zona de pérdidas óhmicas: para densidades de corriente moderadas. Esta región tiene un comportamiento casi lineal observado por las pérdidas óhmicas dentro de la CCM.
- Región 3. Zona de pérdidas por concentración: está dada a altas densidades de corriente y presenta una caída brusca de tensión. Esta zona se ve reflejada cuando el caudal consumido es mayor que el transportado.

2.10.3. Potencial a circuito abierto

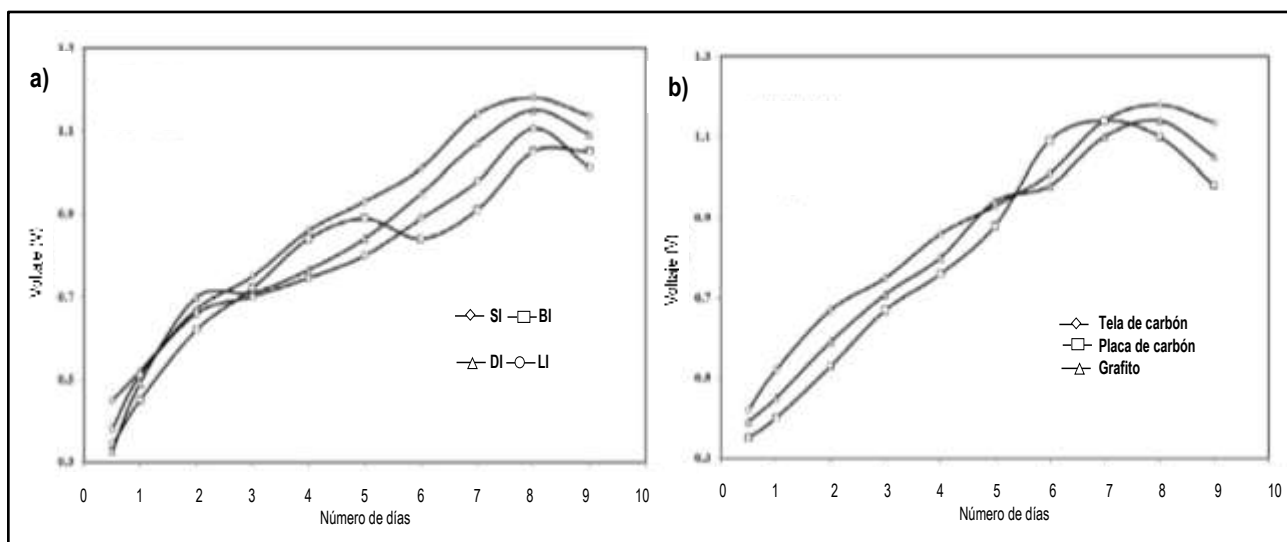
El potencial a circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) es una técnica que indica la evolución en el tiempo de un electrodo de trabajo en relación con el electrodo de referencia, ambos sumergidos en un determinado electrolito, cuando no se aplica ningún potencial o corriente eléctrica a una CCM, y se utiliza comúnmente un potencióstato para su medición. En el caso de un sistema de electrodos reversible, el OCP también se denomina potencial de electrodo de equilibrio, potencial de reposo, o potencial de corrosión, dependiendo del sistema que se esté estudiando (Kurzweil, 2023). Desde el punto de vista electroquímico, el OCP, tiene interés para

determinar los cambios composicionales entre el electrodo de trabajo y el de referencia. Las variaciones en el OCP son causadas por variaciones en la intercara electrolito-metal, por lo que el electrodo de referencia debe tener una alta estabilidad. Tras un periodo de tiempo, el potencial tiende a estabilizarse. Normalmente un incremento de OCP indica que se está formando una capa pasiva sobre el metal en contacto con el medio que le protege aislándolo de dicho medio. El OCP representa el máximo voltaje generado cuando la CCM se encuentra a circuito abierto.

2.11. CCM's en el tratamiento de aguas residuales industriales

2.11.1. CCM en la industria azucarera, cervecera, láctea y del cuero: comparativa de eficiencias de producción energética

Las industrias desempeñan un papel vital para el desarrollo y avances de cualquier nación. Sin embargo, vienen acompañadas de una serie de perturbaciones energéticas y ambientales debido a la gran demanda que tienen en el consumo de energía eléctrica y agua dulce para su procesamiento, descargando así una gran cantidad de aguas residuales las cuales no siempre reciben un tratamiento previo al ser vertidas a un alcantarillado o a un cuerpo de agua (*Sahu, 2019*). Numerosos trabajos de investigación se han centrado en el campo de las CCM's para generar electricidad a partir del tratamiento de diversas aguas residuales industriales reales. Al ser implementadas como sustrato para los procesos y el cultivo mixto para el biocatalizador, hace que las CCM's sean sostenibles para la generación de energía y la gestión de residuos (*Saha et al., 2019*). A través de la publicación de un artículo de investigación reportado por *Sahu (2019)*, se logró conocer un poco más el efecto que tienen diferentes efluentes industriales como sustrato en las CCM's, entre ellos las aguas residuales de la industria azucarera, la industria cervecera, la industria láctea y la industria del cuero. Cada CCM implementada para tratar cada tipo de sustrato fue de doble cámara, teniendo la cámara anódica una capacidad de 1 L y la cámara catódica una capacidad de 125 mL. Ambas cámaras estaban separadas físicamente por una membrana de intercambio de protones de dos tipos diferentes. Como electrodos se optó por tres diferentes tipos de ánodos y cátodos con y sin catalizador (MnO_2). Los electrodos se unieron al sistema externo utilizando alambre de cobre con todas las superficies expuestas selladas con silicona no conductora. Los resultados de la experimentación con los distintos tipos de aguas residuales están representados en la *Figura 2.15*, (a) como: industria azucarera (SI), la industria cervecera (BI), la industria láctea (DI) y la industria del cuero (LI), todas por sus siglas en inglés. En la *Tabla 2.7* se visualizan los resultados obtenidos en relación a las capacidades de generación de energía eléctrica.



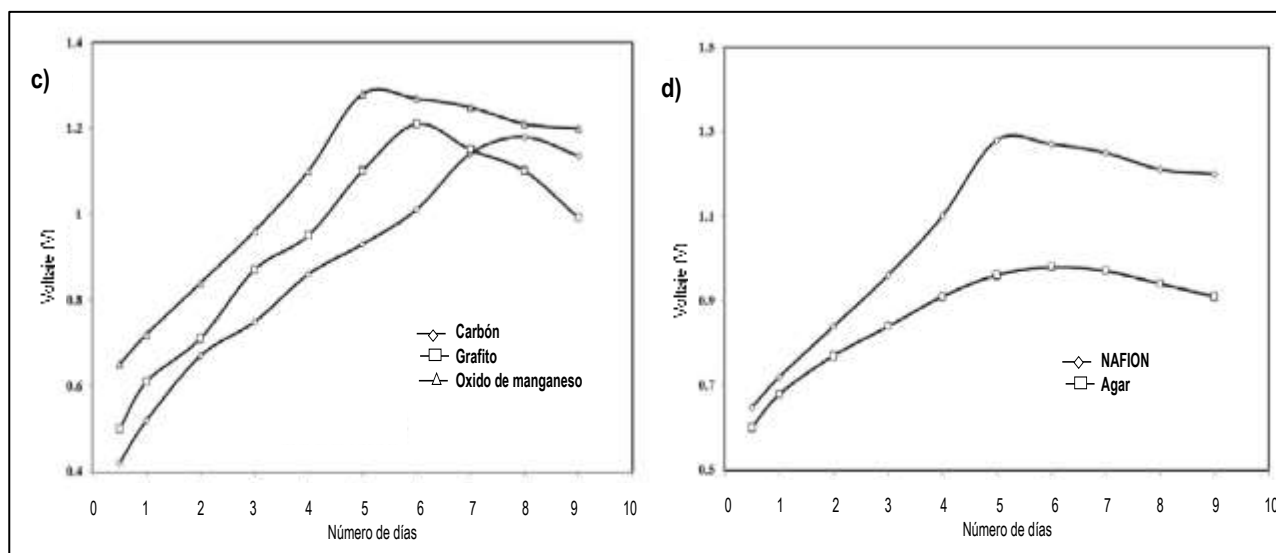


Figura 2.15. Importancia de los parámetros operativos: (a) tipo de agua residual industrial; (b) tipo de ánodo; (c) tipo de cátodo; (d) tipo de intercambiador de protones.

Tabla 2.7. Comparativa de la respuesta en la producción de voltaje, corriente y densidad de potencia para los sustratos de las cuatro diferentes industrias.

Tipo de industria	Voltaje (V)	Corriente (mA)	Densidad de potencia ($\text{mW}\cdot\text{m}^{-2}$)
Azucarera	1.18	19.60	3.50
Láctea	1.15	19.10	3.39
Cervecera	1.05	17.5	2.82
Del cuero	1.01	18.4	3.10

Es importante resaltar que para todos los casos se obtuvieron mejores voltajes implementando ánodos de tela de carbón, cátodos dopados con MnO_2 y como mejor intercambiador de protones se reportó el uso de la membrana de Nafion^(R) (Sahu, 2019).

2.11.2. CCM en la industria azucarera

Otro caso de estudio sobre la implementación de aguas residuales industriales como sustrato en una CCM fue dada a conocer por Rahman *et al.*, (2018), ellos estudiaron el efecto que tiene el implementar como sustrato la remolacha azucarera en una CCM de doble cámara operada en lotes y sin el uso de catalizadores evaluando la sinergia de la producción de electricidad mientras se reduce los contaminantes presentes en el agua residual del procesamiento de dicho sustrato. La muestra de agua residual fue tomada del desbordamiento del clarificador primario y las características de las aguas residuales de la remolacha azucarera se presentan en la Tabla 2.18.

Tabla 2.8. Características de las aguas residuales de remolacha azucarera sin procesar.

Parámetro	Valor
*pH	6.1 ± 0.03
DQO	$14,895 \pm 738$
Carbono orgánico total	$5,800 \pm 707$
Sólidos Suspendidos Totales	$1,140 \pm 158$
N-NH ₃	1.42
Dureza total	5,545

Sólidos Suspendidos Volátiles Totales	100
--	------------

**Todos los valores están expresados en mg·L⁻¹ exceptuando pH.*

Utilizaron una CCM de doble cámara, la cual se prefiere usar cuando se investigan nuevos sustratos, técnicas o reacciones. El volumen total de cada cámara fue de 343 mL y se utilizó como volumen de trabajo únicamente 280 mL. Las cámaras fueron separadas por una membrana de intercambio de cationes (MIC) CMI 7000S, el área de la MIC fue de 25 cm² misma que no tuvo tratamiento previo, simplemente se remojó en agua desionizada. Como ánodo y cátodo se implementaron papel de carbón no tratados y resistentes a la humedad. Tanto el ánodo como el cátodo tenían áreas de superficie iguales de 1,250 mm², y se instalaron a una distancia de 20 mm entre sí, es decir, 10 mm de distancia entre electrodo y la MIC. Los electrodos se conectaron a una carga externa mediante una caja de sustitución de resistencia. En este estudio, el período total de aclimatación fue de aproximadamente 3 meses y durante el tiempo de aclimatación, se reemplazaron tres lotes del agua residual de la remolacha del azúcar y lodos anaerobios para obtener una salida de energía estable. Todo el experimento se llevó a cabo con una concentración de DQO de 1,000 mg·L⁻¹. Después de la puesta en marcha, los experimentos con las CCM's se llevaron a cabo en modo de lote alimentado en condiciones de laboratorio a una temperatura ambiente de 28 ± 2°C. Para investigar el efecto de la fuerza del sustrato y determinar la concentración óptima de DQO para el tratamiento eficaz de aguas residuales y la generación de electricidad, se variaron las concentraciones de DQO del sustrato (505, 1,000, 2,565, 4,783 y 5,750 mg·L⁻¹) diluyéndolo con agua desionizada. Se utilizó lodo anaerobio recogido de un tanque de espesamiento de la planta de tratamiento de donde se tomó el sustrato para inocular la cámara del ánodo. La generación de voltaje se midió y registró cada 10 minutos utilizando un sistema de adquisición de datos (CR10x, Campbell Scientific, Logan, UT, EE. UU.) a través de una resistencia externa de 1 kΩ.

Como resultado los autores obtuvieron un voltaje de celda más alto, 392 mV, se obtuvo para 1,000 mg·L⁻¹ de DQO, mientras que el más bajo, 223 mV, se obtuvo con 4,783 mg·L⁻¹ de DQO (*Figura 2.16 a*). El voltaje de la celda disminuyó gradualmente con el aumento de la densidad de corriente; sin embargo, alrededor de 30 mA·m⁻² el voltaje de la celda cayó repentinamente (la caída de voltaje de la celda varió del 55% al 63% del máximo para diferentes concentraciones de sustrato). También se observó una tendencia similar para la curva de potencia (*Figura 2.16b*). Este fenómeno de grandes caídas repentinas de voltaje y potencia se conoce como sobre impulso (*Ieropoulos et al., 2010a*). La razón detrás de este tipo de sobre impulso podría haber sido la aclimatación de la CCM a una baja densidad de corriente (mayor resistencia externa) (*Hong et al., 2011*) y los efectos del agotamiento eléctrico e iónico (*Ieropoulos et al., 2010b*).

Tanto en la *Figura 2.16a* y *2.16b*, la cantidad de voltaje y la densidad de potencia se vieron influidas por la concentración del sustrato medido como DQO. También se encontró que las densidades de potencia máximas se incrementan con el aumento de la concentración de sustrato hasta 2,565 mg·L⁻¹. Esto probablemente se debió a las suficientes fuentes de carbono y conductividades aumentadas según lo sugerido por *Zhang et al., (2009a)*. Sin embargo, la producción máxima de energía disminuyó a medida que la concentración de sustrato aumentó a 4,783 y 5,750 mg·L⁻¹ de DQO, que indica que una optimización de la concentración de DQO del sustrato y la densidad o población bacteriana es fundamental para la producción máxima de energía (*Masih et al., 2012*).

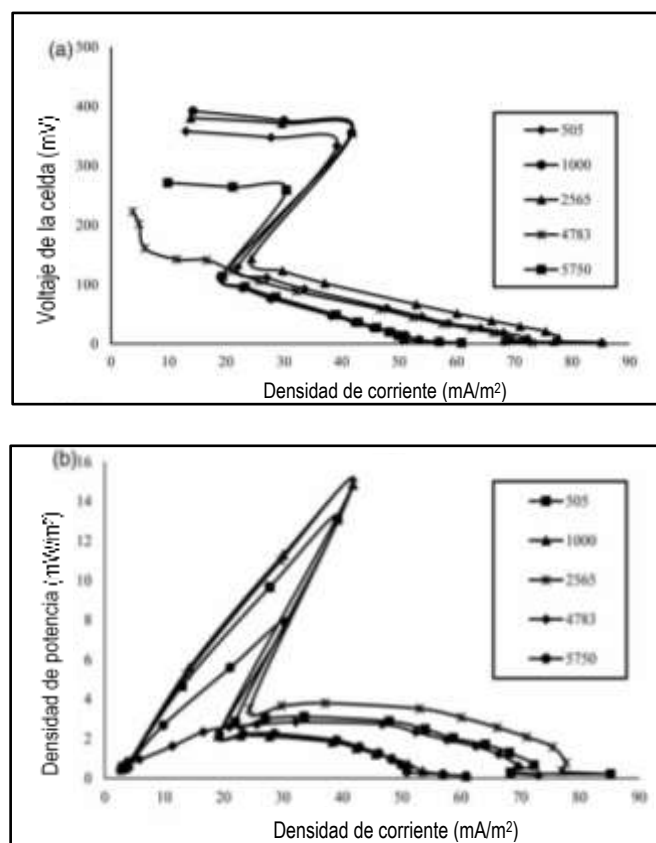


Figura 2.16. (a) Curva de polarización (voltaje de celda frente a densidad de corriente) y (b) curva de potencia (densidad de potencia frente a densidad de corriente) obtenido en este estudio a diferentes concentraciones de DQO.

También, probablemente a una mayor concentración de sustrato, la capacidad de oxidación de los microorganismos electrogénicos fue más allá de su capacidad y los sustratos parecían ser utilizados por otros microorganismos anaeróbicos en el compartimento del ánodo (Behera y Ghangrekar, 2009). Además, el uso a largo plazo de la CCM podría introducir bio-incrustaciones en la membrana, lo que podría haber limitado la movilidad de los protones, aumentar la resistencia interna y como resultado, disminuir el rendimiento de la CCM (Choi et al., 2011). Respecto a la remoción de la DQO se descubrió que bajo las condiciones de operación de las CCM's citadas en este artículo, fue muy eficaz para disminuir la DQO del sustrato, la cual alcanzó una eficiencia del 97% con una concentración inicial de 4,783 mg·L⁻¹.

2.11.3. Industria chocolatera

Entre las aguas residuales utilizadas como sustrato en las CCM's, se reporta que las aguas residuales de chocolatería son ricas en materia orgánica debido a que pueden llegar a contener proteínas (nitrógeno), lactosa, grasas y minerales. Las chocolaterías se refieren a la industria de fabricación de chocolate, dulces y caramelos. Generalmente, 120 m³·día⁻¹ de aguas residuales se generan a partir de chocolaterías (García et al., 2018).

La presencia de nitrógeno en estas aguas residuales también se puede eliminar mediante la implementación de las CCM's. El agua residual de chocolaterías demuestra un complicado sistema que contiene diferentes componentes y residuos de aditivos utilizados en diversas operaciones durante las etapas de elaboración y procesamiento del chocolate (Kaewkannetra et al., 2011). Saha et al., (2019) reportaron un estudio sobre la evaluación del efecto del tiempo de residencia hidráulica y la carga orgánica sobre la eliminación de materia orgánica y generación de energía eléctrica mediante el uso de una CCM de flujo ascendente, así como la identificación de cuatro principales bacterias predominantes en la biopelícula formada en el electrodo anódico. Utilizaron como sustrato aguas residuales de una chocolatería en el distrito de Tirunelveli, con una carga

orgánica inicial de $3,800 \pm 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de DQO; al término de la operación de la CCM de flujo ascendente, la cual tuvo una duración de 140 días, se logró una densidad máxima de potencia de $98 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ y una eliminación de la DQO del 70% con un TRH de 15 horas. Si bien se logró un buen porcentaje de remoción de materia orgánica, la cantidad de densidad máxima de potencia generada por las principales bacterias identificadas, fue moderadamente buena en comparación con otros estudios reportados que especifican tipo de microorganismos y densidades de potencia más elevadas (Logan *et al.*, 2019).

2.11.4. Tratamiento de aguas residuales de confitería

La industria de la confitería se puede clasificar en tres secciones principales: confitería de azúcar, chocolate y harina. Durante el proceso de fabricación de productos de confitería se producen materias primas líquidas y aguas residuales con alta Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) y Demanda Química de Oxígeno (DQO) las cuales deben ser tratadas antes de ser descargadas. Maqbool *et al.*, (2017) llevaron a cabo una investigación para el tratamiento de aguas residuales de una industria de confitería realizando una caracterización fisicoquímica al efluente de dicha industria, implementaron una CCM de flujo ascendente, teniendo como cámara anódica un reactor UASB de 2L de capacidad y como cámara catódica un cubo de plástico de 4.5 L el cual recibió aireación para el suministro de oxígeno. Ambas cámaras fueron conectadas mediante un puente salino y un circuito eléctrico externo.

La duración de la fase 1 de la puesta en marcha fue de un mes, utilizando como influente aguas residuales sintéticas con nutrientes y oligoelementos; posterior a la fase 1, el reactor se alimentó directamente de las aguas residuales de la industria de confitería en diferentes concentraciones con una duración de tres meses más. Los protones generados se transfirieron a la cámara catódica mediante el puente salino, y los electrones generados en la cámara anódica fueron capturados por varillas de carbono y transferidos a un circuito externo conectado al cátodo. Durante el tiempo de operación de la CCM se analizaron diariamente muestras del efluente analizando parámetros como pH, Conductividad Eléctrica (CE), Temperatura (T), Sólidos Disueltos Totales (SDT), turbidez y DQO. Se tomaron muestras de la biomasa de la cámara anódica para hacer un análisis microbiológico, mediante la técnica de recuento total en placa. A través de la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés), se visualizó la superficie del ánodo para determinar la unión microbiana y la formación de una biopelícula en la superficie del electrodo. Como parte de los resultados y su análisis, implementaron un modelo de correlación de Pearson donde la DQO mostró una correlación fuertemente negativa con el pH, lo que significó que la DQO disminuyó con la alcalinidad y aumento con la acidez. La CE mostró una correlación positiva con los SDT y turbidez respectivamente.

Al utilizar como influente agua residual sin dilución no se observó eficiencia de remoción de materia orgánica como DQO, sin embargo, al diluirlo al 50% se observó una eficiencia de remoción del 100%. La corriente y el voltaje mostraron una tendencia similar durante el inicio de la puesta en marcha, los valores máximos se observaron durante los días 10 y 46 durante el inicio y el tratamiento de las aguas residuales. La producción de bioelectricidad y biogas aumentó significativamente con la adición de 1 mL de solución nutritiva, el voltaje, la corriente y la densidad de potencia más elevado se observó al día 46 con valores de 982 mV, 797 μA y $0.042 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ respectivamente. Las condiciones nutricionales son muy importantes para el entorno químico de las células microbianas. Para el desarrollo del suministro adecuado de energía de los microorganismos se necesita carbono, nitrógeno, minerales y micronutrientes, en las CCM's se produce la oxidación biológica de fuentes de carbono puro como el lactato, acetato y glucosa, las aguas residuales de confitería contienen una mayor cantidad de glucosa por lo que implementarla como sustrato en las CCM's resulta en un desempeño electroquímico competente.

2.11.5. Desechos de la industria agroalimentaria como sustrato de las CCM's

Recientemente, los avances de las investigaciones de las CCM's relacionado con el desarrollo de electrodos y la utilización de diferentes desechos rurales y urbanos adecuados son de gran interés en la aplicación de dichos SBE. Las CCM's están evolucionando como una fuente de energía renovable versátil por tener una amplia gama de aplicaciones, cualquier materia orgánica biodegradable (moléculas simples o complejas) de diferentes desechos de la industria agroalimentaria y desechos a partir de ella, se pueden utilizar como sustrato en una CCM para generar electricidad (Al-Asheh *et al.*, 2020; Kumar *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2015). Como ejemplo de sustrato a partir de desechos industriales se tienen aquellas aguas residuales del procesamiento de carne las cuales contiene una alta cantidad de DBO y DQO, lo que hace que los métodos tradicionales de tratamiento aerobio sean costosos (Heilmann y Logan, 2006). Implementando CCM's se han desarrollado investigaciones con las aguas residuales del envasado de carne como sustrato, utilizando dos electrodos colocados en lados opuestos y de 3 cm de diámetro. El cátodo era de papel carbón con $0.35 \text{ mg de Pt} \cdot \text{cm}^{-2}$ (a prueba de humedad) y el ánodo de papel carbón (no ha prueba de humedad). El agua residual se diluyó 1:4 con agua ultrapura para limitar el tiempo necesario para completar el ciclo del lote. Las diluciones de 1:2 y 1:4 obtuvieron salidas de voltaje de $218 \pm 2.2 \text{ mV}$ y $217.3 \pm 1.5 \text{ mV}$ respectivamente, el voltaje general parecía ser similar y la potencia se incrementó en un 33% mediante la adición de un mediador ($300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$) para aumentar la conductividad de la solución (Heilmann y Logan, 2006).

Las aguas residuales de melaza son un subproducto del proceso de fabricación de azúcar las cuales absorben grandes cantidades de compuestos orgánicos como proteínas, pectina, azúcar, vitaminas, aminoácidos y gastan un gran volumen de oxígeno disuelto (OD). Este tipo de aguas residuales llegan a reportar valores de DQO de $65,000$ a $130,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, como resultado, el vertido directo de aguas residuales de melaza genera consecuencias negativas. Dado que las aguas residuales de melaza sirven como fuente de glucosa, esta puede ser una fuente de energía para aprovechamiento de microorganismos electrogénicos. Se ha considerado que las CCM's son eficaces para el tratamiento de aguas residuales de melaza y al mismo tiempo para generar bioelectricidad (Wu *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2013). Se diseñó una CCM de doble cámara con aguas residuales de melaza y los resultados han documentado que también admiten una generación estable de bioelectricidad. La mayor producción de bioelectricidad (514.5 mV) y densidad de potencia ($65.82 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$) se han registrado al utilizar una resistencia externa de $1 \text{ k}\Omega$ y un porcentaje de remoción de materia orgánica como DQO de 81.22% (Wu *et al.*, 2017). Como sustrato de investigación en las CCM's se ha reportado el uso de aguas residuales de la industria láctea, mismas que son ambiguas ya que contienen azúcares, proteínas y grasas. Para estudiar las condiciones operativas óptimas para el tratamiento de aguas residuales y generar electricidad para luego tratar aguas residuales lácteas reales en las cámaras anódicas del MFC para investigar su desempeño en términos de tratamiento de aguas residuales reales y generación de bioelectricidad, Al-saned *et al.*, (2021) diseñaron y construyeron una CCM de dos cámaras utilizando un puente salino entre ambas. Como material de ambos electrodos se utilizaron placas de grafito, conectados a través de alambre de cobre como conductor eléctrico. Los experimentos se llevaron a cabo en dos etapas, en la primera se utilizó agua residual láctea sintética como sustrato con una DQO inicial de $2,000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ en una cámara anódica utilizando *Saccharomyces cerevisiae* a diferentes valores de pH (5, 6, 7 y 8) y diferentes temperaturas operativas (25, 30, y 34°C) para evaluar el desempeño de las CCM's en términos de reducción de DQO y generación de electricidad, mientras que en la segunda etapa, las pruebas se realizaron utilizando aguas residuales lácteas reales con una concentración inicial de DQO igual a $2,610 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. inoculadas con *Saccharomyces cerevisiae* en una cámara anódica anaeróbica en condiciones óptimas de operación. Los resultados revelaron que el aumento de la temperatura de operación tuvo un efecto significativo en la reducción de DQO (eficiencia de remoción del 92%) y el tiempo de operación. Las eficiencias de remoción confirmaron la capacidad de los microorganismos para degradar la materia orgánica de las aguas residuales lácteas y generar bioelectricidad con valores máximos de voltaje de 850 mV y $28 \mu\text{A}$ de corriente eléctrica.

En la *Figura 3.1* se presenta el diagrama metodológico que se planteó para llevar a cabo el presente trabajo de investigación.

Previo al inicio del diseño del sistema experimental, se recabó información sobre la calidad de los sustratos a tratar y del giro de la empresa, esto con el objetivo de descartar la presencia de metales y/o elementos tóxicos para las CCM's, también, para poder evaluar la presencia o ausencia de nutrientes y en qué cantidad se encontraban presentes. Medir la densidad y los sólidos suspendidos totales a los sustratos fue indispensable para lograr trabajar con caudales en cada fase relativamente bajos ($0.8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $1.1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y $1.4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Cada lote de agua residual a tratar en cada fase experimental, tuvo un análisis fisicoquímico de calidad con los elementos descritos en la etapa 1 del diagrama de la metodología de trabajo (*Figura 3.1*).

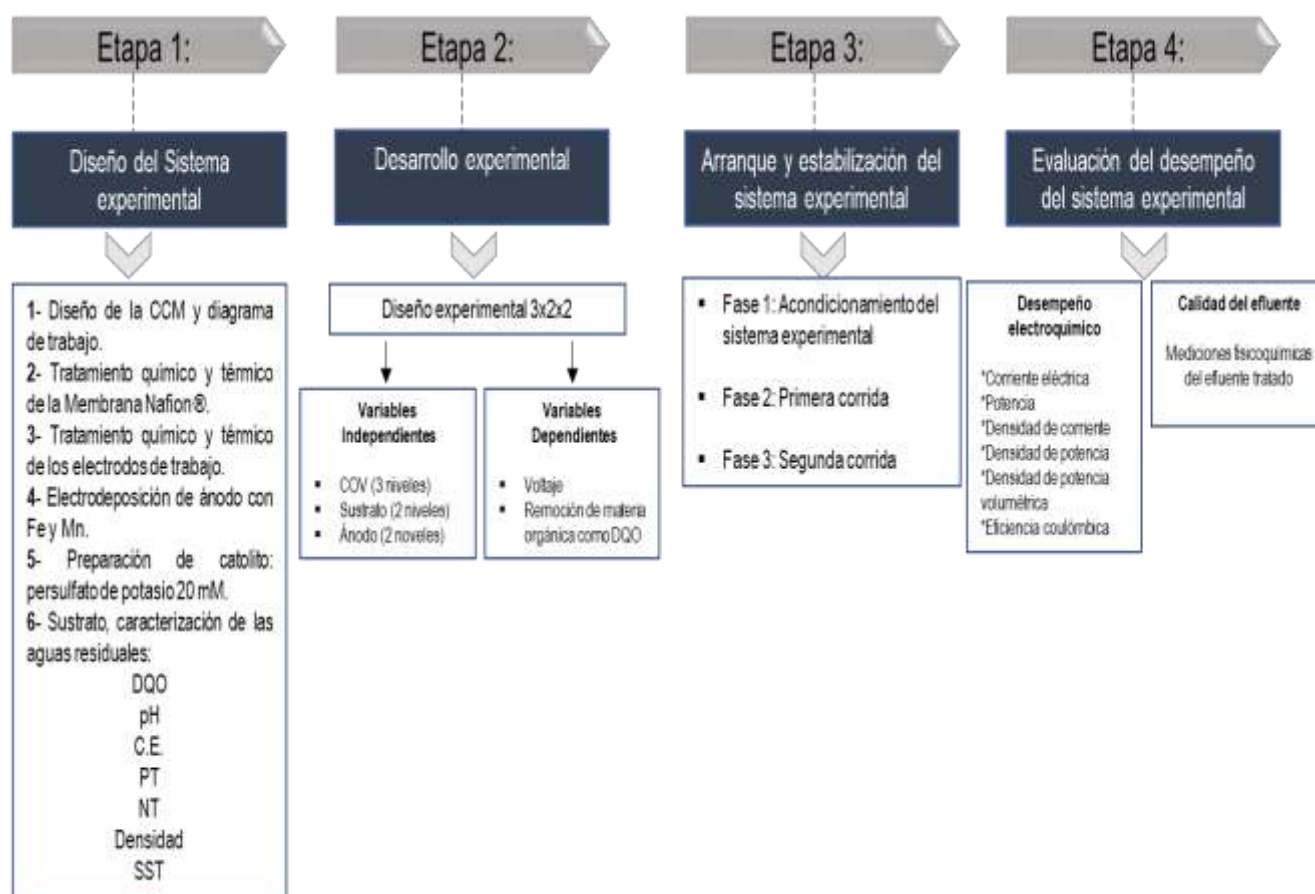


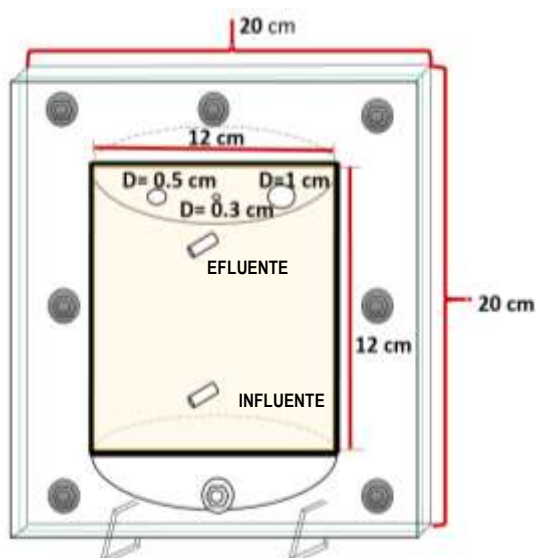
Figura 3.1. Diagrama de la metodología de trabajo.

3.1. Sistema experimental de trabajo

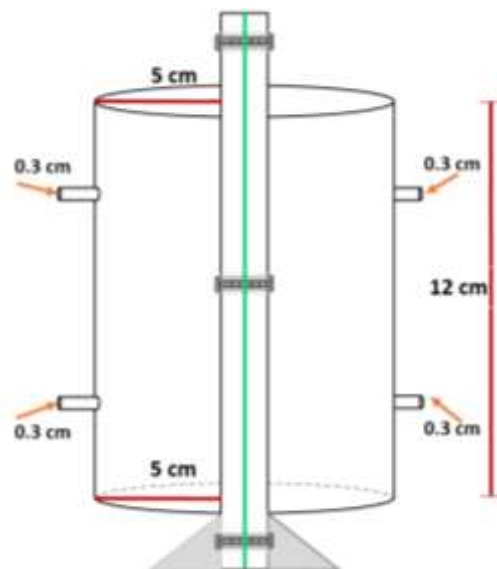
Cada una de las CCM's implementadas en el sistema experimental se diseñó con forma geométrica cilíndrica de doble cámara, una cámara anódica y otra cámara catódica, todas elaboradas con material de acrílico transparente. En la *Figura 3.2 A, B y C* se detallan las dimensiones de las CCM's. Cada cámara contó con un orificio para efluente en la parte lateral superior y con otro orificio en la parte lateral inferior para el influente. En

la parte superior se dejaron tres orificios de 0.5 cm, 0.3 cm y 1 cm para toma de muestra, colocación del soporte del electrodo de trabajo y para introducir el electrodo de pruebas electroquímicas respectivamente.

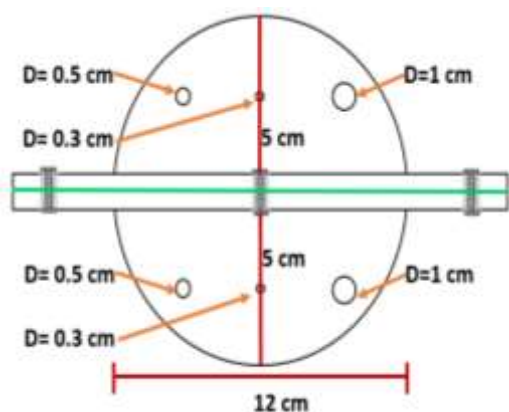
El volumen total de trabajo de cada CCM fue de 750 mL. Ambas cámaras se unieron de la parte central con ayuda de tornillos, tuercas y rondanas de acero inoxidable, dejando en medio del marco de acrílico un marco de fomi y sujetando a su vez la membrana de intercambio de protones de Nafion® (*Figura 3.2 D*).



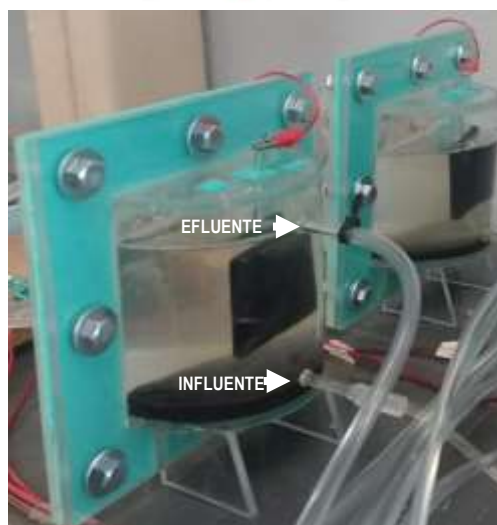
A



B



C



D

Figura 3.2. Diseño de la CCM de trabajo: A) vista frontal; B) vista de perfil; C) vista la parte superior; D) CCM armada físicamente.

En la *Figura 3.3* se presenta el diagrama de trabajo diseñado para todo el sistema experimental el cual contó con ocho CCM's, se observa de manera general: dos contenedores para las aguas residuales ambos de 20 litros, uno para el sustrato A y otro para el sustrato B, una bomba peristáltica con un cabezal de 8 entradas para alimentar cada CCM por la parte lateral inferior como se presentó en la *Figura 3.2 D*, 4 bombas peristálticas con doble cabezal para la recirculación de catolito de las 8 CCM's, conexiones eléctricas a la salida de cada electrodo (anódico y catódico) hacia un protoboard y este a su vez conectado a una tarjeta Arduino Mega 2560, que, mediante un cable USB conectado a una PC permitió el tratamiento, adquisición y almacenamiento de datos.

En la *Figura 3.4* se presenta el diagrama de trabajo ya armado físicamente con cada uno de sus componentes: 1- Sistema de captura y almacenamiento de datos de voltaje generados; 2, 3 y 4- Bombas peristálticas de doble cabezal para recirculación del catolito; 5- Bomba peristáltica de alimentación de 8 cabezales para cada CCM; 6- Garrafones de plástico de 20 litros cada uno con los sustratos para la alimentación de las 8 CCM's.

De manera sintetizada, en la *Tabla 3.1* se enumeran las ocho celdas de combustible microbianas que participaron en el sistema experimental, así como su nomenclatura y descripción para su fácil relación y entendimiento.

Tabla 3.1. Nomenclatura y descripción de cada CCM del sistema experimental.

CCM		Descripción
1	CCM1d	Celda de Combustible Microbiana 1 con electrodeposición de Fe y Mn
2	CCM2Rd	Celda de Combustible Microbiana 2 Réplica de la CCM1d con electrodeposición de Fe y Mn
3	CCM3sd	Celda de Combustible Microbiana 3 sin electrodeposición
4	CCM4Rsd	Celda de Combustible Microbiana 4 Réplica de la CCM3sd sin electrodeposición
5	CCM5d	Celda de Combustible Microbiana 5 con electrodeposición de Fe y Mn
6	CCM6Rd	Celda de Combustible Microbiana 6 Réplica de la CCM5d con electrodeposición de Fe y Mn
7	CCM7sd	Celda de Combustible Microbiana 7 sin electrodeposición
8	CCM8Rsd	Celda de Combustible Microbiana 8 Réplica de la CCM7sd sin electrodeposición

Las ocho CCM's del sistema experimental se dividieron en dos conjuntos de trabajo, el conjunto uno estuvo conformado por cuatro CCM's: CCM1d (electrodo anódico dopado con hierro y manganeso) y la CCM2Rd (réplica de la CCM1d con electrodo anódico dopado con hierro y manganeso); las CCM3sd (electrodo anódico sin dopado) y CCM4Rsd (réplica de la CCM3sd con electrodo anódico sin dopar) en conjunto las cuatro CCM's trataron el agua residual "A". El conjunto dos estuvo conformado también por cuatro CCM's: CCM5d (electrodo anódico dopado con hierro y manganeso) y la CCM6Rd (réplica de la CCM5d con electrodo anódico dopado con hierro y manganeso); las CCM7sd (electrodo anódico sin dopado) y CCM8Rsd (réplica de la CCM7sd con electrodo anódico sin dopar) en conjunto las cuatro CCM's trataron el agua residual "B". Tanto el agua residual "A" como "B" fueron de una industria de confitería, mismas que se tomaron de dos puntos donde se fabrican diferentes productos (goma de dulce y caramelo macizo). Para poder alimentar cada CCM con su respectiva agua residual, se implementaron dos garrafones de plástico de 20 litros cada uno de los que se utilizan comúnmente para almacenar agua purificada para consumo humano, estos se pueden apreciar en la *Figura 3.4*, ambos se colocaron al mismo nivel que las CCM debido a que si se colocaban a un nivel más bajo y al manejar caudales pequeños (1.40 , 1.10 y $0.80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) la fuerza de gravedad impedía a la bomba peristáltica de trabajo el ascenso del agua residual para alimentar las CCM's.

Para cada CCM, la cámara anódica se diseñó con orificios para conectar tanto el influente (agua residual) como el efluente (agua residual tratada). La cámara catódica de cada CCM se diseñó también con dos orificios, esto para la recirculación del catolito la cual se realizaba mediante bombas peristálticas con dos cabezales una para reactor y su réplica. Se cuidaron también los diámetros de los orificios de las tapas superiores de las CCM's para que pudieran insertarse perfectamente el soporte de los electrodos anódicos, los electrodos de referencia para las pruebas electroquímicas y para las tomas de muestras.

Al tener armadas las CCM's y antes de su arranque, se llevaron a cabo pruebas hidráulicas y de hermeticidad para cerciorarse de no tener fuga alguna. Como medida de seguridad y para evitar el intercambio de líquidos u otro material entre cámara anódica y catódica, se colocó un marco de fomi entre ambas cámaras de manera que la membrana de intercambio de protones Nafion® quedara presionada por ambos marcos de acrílico.

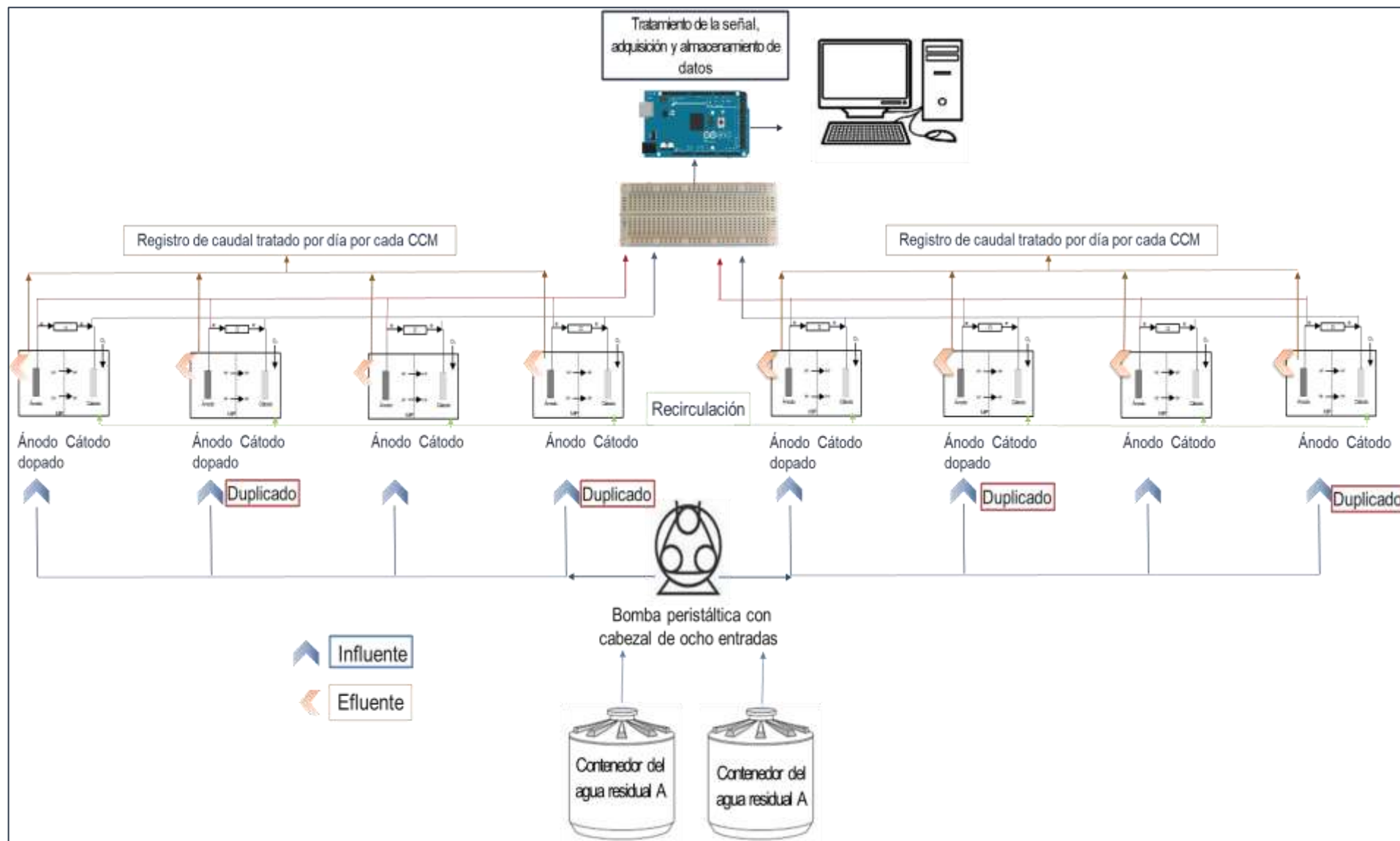


Figura 3.3. Diagrama de trabajo del sistema experimental de ocho CCM's operadas en continuo.

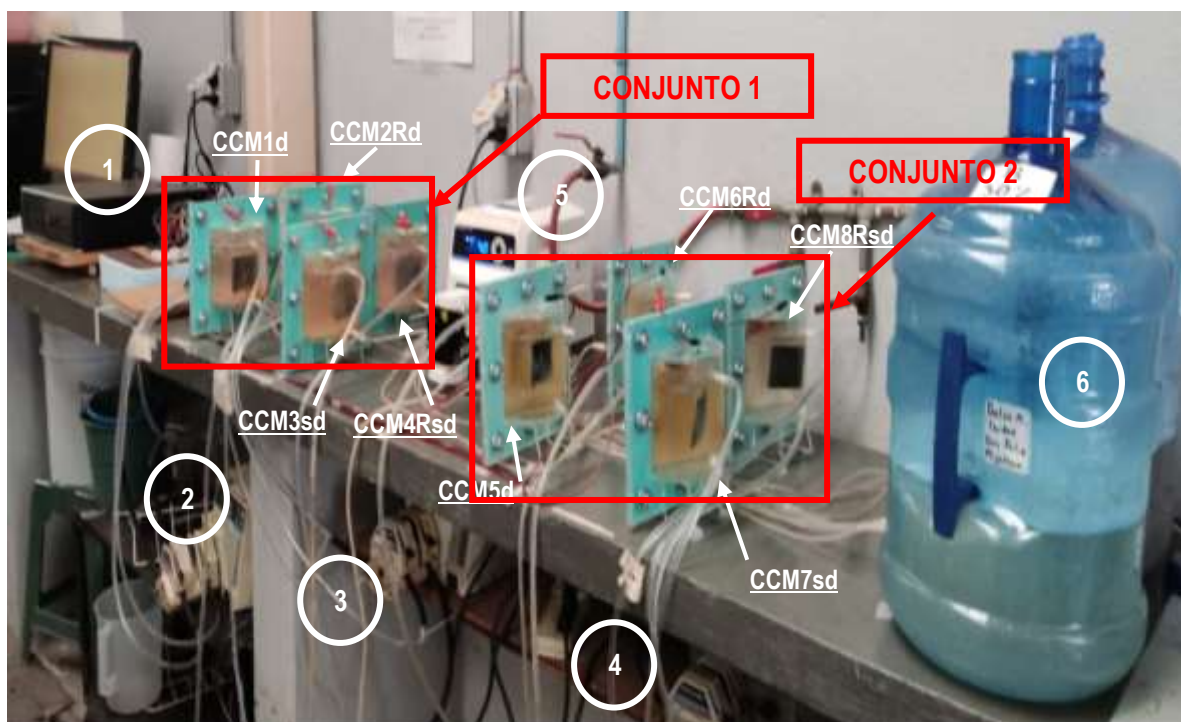


Figura 3.4. Sistema experimental instalado físicamente dentro de la Planta Piloto del IMTA.

3.1.1. Membrana Nafion® 117 de Dupon

Para cada CCM del sistema experimental, la cámara anódica se separó de la cámara catódica por una membrana de intercambio de protones Nafion® 117 de Dupon, con un espesor de 183 micrómetros, una densidad de $360 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$, una conductividad de $0.083 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, una capacidad de intercambio de $0.89 \text{ meq}\cdot\text{g}^{-1}$ (mili equivalente por gramo) y un área geométrica de 0.0169 m^2 .

Dicha membrana previa ser utilizada como separador de ambas cámaras, recibió un tratamiento químico y térmico: la membrana de Nafion® 117 de Dupon se sumergió durante un tiempo de 1 hora en peróxido de hidrogeno (H_2O_2) al 30% a una temperatura de 80°C (Figura 3.5), después se colocó en agua desionizada para eliminar la deposición que resulta de la solución de H_2O_2 . Posteriormente la membrana se empapó en solución de ácido sulfúrico 0.5 M a una temperatura de 50°C . Por último, se enjuagó con agua desionizada. Es importante mencionar que todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

Una vez realizado y finalizado el tratamiento químico y térmico de las membranas, estas se colocaron en un recipiente con agua desionizada hasta el momento de su colocación como separadores entre la cámara anódica y catódica.



Figura 3.5. Pretratamiento de la membrana Nafion® 117 de Dupont.

3.1.2. Electroodos

Se utilizaron 16 electrodos en total para las 8 CCM's, 8 ánodos de material de fieltro de grafito y 8 cátodos de material de tela de carbón, todos tuvieron la misma área geométrica de 25 cm² (5 cm x 5 cm). No se tiene área superficial ya que no estaba reportada en la ficha técnica proporcionada por los proveedores y no se hicieron pruebas para su determinación.

Tanto los ánodos (fieltro de grafito) como los cátodos (tela de carbón) recibieron un tratamiento químico y térmico previos a ser utilizados, primero se colocaron en un vaso de precipitados con una solución química de H₂O₂ al 10% sobre una parrilla de calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 90°C, esta se mantuvo durante una hora, luego se colocaron en otro vaso de precipitados con una solución de HCl al 10% sobre una parrilla de calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 90°C durante 1 hora, terminado el tiempo se esperó el decremento de temperatura para poder retirarlas de la solución de HCl y poder llevar a cabo un enjuagado con agua desionizada, por último todos los electrodos se colocaron en una estufa de calentamiento durante 12 horas a 60°C para su secado.

Como se mencionó previamente se utilizaron dos tipos de ánodos, cuatro ánodos sin electrodeposición y cuatro ánodos con electrodeposición de hierro y manganeso, los ocho distribuidos en las ocho CCM. Para la electrodeposición se aplicó la técnica descrita por *Zhang et al., (2015b)*. Una vez finalizado el tratamiento químico y térmico a los electrodos descrito anteriormente se continuó con el dopado de los mismos, para esto se utilizó una solución de cloruro férrico (FeCl₃) y otra solución de cloruro de manganeso (MnCl₂) a una concentración de 0.5 molar cada una, una fuente de poder con regulador de amperaje donde estuvo conectado como ánodo el fieltro de grafito y como cátodo alambre de titanio. En la *Figura 3.6* se puede visualizar tanto la fuente de poder implementada como las conexiones dentro del proceso de dopado de hierro y manganeso con la técnica de electrodeposición.



A



B

Figura 3.6. Electrodeposición en electrodo anódico: A) Fuente de poder con regulador de amperaje; B) Vaso de precipitado con solución de cloruro de manganeso.

Para cuantificar la cantidad en miligramos de hierro y manganeso adherido al electrodo anódico por centímetro cuadrado se aplicó la fórmula de la primera ley de Faraday la cual establece que durante la electrólisis la masa que se desprende de una sustancia es proporcional a la carga eléctrica que atraviesa la solución:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot PM}{F \cdot z} \quad \text{Ecuación 25}$$

Donde:

I= Intensidad de corriente (Amper)

t= Tiempo transcurrido (s)

PM= Peso molecular ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

F= Constante de Faraday ($96485.33 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

z= Número de electrones transferidos

Teniendo todos los electrodos debidamente pretratados, estos fueron colocados dentro de cada cámara apoyados de alambre de titanio, donde sobresalió un pequeño largo de alambre de 2 cm para que este se conectara al circuito eléctrico externo de adquisición y monitoreo de voltaje (Arduino Mega). La distancia entre el electrodo y la membrana de intercambio de protones fue de 3 centímetros. Se optó por alambre de titanio debido a las ventajas que presenta, siendo este uno de los mejores metales conductores, dúctil, no genera corrosión por la oxidación al estar en contacto con aire o agua, además no genera toxicidad.

3.1.3. Catolito

Como catolito se utilizó persulfato de potasio a una concentración de 20 mM (Forrestal et al., 2014). Se eligió el persulfato de potasio debido a que en literatura se tiene reportado que este catolito funciona como un buen aceptor de electrones en las CCM's; el persulfato tiene una capacidad amortiguadora natural sostenida que puede contrarrestar las fluctuaciones del pH observadas en muchos otros sistemas.

3.1.4. Sustratos: aguas residuales de confitería

Para esta investigación se usaron como sustratos aguas residuales de una industria de confitería denominados como sustrato A y B. Tanto el agua residual A (proveniente de la producción de gomas de dulce) como B (producción de caramelo macizo) se tomaron de la “Fabrica de dulces y chocolates La Poblana, S.A. de C.V.” (citada más adelante únicamente como “La Poblana”) ubicada en el estado de Puebla. Los muestreos de las aguas residuales se llevaron a cabo bajo los protocolos establecidos en la NOM-230-SSA1-2002. Debido a su giro en la industria alimentaria, a sus altas concentraciones de azúcares (principalmente sacarosa y glucosa) con las que trabaja y bajas concentraciones de descarga de Sólidos Sedimentables, grasas y aceites y a la ausencia de compuestos tóxicos, estas aguas residuales fueron excelentes opciones para ser usadas como sustratos en las CCM's.

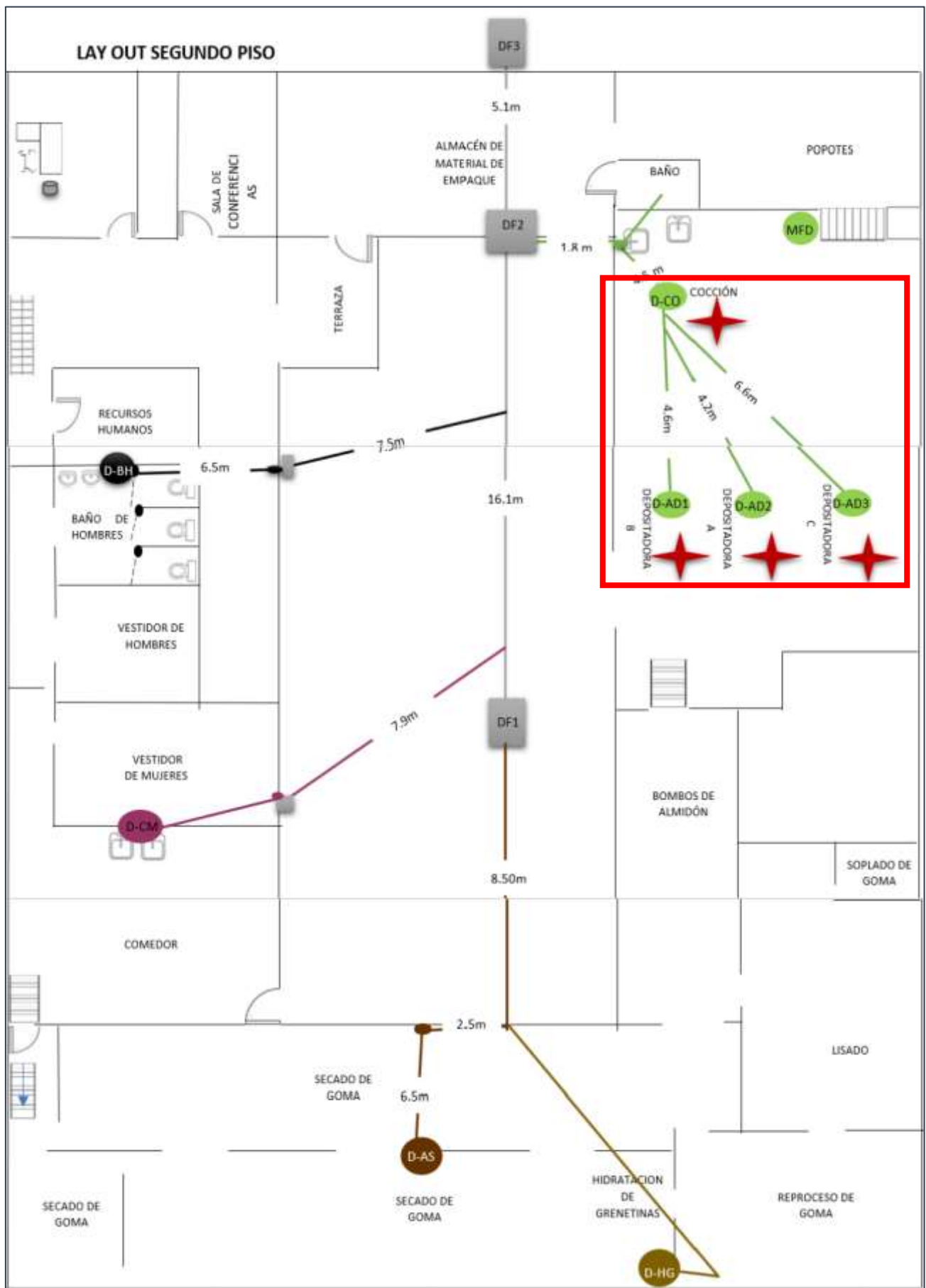
Para cada sustrato (A y B) que se transportó desde la industria “La Poblana” hasta el laboratorio del IMTA se realizó una caracterización fisicoquímica determinando los parámetros Demanda Química de Oxígeno (DQO), pH, Conductividad Eléctrica (CE), Nitrógeno Total (NT), Fosforo Total (PT), Densidad y Sólidos Suspendidos Totales (SST) (Tabla 3.2). Después se ejecutó la dilución de acuerdo con el diseño experimental propuesto más adelante. Las fechas de muestreo y transporte del agua fueron: 6 de diciembre de 2021, 5 de febrero de 2022 y 3 de marzo de 2022 para el trabajo durante las fases experimentales 1, 2 y 3 respectivamente.

Tabla 3.2. Resultados de la caracterización fisicoquímica de los dos sustratos de trabajo.

	Sustrato	Fecha de monitoreo	DQO (mg·L ⁻¹)	pH (UpH)	C.E. (μS·cm ⁻¹)	NT (mg·L ⁻¹)	PT (mg·L ⁻¹)	Densidad (g·mL ⁻¹)	SST (mg·L ⁻¹)
FASE 1	A	06-dic-21	7,000	8.19	321	21.50	7.21	1.153	252
	B		28,000	7.72	396	18.50	11.30	1.164	487
FASE 2	A	05-feb-22	13,280	7.48	472	17.40	5.74	1.175	541
	B		31,700	7.73	398	19.30	10.86	1.179	408
FASE 3	A	03-mar-22	14,600	8.01	403	27.80	9.48	1.182	519
	B		39,000	7.84	386	26.10	17.50	1.193	361

El promedio de DQO del efluente “A” fue de $11,627 \pm 4,061$ mg·L⁻¹ y del “B”, 2.8 veces mayor, de $32,900 \pm 5,597$ mg·L⁻¹. Los SST son de 437 ± 161 y 419 ± 64 mg·L⁻¹ en “A” y “B”, respectivamente. Los pH promedio fueron de 7.89 ± 0.37 y 7.76 ± 0.07 para las descargas “A” y “B”, respectivamente y las conductividades de 399 ± 76 y 393 ± 6 μS·cm⁻¹ respectivamente. El NT en la descarga “A” fue de 22.2 ± 5.2 mg·L⁻¹ y en la “B” de 21.3 ± 4.2 mg·L⁻¹ cuando para un buen desarrollo del proceso de degradación anaerobia se requieren alrededor de 97 y 274 mg·L⁻¹ para las descargas “A” y “B”, respectivamente. El PT en la descarga “A” fue de 7.5 ± 1.9 mg·L⁻¹ y en “B” de 13.2 ± 3.7 mg·L⁻¹ cuando para un buen desarrollo del proceso de degradación anaerobia se requieren alrededor de 19 y 55 mg·L⁻¹ para A y B, respectivamente. Es decir, en ambas aguas residuales hay déficit de nutrientes que deben ser adicionados al agua para su exitoso tratamiento por degradación anaerobia.

A continuación, se presenta en la Figura 3.7 la ubicación del punto de muestreo (marco rojo) para el sustrato A, y en la Figura 3.8 se marca la ubicación del punto de muestreo del sustrato B, este también marcado con un marco rojo, ambos dentro de las instalaciones de “La Poblana”.



3.7. Punto de muestreo del sustrato A (goma de dulce) dentro de la empresa La Poblana, este se encuentra identificado con un marco rojo.

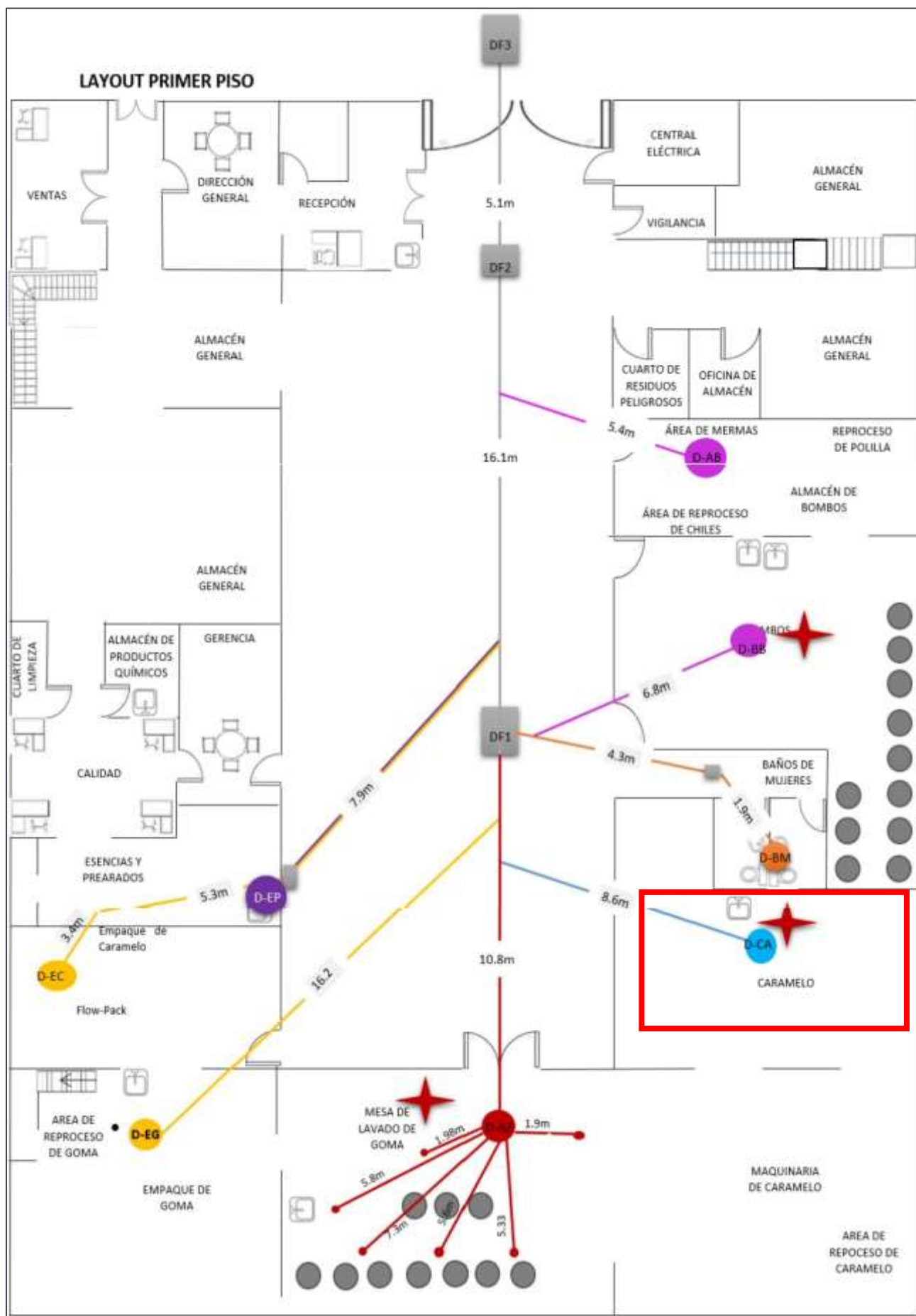


Figura 3.8. Punto de muestreo del sustrato B (caramelo macizo) dentro de la empresa “La Poblana”, este se encuentra identificado con un marco rojo.

3.2. Desarrollo experimental

El diseño de experimentos contó con tres variables independientes, siendo estas: la Carga Orgánica Volumétrica (COV), como variable independiente cuantitativa con tres niveles; tipo de sustrato, como variable independiente cualitativa con dos niveles, agua residual A y B; tipo de ánodo como otra variable independiente cualitativa con dos niveles, uno con dopado y otro sin dopado. El diseño experimental fue mixto 3x2x2 considerando 12 experimentos para el análisis (*Tabla 3.3*). Cada experimento se realizó por duplicado. Para disminuir la duración del trabajo experimental se elaboraron ocho reactores, cuatro se usaron con el sustrato A y cuatro con el sustrato B. De cada grupo de cuatro reactores que se alimentaron con un tipo de sustrato, dos fueron con ánodos dopado y dos con ánodos sin dopar.

Como variables de respuesta principales se tuvieron el voltaje generado y el porcentaje de remoción de materia orgánica como DQO (%), sin embargo, se tomaron también como variables de respuesta secundarias: corriente eléctrica (A), potencia (W), densidad de corriente ($A \cdot m^{-2}$), densidad de potencia ($W \cdot m^{-2}$), densidad de potencia volumétrica ($W \cdot m^{-3}$), densidad de corriente volumétrica ($A \cdot m^{-3}$) y eficiencia coulombica (%).

Tabla 3.3. Diseño experimental 3x2x2: fases experimentales con sus variables independientes y dependientes.

	Variables Independientes					Variables de respuesta	
	(A) COV ($kg \cdot m^{-3} d^{-1}$)	(B) Sustrato		(C) Ánodo		Voltaje (V)	% de remoción de materia orgánica medida como DQO
Fases experimentales							
Fase 1 (28 días) Acondicionamiento	De 22.2 a 28.2	Agua residual Industria "A"	Agua residual Industria "B"	Sin dopado	Con dopado de hierro y manganeso		
Fase 2 (28 días) Primera corrida	De 27.6 a 32.9						
Fase 3 (28 días) Segunda corrida	De 37.7 a 42.1						

La carga orgánica volumétrica se varió en el tiempo, considerando tres fases experimentales, en cada fase experimental se aplicaba una carga orgánica volumétrica para todos los reactores (*Tabla 3.4*). Las COV se incrementaron, desde la primera hasta la tercera fase, estando la carga en el intervalo entre 22.20 y 42.16 $kg \cdot m^{-3} \cdot d^{-1}$, típico para reactores anaerobios usados para tratamiento de efluentes de alta carga orgánica. Para facilitar la aclimatación de la biomasa se empezó con una concentración de DQO de 4,108 – 5,222 $mg \cdot L^{-1}$ aplicando diluciones del agua residual. En la segunda fase se disminuyó la dilución de las aguas residuales para obtener una DQO de 6,510 – 7,750 $mg \cdot L^{-1}$ y en la tercera fase se usaron concentraciones altas, de 12,220 – 13,650 $mg \cdot L^{-1}$, aplicando cada vez menores diluciones, como se presenta en la *Tabla 3.4*. Adicionalmente, para favorecer la degradación, con el aumento de la COV de Fase 1 hasta la 3, se hizo un ligero aumento del tiempo de residencia hidráulica en las zonas anódicas (desde 4.4 horas en Fase 1, 5.65 horas para la Fase 2 y 7.8 horas en la Fase 3), disminuyendo el caudal de 1.4 $mL \cdot min^{-1}$ en la Fase 1, 1.1 $mL \cdot min^{-1}$ en la Fase 2 y 0.8 $mL \cdot min^{-1}$ en la Fase 3).

Tabla 3.4. Parámetros de operación para el sistema experimental de trabajo.

Fase de operación	Sustrato	DQO agua residual cruda (mg·L ⁻¹)	DQO influente (mg·L ⁻¹)	Factor de dilución	Volumen de cámara anódica (m ³)	Caudal (mL·min ⁻¹)	COV (kg DQO·m ⁻³ ·d ⁻¹)	TRH (días)	TRH (hrs)
Fase 1	A	7,000	4,108	1.7	0.000373	1.4	22.20	0.19	4.44
	B	28,000	5,222	5.4	0.000373	1.4	28.22	0.19	4.44
Fase 2	A	13,280	6,510	2.0	0.000373	1.1	27.65	0.24	5.65
	B	31,700	7,750	4.1	0.000373	1.1	32.91	0.24	5.65
Fase 3	A	14,600	12,220	1.2	0.000373	0.8	37.74	0.32	7.77
	B	39,000	13,650	2.9	0.000373	0.8	42.16	0.32	7.77

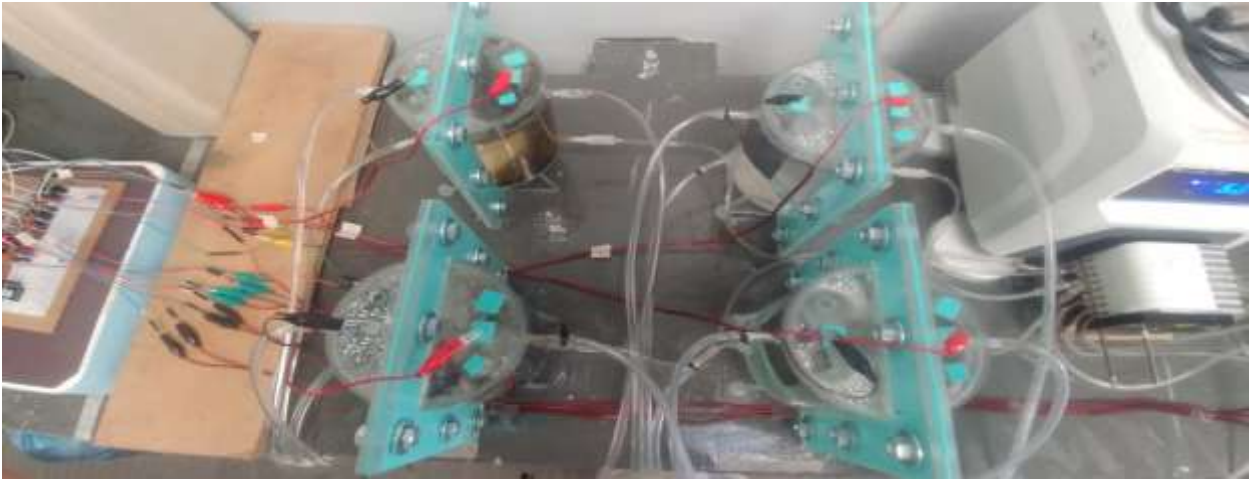
Al inicio de cada fase experimental, la cámara anódica se inoculó con lodo granular anaerobio (10% de volumen de inóculo y 90% de volumen de sustrato) tomado de un reactor anaerobio de flujo ascendente (UASB por sus siglas en inglés: Upflow Anaerobic Sludge Blanket) de una industria papelera. Se llevó a cabo un análisis de sólidos del lodo granular anaerobio obteniendo así SST de 78.9 g·L⁻¹ y SSV de 51.2 g·L⁻¹ para la fase 1, SST de 73.1 g·L⁻¹ y SSV de 47.6 g·L⁻¹ para la fase 2, y SST de 84.51 g·L⁻¹ y SSV de 56.4 g·L⁻¹ para la fase 3. Al final de cada fase experimental se ejecutaron pruebas electroquímicas: voltamperometría cíclica, potencial a circuito abierto y curvas de polarización.

3.3. Monitoreo de la generación de energía eléctrica

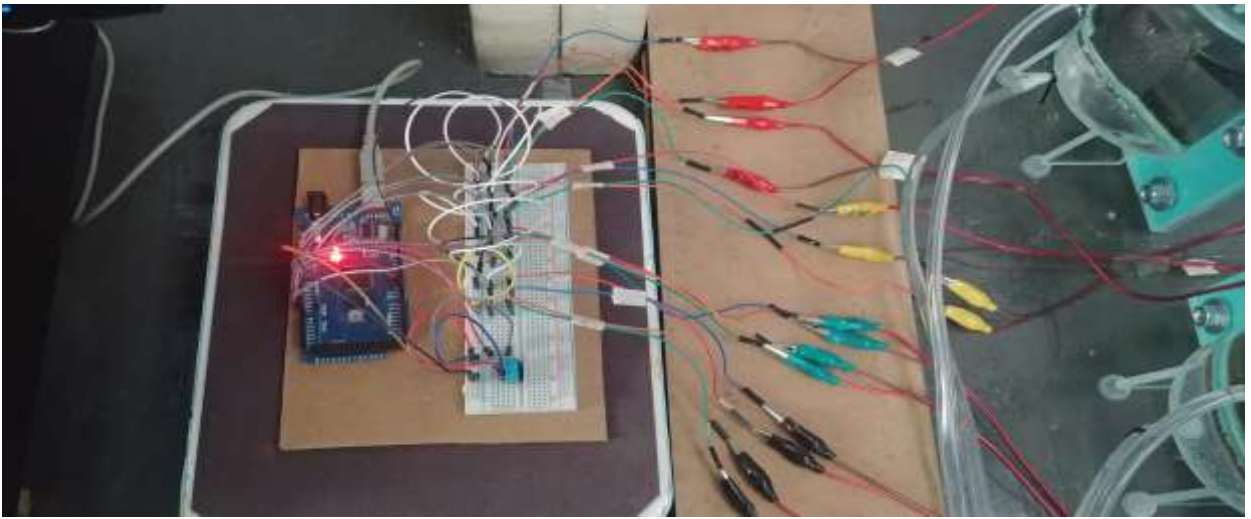
Cada CCM contó con dos electrodos, un ánodo y un cátodo, el primero de fieltro de grafito y el segundo de tela de carbón, ambos tuvieron como soporte alambre de titanio, dejando así un sobresaliente de 2cm aproximadamente de cada cámara (Figura 3.9), esto para conectar cada punta caimán que previamente se unieron a cable eléctrico para bocina calibre 16 paralelo de dos conductores de cobre con aislamiento individual (Figura 3.10 A). El otro extremo del cableado también tenía una punta caimán la cual se conectó a los cables tipo DuPont con terminales macho-macho, mismos que se configuraron a una entrada del protoboard, y estos a la tarjeta de adquisición de datos Arduino Mega 2560 (Figura 3.10 B). Con un cable USB conectado del Arduino Mega 2560 a la PC fue posible recabar, procesar y almacenar los datos de voltaje generados a través del tiempo de operación (Figura 3.10 C).



Figura 3.9. CCM de trabajo donde se visualizan las conexiones eléctricas de los electrodos.



A



B



C

Figura 3.10. Sistema experimental con su sistema eléctrico conectado. A) Conexiones a electrodos; B) Conexiones eléctricas a Arduino Mega 2560; C) Sistema experimental conectado a PC para recabar, procesar y almacenar los datos de voltaje generados.

3.4. Análisis y cálculos

Como se mencionó anteriormente, el sistema experimental constó de tres fases, en cada fase experimental se tuvo un periodo de aclimatación y dos periodos de evaluación. En las tres fases se tuvo un monitoreo de los voltajes obtenidos a través del sistema de adquisición de datos externo “Arduino Mega 2560”, este se programó para que tomara lecturas de voltaje cada minuto, haciendo un total de 192 datos de voltaje al día por cada una de las 8 CCM con las que se trabajó. Durante la primera semana de operación de cada fase las CCM se operaron a circuito abierto (140 horas), esto con el fin de permitir a los microorganismos presentes que se pudieran adaptar a las nuevas condiciones a los que habían sido sometidos. Posterior a esa semana de operación a circuito abierto el circuito se cerró y las CCM se operaban así hasta el final de cada fase experimental. Para cerrar el circuito se colocó una resistencia externa a cada CCM, el cual se determinó con base en la elaboración y análisis de curvas de polarización. En este grafico se correlacionaron los valores de voltaje de cada CCM y la densidad de potencia en función de la densidad de corriente eléctrica, además de ser un apoyo para la identificación de las tres regiones o zonas predominantes durante la operación de la CCM: densidades de corrientes bajas (zona de activación o sobrepotencial de activación), densidades de corriente intermedias (zona de polarización óhmica) y densidades de corrientes altas (polarización de la concentración) (Logan, 2008).

Un problema comun en las CCM's es la presencia de resistencia interna (R_{int}), misma que se determinó con las curvas de polarizacion (ecuacion 10), conociendo este valor de R_{int} se pudo definir el valor de la resistencia externa (R_{ext}) y dada esta igualdad lograr los valores de densidad de potencia maxima (Yuan et al. 2009).

$$R_{interna} = \frac{m}{A_{electrodo}} \quad \text{Ecuación 26}$$

Donde:

R_{int} = Resistencia interna(Ω)

m = Pendiente de la línea recta de la curva de polarización (V)

$A_{electrodo}$ = Área del ánodo en metro cuadrado (m^2)

La prueba de curvas de polarización se llevó a cabo al termino de cada fase experimental, se eligieron así resistencias externas con valores que iban de los 10 Ω hasta 37 K Ω (18 resistencias en total), de esta manera se midió el voltaje cada 5 minutos durante media hora por cada resistencia con el objetivo de tener varias lecturas y poder promediar para ser representativas. Es así como se eligió para la fase 1 una resistencia externa de 500 Ω y para la fase 2 y 3 resistencias externas de 1 K Ω . Como parte de la caracterización bioeléctrica además del voltaje, se calcularon siguientes parámetros: Corriente eléctrica “I” en A, se calculó utilizando la formula $I=V/R_{ext}$, donde V es el voltaje y R_{ext} (ohm) es la resistencia externa; Potencia “P” ($P=V \cdot I$); Densidad de corriente ($J=I/a$, a es el área del electrodo, medida en $A \cdot m^{-2}$); Densidad de potencia ($P^*=P/a$, en $W \cdot m^{-2}$); Potencia volumétrica ($P_v= P/v$, v es volumen del reactor, medida en $W \cdot m^{-3}$); Eficiencia coulómbica (Tabla 3.5).

Tabla 3.5. Parámetros de monitoreo y evaluación del desempeño eléctrico de las CCM's.

Parámetro	Unidad
Voltaje	V, mV
Corriente eléctrica	A, mA
Potencia	W, mW
Densidad de corriente	$mA \cdot m^{-2}$
Densidad de potencia	$mW \cdot m^{-2}$
Densidad de potencia volumétrica	$mW \cdot m^{-3}$
Resistencia interna/externa	ohm
Eficiencia coulómbica	%

Como parte de la caracterización bioelectroquímica para las ocho CCM's se realizaron pruebas de voltamperometría lineal y cíclica y potencial a circuito abierto, esto con ayuda de un equipo potenciostato-galvanostato-ZRA 09097 Gamry Instruments Interface 100™. Para ejecutar las mediciones a cada CCM se conectaron (dependiendo la prueba electroquímica) dos o tres electrodos entre ellos electrodo de trabajo, contraelectrodo y electrodo de referencia, en su caso este último electrodo fue de plata cloruro de plata (Ag/AgCl) marca Metrohm. Para fijar las condiciones de trabajo de las pruebas se utilizó el software Gamry Framework teniendo como rango de frecuencia 100 KHz-01Hz con señal de AC de amplitud 5 mV. Para la prueba de voltamperometría se ajustó el margen de voltaje de 1.0 a -1.0 volt, y se trabajó a una velocidad de barrido de 10 mV·s⁻¹.

4.1. Voltaje a circuito abierto (VCA)

La adquisición de los valores de voltaje generados durante el tiempo de operación de las CCM's se procesaron y almacenaron con ayuda de una tarjeta Arduino Mega 2560, la cual se programó para tomar lecturas cada minuto. Una vez iniciada la operación del sistema experimental alimentadas con cada sustrato correspondiente, se trabajó cada CCM a circuito abierto durante 140 horas en cada etapa experimental, en dichas etapas no se generó la circulación de corriente eléctrica debido a la ausencia de una resistencia externa conectada entre ánodo y cátodo, es decir, el circuito externo no se encuentra cerrado, únicamente se tiene el voltaje máximo medido en presencia de una resistencia infinita donde ocurren las actividades de los reactantes en la superficie de cada electrodo. En una CCM el voltaje (ΔE) está determinado por el VCA menos las pérdidas que se presentan cuando se genera la corriente eléctrica, por lo tanto, el VCA es la diferencia entre el potencial de equilibrio anódico y catódico ($E_e^{\text{ánodo}} - E_e^{\text{cátodo}}$), los sobrepotenciales del ánodo y cátodo ($\sum n^{\text{ánodo}} - \sum n^{\text{cátodo}}$) y las pérdidas óhmicas del sistema ($I * \sum R_{\Omega}$) (Clauwaert et al. 2008), esto se define mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta E = (E_e^{\text{ánodo}} - E_e^{\text{cátodo}}) - (\sum n^{\text{ánodo}} - \sum n^{\text{cátodo}}) - I * \sum R_{\Omega} \quad \text{Ecuación 27}$$

La operación de las CCM's a circuito abierto se llevó a cabo para analizar su comportamiento y que este fuera lo más estable posible o pseudoconstante, para después cerrar el circuito con una resistencia externa la cual se definió mediante la elaboración y análisis de una curva de polarización para conocer la potencia máxima así como el voltaje a circuito cerrado de cada CCM. Durante las primeras 140 horas en que trabajaron las CCM's a VCA los microorganismos presentes en el lodo granular anaerobio (inóculo) comenzaron a adaptarse a las nuevas condiciones ambientales que se les brindaron. Durante esta primera fase de operación la formación de biomasa fue lenta, al igual que la degradación de materia orgánica. En la *Figura 4.1* se presenta el comportamiento del VCA por cada una de las CCM's, agrupando en cada uno de sus gráficos las tres fases de experimentación. En la fase 1 las CCM1d, CCM7sd y CCM8Rsd presentaron un comportamiento pseudoconstante durante las 140 horas, el resto de las CCM's mantuvieron el mismo comportamiento hasta la hora 74 de operación, en el resto de las horas presentaron mayores fluctuaciones. El grupo de CCM's que no presentaron electrodeposición se posicionaron con voltajes más elevados que las que si lo presentaron, esto posiblemente al acoplamiento de los reactivos adheridos a los ánodos con el desarrollo del crecimiento de biomasa. Valores bajos de VCA dan una idea inmediata del funcionamiento del sistema experimental con ciertas dificultades, empezando desde la parte electrónica (malas conexiones, cortos circuitos, materiales poco conductores, etc.) hasta el componente microbiológico, el sustrato no biodegradable o tóxico o ausencia de actividad microbiana. Para la fase 2 de operación el comportamiento del voltaje alcanzado se observó mucho mayor que el presentado en la fase 1, esto gracias a que cada CCM ya había trabajado durante 790 horas en la fase 1 (140 horas con VCA y 650 horas con VCC), y los microorganismos presentes ya estaban aclimatados a las nuevas condiciones de trabajo. La CCM6Rd fue la única que presentó una alta variación en esta fase, se analizaron las posibles variables que estuvieran alterando su comportamiento por lo que se revisaron conexiones de cableado eléctrico principalmente, ya que, al ser réplica de la CCM5d, de las dos solo la CCM6Rd varió drásticamente. El cableado y las conexiones al protoboard se modificaron en varias ocasiones encontrando la falla en una sección de entradas del protoboard el cual presentó falsos en sus conexiones y en el cableado en general, por lo cual fue cambiado por material nuevo. En la fase 3 la CCM6Rd dejó de presentar dicho problema.

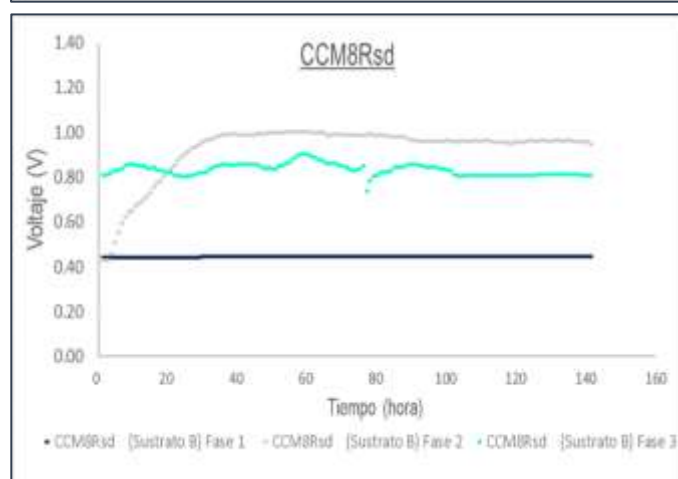
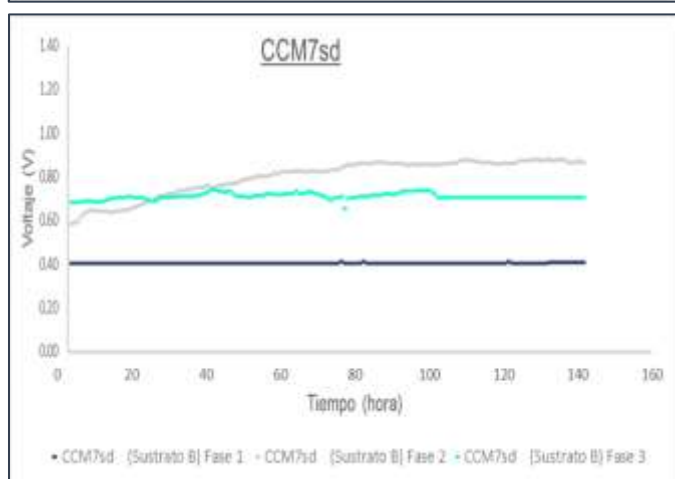
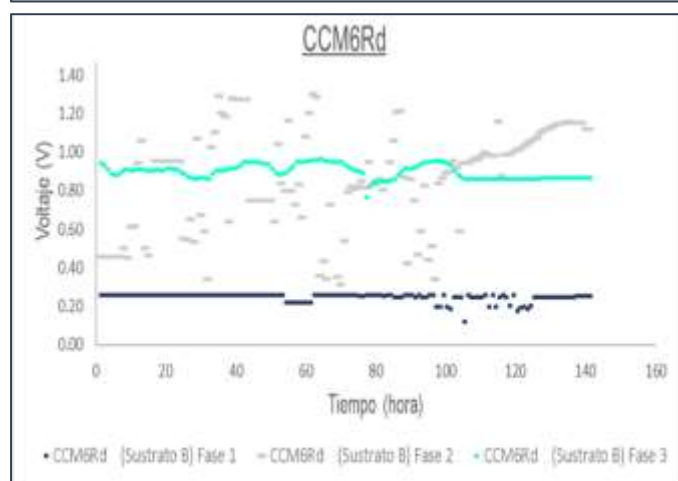
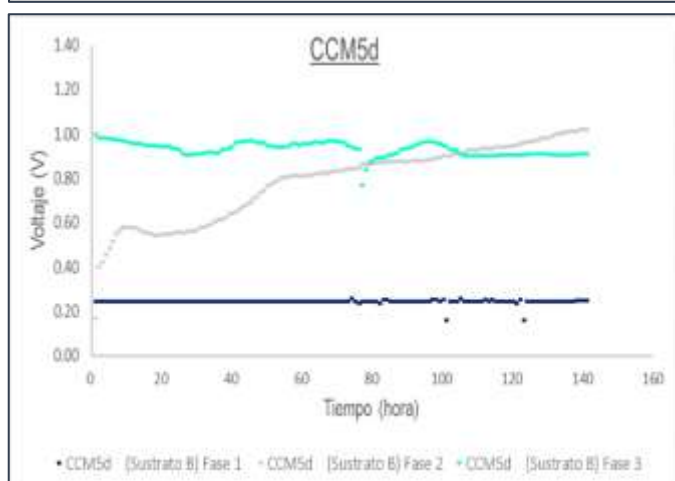
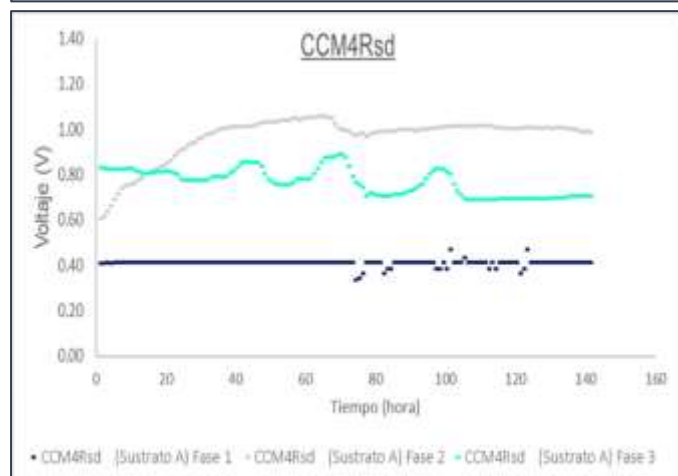
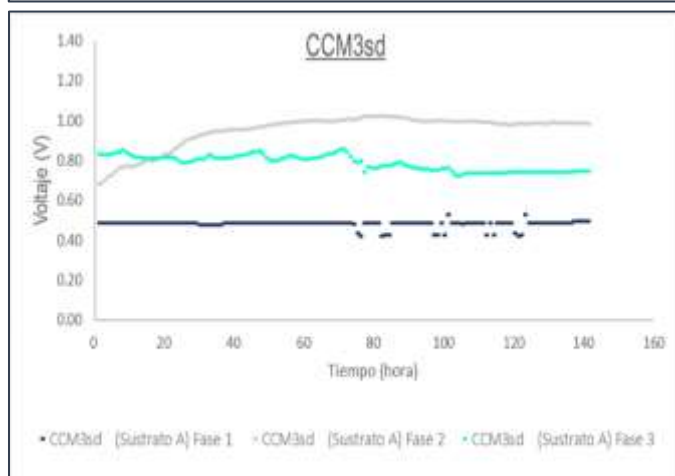
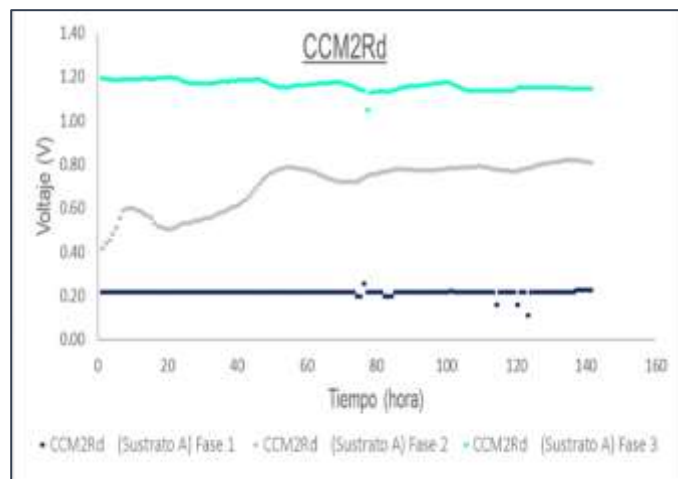
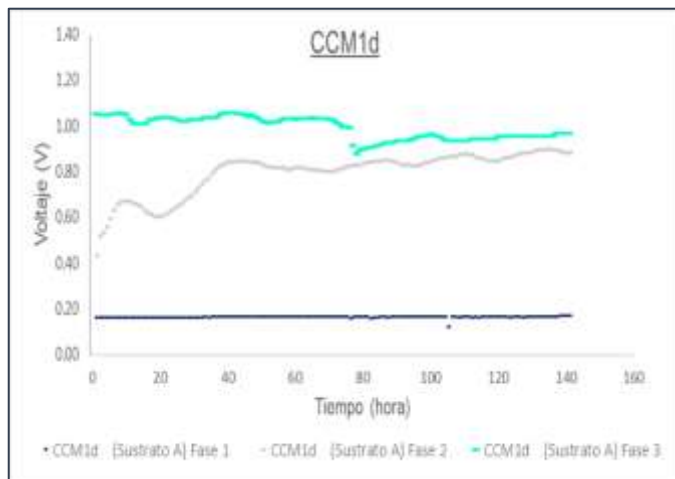
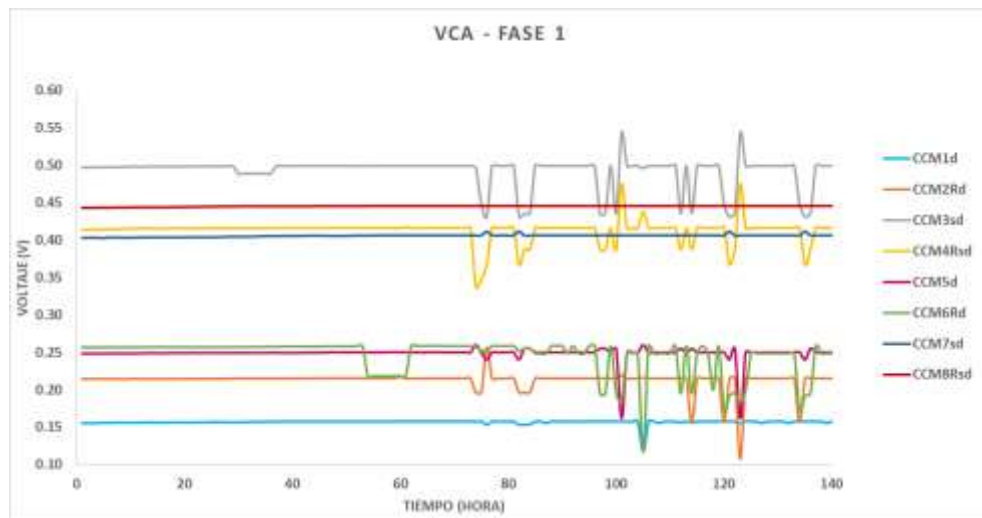


Figura 4.1. Perfil de voltajes generados a circuito abierto por cada CCM.

En la Figura 4.2 se presenta el comportamiento de VCA, pero comparando las ocho CCM al mismo tiempo esto con la finalidad de tener visualmente una comparativa más rápida de cuales fueron aquellas CCM's que al competir tuvieron los voltajes más elevados, a diferencia de la Figura 4.1 que lo hace de manera individual por cada CCM.

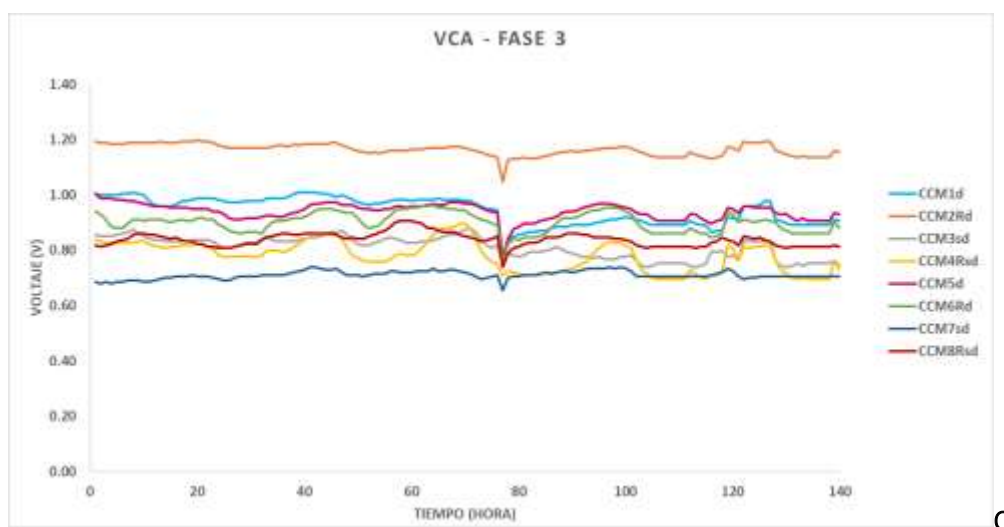
En la Figura 4.2 A se distingue rápidamente que la CCM3sd fue en un principio la que mayor VCA presentó y la CCM1d la de menor valor; en la Figura 4.2 B, se distinguen mejor las fluctuaciones de la CCM6Rd, que como se había explicado anteriormente se adjudica esta variación por problemas en el cableado y conexiones que posteriormente se cambiaron. En esta fase la CCM con mayor VCA fue la CCM3sd y la de menor VCA fue la CCM2Rd. Por último, en la Figura 4.2 C, se observa que el comportamiento de todas las CCM's fue más pseudoconstante.



A



B



C

Figura 4.2. Comportamiento global de las ocho CCM durante las tres fases experimentales a circuito abierto.

En la Figura 4.3 se presenta gráficamente el valor del promedio de VCA por cada CCM, así como su voltaje máximo y mínimo por cada fase de operación. Durante la fase 1 la CCM3sd logró el promedio de VCA más elevado con un valor de 0.49 ± 0.02 V, siendo la CCM1d la de menor promedio de voltaje a circuito abierto con un valor promedio de 0.16 ± 0.01 V. En la fase 2 la CCM3sd nuevamente obtuvo el valor de promedio de VCA más alto con un valor de 0.974 ± 0.08 V, sin embargo, la CCM4Rsd obtuvo un promedio de VCA cercano a la CCM3sd con un valor de 0.972 ± 0.09 V. En esta fase la CCM2Rd presentó el menor valor de promedio de VCA con un valor de 0.71 ± 0.08 V. En la fase 3 se logró el promedio de VCA más elevado con la CCM2Rd con un voltaje de 1.16 ± 0.2 V. La CCM7sd obtuvo un el promedio de voltaje más bajo con un valor de 0.71 ± 0.01 V. En este primer análisis de voltaje a circuito abierto, la influencia de la electrodeposición con hierro y manganeso del ánodo no sobresalió durante la fase 1 de operación, sin embargo, se puede notar que, durante las fases de operación siguientes las CCM's que si presentaron electrodeposición comenzaron a dar voltajes más elevados comparado con la fase 1, esto puede estar relacionado a un mejor desarrollo de la biopelícula y por ende mejor transferencia de electrones entre microorganismos y ánodo influenciado por la presencia de hierro y manganeso en el medio como aceptores de electrones.

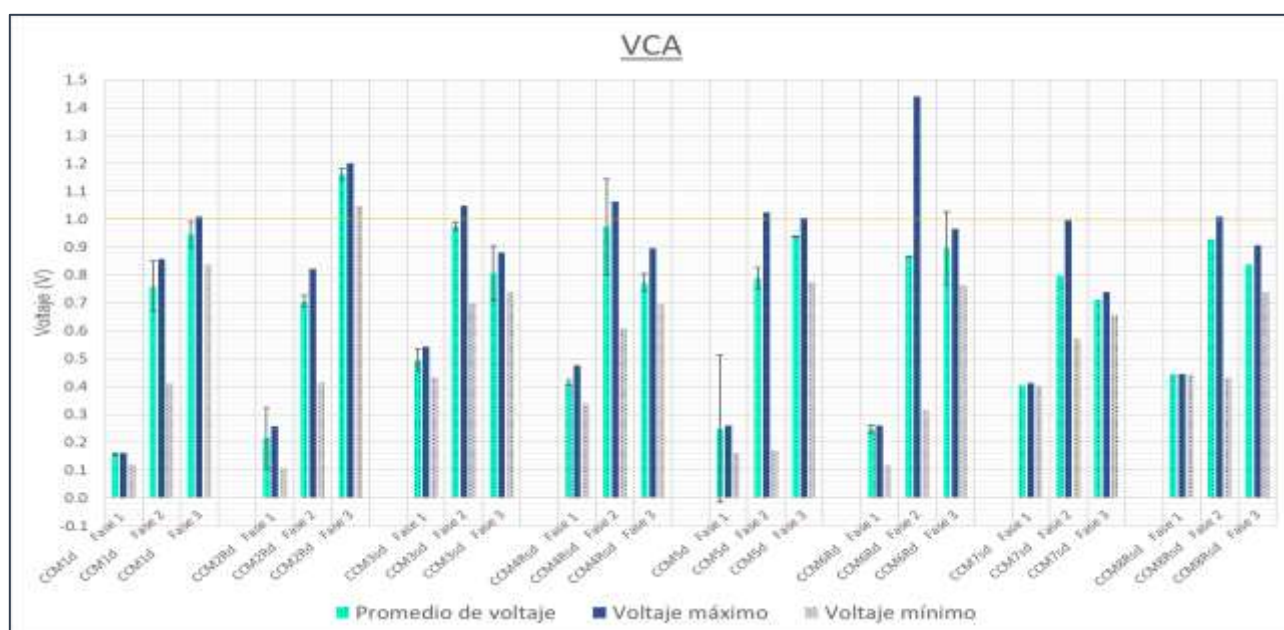


Figura 4.3. Promedio de voltajes a circuito abierto para las fases 1, 2 y 3 así como comparativa de voltajes máximos y mínimos por cada CCM.

Con el objetivo de realizar una comparativa en el comportamiento del voltaje a circuito abierto de las CCM de la fase 2 (corrida 1) y 3 (corrida 2), se realizó una comparativa de las varianzas, esto como consecuencia de poder explicar que tanto afectan las fluctuaciones que se describieron anteriormente en la *Figura 4.2*. Para ello se aplicó la prueba “F” para varianzas de dos muestras y definiendo la siguiente hipótesis:

$$H_0 = \sigma_{\text{fase 2-VCA}}^2 / \sigma_{\text{fase 3-VCA}}^2 = 1$$

$$H_A = \sigma_{\text{fase 2-VCA}}^2 / \sigma_{\text{fase 3-VCA}}^2 \neq 1$$

Al obtener el análisis estadístico de la prueba “F” se tuvo lo siguiente: “F calculada” es menor que la “F crítica” por lo tanto cae dentro de la región de aceptación por lo que no se rechazó la hipótesis de igualdad de varianzas. Confirmando lo anterior se pudo continuar con un análisis estadístico con la prueba “t” para dos muestras suponiendo varianzas iguales, por lo tanto, se definió la siguiente hipótesis:

$$H_0 = \mu_{\text{fase 2-VCA}} = \mu_{\text{fase 3-VCA}}$$

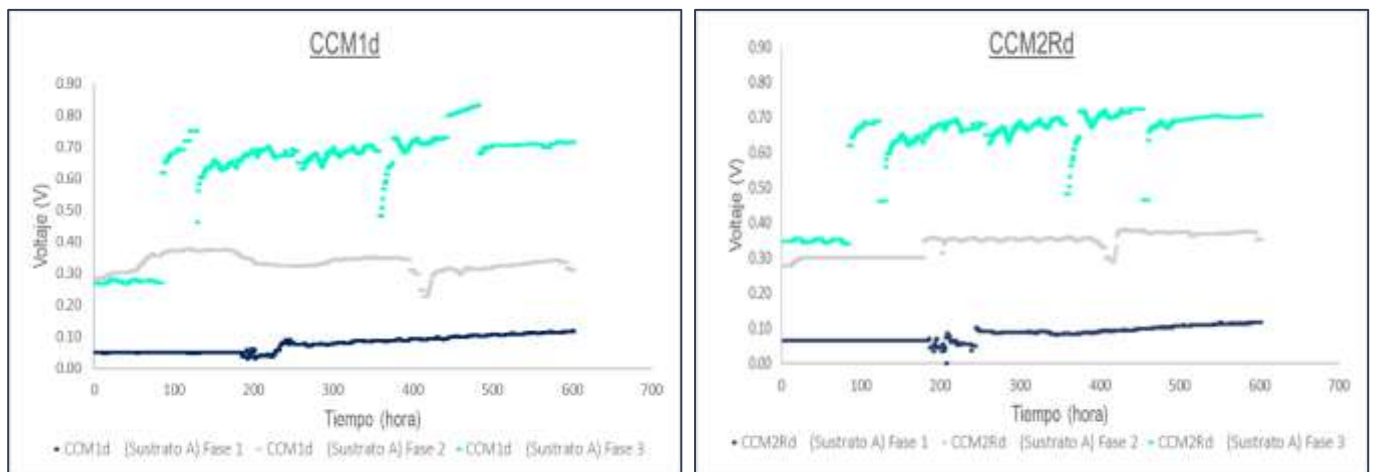
$$H_A = \mu_{\text{fase 2-VCA}} \neq \mu_{\text{fase 3-VCA}}$$

Como resultado se obtuvieron las siguientes varianzas: para la fase 2 una varianza de 0.010007 y para la fase 3 una varianza de 0.01893.

Se concluye así para el análisis de varianzas de los promedios de voltajes a circuito abierto de la fase 2 y 3 una igualdad de varianzas, ya que el valor crítico de “t” es mayor que el Estadístico “t”, es decir, no cae en la región de rechazo. Además, el valor “p” de 0.48 es mayor a 0.05, esto se afirma con un 95% de confianza.

4.2. Voltaje a Circuito Cerrado (VCC)

Concluido el tiempo de operación del sistema experimental a VCA donde se buscó un comportamiento pseudoconstante de 140 horas, se inició la operación y análisis del VCC con una duración de 650 horas aproximadas, esto se logró colocando una resistencia externa (R_{ext}) en cada CCM, para la fase 1 fue de 500 Ω y para la fase 2 y 3 fue de 1 k Ω , el método de selección del valor de resistencia externa se describió en el punto 3.4 *Análisis y cálculos*. En la *Figura 4.4* se presenta el comportamiento del VCC por cada CCM comparándolo las tres fases en un mismo gráfico.



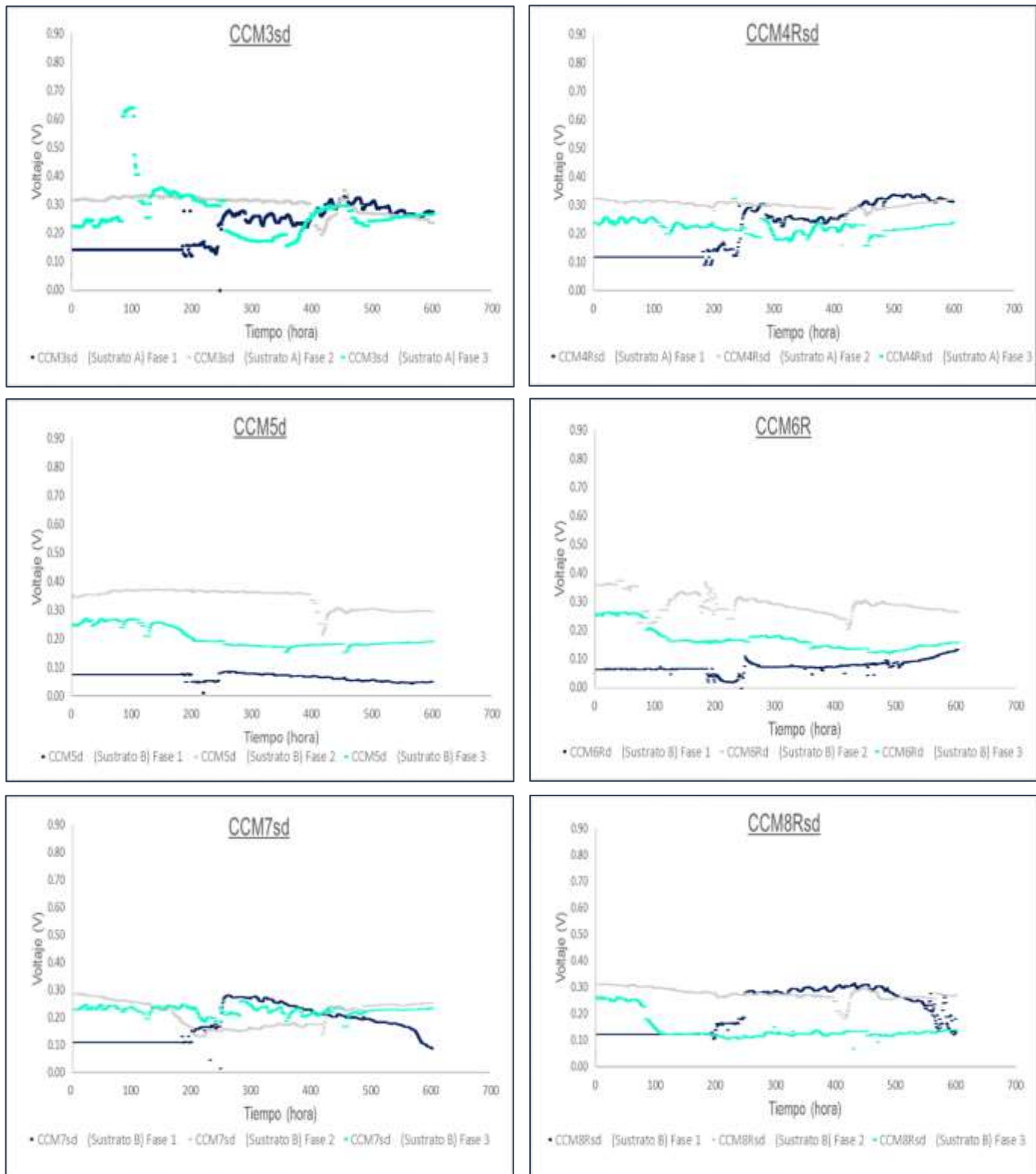


Figura 4.4. Perfil de voltajes generados a circuito cerrado por cada CCM.

Durante la fase 1 de operación las CCM's que presentaron electrodeposición con hierro y manganeso así como implementación del sustrato A tuvieron menos fluctuaciones comparadas con el resto, sin embargo, el voltaje promedio reflejado fue menor comparado con las CCM's con electrodeposición. En la fase 2 hay un notable incremento de voltaje exceptuando la CCM8Rsd. En la fase 3 el decaimiento de voltaje se presentó en todas las CCM's, exceptuando la CCM1d y la CCM2Rd que mantuvieron un VCC mayor comparados con la fase 1 y 2. En la Figura 4.5 se presenta un comportamiento global del VCC por cada fase, pero agrupando las 8 CCM en el mismo gráfico, esto con la finalidad de tener visualmente una comparativa más rápida de cuales fueron

aquellas CCM que al competir tuvieron los VCC más elevados. En la *Figura 4.5 A*, fase 1, a VCC los voltajes incrementan sus fluctuaciones después de la hora 186, continuando así durante la fase 2 (*Figura 4.5 B*) y hasta la fase 3 (*Figura 4.5 C*) que durante la hora 88 de operación da un salto en sus valores, siendo la CCM1d y la CCM2Rd las de mayor VCC, el resto quedan con valores muy notables por debajo de estas dos CCM's. En la *Figura 4.6* se presenta gráficamente el valor del promedio de VCC, así como sus valores de voltaje máximos y mínimos.

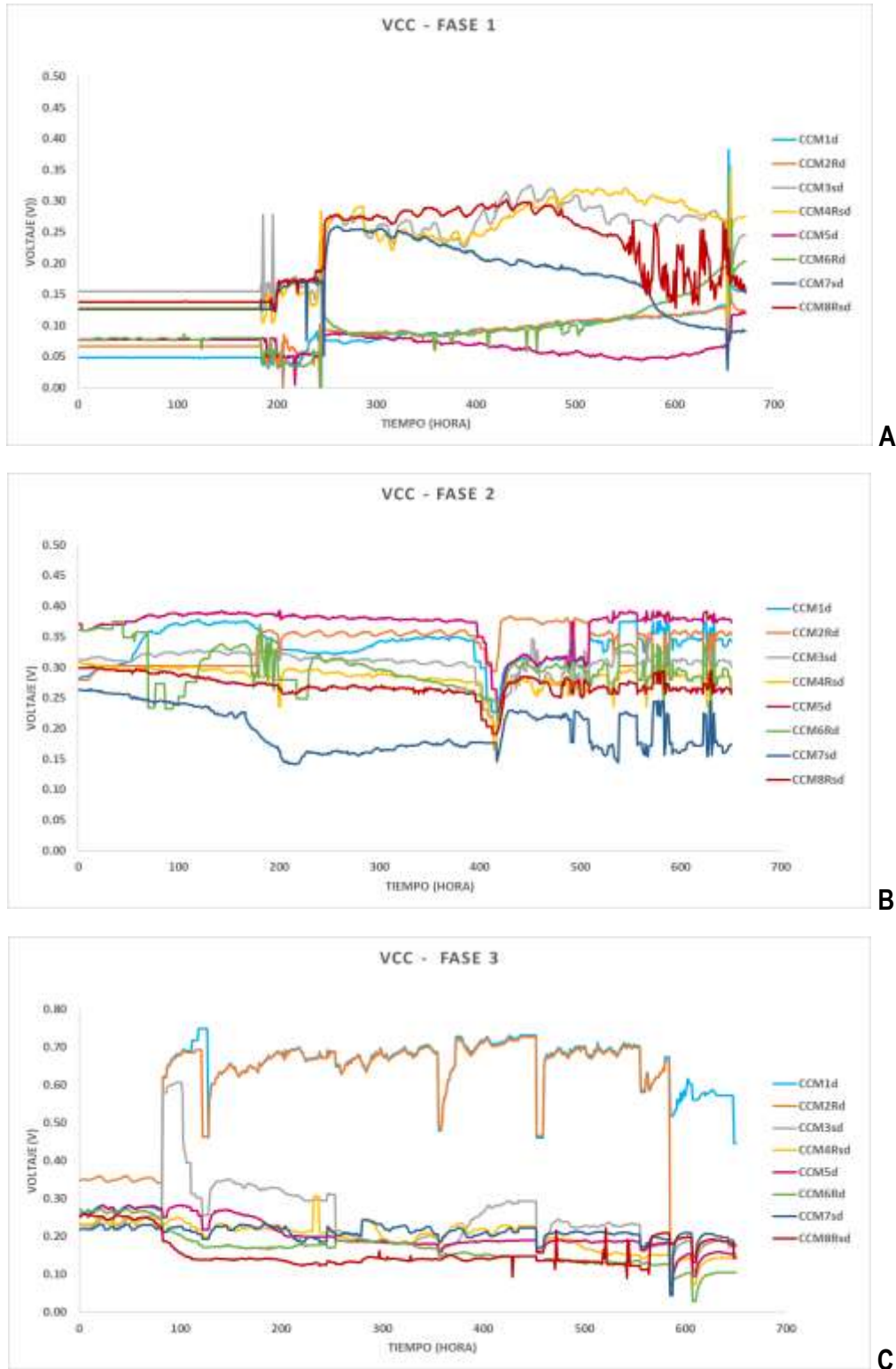


Figura 4.5. Comportamiento global de las CCM durante las tres fases de experimentación a circuito cerrado, A- Fase 1, B-Fase 2 y C-Fase 3.

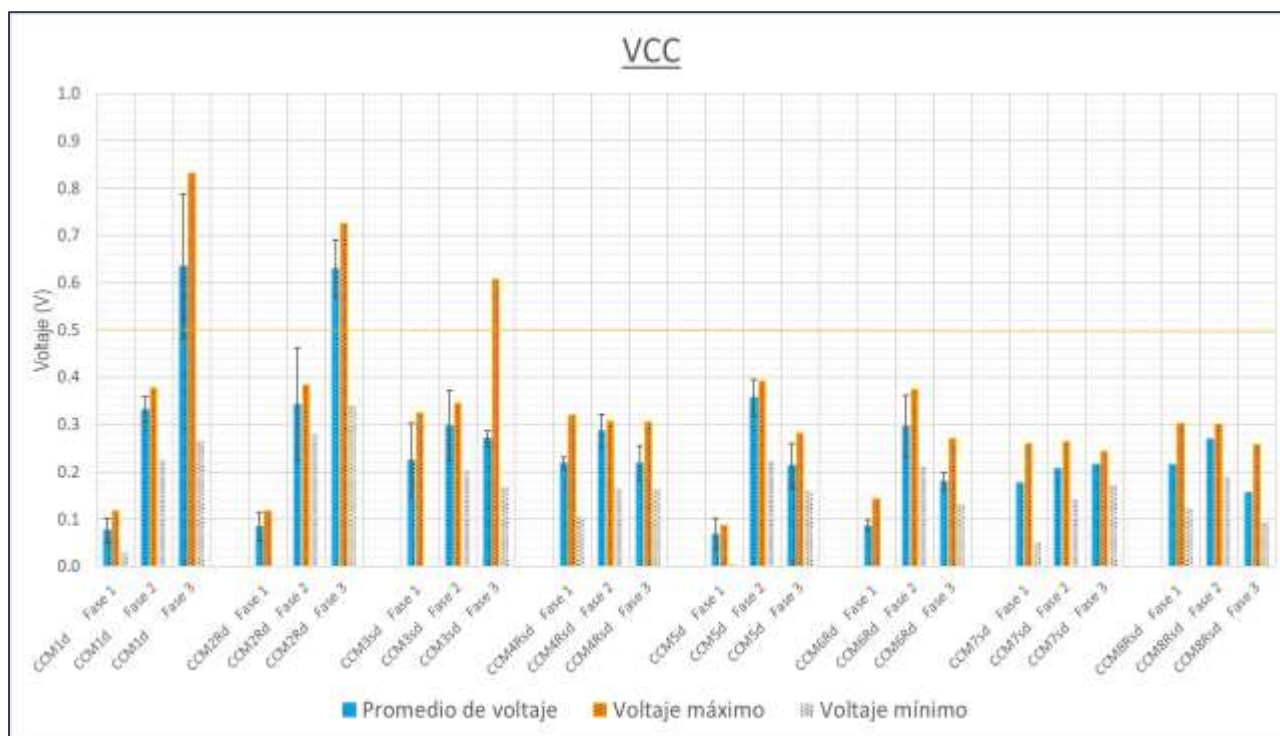


Figura 4.6. Promedio de voltajes a circuito cerrado para la fase 1, 2 y 3 así como comparativa de voltajes máximos y mínimos por cada CCM.

En la Tabla 4.1 se resumen los valores de VCC, DC, DP y DPV de las dos mejores CCM's durante cada fase.

Tabla 4.1. Desempeño electroquímico de las dos mejores CCM's en cada fase.

	CCM's	Voltaje (V)	Voltaje (mV)	DC (mA·m ⁻²)	DP (mW·m ⁻²)	DPV (mW·m ⁻³)
FASE 1	CCM3sd	0.225	225	180.0	40.50	271.45
	CCM4Rsd	0.218	218	174.4	38.02	254.82
FASE 2	CCM5d	0.357	357	142.8	50.98	341.69
	CCM2Rd	0.343	343	137.2	47.06	315.41
FASE 3	CCM1d	0.640	635	254.0	161.29	1,081.03
	CCM2Rd	0.630	629	251.6	158.25	1,060.70

En la primera fase la CCM3sd así como su réplica obtuvieron los mejores VCC, ambas trabajaron con el sustrato A y en ausencia de electrodeposición, a un Q de 1.4 mL·min⁻¹ y una COV de 22.2 kg DQO·m⁻³d⁻¹ (DQO inicial de 4,108 mg·L⁻¹). Para la segunda fase se posicionaron con mejor desempeño las CCM's con electrodeposición, siendo la CCM5d la mejor, la cual trabajó con el sustrato B y una COV de 32.91 kg DQO·m⁻³d⁻¹ (DQO inicial de 7,750 mg·L⁻¹), seguida de la CCM2Rd y la CCM1d, estas dos últimas trabajaron con el sustrato A y una COV de 27.65 kg DQO·m⁻³d⁻¹ (DQO inicial de 6,550 mg·L⁻¹), las tres CCM's trabajaron a un Q de 1.1 mL·min⁻¹. Durante la última fase la CCM1d y CCM2Rd lograron las mejores salidas de VCC así como de DPV y DC, estando muy por encima del resto de las CCM's.

Los resultados obtenidos se asemejan a los presentados en diversas investigaciones y dependiendo de las condiciones de operaciones, sustrato e implementación de mediadores (Fe y Mn) estos reflejan un desempeño electroquímico por debajo o por encima del reportado en el presente trabajo.

Saha et al., (2019) trabajaron con CCM's de flujo ascendente, agua residual de una chocolatería (caramelos y dulces) con una DQO inicial de $3,800 \pm 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ obteniendo salidas de DP de $98 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$. *Sahu, (2019)* reportó como mejor salida de voltaje de 1.18V y una DP de $3.5 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, trabajo con CCM's de doble cámara, electrodos dopados con oxido de Manganeseo, y agua residual de una industria azucarera. En su trabajo concluye como favorable la influencia del Mn como mediador de electrones y responsable de mejores salidas de voltaje comparado con el uso de electrodos sin dopado. Además de trabajar con agua residual de una industria azucarera implementó aguas residuales de una industria cervecera, de lácteos y de cuero, siendo la industria azucarera la de mejores resultados. *Rahman et al., (2018)* implementaron como sustrato remolacha azucarera en una CCM de doble cámara obteniendo salidas de voltaje máximos de 0.392 V y mínimos de 0.223 V. *Maqbool et al., (2017)* obtuvieron como salida máxima de voltaje 0.982 V, una DP de $0.42 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$ utilizando como sustrato agua residual de confitería. *Zheng et al., (2022)* trabajaron con CCM's con electrodo anódico dopado con Fe_3O_4 obteniendo DP máximas de $391.11 \pm 9.4 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$, esto comparado con ánodos no dopados, mismos que reportaron como DP máxima $255.15 \pm 24.8 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-2}$.

Al igual que las investigaciones mencionadas anteriormente, comparadas con los resultados del presente trabajo, el implementar aguas residuales de industrias que trabajan con altas cantidades de azúcares son buenas candidatas para ser implementadas como sustratos en una CCM, también, es importante resaltar que trabajar con ánodos dopados con mediadores en este caso Fe y Mn ayudan a obtener mejores resultados impulsando una mejor transferencia de electrones extracelulares y, por ende, mejora el desempeño electroquímico del sistema de CCM's. Para los VCC también se aplicó una comparativa de varianzas para las fases 2 (corrida 1) y 3 (corrida 2) para ver de qué manera afectaban las fluctuaciones presentadas. Se aplicó así la prueba "F" y la prueba "t" para dos muestras suponiendo varianzas iguales, por lo tanto, se definió la siguiente hipótesis:

$$H_0 = \mu_{\text{fase 2-VCC}} = \mu_{\text{fase 3-VCC}}$$

$$H_A = \mu_{\text{fase 2-VCC}} \neq \mu_{\text{fase 3-VCC}}$$

Se concluye así para el análisis de varianzas de los promedios de voltajes a circuito cerrado de la fase 2 y 3 una igualdad de varianzas, ya que el valor crítico de "t" de 2.14478668 es mayor que el Estadístico "t" de 0.18349736, es decir, no cae en la región de rechazo. Además, el valor "p" igual a 0.42851942 es mayor a un α de 0.05, esto se afirma con un 95% de confianza. El intervalo de confianza planteado (95%) se basa en una interpretación de probabilidad de frecuencia a largo plazo, es decir que, si el sistema experimental planteado y llevado a cabo en este presente trabajo se realiza una y otra vez, a la larga ocurrirá 95% del tiempo en que se desarrolle, siempre y cuando se mantengas las mismas condiciones de operación antes descritas.

4.3. Remoción de DQO con respecto al voltaje

En el área de saneamiento y del tratamiento de aguas residuales la remoción de contaminantes en general es medida por la determinación de la DQO. Además del registro de voltaje generado por cada CCM se tiene como variable de respuesta importante el porcentaje de remoción de la DQO. Para esto se dio seguimiento a los valores de DQO para cada fase de operación en el influente y el efluente de las CCM's. Como se había mencionado anteriormente las CCM1d, CCM2Rd, CCM3sd y CCM4Rsd estuvieron alimentadas con el sustrato "A" la cual fue agua residual de una industria de confitería que específicamente se tomó del área de preparado de gomitas de dulce de la empresa "La poblana". El resto de las CCM's (CCM5d, CCM6Rd, CCM7sd y CCM8Rsd) fueron alimentadas con el sustrato "B" del área de preparado de caramelo macizo. En la *Figura 4.7 A* se observa el comportamiento de la concentración de materia orgánica medida como DQO tanto para el

influyente como para los efluentes de las cuatro CCM's del conjunto 1 (CCM1d, CCM2Rd, CCM3sd y CCM4Rsd) y en la *Figura 4.7 B* para el conjunto 2 (CCM5d, CCM6Rd, CCM7sd y CCM8Rsd), esto medido a lo largo del tiempo de operación de cada una de ellas durante sus tres fases de operación. Durante cada fase de operación se tuvo como objetivo ir incrementando la concentración de materia orgánica, y de esta manera ver el comportamiento de la calidad del efluente a lo largo del tiempo.

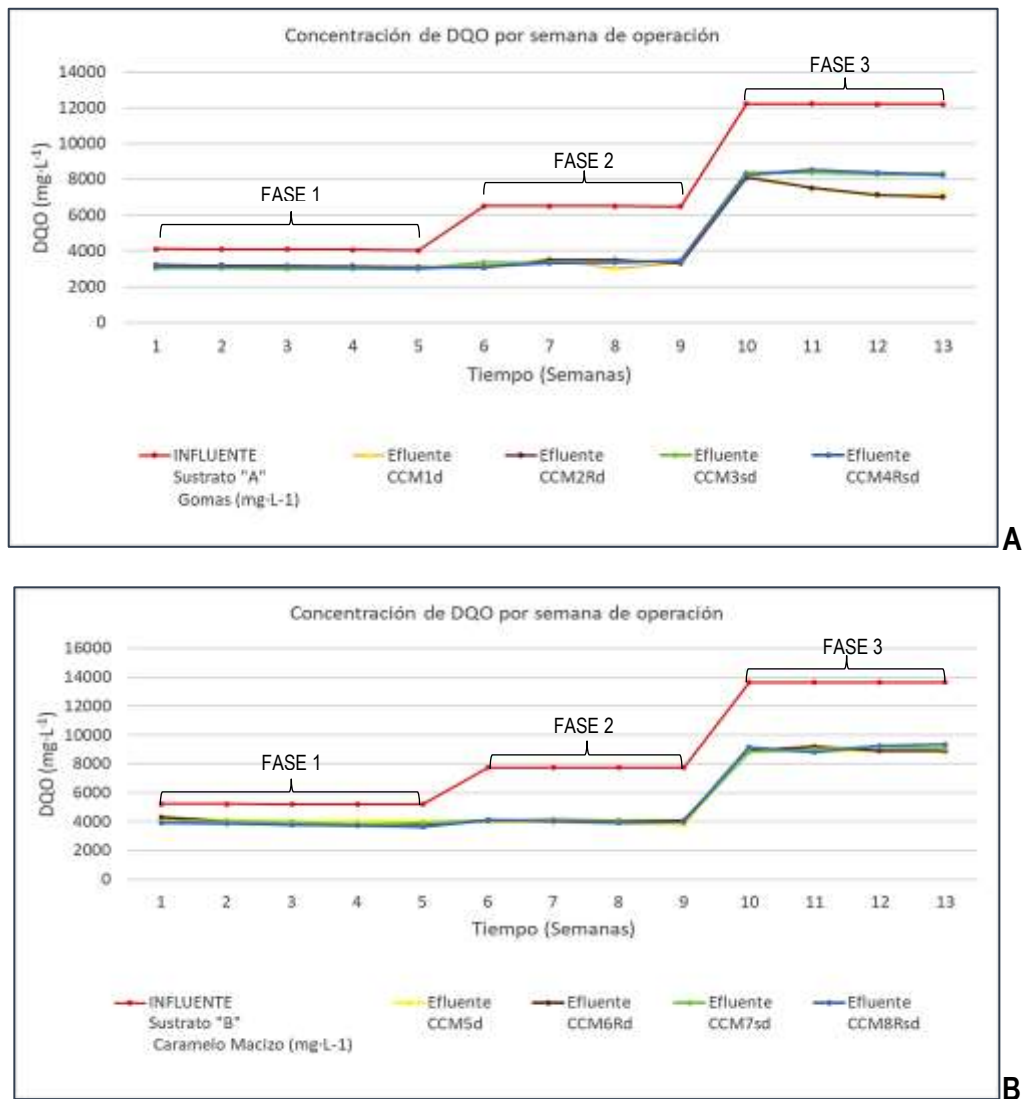
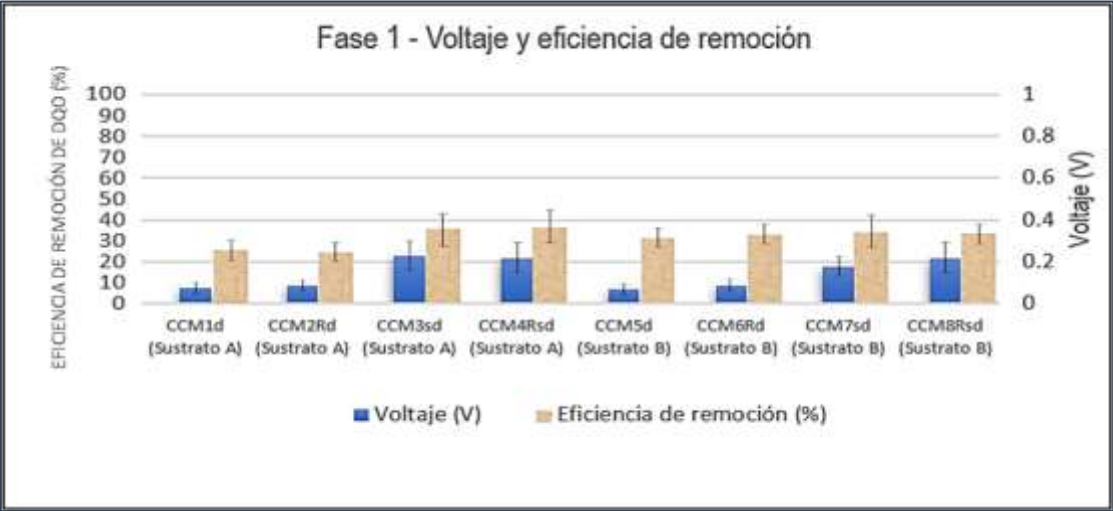


Figura 4.7. Seguimiento de la concentración de DQO del influente y efluente del conjunto 1 (A) y conjunto 2 (B).

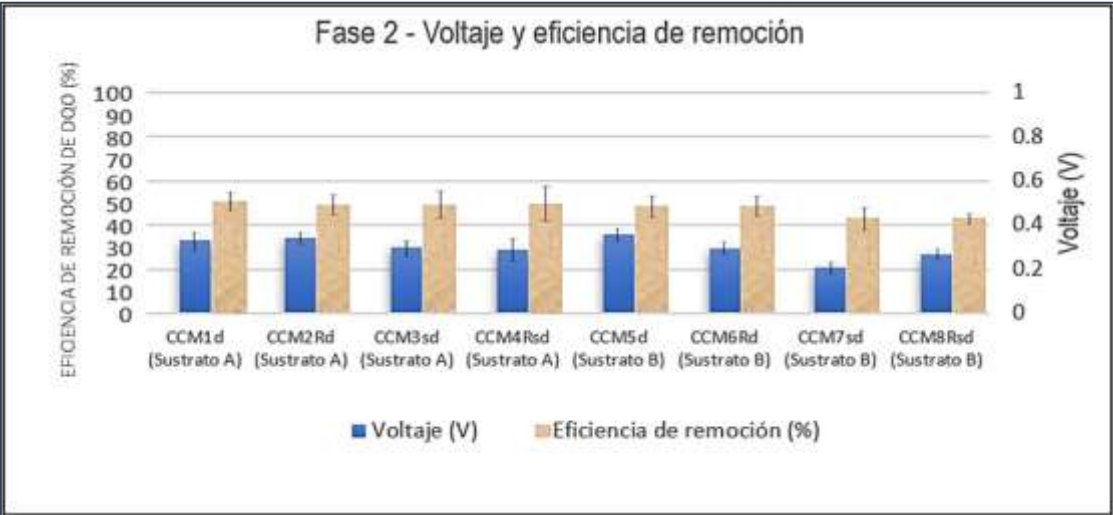
En la *Figura 4.8* se presentan las gráficas de comportamiento de cada CCM con respecto al voltaje generado a circuito cerrado y la eficiencia de remoción de la DQO. En la *Figura 4.8 A*, las CCM3sd y CCM4Rsd fueron las que presentaron los dos mayores voltajes a circuito cerrado durante la fase 1 (0.23 y 0.22 V respectivamente), y ambos también fueron los que presentaron los mayores porcentajes de remoción de materia orgánica como DQO con valores de 34.4% y 34.6% respectivamente, ambas trabajaron con el sustrato A, un Q de 1.4 mL·min⁻¹ y con una COV de 22.20 kg DQO·m⁻³·d⁻¹.

En la fase 2 (*Figura 4.8 B*) la CCM5d y la CCM2Rd presentaron mayores voltajes a circuito cerrado (0.36 y 0.34 V respectivamente). Sin embargo, fueron las CCM1d y la CCM4Rsd las que presentaron mayor eficiencia de remoción de materia orgánica como DQO con porcentajes de 49.9% y 48.9% respectivamente, ambas CCM alimentadas con el sustrato A. Para la fase 3 (*Figura 4.8 C*) los dos mejores voltajes a circuito cerrado fueron

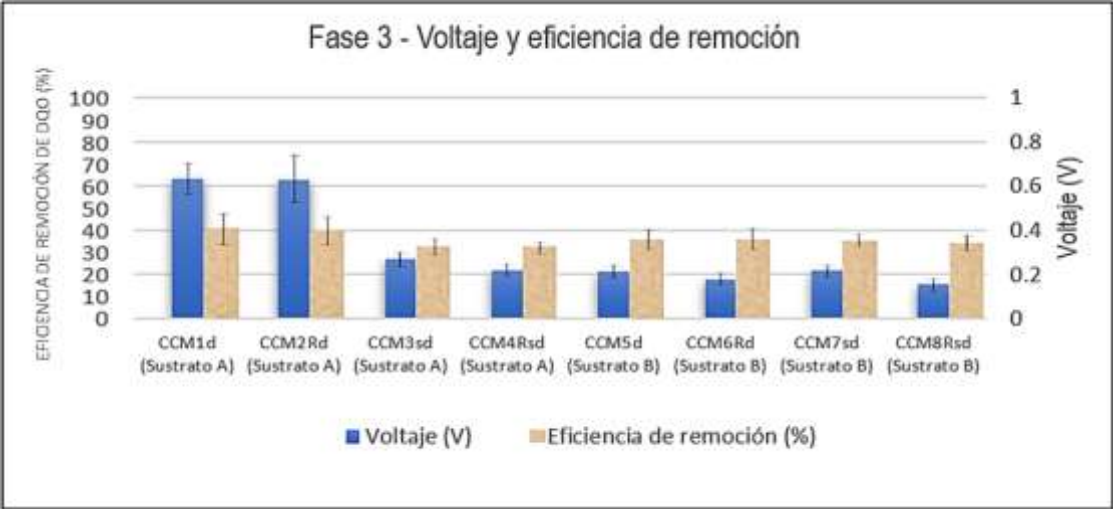
la CCM1d y CCM2Rd (0.64 y 0.63 V respectivamente) presentando también las mayores eficiencias de remoción de materia orgánica como DQO con valores de 38.69% y 39.08% respectivamente, ambas CCM's trabajaron con el sustrato A.



A



B



C

Figura 4.8. Gráficas del comportamiento del porcentaje de remoción de DQO y voltaje generado por cada CCM en la fase 1 (A), la fase 2 (B) y la fase 3 (C).

En la *Tabla 4.2* se presentan los valores de los voltajes y su respectivo valor de eficiencia de remoción por cada CCM durante cada fase de operación.

Las eficiencias de remoción fueron mayores durante la fase 2 que durante la fase 3, la fase 2 trabajó con una DQO inicial de 6,510 mg·L⁻¹ para el sustrato A y 7,750 mg·L⁻¹ para el sustrato B, y para la fase 3 hubo un incremento de DQO inicial de 12,220 mg·L⁻¹ para el sustrato A y 13,650 mg·L⁻¹ para el sustrato B.

Este incremento durante la fase 3 hizo que disminuyeran las eficiencias de remoción. Aunque se ha reportado que las DP se incrementan con el aumento de las concentraciones de DQO, esto debido a las suficientes fuentes de carbono (*Zhang et al., 2009b*), un aumento drástico en la carga orgánica en el influente puede llegar a afectar la relación alimento–microorganismo del sistema (F/M por sus siglas en inglés Food - Microorganism), a una mayor concentración de sustrato la capacidad de oxidación de los microorganismos electrogénicos va más allá de su capacidad, y dicho sustrato puede ser aprovechado por otros microorganismos, mismos que al aprovecharla, también generan metabolitos de desecho (Fouling) los cuales pueden afectar la superficie del electrodo de trabajo así como provocar bio-incrustaciones en la membrana de intercambio de protones, limitando su movilidad, incrementando la resistencia interna y culminando en un decaimiento del rendimiento de la celda de trabajo (*Behera y Ghangrekar, 2009*). *Rahman et al., (2018)* reportó una salida de voltaje máxima de 0.392 V con una DQO inicial de 1,000 mg·L⁻¹, y una mínima de 0.223 V con una DQO inicial de 4,783 mg·L⁻¹; en su trabajo llevó a cabo variaciones en la concentración del sustrato (remolacha azucarera) con valores de 505, 1,000, 2,565, 4,783 y 5,750 mg·L⁻¹ de DQO, sin embargo, al hacer pruebas preliminares observó que trabajar con concentraciones entre 1,000 y 4,783 optimizó el trabajo de remoción de las CCM's. *Zheng et al., (2022)* reportaron un incremento en las eficiencias de remoción de 85.8 ± 2.8% con ánodos sin dopado de Fe₃O₄ en comparación con ánodos si dopados, donde las eficiencias de remoción fueron de 95 ± 2.1 %, ocurriendo así en mayor medida la degradación microbiana utilizando Fe³⁺ como aceptor de electrones ya que este les permite obtener mayor ganancia energética a partir de la oxidación de sustrato orgánico.

Tabla 4.2. Voltajes y eficiencias de remoción máximos por cada CCM durante cada fase de operación.

CCM	Fase 1		Fase 2		Fase 3	
	Voltaje (V) VCC	Eficiencia de remoción (%)	Voltaje (V) VCC	Eficiencia de remoción (%)	Voltaje (V) VCC	Eficiencia de remoción (%)
CCM1d (Sustrato A)	0.076	24.16	0.332	49.99	0.635	38.69
CCM2Rd (Sustrato A)	0.084	23.80	0.343	48.59	0.629	39.08
CCM3sd (Sustrato A)	0.225	34.41	0.298	48.27	0.271	31.74
CCM4Rsd (Sustrato A)	0.218	34.58	0.287	48.95	0.219	31.64
CCM5d (Sustrato B)	0.068	31.03	0.357	47.62	0.213	34.79
CCM6Rd (Sustrato B)	0.086	32.04	0.296	47.31	0.179	34.18
CCM7sd (Sustrato B)	0.176	33.29	0.207	42.97	0.216	34.01
CCM8Rsd (Sustrato B)	0.215	33.14	0.269	42.89	0.156	33.09

En la *Tabla 4.3* se presentan los resultados de la eficiencia de remoción de DQO (%) y la eficiencia coulombica de las CCM's durante la última fase (segunda corrida), cuando se encontraban trabajando a 0.8 mL·min⁻¹ (1.152 L·d⁻¹), en ella se indican las medias de los resultados obtenidos en cuanto a eficiencias por cada CCM y es la CCM2Rd quien presenta la eficiencia de remoción más elevada con un valor de 39.08% y una eficiencia coulombica de 5.02%, seguido de la CCM4d, CCM3sd y CCM1Rsd con una eficiencia coulombica de 4.33%, 3.99% y 3.84% respectivamente, todas pertenecientes al conjunto 1 que trabajaron con el sustrato A (gomas de dulce), el resto de las CCM's (CCM5d, CCM6Rd, CCM7sd y CCM8Rsd) presentaron eficiencias coulombica menores al conjunto 1 trabajando con el sustrato B (caramelo macizo).

Tabla 4.3. Eficiencia coulombica (%) y eficiencia de remoción como DQO en la tercera fase de operación.

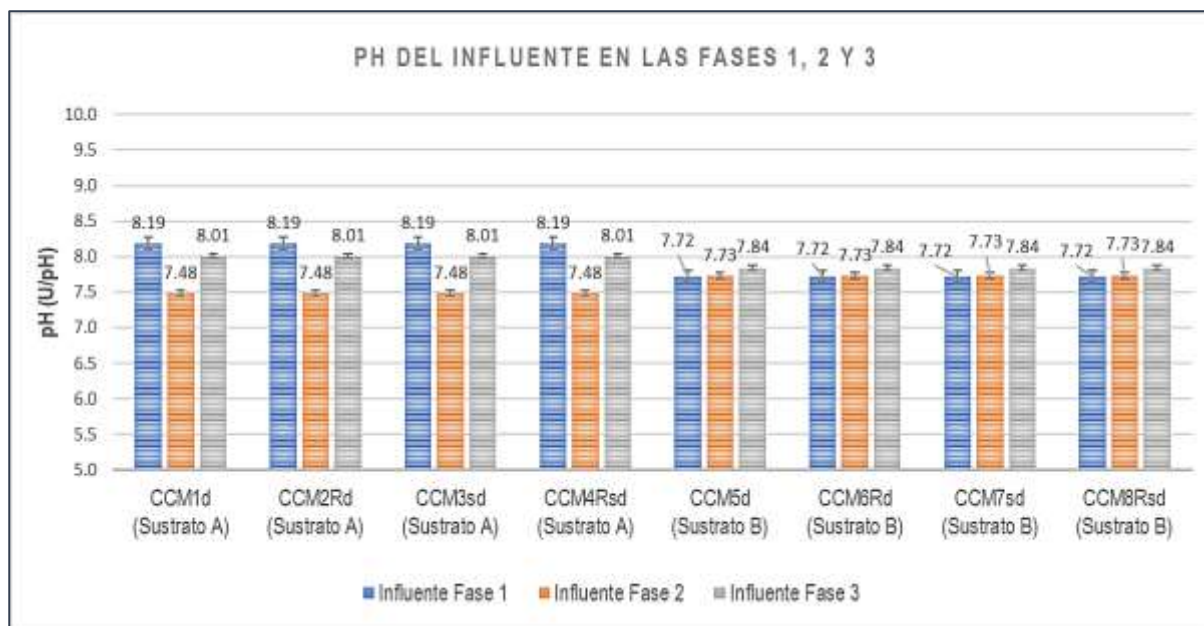
CCM	Eficiencia coulombica (%)	Eficiencia de remoción de DQO (%)
CCM1d (Sustrato A)	3.84	38.69
CCM2Rd (Sustrato A)	5.02	39.08
CCM3sd (Sustrato A)	3.99	31.74
CCM4Rsd (Sustrato A)	4.33	31.64
CCM5d (Sustrato B)	3.84	34.79
CCM6Rd (Sustrato B)	2.97	34.18
CCM7sd (Sustrato B)	2.34	34.01
CCM8Rsd (Sustrato B)	1.76	33.09

La determinación del tipo de sustrato, así como su concentración inicial es de suma importancia, ya que respetar esta variable como el resto de las que juegan un papel importante en la operación de las CCM's brindaran un sistema con eficiencias optimas (*Gadkari et al., 2019*). En cada fase de operación se aplicó un incremento de la COV así como del TRH del sistema (Tabla 3.4), este último influyó también en la eficiencia de remoción por su correlación entre la carga orgánica y el caudal. Un TRH corto reduce la eliminación de materia orgánica, aunque puede llegar a generar una mayor producción de energía (*Sumisha y Haribabu, 2021*), mientras que un TRH largo puede generar menores DC y DP incluso cuando se trata de eliminación de carga orgánica (*Chang et al., 2018*).

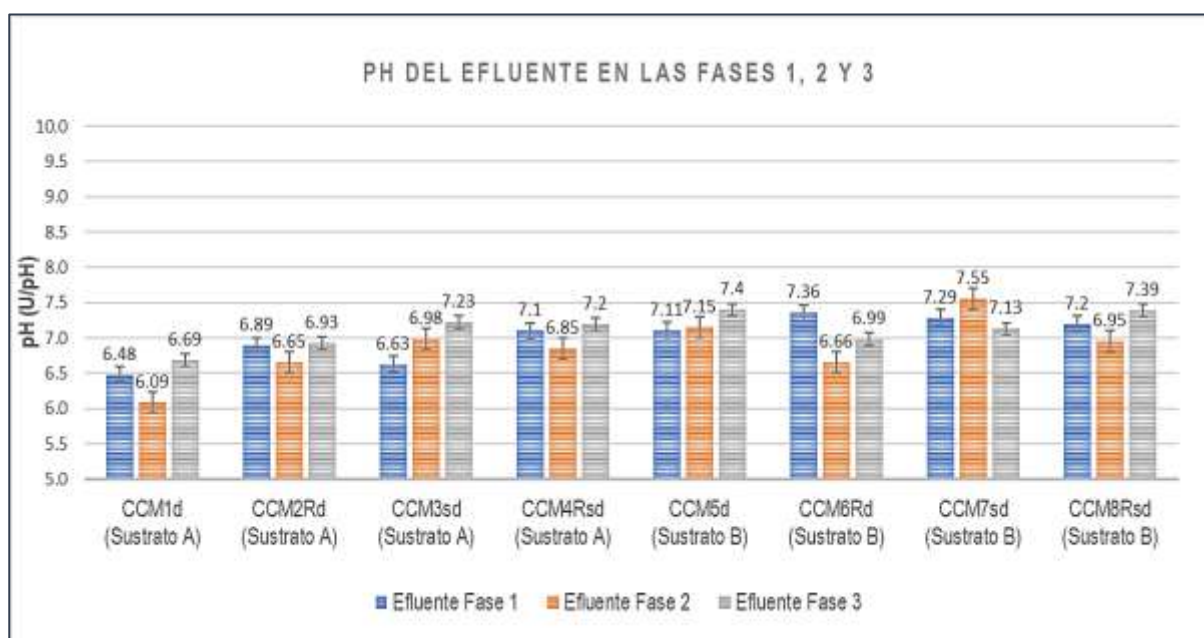
El TRH influye directamente en los procesos físicos, químicos y biológicos de las CCM's, siendo difícil definir cuál es su rango óptimo, generalmente el TRH en diversas investigaciones se puede dividir en dos rangos: menores o igual a 24 horas y mayores a 24 horas, el primer rango se utiliza principalmente en CCM's tanto de una como de dos cámaras, mientras que el segundo rango se aplica principalmente a CCM's de doble cámara. La concentración de sustratos ya sean simples o complejos difieren en muchos tipos de CCM's, concentraciones altas ($2,250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) estimulan una alta producción de energía, pero una baja eliminación de materia orgánica, y viceversa (*Samudroa et al., 2022*), en esta investigación se vio reflejado dicho comportamiento. En el trabajo llevado a cabo por *Maqbool et al., (2017)*, se logró una eficiencia de remoción al 100%, implementando como sustrato agua residual de confitería a una concentración de DQO inicial de $2,500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en una CCM de flujo ascendente.

4.4. Comportamiento del pH

Para cada una de las fases de operación de todo el sistema experimental se midieron parámetros de campo como el pH y la CE tanto en el influente como en el efluente de ambos sustratos, se elaboraron gráficas donde se incorporan estas variables para analizar visualmente la relación presentada con el desempeño eléctrico. En la Figura 4.9A se observa el pH de entrada y en la Figura 4.9B de salida.



A



B

Figura 4.9. Comportamiento del pH del influente y efluente de cada CCM en cada fase de operación.

De manera general, el pH de los influentes fue mayor que los del efluente, en ambos se encuentra en un rango óptimo de trabajo para las CCM's, estudios han afirmado que un pH entre 6 y 9 en varios tipos de analitos mejoraba el rendimiento de cualquier tipo de CCM (Bagchi y Behera, 2021; Kumar y Mungray, 2016).

Mantener un pH ligeramente más alcalino en la cámara anódica impulsará el transporte de protones a través de la MIP hacia la cámara catódica buscando un equilibrio, mientras que un pH más ácido puede llegar a limita la liberación de protones de la biopelícula adherida al ánodo (Wang et al., 2013). Se evito trabajar con pH por encima o debajo de los recomendados en la literatura, específicamente se buscó mantener en todo momento el pH entre 6 y 8, un pH de 5 o menor podría favorecer el desarrollo y activación de bacterias acidogénicas las cuales se deseaban evitar.

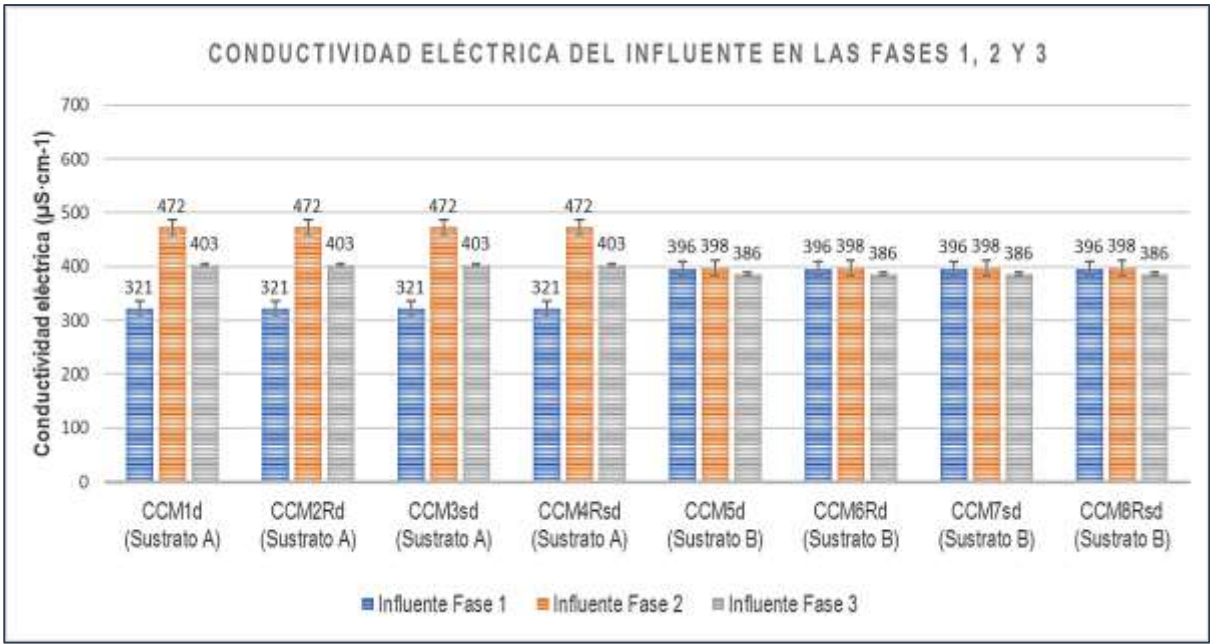
Banerjee et al., (2023) estudiaron el efecto del pH, DQO y TRH en el rendimiento de una CCM utilizando aguas residuales lácteas, en dicha investigación obtuvieron una DP máxima a un pH de 8, valores por encima o debajo de dicho valor condujeron a una disminución en la generación de energía y el porcentaje de remoción de DQO.

Al operar la CCM a un pH de 5 provocaron el desarrollo de bacterias acidogénicas disminuyendo así la tasa de eliminación de DQO comparado con valores de pH neutros o mayores a 7. Al trabajar con un pH neutro 7 la actividad bacteriana metanogénica fue más favorable que la división de materia orgánica en protones y electrones (Picoreanu *et al.*, 2008) dando como consecuencia menor generación de energía por la menor producción de electrones. Cuando la CCM de trabajo se alimentó a un pH de 8 se observó un aumento significativo de la generación de energía y la tasa de eliminación de DQO, evitando la formación de bacterias acidogénicas y metanogénicas a dicho pH. Al incrementar nuevamente el valor del pH a 9 se presentó una caída en la eficiencia de remoción de materia orgánica, así como en la generación de energía por el desarrollo de bacterias poco electrogénicas.

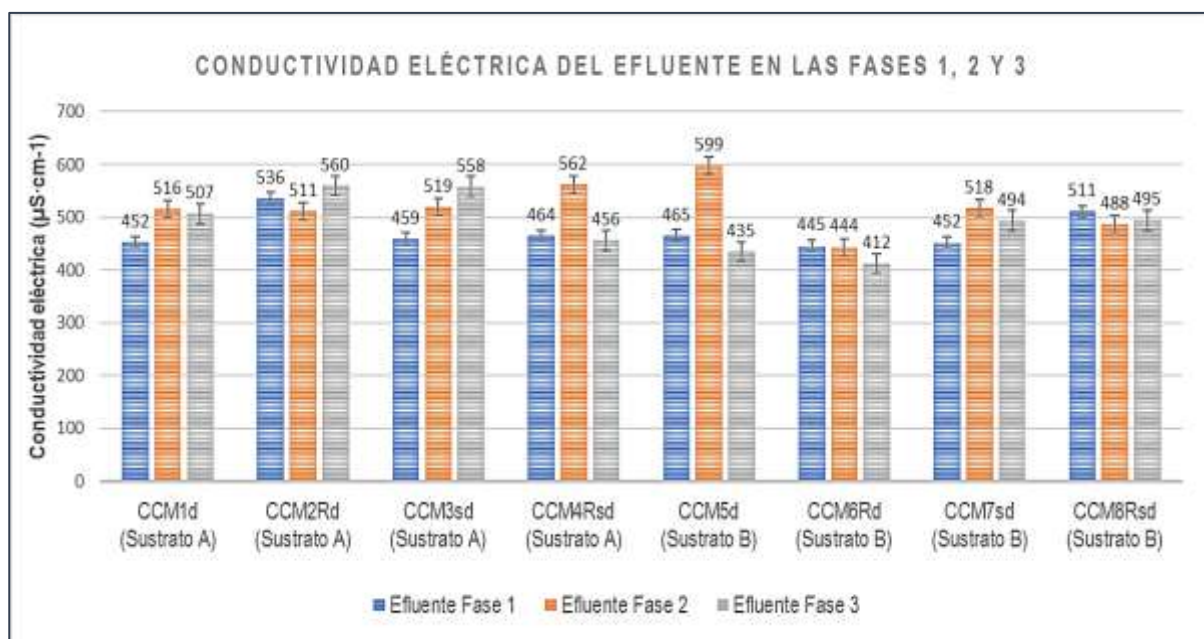
De manera general, para mantener constante la concentración de iones en el ánodo y cátodo, solo los H^+ (del ánodo al cátodo) y los OH^- (del cátodo al ánodo) deben ser los responsables de la transferencia de iones para el balance de cargas, la intervención de otro tipo de cationes y aniones podría generar un gradiente desfavorable de concentraciones dentro del sistema de CCM's.

4.5. Comportamiento de la conductividad eléctrica

Para el caso de la conductividad eléctrica (Figura 4.10), esta se ve incrementada en todas las fases; la conductividad eléctrica del efluente es mayor a la del influente en todas las fases experimentales, es importante este parámetro ya que al momento de hacer el análisis conjunto con el resto de variables se puede inferir si hay o no liberación de electrones en el medio así como saber si hay movilidad de los mismos.



A



B

Figura 4.10. Comportamiento de la conductividad eléctrica por cada CCM comparando sus valores tanto del influente (A) como del efluente (B) en las fases 1, 2 y 3.

En la cámara catódica se trabajó con persulfato de potasio a una concentración de 20 mM como catolito, este se eligió porque tiene reportado como una característica importante dentro de las CCM, que sirve como buen aceptor de electrones y su buena capacidad amortiguadora sostenida que ayuda a contrarrestar fluctuaciones de pH que puedan afectar el sistema de trabajo. En cada cámara catódica de cada CCM se mantuvo trabajando bajo recirculación, por lo tanto, para el monitoreo de su desempeño era importante medir pH y conductividad eléctrica al principio y periódicamente para saber cómo se comportaban.

4.6. Curvas de polarización

Una de las diferentes técnicas electroquímicas para diagnosticar el desempeño de una CCM en estado estable es la curva de polarización, esta prueba muestra el comportamiento del voltaje y de la DP en función de la intensidad de corriente o de la DC variando la R_{ext} con diferentes ohmeajes. Al final de cada fase experimental (después de 790 horas de operación) se aplicó esta prueba, para ello se utilizó un equipo potenciostato-galvanostato-ZRA 09097 Gamry Instruments Interface 100™, así como R_{ext} con valores que iban desde los 10 Ω hasta 37 K Ω (18 resistencias en total), el voltaje obtenido se midió cada cinco minutos de forma triplicada por cada R_{ext} . Uno de los objetivos de la aplicación y elaboración de una curva de polarización es conocer los puntos máximos y mínimos de la DP principalmente, de manera general el comportamiento que presentaron fue el siguiente: a menor R_{ext} mayor DP, y a menor DP mayor DC.

En las Figuras 4.11 a la 4.13 se observa el comportamiento de dichas curvas en cada fase de operación. De los resultados arrojados durante la fase 1 se tiene que la CCM3sd presentó la mayor DP con un máximo de 29.38 $mW \cdot m^{-2}$ y una DC de 146.18 $mA \cdot m^{-2}$, seguida de la CCM4Rsd con una DP máxima de 17.70 $mW \cdot m^{-2}$, y una DC de 113.45 $mA \cdot m^{-2}$, ambas con una R_{ext} de trabajo de 550 Ω , mismas que trabajaron con el sustrato A y en ausencia de electrodeposición de hierro y manganeso a un Q de 1.4 $mL \cdot min^{-1}$ y una COV de 28.22 $kg DQO \cdot m^{-3}d^{-1}$. En la fase 2 la CCM5d presentó la mayor DP con un máximo de 35.53 $mW \cdot m^{-2}$ y una DC de 97.33 $mA \cdot m^{-2}$ con una R_{ext} de 1,500 Ω , seguida de la CCM2Rd con una DP máxima de 32.26 $mW \cdot m^{-2}$ y una DC de

127.0 mA·m⁻² así como una R_{ext} de 800 Ω, ambas CCM's trabajaron con electrodeposición de hierro y manganeso en el electrodo anódico a un Q de 1.1 mL·min⁻¹ y diferentes COV. Durante la última fase de operación, la CCM1d y la CCM2Rd presentaron las mejores DP y DC, 77.70 y 72.11 mW·m⁻² y 144.0 y 138.67 mA·m⁻² respectivamente, ambas con R_{ext} de 1, 500 Ω, un Q de 0.8 mL·min⁻¹, una COV de 37.74 kg DQO·m⁻³·d⁻¹ e implementado el sustrato A. De cada curva de polarización se calculó la R_{int} para cada CCM, en la Tabla 4.4 se presentan dichos valores así como los valores de las DP y DC máximas.

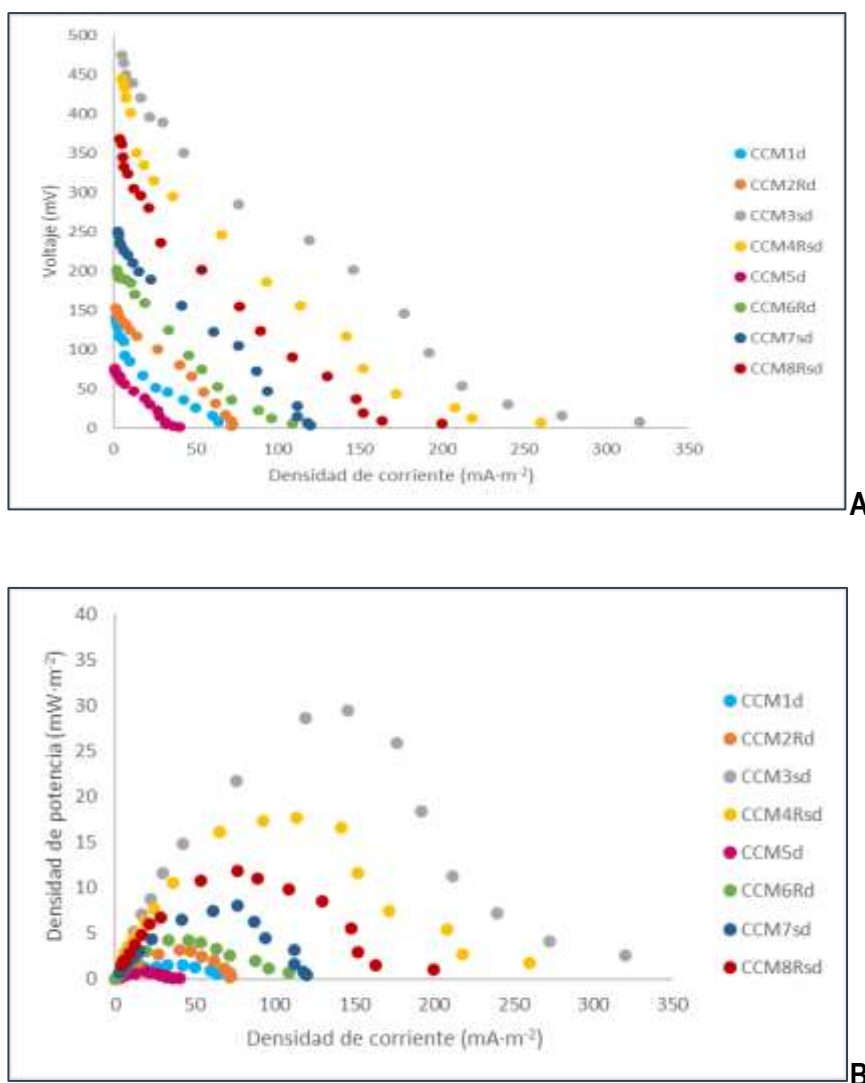
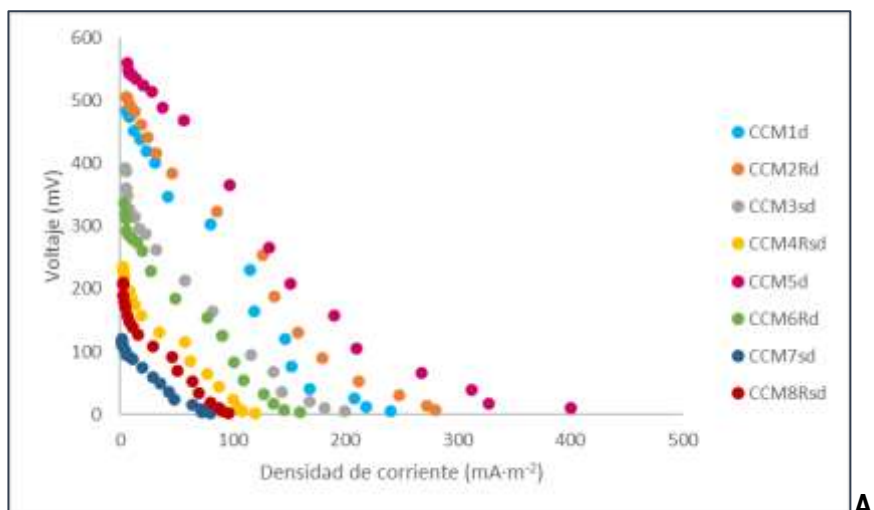
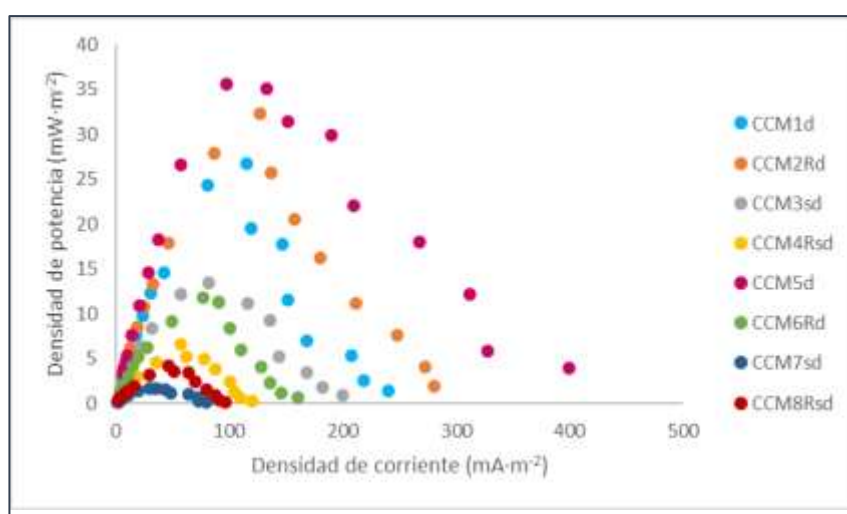


Figura 4.11. Curvas de polarización (A) y de poder (B) de cada CCM en la fase 1.

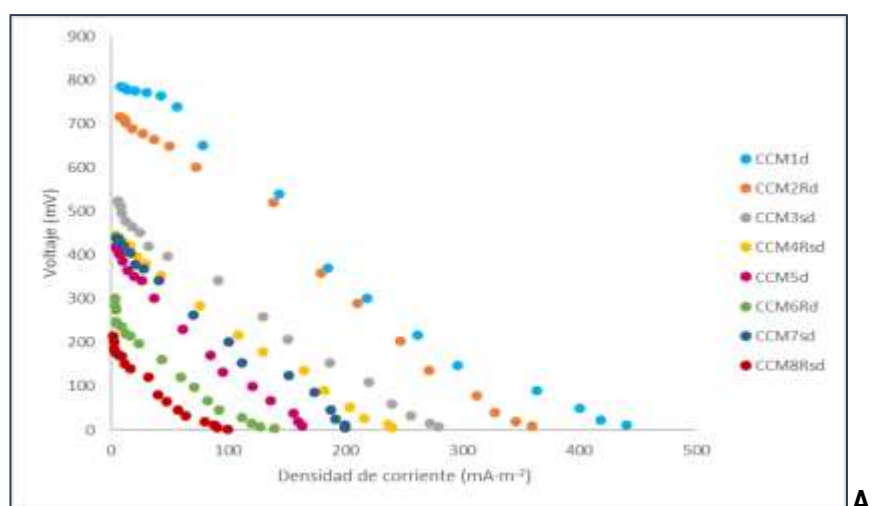


A



B

Figura 4.12. Curvas de polarización (A) y de poder (B) de cada CCM en la fase 2.



A

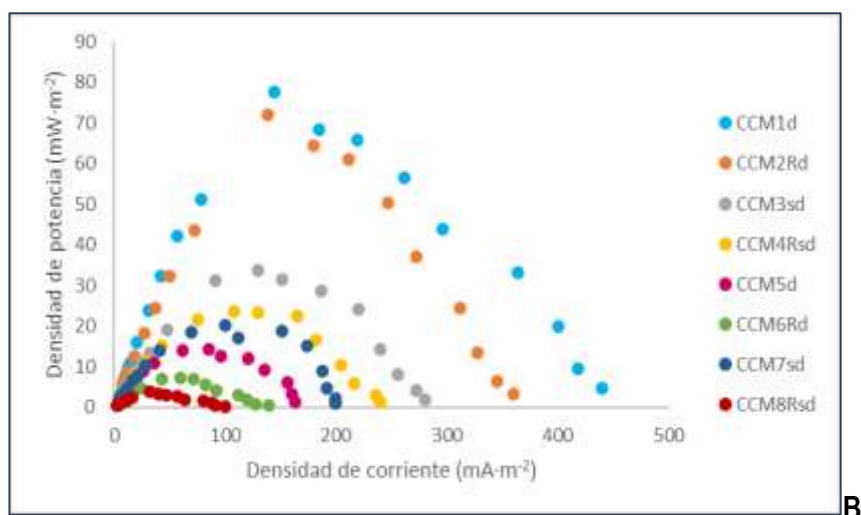


Figura 4.13. Curvas de polarización (A) y de poder (B) de cada CCM en la fase 3.

Tabla 4.4. Valores calculados de R_{int} , DC_{max} y DP_{max} obtenidos de las curvas de polarización.

CCM	Fase 1			Fase 2			Fase 3		
	R_{int} (Ω)	DC_{max} ($mA \cdot m^{-2}$)	DP_{max} ($mW \cdot m^{-2}$)	R_{int} (Ω)	DC_{max} ($mA \cdot m^{-2}$)	DP_{max} ($mW \cdot m^{-2}$)	R_{int} (Ω)	DC_{max} ($mA \cdot m^{-2}$)	DP_{max} ($mW \cdot m^{-2}$)
CCM1d	538	42.42	1.48	787	115.50	26.68	894	144.00	77.70
CCM2Rd	780	40.00	3.20	840	127.00	32.26	767	138.67	72.11
CCM3sd	649	146.18	29.38	737	82.00	13.45	793	130.00	33.80
CCM4Rsd	731	113.45	17.70	759	57.50	6.61	763	108.50	23.54
CCM5d	782	19.00	0.72	940	97.33	35.53	652	85.00	14.45
CCM6Rd	802	46.00	4.23	839	77.00	11.86	843	60.00	7.20
CCM7sd	789	76.36	8.02	858	35.64	1.75	594	100.50	20.20
CCM8Rsd	791	77.00	11.86	841	46.00	4.23	797	32.00	3.84

En la fase 2 y 3 se tienen mejores DP_{max} en aquellas CCM's que implementaron ánodos con electrodeposición de hierro y manganeso, por lo que se puede inferir que el uso de mediadores ayuda a un mejor desempeño bioelectroquímico.

Linfu *et al.*, (2020) reportaron DP_{max} de $334 mW \cdot m^{-2}$ en CCM's con ánodos de grafeno dopados de Fe_2O_3 , estos dieron eficiencias 2.54 veces mayores que aquellas CCM's que trabajaron con ánodos sin dopado. El grafeno combinado con Fe_2O_3 aportó una alta conductividad eléctrica que facilitó la Transferencia de Electrones Extracelulares (TEE) así como una biocompatibilidad mejorada para promover la formación de bacterias electrogénicas. Conocer el tipo de mediadores químicos que mejoran la TEE es importante, sin embargo, hay pocos estudios que brindan información sobre las mejores dosis de trabajo para obtener resultados competitivos, uno de estos estudios es el llevado a cabo por Nosek *et al.*, (2023) quienes evaluaron el desempeño de las CCM's con variaciones en las dosis de Fe sobre el área total del ánodo, ellos concluyeron que dichas variaciones afectan directamente el estímulo de crecimiento de microorganismos electrogénicos y por ende afectan la generación de electricidad. Zhang *et al.*, (2016) reportaron ventajas sobre la inmersión y electrodeposición de Mn sobre el ánodo para mejorar el enriquecimiento y crecimiento de bacterias electroquímicamente activas facilitando así la TEE de las bacterias al ánodo, reportó DP_{max} de $2,062 mW \cdot m^{-2}$ implementando ánodos recubiertos con óxido de grafeno reducido y óxido de manganeso sobre fieltro de carbono.

Dentro de un sistema de CCM's existen principalmente tres tipos de pérdidas, mismas que se pueden identificar como tres zonas o regiones al graficar una curva de polarización: zona de pérdidas por activación, zona de pérdidas óhmicas y zona de pérdidas por concentración (*Junxing y Chagshi, 2023*).

La zona de "pérdidas por activación o sobrepotencial de activación" refleja la resistencia generada por las reacciones redox que se desarrollan a cinéticas lentas y por los sobrepotenciales de activación. En esta zona de bajas corrientes el voltaje de la celda genera una caída de voltaje debido a las pérdidas de energía por la iniciación de las reacciones de oxidación en la superficie del ánodo y las reacciones de reducción en la superficie o en el interior de la bacteria. Al obtenerse mayores DC se obtendrán también menores pérdidas por activación. La segunda zona es la de "pérdidas óhmicas o sobrepotencial óhmico", también conocida como zona de corrientes intermedias, engloba pérdidas cinéticas, óhmicas y de transporte de masas. La resistencia intrínseca generada por los diferentes materiales conductores de las CCM's, como los electrodos, membranas, cables, etc., así como del tipo de arquitectura de los reactores; ejemplo de esto es la resistencia al flujo de iones a través de la membrana o el flujo de electrones a través del electrodo provocado por la conductividad y/o uniones de los materiales. La última zona es la de "pérdidas por concentración o sobrepotencial de concentración", identificada como la región de corrientes máximas, la cual se encuentra relacionada con el gradiente de concentración de sustratos y productos en la proximidad de los electrodos.

La transferencia de masas ineficientes del sustrato (reactantes) o remoción de productos (electrones, protones) podría afectar la salida máxima de corriente. Las pérdidas mencionadas anteriormente, en conjunto forman parte de la resistencia interna total de un sistema de CCM's, conocerlas es de crucial importancia para identificarlas y mitigarlas lo más posible y lograr así mejores salidas de potencia.

4.7. Potencial a Circuito Abierto (PCA)

Las mediciones del PCA revelan el estado potencial electroquímico de un material de electrodo utilizando un electrolito a lo largo del tiempo. El PCA se mide como el potencial libre entre los electrodos de trabajo y de referencia (Ag/AgCl) cuando no fluye corriente neta dentro del circuito de la CCM, esto sin proporcionar una cinética de reacción superficial (*Bhushan y James, 2021*). Las CCM's están impulsadas por una dinámica biológica compleja, siendo más atractivas aquellas colonias puras o mixtas de bacterias que pueden colonizar y formar una biopelícula electroactiva en la superficie del ánodo. Las CCM's impulsadas por cultivos mixtos tienen amplia variedad de bacterias y de más microorganismos, donde cada uno crece e interactúa de manera particular culminando en la generación de diferentes potenciales. Los potenciales a circuito abierto suelen ser sustancialmente más bajos que sus valores teóricos debido a pérdidas internas como la pérdida de activación, pérdida óhmica y pérdida por concentración, además una vez que cubren la superficie del electrodo forman una biopelícula, a medida que se vuelve más espesa, la transferencia de masa se vuelve más limitante (*Abul et al., 2016*).

La *Figura 4.14* muestra los valores del PCA obtenidos al inicio (A) y al final (B) de todo el sistema experimental. Al inicio de la fase 1 (A) se dio la aclimatación de los microorganismos contenidos en el inóculo de trabajo, en esta fase se obtuvieron valores de PCA que iban de los 0.01 a -0.72 V, reflejando una diferencia de potencial generada por las bacterias electrogénicas presentes en la biomasa del ánodo la cual fue menor comparada con la prueba de PCA durante la última fase de operación (B) donde el valor de PCA estuvo en un rango de +0.05V a -1.98 V, presentando una mayor diferencia de potencial. Los valores de PCA más altos (-1.18 a -1.98 V) de la última fase los presentaron las CCM1d y CCM2Rd que presentaban electrodeposición de hierro y manganeso así como el sustrato A, el resto de las CCM'S se mantuvieron por debajo de un valor de PCA de -0.58 V a -0.04 V.

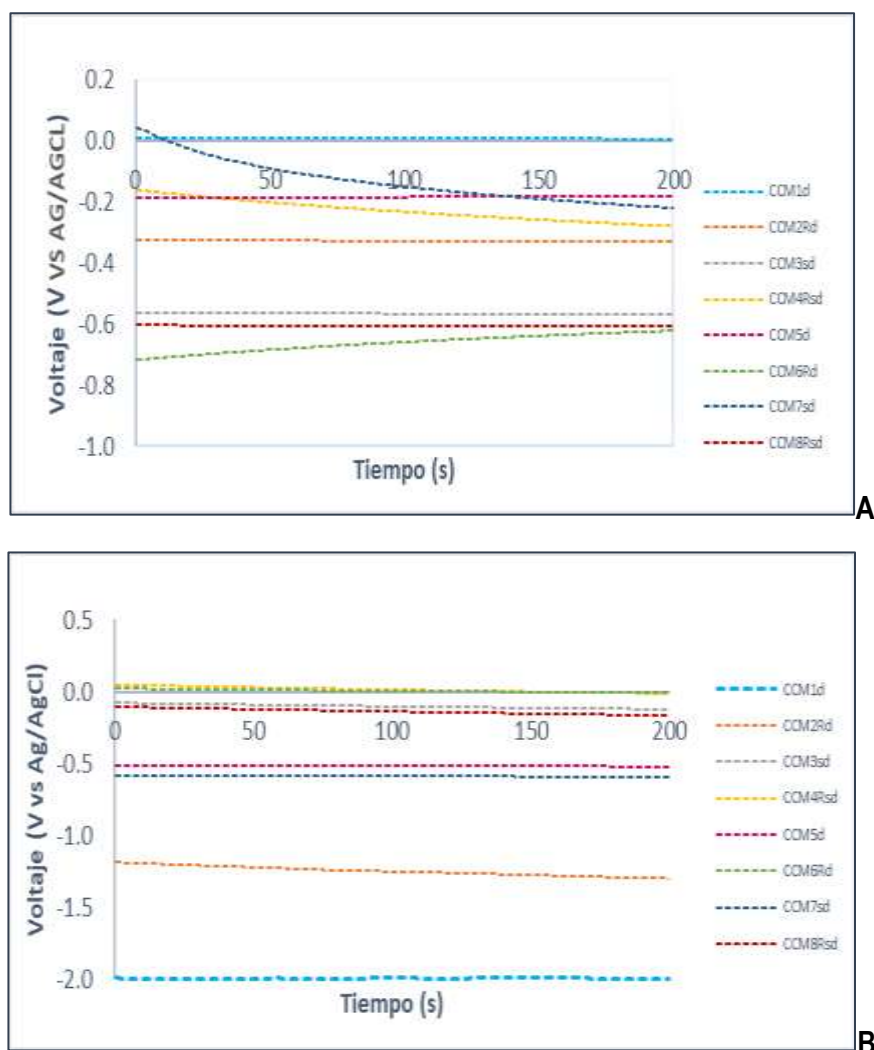


Figura 4.14. Graficas del comportamiento del PCA al inicio (A) y al final (B) del sistema experimental.

4.8. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroquímica útil para dilucidar el comportamiento electroquímico del sistema analizando las reacciones redox a través de picos de corriente que indican la actividad electroquímica, así como para describir las interacciones de transferencia de electrones en la interfaz electrodo-biomasa/biopelícula-licor en la cámara anódica de la CCM's, entiéndase por licor a los constituyentes del agua residual y la biomasa suspendida o adherida (biopelícula) sobre el electrodo. En esta técnica se realiza un barrido con un potencial definido entre dos puntos generando una cinética electroquímica reversible, durante estos barridos se obtiene una corriente de respuesta y se grafica en función del voltaje (Vilas *et al.*, 2022). Esta prueba se realizó con un potenciostato-galvanostato-ZRA 09097 Gamry Instruments Interface 100™, en una ventana de potencial de -1.0 a 1.0 V y una velocidad de barrido de 10 mV/s con el fin de evaluar el comportamiento electroactivo de la interfase entre la biopelícula y el electrodo.

La Figura 4.15, compara los VC de las CCM's con electrodeposición de hierro y manganeso (A) y aquellas CCM's con ausencia de los mismos (4.15 B), durante la última fase de operación del sistema experimental. Las corrientes catalíticas redox más altas se presentaron en las CCM's que presentaron electrodeposición en el ánodo: CCM1d (35.38 mA; -33.03mA), CCM6Rd (20.28 mA; -21.21 mA), CCM5d (20.03 mA; -41.26 mA) y CCM2Rd (11.72 mA; -23.80mA). Las CCM's sin electrodeposición presentaron los siguientes valores: CCM8Rsd (25.46 mA; -14.9mA), CCM7sd (13.28 mA; -7.50 mA), CCM3sd (6.30 mA; -3.45mA) y la CCM4Rsd

(3.87 mA; -2.39 mA). El registro de VC en diferentes etapas de formación de biopelículas y disponibilidad de sustrato, reflejan diferentes etapas de generación de corriente.

Los VC no presentaron señales bien definidas de reacciones oxido - reducción, esto pudo deberse a diversas causas, como la complejidad de las moléculas analizadas, las condiciones del experimento (*Bard et al., 2008*), al tipo de BEE presente, por ejemplo, en un estudio donde se analizó *P. aeruginosa* en la generación de bioelectricidad con una CCM, aunque fue la mejor en rendimiento, al analizar su comportamiento con VC, esta no presentó picos de oxido reducción y esto se debió a que dicha bacteria tiene la capacidad de liberar mediadores como piocianina que podrían haber ayudado a disminuir la pérdida de electrones durante la transferencia desde un biocatalizador al ánodo (*Raghavulu et al., 2013*), sin embargo en dicha figura se muestra como la corriente aumenta conforme aumenta la velocidad de barrido de potencial.

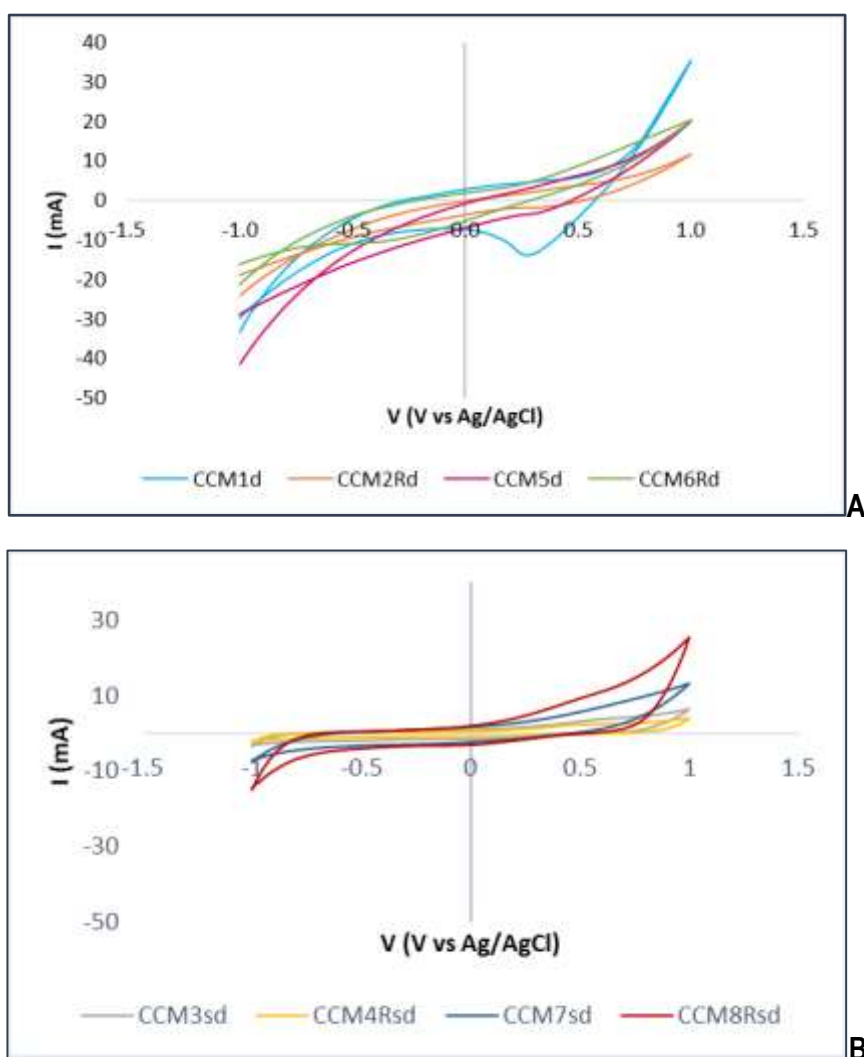


Figura 4.15. Voltamperogramas cíclicos durante la fase 3 de operación. (A) muestra el comportamiento de las CCM's con electrodeposición de Fe y Mn y (B) en ausencia de los mismos.

Las corrientes catalíticas redox aumentadas en el grupo de CCM's con hierro y manganeso (Figura 4.15 A) podría deberse a una presencia mayor de BEE, el mecanismo de TEE que poseen, y al efecto positivo de la electrodeposición en el ánodo. Se ha reportado que aquellos consorcios de bacterias que presentan mecanismos como las lanzaderas redox solubles generadas, por ejemplo, ayudan a transferir de manera más efectiva los electrones al ánodo y por ende tienden a presentar mejor rendimiento electroquímico.

La extinción de electrones debido a la competencia entre las posibles múltiples rutas metabólicas podría también haber contribuido a la variación de las corrientes redox de las CCM's.

Si bien, se han definido dos mecanismos de transferencia de electrones (vía directa y vía mediadores) en BEE, estos mecanismos se siguen discutiendo de manera controvertida, a menudo las especies redox involucradas apenas se identifican o comprenden, debido a que dentro de sus mayores desafíos se encuentran la complejidad del mecanismo microbiano, las concentraciones a menudo extremadamente bajas de las especies redox involucradas y la naturaleza electroquímica compleja de los cultivos bacterianos e incluso de sus membranas celulares, mismas que pueden contener varias especies activas redox que no necesariamente contribuyen al flujo de corriente bioelectrocatalítica (*Katja, et al., 2018*).

CONCLUSIÓN

El tiempo establecido a cada CCM para operar a VCA fue suficiente para lograr un comportamiento pseudoconstante en la etapa de aclimatación y continuar con el análisis a VCC, en este, se presentaron diferencias de potenciales más altas en aquellas CCM's con electrodeposición de hierro y manganeso en el electrodo anódico, así como las alimentadas con el sustrato A "gomas de dulce", esto ocurrido durante la fase 2 y 3.

El efecto del tipo de sustrato rico en azúcares asignado a cada conjunto de CCM's así como su COV, impacto directamente en las eficiencias de remoción y en el desempeño electroquímico en general. El aumento drástico de COV en la segunda corrida de operación provocó menores eficiencias de remoción alterando la relación F/M, sin embargo, las salidas de voltaje fueron competitivas comparado con estudios reportados. Al trabajar con COV's en un margen óptimo para las CCM's, se observó una correlación positiva, a mayores voltajes mayores eficiencias de remoción. En la etapa de adaptación de los microorganismos presentes en el inóculo logro un máximo de eficiencia de remoción de 34.58 % logrado por la CCM4Rsd. La máxima eficiencia de remoción fue de 49.99% la cual se logró en la segunda etapa de operación por la CCM1d, que trabajó con el sustrato A "gomas de dulce" y con electrodeposición en el ánodo, seguida de su réplica (CCM2Rd) con una eficiencia de remoción de 48.59%. De manera general, el mejor rendimiento en cuanto a reducción de contaminantes se logró durante la fase dos de operación, debido a que la COV aplicada no impacto de manera negativa en la relación F/M brindando una buena capacidad reductora y oxidativa de la comunidad microbiana inoculada.

En la última fase de operación las CCM1d y CCM2Rd generaron las mejores diferencias de potenciales, reportando así valores de 635 mV y 629 mV, DP_{max} de $161.29 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ y $158.25 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$, DC_{max} de $254.0 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ y $251.6 \text{ mA} \cdot \text{m}^{-2}$ respectivamente, estos valores reportados en comparación con el resto de las CCM's indican un mejor desempeño electroquímico afectado por las tres variables independientes establecidas al inicio del presente trabajo.

La información obtenida de la elaboración y análisis de las curvas de polarización permitió conocer los puntos máximos de DP teórica en las fases de operación del sistema experimental, obteniendo así $77.7 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ y $72.11 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ de DP_{max} para la CCM1d y CCM2Rd respectivamente.

La electrodeposición, en general, brindó ventaja sobre aquellos ánodos que carecieron de dicho tratamiento, aportando una mejor conductividad eléctrica que pudo facilitar la TEE, sin embargo, no se tiene certeza de las mejores dosis aplicadas de hierro y manganeso, es importante controlar mejor dicha variación ya que impacta directamente sobre la estimulación en el crecimiento de BEE y, por lo tanto, en el desempeño bioelectroquímico de una CCM.

El análisis de las voltamperometrías cíclicas no presentaron picos definidos de los procesos oxido reducción, lo cual se puede adjudicar a variables tales, como las condiciones experimentales, mecanismo microbiano y naturaleza electroquímica compleja e incluso concentraciones de las especies redox muy bajas, a pesar de esto, dadas las condiciones aplicadas al sistema experimental y a los resultados obtenidos del desempeño bioelectroquímicos se puede concluir la presencia de bacterias y microorganismos electrogénicos aunque no se hayan identificado o cuantificado con técnicas específicas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A

- Abul, A., Zhang, J., Steidl, R., Reguera, R., Tan, X., 2016. Microbial Fuel Cells: Control-oriented Modeling and Experimental Validation. National Science Foundation, 1, 1-7.
- Agarry, S.E., Oghenejobor, K.M., Solomon, B.O., 2016. Bioelectricity production from cassava mill effluents using microbial fuel cell technology. Nigerian Journal Technology, 35 (2), 329-336.
- Al-Asheh, S., Al-Assaf, Y., Aidan, A., 2020. Single-Chamber Microbial Fuel Cells' Behavior at Different Operational Scenarios. Energies, 13 (20), 5458.
- Al-saned, A., Kitafa, B.A., Badday, A. S., 2021. Microbial Fuel Cell (MFC) in the treatment of dairy wastewater. Materials Science and Engineering, 1067, 012073.
- Ali, A.K., Ali, M.E., Younes, A.A., Farag, A., 2021. Proton exchange membrane based on graphene oxide/polysulfone hybrid nano-composite for simultaneous generation of electricity and wastewater treatment. Journal of Hazardous Materials, 419, 126420.
- Angelaalincy, M.J., Navanietha, R., Shakambari G, Ashokkumar, B., Kathiresan, S., 2018. Biopelícula Engineering Approaches for Improving the Performance of Microbial Fuel Cells and Bio electrochemical Systems. Frontier in Energy Research, 6:63.

B

- Baeza, A., García, A., 2011. Principios de electroquímica analítica, colección de documentos de apoyo. Universidad Nacional Autónoma de México, 61-64.
- Bagchi, S., Behera, M., 2021. Evaluation of the effect of anolyte recirculation and an-olyte pH on the performance of a microbial fuel cell employing ceramic separator. Process Biochemical, 102, 207–212.
- Banerjee, A., Calay, R., Das, S., 2023. Effect of pH, COD, and HRT on the Performance of Microbial Fuel Cell Using Synthetic Dairy Wastewater. *Water*, 15, 3472.
- Baranitharan, E., Khan, M., Prasad, D., Teo, W., Tan, G., José, R., 2015. Effect of biopelícula formation on the performance of MFC for the treatment of palm oil mil effluent. Bioprocess and Biosystems Engineering, 38, 15–24.
- Bard, A., Inzelt, G., Scholz, Z., 2008. Electrochemical dictionary. Springer, 222-223.
- Behera, M., Ghangrekar, M., 2009. Performance of microbial fuel cell in response to change in sludge loading rate at different anodic feed pH. Bioresource Technology, 100 (21), 5114–5121.
- Behera, M., Jana, P., More, T., Ghangrekar, M., 2010. Bioelectrochemistry Rice mil wastewater treatment in MFCs fabricated using proton exchange membrane and earthen pot at different pH. Bioelectrochemistry, 79, 228–233.
- Beliaev, A.S., Saffarini, D.A., McLaughlin, J.L., Hunnicutt, D., 2021. MtrC, an outer membrane decahaem c cytochrome required for metal reduction in *Shewanella putrefaciens* MR-1. Molecular Microbiology, 39, 722–730.
- Bhowmik, D., Chetri, S., Enerijiofi, K.E., Naha, A., Kanungo, T.D., Shah, M.P., Nath, S., 2023. Multitudinous approaches, challenges and opportunities of bioelectrochemical systems in conversion of waste to energy from wastewater treatment plants. Cleaner & Circular Bioeconomy, 100040.

- Bhushan, S., James, F., 2021. Chapter 3 – Electrochemical methods in tribocorrosion. *Fundamentals, Methods and Materials*, 1, 43-77.
- Butti, S., Velvizhi, G., Sulonen, M., Haavisto, J., Koroglu, E., Cetinkaya, A., Singh, S., Arya, D., Modestra, J., Krishna, K., Verma, A., Ozkaya, B., Lakaniemi, A., Puhakka, J., Mohan, S., 2016. Microbial electro-chemical technologies with the perspective of harnessing bioenergy: Maneuvering towards upscaling. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, 462–476.

C

- Cahyani, F.N., 2011. Tapioca waste water for electricity generation in microbial fuel cell (MFC) system. In *2nd International Conference on Environmental Science and Technology, IPCBEE volume, 6*, 218-220.
- Cai, T., Meng, L., Chen, G., Xi, Y., Jiang, N., Song, J., Zhen, S., Liu, G., Zhen, G., Huang, M., 2020. Application of advanced anodes in microbial fuel cells for power generation: a review. *Chemosphere*, 248, 125985.
- Cao, R., Lee, J., Liu, M., Cho, J., 2012. Recent progress in non-precious catalysts for metal-air batteries. *Advanced Energy Materials*, 2, 816–829.
- Cao, Y., Mu, H., Liu, W., Zhang, R., Guo, J., Xian, M., Liu, H., 2019. Electricigens in the anode of microbial fuel cells: pure cultures versus mixed communities. *Microbial Cell Factories*, 18, 39.
- Catal, T., Fan, Y., Li, K., Bermek, H., Liu, H., 2011. Utilization of mixed monosaccharides for power generation in MFCs. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 570–574.
- Chae, K., Choi, M., Lee, J., Kim, K., Kim, I., 2009. Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 100 (14), 3518–3525.
- Chang, T., Chang, Y., Chao, W., Jane, W., Chang, Y.T., 2018. Effect of hydraulic retention time on electricity generation using a solid plain-graphite plate microbial fuel cell anoxic/oxic- process for treating pharmaceutical sewage. *Journal Environmental Science Health Part A-Toxic. /Hazard. Substances Environmental Engineering*, 53, 1185–1197.
- Chen, F., Zeng, S., Luo, Z., Ma, J., Zhu, Q., Zhang, S., 2020. A novel MBBR–MFC integrated system for high-strength pulp/paper wastewater treatment and bioelectricity generation. *Separation Science & Technology*, 55, 2490–2499.
- Cheng, S., Logan, B., 2007. Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 9, 492–496.
- Choi, Y., Kim, N., Kim, S., Jung, S., 2003. Dynamic behaviors of redox mediators with in the hydrophobic layers as an important factor for effective microbial fuel cell operation. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 24 (4), 437–440.
- Choi, M., Chae, K., Ajayi, F., Kim, K., Yu, H., Kim, C., Kim, I., 2011. Effects of biofouling on ion transport through cation exchange membranes and microbial fuel cell performance. *Bioresource Technology*, 102 (1), 298–303.
- Clauwaert, P., van der Ha, D., Boon, N., Verbeken, K., Verhaege, M., Rabaey, K., Verstraete, W., 2007. Open air biocathode enables effective electricity generation with microbial fuel cells. *Environmental Science and Technology*, 41 (21), 7564–7569.
- Clauwaert, P., Aelterman, P., De Schamphelaire, L., Carballa, M., Rabaey, K., Verstraete, W., 2008. Minimizing losses in bio-electrochemical systems: the road to applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 79, 901-913.

D

- Dharmalingam, S., Kugarajah, V., Elumalai, V., 2022. Proton exchange membrane for microbial fuel cells. In: *PEM Fuel Cells*. Elsevier, 25–53.
- Dopson, M., Ni, G., Sleutels, T., 2016. Possibilities for extremophilic microorganisms in microbial electrochemical systems. *FEMS Microbiology Reviews*, 40, 164–181.
- Du, H., Li, F., 2015. Size effects of potato waste on its treatment by MFC. *Environmental Technology*, 37 (10), 1305–1313.
- Du, H., Bu, Y., Shi, Y., Zhong, Q., Wang, J., 2016. Effect of an anode modified with nitrogenous compounds on the performance of a microbial fuel cell. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38, 527–533.
- Dwivedi, K.A., Huang, S.J., Wang, C.T., Kumar, S., 2022. Fundamental understanding of microbial fuel cell technology: recent development and challenges. *Chemosphere*, 288, 132446.

E

- Elhenawy, S., Khraisheh, M., AlMomani, F., Al-Ghouti, M., Hassan, M.K., 2022. From waste to watts: updates on key applications of microbial fuel cells in wastewater treatment and energy production. *Sustainability*, 14, 955.
- Elmaadawy, K., Liu, B., Hu, J., Hou, H., Yang, J., 2020. Performance evaluation of microbial fuel cell for landfill leachate treatment: Research updates and synergistic effects of hybrid systems. *Journal & Environmental Science*, 96, 1–20.

F

- Feng, Y., Yang, Q., Wang, X., Logan, B., 2010b. Treatment of carbon fiber brush anodes for improving power generation in air-cathode microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195, 1841–1844.
- Forrestal, C., Huang, Z., Ren, Z., 2014. Percarbonate as a naturally buffering catholyte for microbial fuel cells. *Bioresource Technology* 172 (1), 429–432.
- Freguia, S., Rabaey, K., Yuan, Z., Keller, J., 2008. Syntrophic processes drive the conversion of glucose in microbial fuel cell anodes. *Environmental Science and Technology*, 42 (21), 7937–7943.
- Fultz, M., Durst, R., 1982. Mediator compounds for the electrochemical study of biological redox systems: A compilation. *Analytica Chimica Acta*, 140 (1), 1–18.
- Füg, M., Borjas, Z., Estévez, M., Esteve-Núñez A., Pobelov, I., Broekmann, P., Kuzume, A., 2019. Interfacial electron transfer between *Geobacter sulfurreducens* and gold electrodes via carboxylate-alkanethiol linkers: effects of the linker length, *Bioelectrochemistry*, 126, 130–136.

G

- Gadkari, S., Shemfe, M., Sadhukhan, J., 2019. Microbial fuel cells: a fast covering Dynamic model for assessing system performance based on bioanode kinetics. *International Journal Hydrogen Energy*, 44, 15377–15386.
- Ganguli, R., Dunn, B., 2009. Kinetics of anode reactions for a yeast-catalysed microbial fuel cell. *Fuel Cells*, 9 (1), 44–52.

- García, M., Juárez, J., Martínez, S., Roa, G., Peralta, E., del Campo, E., 2018. Pretreatment of real wastewater from the chocolate manufacturing industry through an integrated process of electrocoagulation and sand filtration. *International Journal Photoenergy*, 1–7.
- Gasteiger, H. A. et al., 2005. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B*, 56, 9–35.
- Gupta, S., Srivastava, P., Patil, S.A., Yadav, A.K., 2020. A comprehensive review on emerging constructed wetland coupled microbial fuel cell technology: Potential applications and challenges. *Bioresource Technology*, 124376.
- Gurikar, C., Vandana, H., Netravati, B., Kumari, C., Gowda, N., Hanumantharaju, K., Lokesh, A., 2021. Microbial Fuel Cells: An alternate approach for bioelectricity generation and waste management. *Journal Of Pure and Applied Microbiology*, 1833-1845.

H

- Hamed, M.S., Majidi, H.S., Hasan, B.O., 2021. The effect of temperature on electrical en-ergy production in double chamber microbial fuel cell using different electrode ma-terials. *Materials Today: Proceedings*, 42, 3018–3021.
- Hari, A., Katuri, K., Gorron, E., Logan, B., Saikaly, P., 2016. Multiple paths of electron flow to current in microbial electrolysis cells fed with low and high concentrations of propionate. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100 (13), 5999–6011.
- Harshiny, M., Samsudeen, N., Kameswara, R.J., Matheswaran, M., 2017. Biosynthesized FeO nanoparticles coated carbon anode for improving the performance of microbial fuel cell. [International Journal of Hydrogen Energy](#), 42, 26488–26495.
- Haseen, U., Umar, K., Ahmad, H., Parveen, T., Ibrahim, M.N., 2020. Graphene and Its Composites: Applications in Environmental Remediation. *Modern Age Waste Water Problems*, 85–91.
- Healy, E., (2023). Generación de energía eléctrica para 2050, uno de los mayores desafíos de la humanidad. Ibero. Recuperado de: <https://ibero.mx/prensa/generacion-de-energia-electrica-para-2050-uno-de-los-mayores-desafios-para-la-humanidad#:~:text=Seg%C3%BAAn%20el%20informe%202022%20de,capacidad%20m%C3%A1xi ma%20y%20sin%20interrupciones> (julio, 2023).
- Heilmann, J., Logan, B.E., 2006. Production of electricity from proteins using a microbial fuel cell. *Water Environmental Research*, 78(5), 531-537.
- Hernández, V., Estrada, E., Gallardo, V., 2012. Elaboración de la celda galvánica. Recuperado de: <https://prezi.com/zov5pfwuuf/trabajo-final/>.
- Hiegemann, H., Herzer, D., Nettmann, E., Lübken, M., Schulte, P., Schmelz, K., Gredigk- Hoffmann, S., Wichern, M., 2016. An integrated 45L pilot MFC system at a full-scale wastewater treatment plant. *Bioresource Technology*, 218, 115–122.
- Hindatu, Y., Annuar, M., Gumel, A., 2017. Mini-review: anode modification for improved performance of microbial fuel cell. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 73, 236–248.
- Huang, J., Yang, P., Guo, Y., Zhang, K. (2011a). Electricity generation during wastewater treatment: An approach using an AFB-MFC for alcohol distillery wastewater. *Desalination*, 276, 373–378.
- Hung, Y., Liu, T., Chen, H., 2019. Renewable coffee waste-derived porous carbons as anode materials for high-performance sustainable microbial fuel cells, *ACS Sustain. Chemical Engineering*, 7, 16991–16999.

I

- Ieropoulos, J., Greenman, J., Melhuish, C., 2010a. Improved energy output levels from small-scale Microbial Fuel Cells. *Bioelectrochemistry*, 78 (1), 44-50.
- Ieropoulos, I., Winfield, J. Greenman, J., 2010b. Effects of flowrate, inoculum and time on the internal resistance of microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 101 (10), 3520–3525.

J

- Jadhav, G., Ghangrekar, M., 2009. Performance of microbial fuel cell subjected to variation in pH, temperature, external load and substrate concentration. *Bioresource Technology*, 100, 717-723.
- Jayashree, C., Tamilarasan, K., Rajkumar, M., Arulazhagan, P., Yogalakshmi, K., Srikanth, M., Banu, J., 2016. Treatment of seafood processing wastewater using upflow MFC for power generation and identification of bacterial community in anodic biopellicula. *Journal of Environmental Management*, 180, 351–358.
- Jiménez, M., Garibay, G., Borja, M., 2018. Biochemically structured model for estimating the efficiency of a microbial fuel cell. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 34 (2), 331-345.
- Jong, B., Liew, P., Juri, M., Kim, B., Mohd Dzomir, A., Leo, K., Awang, M., 2011. Performance and microbial diversity of palm oil mill effluent MFC. *Letters in Applied Microbiology*, 53 (6), 660–667.
- Junxing, L., Chagshi, L., 2023. Reliable and precise determination of energy conversion in the fuel cells using an integrable energy model. *Renewable Energy*, 219 (2).

K

- Kaewkannetra, P., Chiwes, W., Chiu, T., 2011. Treatment of cassava mill wastewater and production of electricity through microbial fuel cell technology. *Fuel*, 90, 2746–2750.
- Kalathil, S., Nguyen, H., Shim, J., Khan, M., Lee, J., Cho, M., 2013. Enhanced performance of a microbial fuel cell using CNT/MnO₂ nanocomposite as a bioanode material. *Nanoscience Nanotechnology*, 13 (11), 7712-7716.
- Kang, Y., Pichiah, S., y Ibrahim, S. (2017). Facile reconstruction of microbial fuel cell (MFC) anode with enhanced exoelectrogens selection for intensified electricity generation. *International Journal Hydrogen Energy*, 42, 1661–1671.
- Karluvali, A., Keoro, E., Manav, N., Etinkaya, A., Ozkaya, B., 2015. Electricity generation from organic fraction of municipal solid wastes in tubular MFC. *Separation and Purification Technology*, 156, 502–511.
- Katja Fricke, K., Harnisch, F., Schroder, U., 2018. On the use of cyclic voltammetry for the study of anodic electron transfer in microbial fuel cells. *Energy and Environmental Science*, 1, 144-147.
- Kelly, P., He, Z., 2014. Understanding the application niche of MFC's in a cheese wastewater treatment process. *Bioresource Technology*, 157, 154–160.
- Khudzari, J.M., Gari'epy, Y., Kurian, J., Tartakovsky, B., Raghavan, G.V., 2019. Effects of biochar anodes in rice plant microbial fuel cells on the production of bioelectricity, biomass, and methane, *Biochemical Engineering Journal*, 141, 190–199.
- Kim, B., Lim, S., Wan Daud, W., Gadd, G., Chang, I., 2015. The biocathode of microbial electrochemical systems and microbially-influenced corrosion. *Bioresource Technology*, 190, 395–401.
- Kulandaivelu, J., Kulandaivelu, J., Gao, J., Song, Y., Shrestha, S., Li, X., Li, J., Doederer, K., Keller, J. Yuan, Z.; et al., 2019. Removal of pharmaceuticals and illicit drugs from wastewater due to ferric dosing in sewers. *Environmental Science Technology*, 53, 6245–6254

- Kumar, G., Sarathi, V., Nahm, K., 2013. Recent advances and challenges in the anode architecture and their modifications for the applications of microbial fuel cells. *Biosensors and Bioelectronics*, 43, 461–475.
- Kumar, R., Singh, L., Wahid, Z.A., Din, M.F.M., 2015. Exoelectrogens in microbial fuel cells toward bioelectricity generation: a review. *International Journal of Energy Research* 8, 1048-1067.
- Kumar, P., Mungray, A.K., 2016. Microbial fuel cell: optimizing pH of anolyte and catholyte by using taguchi method. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 36, 120–128.
- Kurc, B., Pięłowska, M., Rymaniak, Ł., Fu, P., 2021. Modern nanocomposites and hybrids as electrode materials used in energy carriers. *Nanomaterials*, 11, 538.
- Kurzweil, P., 2023. Electrochemical terminology | Electrochemical terminology: Cell nomenclature. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.
- Kyoung, K., Wulin, Y., Bruce, L., 2015. Impact of electrode configurations on retention time and domestic wastewater treatment efficiency using microbial fuel cells. *Water Research*, 80.

L

- Leang, C., Coppi, M., Lovley D., 2003. OmcB, a c-type polyheme cytochrome, involved in Fe (III) reduction in *Geobacter sulfurreducens*. *Journal Bacteriology*, 185, 2096–103.
- Lee, S., Choi, Y., Jung, S., Kim, S., 2002. Effect of initial carbon sources on the electrochemical detection of glucose by *Gluconobacter oxydans*. *Bioelectrochemistry*, 57 (2), 173–178.
- Li, B., Scheible, K., Curtis, M., 2011b. Electricity Generation from Anaerobic Wastewater Treatment in Microbial Fuel Cells, New York State Energy Research and Development Authority, New York.
- Li, S., Cheng, C., Thomas, A., 2017. Carbon-based microbial-fuel-cell electrodes: from conductive supports to active catalysts. *Advanced Materials*, 29, 1602547.
- Li, X., Cheng, K., Wong, J., 2013. Bioelectricity production from food waste leachate using MFCs: Effect of NaCl and pH. *Bioresource Technology*, 149, 452–458.
- Li, C., Wang, L., Liu, H., 2018. Enhanced redox conductivity and enriched *Geobacter-aceae* of exoelectrogenic biopelículas in response to static magnetic field. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 102, 7611–7621.
- Linfu, Wang, H., Huang, Q., Shun, T., Xie, J., 2020. Modification of carbon felt anode with graphene/Fe₂O₃ composite for enhancing the performance of microbial fuel cell. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 43 (3), 373-381.
- Liu, S., Yang, F., Meng, F., Chen, H., Gong, Z., 2008. Enhanced anammox consortium activity for nitrogen removal: impacts of static magnetic field. *Journal of Biotechnology*, 138, 96–102.
- Liu, J., Liu, J., He, W., Qu, Y., Ren, N., Feng, Y., 2014. Enhanced electricity generation for microbial fuel cell by using electrochemical oxidation to modify carbon cloth anode. *Journal of Power Sources*, 265, 391–396.
- Liu, Y., Guo, S., Wang, J., Li, C., 2022. Fundamental development and research of cathodic compartment in microbial fuel cells: a review. *Journal Environmental Chemical Engineering*, 38, 107918.
- Logan, B., Hamelers, B., Rozendal, R., Schrorder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Vestraete, W., Rabaey, K., 2006. Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environmental Science y Technology*, 40 (17), 5181-5192.

- Logan, B., Hamelers, B., Rozendal, R., Schroder, U., Keller, J., Freguia, S., Rabaey, K., 2006b. Microbial fuel cell: methodology and technology. *Environmental Science & Technology*, 40, 5181-5192.
- Logan, B. (2008). *Microbial fuel cells*. Hoboken: Wiley and Sons Inc.
- Logan, B., Rossi, R., Ragab, A., Saikaly, P., 2019. Electroactive microorganisms in bioelectrochemical systems. *Nature reviews microbiology*, 1, 1-10.

M

- Ma, R., Lin, G., Zhou, Y., Liu, Q., Zhang, T., Shan, G., Yang, M., Wang, J., 2019. A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts. *Computational Material*, 5, 78.
- Maqbool, F., Bhatti, A., Nazir, H., Qayyum, S., Zhao, Y., Khan, I., Kamal, R., Pervez, A., 2017. Confectionery wastewater treatment through Upflow microbial fuel cell. *Hazana University*, 1-7.
- Martin, E., Tartakovsky, B., Savadogo, O., 2011. Cathode materials evaluation in MFCs: A comparison of carbon, Mn_2O_3 , Fe_2O_3 and platinum materials. *Electrochimica Acta*, 58, 58–66.
- Masih, S., Devasahayam, M., Zimik, M., 2012. Optimization of power generation in a dual chambered aerated membrane microbial fuel cell with *E. coli* as biocatalyst. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 71, 621–626.
- Md-Khudzari, J., Tartakovsky, B., Raghavan, G., 2016. Effect of C/N ratio and salinity on power generation in compost MFCs. *Waste Management*, 48, 135–142.
- Mohan, Y., Manoj, S., Das, D., 2008. Electricity generation using microbial fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (1), 423–426.
- Mohammadi, H., Cheng, K., Sarukkalige, R., Kaksonen, A., Kayaalp, A., Ginige, M., 2016. A bio-anodic filter facilitated entrapment, decomposition and in situ oxidation of algal biomass in wastewater effluent. *Bioresource Technology*, 216, 529–536.
- Mohanakrishna, G., Venkata Mohan, S., Sarma, P., 2010. Bio-electrochemical treatment of distillery wastewater in MFC facilitating decolorization and desalination along with power generation. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 487–494.
- Mohsin, M., Kaipainen, E., Salam, M.A., Evstishenkov, N., Nawrot, N., Villa, A., Wojciechowska, E., Kuittinen, S., Pappinen, A., 2021. Biomass production and removal of nitrogen and phosphorus from processed municipal wastewater by *Salix schwerinii*: a field trial. *Water*, 13, 1–15.
- Moscoviz, R., Toledo, J., Trably, E., Bernet, N., 2016. Electro-fermentation: How to drive fermentation using electrochemical systems. *Trends in Biotechnology*.

N

- Naaz, T., Kumar, A., Vempaty, A., Singhal, N., Pandit, S., Gautam, P., Jung, S.P., 2023. Recent advances in biological approaches towards anode biopellicula engineering for improvement of extracellular electron transfer in microbial fuel cells. *Environmental Engineering Research* 28, 5, 220666.
- Naha, A., Debroy, R., Sharma, D., Shah, M. P., Nath, S., 2023. Microbial fuel cell: A state-of-the-art and revolutionizing technology for efficient energy recovery. *Cleaner and Circular Bioeconomy*, 5, 100050.

- Nam, T., Kang, H., Pandit, S., Kim, S., Yoon, S., Bae, S., Jung, S.P., 2020. Effects of vertical and horizontal configurations of different numbers of brush anodes on performance and electrochemistry of microbial fuel cells. *Journal of Cleaner Production* 277, 124125.
- Naseer, M.N., Zaidi, A. A., Khan, H., Kumar, S., Owais, M. T., Jaafar, J., Suhaimin, N. S., Wahab, Y. A., Dutta, K., Asif, M., Hatta, W. M., Uzair, M., 2021. Mapping the field of microbial fuel cell: A quantitative literature review (1970–2020). *Energy Reports*, 7, 4126–4138.
- Nava, P., Castillo, M., 2018. Celdas de combustible microbianas como alternativa para atender los retos de la sostenibilidad: Agua, energía y contaminación. *Revista de Ingeniería Innovativa*, 2 (5), 26-29.
- Nimje, V., Chen, C., Chen, H., Chen, C., Huang, Y., Tseng, M., Cheng, K., Chang, Y., 2012. Comparative bioelectricity production from various wastewaters in MFCs using mixed cultures and a pure strain of *Shewanella oneidensis*. *Bioresource Technology*, 104, 315–323.
- Nørskov, J., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J., Bligaard, T., Jonsson, H., 2004. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 17886–17892.
- Nosek, D., Mikolajczyk, T., y Cydzik-Kwiatkowska, A., 2023. Anode Modification with Fe₂O₃ Affects the Anode Microbiome and Improves Energy Generation in Microbial Fuel Cells Powered by Wastewater. *International Journal Environmental Research*, 20 (3), 2580.

O

- Oh, S., Logan, B., 2005. Hydrogen and electricity production from a food processing wastewater using fermentation and microbial fuel cell technologies. *Water Research*, 39, 4673 -4682.
- Ow, Y., Green, D., Hao, Z., Mak, T., 2008. Cytochrome c: functions beyond respiration. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 9, 532–42.

P

- Palanisamy, G., Jung, H., Sadhasivam, T., Kurkuri, M., Kim, S.C., Roh, S.H., 2019. A comprehensive review on microbial fuel cell technologies: processes, utilization, and advanced developments in electrodes and membranes, *Journal of Cleaner Production*.
- Pandit, S., Balachandar, G., Das, D., 2014. Improved energy recovery from dark fermented cane molasses using MFCs. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 8, 43–54.
- Pankhania, I., Spormann, A., Hamilton, W., Thauer, R., 1988. Lactate conversion to acetate, CO₂ and H₂ in cell suspensions of *Desulfovibrio vulgaris* (Marburg): Indications for the involvement of an energy driven reaction. *Archives of Microbiology*, 150 (1), 26–31.
- Pant, D., Van, G., Diels L., Vanbroekhoven, K., 2010. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology*, 101 (6), 1533-1543.
- Pant, D., Arslan, D., Van Bogaert, G., Gallego, Y., De Wever, H., Diels, L., Vanbroekhoven, K., 2013. Integrated conversion of food waste diluted with sewage into volatile fatty acids through fermentation and electricity through a fuel cell. *Environmental Technology*, 34, 1935–1945.
- Park, D., Zeikus, J., 2000. Electricity generation in microbial fuel cells using neutral red as an electronophore. *Applied and Environmental Microbiology*, 66 (4), 1292–1297.
- Picoreanu, C., Katuri, K.P., Loosdrecht, V., Scott, K., 2008. Modelo matemático para pilas de combustible microbianas con biopelículas anódicas y digestión anaeróbica. *Ciencia del agua, Tecnología*, 57, 965–971.

Q

- Qian, X., Reguera, G., Mester, T., Lovley, D., 2007. Evidence that OmcB and OmpB of *Geobacter sulfurreducens* are outer membrane surface proteins. *FEMS Microbiology Lett*, 277, 21–7.
- Qian, G., Qian, G., Ye, L., Li, L., Hu, X., Jiang, B., Zhao, X., 2018. Influence of electric field and iron on the denitrification process from nitrogen-rich wastewater in a periodic reversal bio-electrocoagulation system. *Bioresource Technology*, 258, 177–186.

R

- Rabaey, K., Boon, N., Hofte, M., Verstraete, W., 2005. Microbial phenazine production enhances electron transfer in biofuel cells. *Environmental Science and Technology*, 39 (9), 3401–3408.
- Raghavulu, S., Modestra, A., Amulya, K., Reddy, C. N., Mohan, S. V., 2013. Relative effect of bioaugmentation with electrochemically active and non-active bacteria on bioelectrogenesis in microbial fuel cell. *Bioresource Technology*, 146, 696–703.
- Rahimnejad, M., Najafpour, G., Ghoreyshi, A., Shakeri, M., Zare, H., 2011. Methylene blue as electron promoters in microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (20), 13335–13341.
- Rahimnejad, M., Adhami, A., Darvari, S., Zirepour, A., Oh, S.E., 2015. Microbial fuel cell as new technology for bioelectricity generation: a review. *Alexandria Engineering Journal*, 54, 745–756.
- Rahman, A., Borhan, S., Rahman, S., 2018. Evaluation of microbial fuel cell (MFC) for bioelectricity generation and pollutants removal from sugar beet processing wastewater (SBPW). *Water Science and technology*, 387–397.
- Ranieri, E., Giuliano, S., Ranieri, A.C., 2021. Energy consumption in anaerobic and aerobic based wastewater treatment plants in Italy. *Water Practice & Technology*, 16, 851–863.
- Ren, H., Lee, H., Chae, J., 2012. Miniaturizing microbial full cells for potential portable power sources: promises and challenges. *Microfluid nanofluid*, 13, 353–381.
- Ringeisen, B., Henderson, E., Wu, P., Pietron, J., Ray, R., Little, B., Biffinger, J., Jones J., 2006. High power density from a miniature microbial fuel cell using *Shewanella oneidensis* DSP10. *Environmental Science and Technology*, 40(8), 2629–2634.
- Rosenbaum, M., Schröder, U., Scholz, F., 2005. Utilizing the green alga *Chlamydomonas reinhardtii* for microbial electricity generation: a living solar cell. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 68, 753–756.
- Roy, A. S., Sharma, A., Thapa, B.S., Pandit, S., Lahiri, D., Nag, M., Sarkar, T., Pati, S., Ray, R.R., Shariati, M.A., Wilairatana, P., Mubarak, M.S., 2022. Microbiomics for enhancing electron transfer in an electrochemical system. *Frontiers in Microbiology*, 13, 868220.
- Rozene, J., Morkvenaite-Vilkonciene, I., Bruzaite, I., Zinovicius, A., Ra-manavicius, A., 2021. Baker's yeast-based microbial fuel cell mediated by 2-Methyl-1,4-naphthoquinone. *Membranes*, 11, 182.

S

- Saha T.C., Protity A.T., Zohora F.T., Shaha M., Ahmed I., Barua E., Sarker P., Mukharjee S., Barua A., Salimullah M., 2019. Microbial Fuel Cell (MFC) application for generation of electricity from dumping rubbish and identification of potential electrogenic bacteria. *Advances in Industrial Biotechnology*, 2.
- Sahu, O., 2019. Sustainable and clean treatment of industrial wastewater with microbial fuel cell. *Results in Engineering*, (4), 100053.

- Salar, M., Ortiz, V., De los Ríos, A., Hernández, F., Sánchez, S., Lozano, L., 2014. Microbial fuel cells: key factors for its design. *Tecnología energética: fuentes no convencionales de energía*, 69 (3), 1-11.
- Samrat, M.N., Rao, K.K., Ruggeri, B., Tommasi, T., 2018. Denitrification of water in a microbial fuel cell (MFC) using seawater bacteria. *Journal of Cleaner Production*, 178, 449–456.
- Samudroa, G., Imaia, T., Reungsang, A., 2022. Determination of optimal retention time in an air-cathode single-chamber microbial fuel cell batch-mode reactor by comparing different substrate types and concentrations. *Process Safety and Environmental Protection*, 162, 694–705.
- Santoro, C., Arbizzani, C., Erable, B., Ieropoulos, I., 2017. Microbial fuel cells: From fundamentals to applications. A review. *Journal of power Sources*, 356, 225-245.
- Sauerteig, D., Hanselmann, N., Arzberger, A., Reinshagen, H., Ivanov, S., Bund, A., 2018. Electrochemical-mechanical coupled modeling and parameterization of swelling and ionic transport in lithium-ion batteries. *Journal Power Sources*, 378, 235–247.
- Schink, B., 1997. Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 61, 262–280.
- Schultz, T., Zhou, S., Sundmacher, K., 2001. Current status of and recent developments in the direct methanol fuel cell. *Chemical Engineering and Technology*, 24 (12), 1223–1233.
- Scott, K., Rambu, G., Katuri, K., Prasad, K. K., Head, I. M., 2007. Application of modified carbon anodes in microbial fuel cells. *Process Safety and Environmental Protection*, 85, 481–488.
- Sevda, S., Dominguez, X., Vanbroekhoven, K., De Wever, H., Sreekrishnan, T., Pant, D., 2013. High strength wastewater treatment accompanied by power generation using air cathode MFC. *Applied Energy*, 105, 194–206.
- Sivakumar, D., 2020. Pollution reduction and electricity production from dairy industry wastewater with microbial fuel cell. *Global Journal Environmental Science Management*, 6 (2), 145-164.
- Slate, A.J., Whitehead, K.A., Brownson, D.A., Banks, C.E., 2019. Microbial fuel cells: An overview of current technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 101, 60-81.
- Sumisha, A., Haribabu, K., 2021. Energy generation and iron removal in batch and continuous single chamber microbial fuel cells. *Chemical Engineering Technology* 44, 258–264.
- Sun, D., Call, D., Kiely, P., Wang, A., Logan, B., 2012. Syntrophic interactions improve power production in formic acid fed MFCs operated with set anode potentials or fixed resistances. *Biotechnology and Bioengineering*, 109 (2), 405–414.

T

- Tang, X., Guo, K., Li, H., Du, Z., Tian, J., 2011. Electrochemical treatment of graphite to enhance electron transfer from bacteria to electrodes. *Bioresource Technology*, 102, 3558–3560.
- Ter-Heijne, A., Hamelers, H., Saakes, M., Buisman, C., 2008. Performance of non-porous graphite and titanium-based anodes in microbial fuel cells. *Electrochimica Acta*, 53, 5697–5703.
- Thauer, R., Jungermann, K., Decker, K., 1977. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacteriological Reviews*, 41 (1), 100–180.
- Thygesen, A., Poulsen, F., Min, B., Angelidaki, I., Thomsen, A., 2009. The effect of different substrates and humic acid on power generation in microbial fuel cell operation. *Bioresource Technology*, 100 (3), 1186–1191.

- Toczyłowska, R., Pielech, k., Sekrecka, A., Dziekońska, U. (2020). Stimulation of electricity production in microbial fuel cells via regulation of syntrophic consortium development. *Applied Energy*, (271), 1-9.
- Tofighi, A., Rahimnejad, M., 2020. Synthetic polymer-based membranes for microbial fuel cells. In: *Synthetic Polymeric Membranes for Advanced Water Treatment, Gas Separation, and Energy Sustainability*. Elsevier, 309–335.
- Tomai, t., Nakayasu, Y., Okamura, Y., Ishiguro, S., Tamura, N., Katahira, S., Honma, I., 2020. Bottom-up synthesis of graphene via hydrothermal cathodic reduction. *Carbon*. 158, 131–136.

U

- Umar, M. F., Rafatullah, M., Abbas, S. Z., Mohamad Ibrahim, M. N., Ismail, N., 2021. Advancement in benthic microbial fuel cells toward sustainable bioremediation and renewable energy production. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 18, 3811.

V

- Varanasi, J., Roy, S., Pandit, S., Das, D., 2015. Improvement of energy recovery from cellobiose by thermophillic dark fermentative hydrogen production followed by MFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 8311–8321.
- Vega, C., Fernández, I., 1987. Mediating effect of ferric chelate compounds in microbial fuel cells with *Lactobacillus plantarum*, *Streptococcus lactis*, and *Erwinia dissolvens*. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 17 (2), 217–222.
- Velvizhi, G., Mohan, S., 2012. Electrogenic activity and electron losses under increasing organic load of recalcitrant pharmaceutical wastewater. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 5969–5978.
- Venkata, S., Mohanakrishna, G., Sarma, P., 2010. Composite vegetable waste as renewable resource for bioelectricity generation through non-catalyzed open-air cathode MFC. *Bioresource Technology*, 101, 970–976.
- Vilas, J., Peixoto, L., Oliveira, V., Simões, M., Pinto, A., 2022. Cyclic voltammetry study of a yeast-based microbial fuel cell. *Bioresource Technology Reports*, 17.

W

- Wang, X., Feng, Y., Wang, H., Qu, Y., Yu, Y., Ren, N., Li, N., Wang, E., Lee, H., Logan, B., 2009a. Bioaugmentation for electricity generation from corn Stover biomass using MFCs. *Environmental Science y Technology*, 43 (15), 6088–6093.
- Wang, X., Cheng, S., Feng, Y., Merrill, M. D., Saito, T., Logan, B. E., 2009b. Use of carbon mesh anodes and the effect of different pretreatment methods on power production in microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology*, 43, 6870–6874.
- Wang, H., Wang, G., Ling, Y., Qian, F., Song, Y., Lu, X., Chen, S., Tong, Y., Li, Y., 2013. High power density microbial fuel cell with flexible 3D graphene-nickel foam as anode. *Nanoscale*, 5, 10283–10290.
- Wang, Z., Lee, T., Lim, B., Choi, C., Park, J., 2014. Microbial community structures differentiated in a single-chamber air-cathode MFC fueled with rice straw hydrolysate. *Biotechnology for Biofuels*, 7, 9.

- Wang, Z. L., Xu, D., Xu, J., Zhang, X., 2014b. Oxygen electrocatalysts in metal-air batteries: from aqueous to nonaqueous electrolytes. *Chemical Society Reviews*, 43, 7746–7786.
- Wei, J., Liang, P., Huang, X., 2011. Recent progress in electrodes for microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 102, 9335–9344.
- Wen, Q., Wu, Y., Cao, D., Zhao, L., Sun, Q., 2009. Electricity generation and modeling of MFC from continuous beer brewery wastewater. *Bioresource Technology*, 100, 4171–4175.
- Wu, C.H., Liu, S.H., Chu, H.L., Li, Y.C., Lin, C.W., 2017. Feasibility study of electricity generation and organics removal for a molasses wastewater by a waterfall-type microbial fuel cell. *Journal Taiwan Institute of Chemical Engineering*, 78, 150–156.
- Wu, Y., Wu, H., Fu, H., Dai, Z., Wang, Z., 2020. Burial depth of anode affected the bacterial community structure of sediment microbial fuel cells. *Environmental Engineering Research*, 25 (6), 871–877.

X

- Xie, X., Criddle, C., Cui, Y., 2015. Design and fabrication of bioelectrodes for microbial bioelectrochemical systems. *Energy y Environmental Science*, 8, 3418–3441.

Y

- Yaqoob, A., Nasir, M., Rodríguez, S., 2020a. Development and modification of materials to build cost-effective anodes for microbial fuel cells (MFCs): An overview. *Biochemical Engineering Journal*, 164, 1–14.
- Yaqoob, A., Umar, K., Ibrahim, M. (2020b). Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review. *Applied Nanoscience*, 1–10.
- Yuan, R., Song, C., Wang, H., Zhang, J., 2009. Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells: fundamentals and applications, & Amp S.S.

Z

- Zhang, B., Zhao, H., Zhou, S., Shi, C., Wang, C., Ni, J., 2009a. A novel UASB-MFC-BAF integrated system for high strength molasses wastewater treatment and bioelectricity generation. *Bioresource Technology* 100 (23), 5687–5693.
- Zhang, Y., Min, B., Huang, L., Angelidaki, I., 2009b. Generation of electricity and analysis of microbial communities in wheat straw biomass-powered MFCs. *Applied and Environmental Microbiology*, 75, 3389–3395.
- Zhang, Y.J., Sun, C.Y., Liu, X.Y., Han, W., Dong, Y.X., Li, Y.F., 2013. Electricity production from molasses wastewater in two-chamber microbial fuel cell. *Water Science Technology*, 68 (2), 494–498.
- Zhang, L., Zhu, X., Kashima, H., Li, J., Ye, D., Liao, Q., Regan, J. (2015). Anolyte recirculation effects in buffered and unbuffered single-chamber air-cathode microbial fuel cells. *Bioresource Technology*, 179, 26 - 34.
- Zhang, C., Liang, P., Jiang, Y., y Huang, X. (2015b). Enhanced power generation of microbial fuel cell using manganese dioxide-coated anode in flow-through mode. *Journal of Power Sources*, 273, 580–583.
- Zhang, C., Liang, P., Yang, X., Jiang, Y., Bian, Y., Chen, C., Zhang, X., Huang, X., 2016. Binder-free graphene and manganese oxide coated carbon felt anode for high-performance microbial fuel cell. *Biosensors & Bioelectronics*, 15 (81), 32–38.

- Zhang, X., Li, X., Zhao, X., Li, Y., 2019. Factors affecting the efficiency of a bio electrochemical system: a review. *RSC Advances*, 9, 19748–19761.
- Zhang, Y., Xu, Q., Huang, G., Zhang, L., Liu, Y., 2020. Effect of dissolved oxygen concentration on nitrogen removal and electricity generation in self pH-buffer microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 34099–34109.
- Zhao, G., Ma, F., Wei, L., Chua, H., Chang, C., Zhang, X., 2012. Electricity generation from cattle dung using MFC technology during anaerobic acidogenesis and the development of microbial populations. *Waste Management*, 32, 1651–1658.
- Zhao, C.E., Wu, J., Ding, Y., Wang, V. B., Zhang, Y., Kjelleberg, S., Loo, J. S. C., Cao, B., Zhang, Q., 2015. Hybrid conducting biopelícula with built-in bacteria for high-performance microbial fuel cells. *Chem Electro Chem*, 2 (5), 654-658.
- Zheng, G. y Zhen, He. (2016). Long-term performance of a 200-liter modularized microbial fuel cell system treating municipal wastewater: treatment, energy, and cost. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2, (2).
- Zheng, X., Hou, S., Amanze, C., Zeng, Z., Zeng, W., 2022. Enhancing microbial fuel cell performance using anode modified with Fe₃O₄ nanoparticles. *Bioprocess Biosystem Engineering*, 45 (5), 877-890.
- Zhou, M., Chi, M., Wang, H., Jin, T., 2012. Anode modification by electrochemical oxidation: A new practical method to improve the performance of microbial fuel cells. *Biochemical Engineering Journal*, 60, 151–155.
- Zhou, Y., Tang, L., Liu, Z., Hou, J., Chen, W., Li, Y., Sang, L. 2017. A novel, anode fabricated by three-dimensional printing for use in urine-powered microbial fuel cell, *Biochemical Engineering Journal*, 124,36–43.