



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

**Facultad de Química**

**Celdas microbianas de biocombustible.  
Origen, avances y aplicaciones para la  
generación de energía.**

**Parte II**

**Trabajo monográfico de actualización**

Que presenta

**DAVID PITALÚA CALLEJA**

Que para obtener el título de

**LICENCIADO EN QUÍMICA**

Directora del trabajo

**DRA. ALEJANDRA CASTRO GONZÁLEZ**



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2022.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: MENDEZ STIVALET JOSE MANUEL

VOCAL: MONROY BARRETO MINERVA

SECRETARIA: CASTRO GONZALEZ ALEJANDRA

1er. SUPLENTE: SANCHEZ GARCIA JESSICA JAZMIN

2do. SUPLENTE: JANSSEN CAMIEL HERMAN CORNELIS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Laboratorio de Producción y Utilización de Biocombustibles (LAEL), Departamento de Sistemas Energéticos, División de Ingeniería Eléctrica, Facultad de Ingeniería, UNAM, Ciudad Universitaria.

ASESORA DEL TEMA:

Dra. Alejandra Castro González

---

SUSTENTANTE:

David Pitalúa Calleja

---

## Agradecimientos

*A mi madre, el soporte inquebrantable de este espíritu. Te lo debo todo.*

*A mi hermano por sus invaluable consejos y críticas.*

*A mi padre, por el apoyo, acervo cultural y gusto por la cultura.*

*A mi directora del trabajo, Dra. Alejandra Castro, por las horas prestadas, la dedicación y el conocimiento brindado.*

*A Paulo, la luz de mi camino, la dirección de mis fuerzas.*

*A Magdalena, por ser mi luna todas las noches, y eso lo es todo.*

*A mis amigos y colegas Humberto, Julio, Mayté, al joven Nicacio por hacer de la universidad un segundo hogar.*

*A la familia Calvillo, por su apoyo condicional en tiempos difíciles.*

*Al equipo de Pumas Rugby, a mis entrenadores y compañeros.*

*A mis alumnos de Aprende como Campeón, compañeros de inspiración.*

*Al cuarteto demencia y al Prometeo: Rodrigo, Gustavo, Baruc y los que siguen por ese brote vegetal en la selva de pavimento.*

*A Brandaris, por darme un alma de lucha.*

*Al coro del CUC, por el apoyo en tiempos tan difíciles.*

*A tantos excelentes profesores que cambiaron mi vida para siempre.*

*A la Facultad de Química, a la UNAM ...*

*“La ciencia es un mito, sólo que es el mito más hermoso, el único generalizable a toda la especie y quizás el más digno de respetarse. La ciencia es un mito, y cuando pretende decir que está más allá del mito está mintiendo. La ciencia es la humildad en la búsqueda de lo verdadero y en cuanto pierda esa humildad ya no es más que una forma de embaucamiento.”*

Antonio Escohotado

# Contenido

Índice de Figuras.....	iii
Índice de Tablas .....	vi
Nomenclatura .....	vii
Resumen.....	viii
Introducción.....	ix
Objetivos.....	xi
Objetivo general.....	xi
Objetivos particulares .....	xi
Capítulo I Generalidades .....	1
1.1 Celdas de combustible.....	1
1.1.1 Ventajas de las celdas de combustible .....	5
1.1.2 Desventajas de las celdas de combustible .....	6
1.2 Clasificación de las celdas de combustible .....	7
1.2.1 Celdas de combustible de baja y media temperatura .....	7
1.2.2 Celdas de combustible de altas temperaturas.....	13
1.2.3 Otros tipos de celdas .....	17
1.3 Estructura básica de una celda de combustible .....	19
1.4 Condiciones de operación.....	21
Capítulo II Tecnología de una celda de combustible.....	25
2.1 Diseño.....	25
2.2 Eficiencia .....	31
2.3 Aplicación.....	35
2.4 Celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (CCMEP) .....	41
2.4.1 Avances en MEP.....	47
2.5 Factores que afectan su funcionamiento .....	49
2.6 Celdas Microbianas de Biocombustible .....	52
2.6.1 Materiales de los componentes de las CMB.....	54
2.6.2 Tipos de CMB .....	56
2.6.3 Factores que afectan el funcionamiento de las CMB .....	57
2.6.4 Aplicaciones de las CMB.....	58
Capítulo III Avances de las CMB.....	59
3.1 Electroodos .....	59
Tipos de materiales de electrodos para CMB .....	64

3.2 Electrolitos.....	67
3.3 Catalizadores.....	69
3.4 Diseños .....	71
3.5 Tratamiento de aguas residuales .....	76
3.6 Biorremediación de suelos .....	77
3.7 Celdas microbianas de biocombustible en el reino vegetal .....	80
Capítulo IV Últimas aplicaciones de las CMB.....	85
4.1 Avances de los últimos 5 años .....	85
4.1.1 Desarrollo de una CMB en China .....	85
4.1.2 PEE POWER® .....	87
4.1.1.1 Festival musical en 2016.....	88
4.1.2.4 <i>Festival musical en 2019</i> .....	94
4.1.3 Sanitario bioeléctrico .....	99
4.1.4 Compañías en el mercado de tratamiento de aguas residuales.....	100
4.1.5 Compañía de CCMBRV Plant-e® .....	102
4.2 Costos .....	105
4.3 Factibilidad ambiental .....	110
Capítulo V Conclusiones .....	115
Referencias bibliográficas.....	118

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b>	Esquema mínimo de funcionamiento de una celda de combustible .....	1
<b>Figura 1.2</b>	Esquema comparativo entre una batería y una celda de combustible como dispositivos de generación de energía eléctrica .....	2
<b>Figura 1.3</b>	Esquema cinético de reacción para la formación de agua H <sub>2</sub> O a partir de hidrógeno H <sub>2</sub> y oxígeno O <sub>2</sub> .....	2
<b>Figura 1.4</b>	Dispositivo diseñado por Schönbein en 1838 .....	4
<b>Figura 1.5</b>	Esquema básico de construcción de una PEMFC .....	7
<b>Figura 1.6</b>	Esquema básico de construcción de una CCAF .....	8
<b>Figura 1.7</b>	Esquema básico de una celda de combustible alcalina .....	9
<b>Figura 1.8</b>	Esquema básico de construcción de una SOFC .....	13
<b>Figura 1.9</b>	Esquema de diseño de un dispositivo una SOFC con aprovechamiento de calor..	14
<b>Figura 1.10</b>	Esquema básico de reacción química a través de una CCCL .....	15
<b>Figura 1.11</b>	Esquema de construcción de una CCCL con reutilización de CO <sub>2</sub> que aprovecha el calor de la reacción .....	16
<b>Figura 1.12</b>	Estructura básica de una CMB .....	20
<b>Figura 1.13</b>	Bacterias electrogénicas unidas a electrodo de hierro mediante pili .....	21
<b>Figura 1.14</b>	Diagrama de diseño básico de una celda de combustible .....	22
<b>Figura 1.15</b>	Esquema de condiciones operatorias de temperatura para los tipos más comunes de celdas de combustible .....	24
<b>Figura 2.1</b>	Esquema de las direcciones de flujo de cada celda de una celda de combustible tipo CCMEP .....	26
<b>Figura 2.2</b>	Esquema de diseño geométrico de una CC con variables modelables mediante Dinámica Computacional de Fluidos .....	26
<b>Figura 2.3</b>	Esquema de alimentación de una CC en forma de serpentín .....	28
<b>Figura 2.4</b>	Diferentes geometrías utilizadas en la alimentación de cada uno de los reactivos	29
<b>Figura 2.5</b>	Diseño de una celda de combustible con alimentación en serpentín .....	29
<b>Figura 2.6</b>	Curva de polarización predicha por un modelo de CFD a diferentes temperaturas.....	29
<b>Figura 2.7</b>	Eficiencia de diferentes tipos de CC .....	32
<b>Figura 2.8</b>	Consumo final de energía por fuente en el mundo desde 1990 .....	34
<b>Figura 2.9</b>	Evolución del consumo eléctrico global a lo largo del tiempo desde 1990 .....	34
<b>Figura 2.10</b>	Consumo eléctrico en México desde 1990 .....	35
<b>Figura 2.11</b>	Demanda global hidrógeno y su utilización en el mundo desde 1975 .....	35
<b>Figura 2.12</b>	Formas de almacenamiento de hidrógeno .....	36
<b>Figura 2.13</b>	Diagrama de fases del hidrógeno .....	38
<b>Figura 2.14</b>	Esquema de la cantidad reversible de adsorción hidrógeno vs área superficial .....	38
<b>Figura 2.15</b>	Estructura del etileno y del polietileno.....	39
<b>Figura 2.16</b>	Estructura del fluoroetileno y del politetrafluoroetileno .....	40
<b>Figura 2.17</b>	Representación de un polímero perfluorado sulfonado .....	40
<b>Figura 2.18</b>	Representación básica que los microdominios de agua en medio de las cadenas poliméricas .....	41
<b>Figura 2.19</b>	Esquema del mecanismo de Grotthus dentro de un polímero polifosfonado .....	42
<b>Figura 2.20</b>	Estructura de los polímeros utilizados, Nafion® con un PBI en composito con imidazol .....	44



<b>Figura 2.21</b>	Estudio de degradación en PEMFC. Potencial de circuito abierto (OCV) vs tiempo (t).....	47
<b>Figura 2.22</b>	Estructura básica de una CMB .....	52
<b>Figura 2.2</b>	Ruta metabólica del sustrato en el compartimento anódico .....	53
<b>Figura 2.24</b>	Bacterias electrogénicas unidas a electrodo de hierro mediante pili .....	54
<b>Figura 2.25</b>	Diferentes materiales utilizados en electrodos de CMB .....	55
<b>Figura 2.26</b>	CMB de un compartimento .....	56
<b>Figura 2.27</b>	CMB de dos compartimentos .....	57
<b>Figura 3.1</b>	Diferencia de potencial mantenida con el biocomposito con PLAC en comparación con una celda sin PLAC .....	51
<b>Figura 3.2</b>	Diseño de la CMB de bajo costo utilizada con la configuración de mayor desempeño .....	52
<b>Figura 3.3</b>	Micrografías de materiales procedentes de fuentes naturales candidatos para electrodos en CMB .....	54
<b>Figura 3.4</b>	Análisis termogravimétrico con el material sulfonado y con el OGS .....	58
<b>Figura 3.5</b>	Análisis termogravimétrico del material hecho composito con diferentes composiciones de operación de CMB .....	59
<b>Figura 3.6</b>	Micrografías de la superficie de los materiales después de experimentos de degradación .....	
<b>Figura 3.7</b>	Esquema de modificación de la membrana catalítica adicionada con Fe(por) y su desempeño electrónico .....	61
<b>Figura 3.8</b>	Diseño básico de CMB con ramificaciones basada en pulmones humanos.....	63
<b>Figura 3.9</b>	Esquema del diseño utilizado para generar electricidad e hidrógeno de procedencia biológica .....	64
<b>Figura 3.10</b>	Esquema del diseño utilizado para la celda de combustible de una cámara con una disposición de 4 cátodos en contacto con aire y ánodos de grafito. ....	65
<b>Figura 3.11</b>	Esquema comparativo de la biorremediación de suelos de forma natural .....	69
<b>Figura 3.12</b>	Disposición de una celda de combustible en una planta .....	71
<b>Figura 3.13</b>	Esquema de funcionamiento de un sistema dinámico de tratamiento de agua residual utilizando una CCMEP.....	74
<b>Figura 3.14</b>	Gráfico de fuentes de producción de metanol comparando china con el mundo ..	77
<b>Figura 3.15</b>	Esquema de utilización potencial del hidrógeno producido por medio del método cloro-álcali hacia automóviles de hidrógeno.....	77
<b>Figura 4.1</b>	Sistema de CMB con capacidad de 1000 L para tratamiento de agua aplicado en China .....	81
<b>Figura 4.2</b>	Fotografías de una demostración de PEE POWER® por parte de Bristol Robotics Laboratory .....	83
<b>Figura 4.3</b>	Instalación del sistema de sanitarios en el festival de Glastonbury, U.K. en 2016	85
<b>Figura 4.4</b>	Sitio donde se dispuso el urinal para generación eléctrica .....	87
<b>Figura 4.5</b>	Fotografías del sistema de generación eléctrica bajo el urinal .....	87
<b>Figura 4.6</b>	Encuesta realizada a las alumnas del colegio en Kisoro sobre la situación de sus sanitarios .....	88
<b>Figura 4.7</b>	Encuesta a las alumnas del colegio acerca de su opinión una vez instalada PEE POWER® .....	88

<b>Figura 4.8</b>	Comportamiento de la instalación de CMB para proveer de energía eléctrica a un microprocesador en un video juego .....	89
<b>Figura 4.9</b>	Disposición de las cascadas de CMB con 15 y con 18 módulos .....	90
<b>Figura 4.10</b>	Fotografía de los mingitorios por dentro .....	91
<b>Figura 4.11</b>	Esquema de funcionamiento del sistema de lavabo eléctrico alimentado por CMB de tecnología PEE POWER® .....	92
<b>Figura 4.12</b>	Sistema de CMB en laboratorio para alimentación de lavamanos eléctrico .....	93
<b>Figura 4.13</b>	<i>Disposición</i> y sistema de CMB para tratar desechos humanos .....	
<b>Figura 4.14</b>	Sistema de Microrganic Technologies® instalado para tratamiento de agua residual.....	97
<b>Figura 4.15</b>	Esquema ilustrativo del sistema que ofrece EcoVolt® de Cambrian Innovation® para tratamiento de agua residual industrial o municipal.....	98
<b>Figura 4.16</b>	Fotografía del cultivo de plantas en cultivo semiacuático para instalar CMBRV por parte de la compañía Neerlandesa Plant-e® para iluminar el lugar donde esté instalado .....	99
<b>Figura 4.17</b>	Fotografía del Sistema Plant Tree planters para la generación de un sistema de monitoreo inteligente mediante árboles con CMB.....	100
<b>Figura 4.18</b>	Imagen proyectada para The park of tomorrow con iluminación por parte del sistema de CMBRV por parte de Plant-e.....	101
<b>Figura 4.19</b>	Gráficos tridimensionales de desempeño de CMB para tratamiento de aguas residuales.	106
<b>Figura 4.20</b>	Esquema de aplicaciones con impacto ambiental positivo de las CMB mediante remoción de contaminantes y monitoreo de condiciones ambientales.....	108

## Índice de Tablas

<b>Tabla 1.1</b>	Condiciones de operación de los diferentes tipos de CC.....	22
<b>Tabla 2.1</b>	Comparación de las celdas de combustible con otras fuentes de generación de energía.....	33
<b>Tabla 2.2</b>	Algunas conductividades de H <sup>+</sup> reportadas para membranas basadas en polímero y líquidos iónicos a temperaturas mayores que 100 ° .....	48
<b>Tabla 3.1</b>	Comparación de la celda funcionando sin PLAC y con PLAC. ....	51
<b>Tabla 3.2</b>	Resultados con mayor éxito en la modificación de electrodos de diferentes tipos. ....	56
<b>Tabla 3.3</b>	Valores obtenidos para las membranas con OGS.....	58
<b>Tabla 3.4</b>	Características de algunos diseños de CMBRV y desempeños obtenidos.....	73
<b>Tabla 4.1</b>	Comportamiento de los sistemas usados en el estudio.....	82
<b>Tabla 4.2</b>	Recopilación de desempeños con otros sistemas similares llevados a cabo en la última década.....	86
<b>Tabla 4.3</b>	Valores de parámetros de desempeño principales para los casos optimista, más esperado y pesimista en cada sistema de CMB implementado.....	102
<b>Tabla 4.4</b>	Inversión inicial para montar cada uno de los sistemas de tratamiento de agua residual.....	103
<b>Tabla 4.5</b>	Gastos presentes en los sistemas de tratamiento de agua residual a lo largo del año. ....	104
<b>Tabla 4.6</b>	Flujo monetario anual para cada uno de los escenarios y cada caso para tratamiento de agua residual. ....	104

## Nomenclatura

CC: Celdas de combustible

CMB: Celda microbiana de biocombustible

CCOS: Celda de combustible de óxido sólido

CCMEP: Celda de combustible de membrana de electrolito polimérico

ASPF: Ácido sulfónico perfluorado

MEM: Montaje de electrodo y membrana

CCAF: Celda de combustible de ácido fosfórico

CCA: Celdas de combustible alcalinas

CCCL: Celdas de combustible de carbonato líquido

CCLD: Celdas de combustible de líquido directo

MEP: Membranas de polímero electrolítico

DCF: Dinámica computacional de fluidos

PBI: Polibenzimidazol

PEC: Poliétercetonas

PFO: Polifenóxidos

PP: Polifosfazenos

PLAC: Poliácido lipoico

PBIS: Polibenzimidazol sulfonado

OGS: Óxido de grafeno sulfonado

DQO: Demanda química de oxígeno

PANI: Polianilina

CMBRV: Celdas microbianas de biocombustible del reino vegetal

H-CCOS: Celda de combustible de óxido sólido transportadora de protón

APM: Ácido fosfomolibdico

PECS: Poliétercetona sulfonada

## Resumen

Un incremento en el volumen de la celda conlleva una disminución en la densidad de potencia volumétrica ( $W/m^3$ ) de la CMB, sin embargo, una celda de mayor tamaño es capaz de tratar volúmenes mayores de solución. La aplicación más directa es el tratamiento de aguas residuales de diferentes tipos, especialmente para desechos de la industria alimenticia. La instalación de sistemas de tratamiento de aguas residuales puede reducir los gastos de tratamiento y reducir la emisión de gases de efecto invernadero. Las CMB pueden ser utilizadas de manera eficaz en el caso particular de tratar residuos en sanitarios públicos.

Se encontró que, debido a la existencia de pérdidas parásitas entre las celdas, los valores de potencial son notablemente menores al poner en práctica circuitos de varias celdas en serie o en paralelo. Los diseños de las CMB pueden variar notablemente y el diseño debe pensarse en función de las condiciones de operación. También se encontró que, para la aplicación de CMB, la actitud de los usuarios para llevar a cabo los proyectos es sumamente importante.

Los dos mayores retos para las CMB expuestos en los trabajos revisados son el mejoramiento de la eficiencia coulombica y la potencia obtenida en cada celda. Aunque generalmente se obtiene un consumo alto de materia orgánica, solo se recupera alrededor de un 5% de energía en forma de electricidad, esto se puede mejorar estudiando las comunidades de bacterias electrogénicas para hallar sus condiciones óptimas.

## Introducción

Una actividad muy importante dentro de las sociedades humanas ha sido fabricar máquinas que sustituyan el trabajo humano, aunque ninguna máquina puede realizar trabajo sin energía. Es por eso que otro comportamiento muy importante en las sociedades humanas es la obtención de energía por diversas fuentes y medios.

Durante gran parte de la historia de la humanidad se utilizaron transportes propulsados por organismos vivos. Después, también se utilizaron otras fuentes de energía, como la eólica. Posteriormente, con el desarrollo de las máquinas de vapor se tuvo acceso a realizar cantidades muy grandes de trabajo en intervalos de tiempo mucho más cortos. Así se impulsó el desarrollo industrial de una manera espectacular durante los siglos XVIII y XIX. Finalmente, las máquinas de combustión interna aprovechan la energía química de alguna fracción del petróleo o del gas para reacciones de combustión. Éstas últimas son las más utilizadas en el presente.

Las máquinas modernas realizan trabajos antes pensados imposibles. A pesar de esto, tienen importantes desventajas conocidas en general, como: un carácter no renovable, generación de gases de efecto invernadero y contaminación. Adicional a esto, existe una distribución desigual de recursos naturales para combustión como petróleo y gas natural, lo que provoca que no todos los países tengan la misma oportunidad para desarrollar estas máquinas.

Estas desventajas representan grandes retos para el futuro. Existen muchas alternativas para el aprovechamiento de recursos renovables o inagotables capaces de proveer energía a la sociedad humana, y de esta forma mantener estilos de vida que requieren grandes cantidades de energía.

Una de estas alternativas son las celdas de combustible. Estos dispositivos son conocidos gracias a su eficiencia ¡A diferencia de las máquinas de combustión son capaces de generar energía eléctrica de manera directa sin necesidad de una reacción de combustión! Estos dispositivos han demostrado un gran potencial para resolver muchos de los problemas que experimentan tanto las ciudades como las zonas rurales.

Un tipo de celda de combustible en particular es la celda microbiana de biocombustible, que utiliza las reacciones metabólicas de bacterias para generar

electricidad al consumir sustratos. Este tipo de celdas son capaces de realizar las siguientes tareas:

- Llevar a cabo tratamiento de aguas residuales en zonas sin servicio de drenaje, a la par de generar electricidad, ahorrando así dinero en consumo eléctrico y transporte de residuos.
- En general, convierten la materia orgánica en dióxido de carbono sustituyendo la producción biológica de gas metano (gas de efecto invernadero con un impacto 25 veces mayor que el dióxido de carbono).
- Sus combustibles carácter renovable, lo que implica gran seguridad de abastecimiento en todo el mundo.

Por estas razones, la investigación sobre celdas de combustible se ha intensificado en los últimos años a nivel académico y a nivel industrial. Generar conocimiento por medio del trabajo experimental es imprescindible, aunque recopilar información actual que es publicada en medios científicos también lo es. Para desarrollar una línea de investigación en celdas microbianas de biocombustibles se necesitan consultar los trabajos ya publicados, ordenarlos y sintetizar sus conclusiones. Para introducirse al tema es necesario saber los orígenes y fundamentos de esta tecnología para entender su principio básico, conocer las últimas publicaciones en centros de investigación y también conocer algunos casos donde se ha aplicado esta tecnología. Es por eso que este trabajo aborda los aspectos mencionados para brindar una introducción integral al tema para desarrollar una línea de investigación incluyendo información reciente.

## Objetivos

### Objetivo general

Estudiar el origen, los avances y las aplicaciones de las celdas de combustible microbianas discutiendo los trabajos realizados a nivel mundial.

### Objetivos particulares

- Ordenar y esquematizar los avances en ciencias aplicadas de cada uno de los tipos de celdas de combustibles de los últimos 5 años.
- Ordenar y esquematizar las aplicaciones más recientes que tienen las celdas microbianas de biocombustible en los últimos 5 años.
- Proponer rutas de investigación para el desarrollo de celdas microbianas de biocombustible.

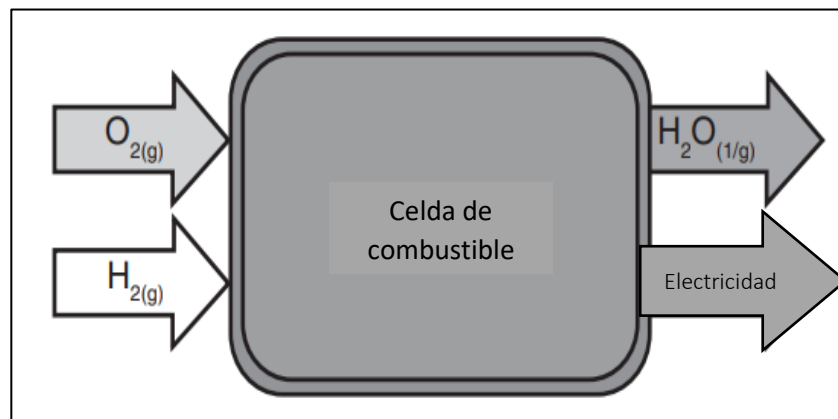


# Capítulo I Generalidades

## 1.1 Celdas de combustible

La energía es necesaria en cada momento de la vida. El rápido incremento en la población global y el crecimiento de la industria son algunos factores que han provocado un aumento de la demanda de energía. Se estima que para el año 2035, la población mundial superará los 8,700 millones de personas ¡Lo que significa que 1,600 millones más de personas necesitarán energía! (Dicks y col., 2018). Las celdas de combustible (CC) son dispositivos capaces de convertir energía química directamente en electricidad, debido a la combinación electroquímica de un combustible (reductor) y un oxidante sin que exista de por medio algún proceso de combustión (**Figura 1.1**).

A diferencia de las máquinas de combustión, cuya eficiencia está regida por el ciclo de Carnot y limitada por la temperatura, la eficiencia teórica de las celdas de combustible está dada por las leyes de Faraday de la electroquímica, que relacionan directamente la corriente producida en una reacción electroquímica con la cantidad de material reactivo, es decir, con la cantidad de combustible (Tee y col., 2017).



**Figura 1.1.** Esquema mínimo de funcionamiento de una celda de combustible (O'Hayre y col., 2016).

Al lograr altas eficiencias de trabajo y presentar muy bajas o en algunos casos nulas emisiones contaminantes las CC son candidatos ideales para la generación de energía eléctrica (Min y col., 2008; Ahn y col., 2013). Para este proceso pueden emplearse: hidrógeno, gas natural, carbón gasificado, gasóleo o metanol, entre otros. Las cantidades emitidas de  $CO_2$  son muy inferiores a los sistemas de combustión interna

(de 100 a 1000 veces más limpias) debido a su alta eficiencia. Además de que no emiten óxidos de nitrógeno como estos últimos (Ye y col., 2016).

Una CC puede visualizarse como una *fábrica* donde entra combustible y sale electricidad, y continuará produciendo electricidad mientras el combustible sea proporcionado. La diferencia principal entre una CC y una batería es que la celda no se consume a sí misma al producir electricidad (**Figura 1.2**). El dispositivo solo se encarga

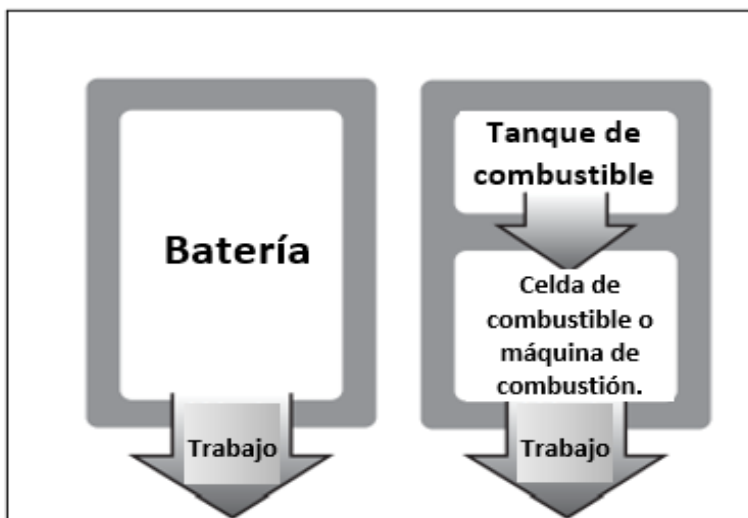


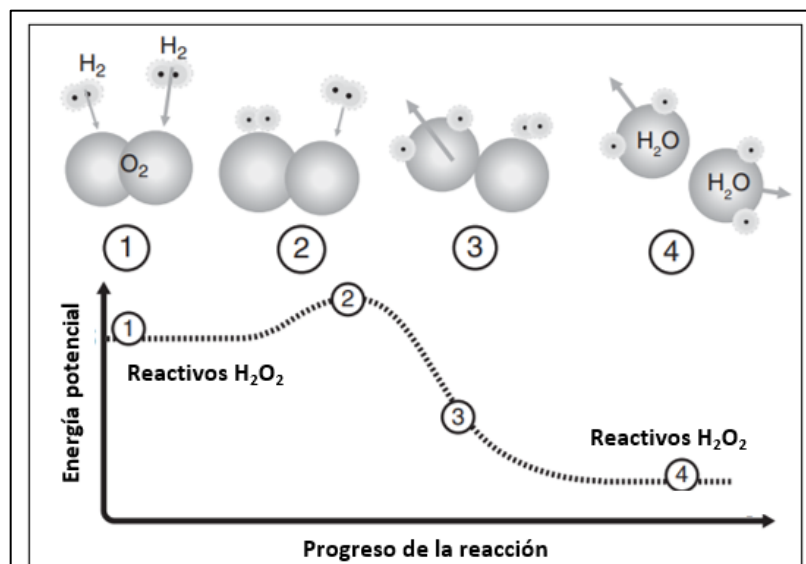
Figura 1.2. Esquema comparativo entre una batería y una celda de combustible como dispositivos de generación de energía eléctrica (O'Hayre y col., 2016).

de transformar los reactivos a productos. En cambio, la batería sí se consume a sí misma mediante la generación de energía. Estas máquinas son de alguna forma fábricas moleculares (Ramos, 2016).

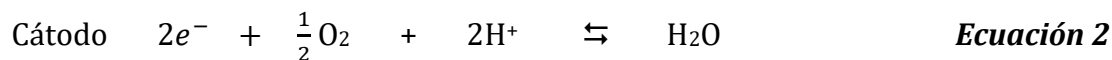
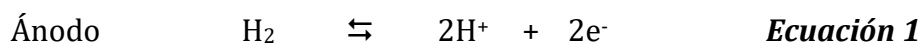
¿Cómo es que se produce esta energía? Primero se hablará de una reacción de

combustión: a escala molecular las colisiones entre las moléculas de hidrógeno ( $H_2$ ) y las moléculas de oxígeno ( $O_2$ ) resultan en la formación de agua. Los enlaces que conforman al agua (H-O) son de menor energía que los que conforman a las moléculas de  $H_2$  y de  $O_2$ , (H-H y O-O respectivamente) (**Figura 1.3**). La diferencia de energía se debe gracias a la reconfiguración electrónica mientras los electrones se mueven desde un enlace a otro. En este proceso, la energía producida en el proceso es recuperable solo como calor debido a que el reacomodo de los electrones ocurre en un periodo de tiempo del orden de picosegundos ( $10^{-12}s$ ). Para producir electricidad a partir de la combustión el calor obtenido tendría primero que ser convertido en energía mecánica y posteriormente en energía eléctrica. Esta opción conlleva dos pasos intermedios hasta la obtención de la corriente (Ramos, 2016).

Por otra parte, se puede considerar la siguiente opción: convertir directamente la energía de la reacción aprovechando el movimiento de los electrones desde los reactivos con alta energía hasta el producto con baja energía. Esto es exactamente lo que hace una CC ¿Cómo se aprovecha la energía de estos electrones si estos se reconfiguran en picosegundos? La respuesta consiste en separar espacialmente los reactivos y que así los electrones circulen a lo largo de una gran distancia. Mientras los electrones se transfieren desde un combustible (reductor) a un oxidante a través de reacciones redox, estos se aprovechan como corriente eléctrica (Mench, 2008). Las reacciones en una CC de hidrógeno se muestran en las **Ecuaciones 1 y 2**.



**Figura 1.3** Esquema cinético de reacción para la formación de agua  $H_2O$  a partir de hidrógeno  $H_2$  y oxígeno  $O_2$ . (O'Hayre y col., 2016).



Las CC más comunes utilizan  $H_2$ , provisto por alguna fuente externa, que reacciona con  $O_2$ , comúnmente obtenido del aire, que con ayuda de algún catalizador forman agua ya sea en forma líquida  $H_2O_{(l)}$  o gaseosa  $H_2O_{(g)}$ . La reacción química completa se muestra en la **Ecuación 3**. Una CC es un dispositivo electroquímico que transforma la energía química de un combustible en energía eléctrica, pero de manera directa. Ofrece múltiples ventajas en comparación a otras fuentes de energía eléctrica debido a la conversión mediante un solo paso, en lugar de utilizar varios pasos. Esta

diferencia es responsable de que el proceso de obtención de energía tenga menores pérdidas en comparación con las máquinas de combustión basadas en calor.

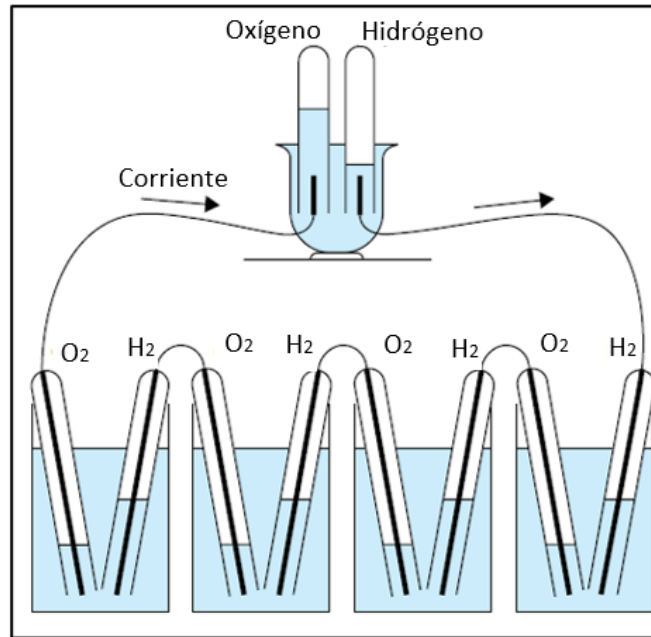


Además de la reducción de pasos las CC ofrecen un mecanismo eficiente para obtención de electricidad *limpia* donde el producto final de la reacción es agua. En muchas CC, la emisión de CO<sub>2</sub> y otros contaminantes puede reducirse prácticamente a cero si se produce hidrógeno de forma *limpia* (Ramos, 2016). Es importante señalar que las CC son dispositivos relativamente estáticos debido a que sus piezas se encuentran fijas entre sí. Esto supone dos ventajas: se reduce altamente el ruido y la vibración producidos y se abre la posibilidad de modular el tamaño de estos dispositivos de manera sencilla apilando una celda sobre otra (O'Hayre y col., 2016).

No existe certeza preponderante de quién inventó la CC. En diciembre de 1838, el científico alemán Christian Friedrich Schönbein describió sus trabajos en fluidos separados uno de otro por una membrana y conectados a un galvanómetro por medio de alambres de platino. Schönbein detectó una corriente en particular y concluyó que esta era causada por la combinación del hidrógeno y del oxígeno contenidos en agua disuelta (Dicks y col., 2018).

Por esa misma época, un químico británico llamado Sir William Grove construyó un dispositivo electroquímico para obtener agua. Sir William Grove utilizó sus conocimientos previos de la electrólisis para teorizar que un proceso reversible podría ser utilizado para generar electricidad. Basándose en esta hipótesis, logró la construcción de una máquina que combinase hidrógeno y oxígeno para producir electricidad (en lugar de separarlos del agua utilizando ésta) (**Figura 1.4**). Su invención originalmente se llamó *batería de gas* (*gas battery* en inglés), aunque terminó

llamándose celda de combustible. Grove es considerado el padre de las celdas de combustible.



**Figura 1.4.** Dispositivo diseñado por Schönbein en 1838 (O'Hayre y col., 2016).

Durante el siglo XX se continuó investigando sobre el tema y en 1959, Francis Thomas Bacon demostró la primera CC totalmente operacional. El trabajo de Bacon fue lo suficientemente impresionante para que la NASA obtuviera sus derechos y lo adoptara (Ramos y col., 2016).

En la actualidad las CC son una tecnología prometedora para la generación de energía eléctrica a grande y pequeña escala. También son una alternativa a los combustibles fósiles que reduce las emisiones de gases de efecto invernadero y que tiene una mayor eficiencia en comparación a otras fuentes de generación de energía. Los principales obstáculos para esta tecnología son la infraestructura de generación de hidrógeno y la durabilidad de sus componentes, aspectos que incrementan notablemente el precio de una CC comercial (Ramos y col., 2016).

### 1.1.1 Ventajas de las celdas de combustible

Las CC combinan muchas ventajas tanto de máquinas de combustión clásicas como de las baterías (Dicks y col., 2018). Esto las hace especialmente atractivas. Debido a que

convierten energía química directamente en electricidad a menudo son más eficientes que las máquinas de combustión.

- **Cero emisiones:** En las CC que usan hidrógeno, los únicos productos son agua, calor y electricidad en forma de corriente directa. Esta es una de sus principales ventajas en comparación con las máquinas de calor.
- **Dispositivos silenciosos:** Las CC tienen componentes sólidos y no necesitan estar moviendo. Así pueden ser confiables, duraderas y por lo general silenciosas. Gracias a esto, las CC pueden usarse para aplicaciones que requieren operaciones silenciosas (Senjyu y Howlader, 2016).
- **Modulabilidad:** Permiten escalar fácilmente su capacidad porque la potencia generada se determina por el tamaño de la CC y la capacidad de proveer energía está determinada por la cantidad de combustible. Las CC tienen diversas aplicaciones desde el orden de menos de 1 Watt hasta plantas de generación de varios Mega Watts (Senjyu y Howlader, 2016).
- **Potencia:** Pueden ofrecer potencias mayores que las baterías (O'Hayre y col., 2016).
- **Rapidez de carga:** Pueden ser recargadas muy rápidamente puesto que solo necesita abastecerse el compartimento del combustible.
- **Eficiencia:** No están limitadas por la *eficiencia de Carnot* porque las CC son dispositivos electroquímicos donde ocurre una oxidación controlada en lugar de la típica oxidación de combustión. En vehículos ligeros, por ejemplo, la eficiencia de un automóvil movido gracias a una celda de combustible es cercana al doble de la eficiencia de un auto de combustión interna.

### 1.1.2 Desventajas de las celdas de combustible

- **Costo:** Los altos costos de las CC representan la mayor barrera para su implementación, expertos estiman que el costo por kW generado utilizando CC debe disminuir en un factor de 10 para entrar en el mercado energético. Es económicamente imposible si se utiliza combustible fósil para producción de hidrógeno debido a que la energía utilizada para convertir ese combustible a hidrógeno es mayor que la energía obtenida por la combustión en la celda, de

acuerdo con estudios realizados con el Argonne National Laboratory (O'Hayre y col., 2016).

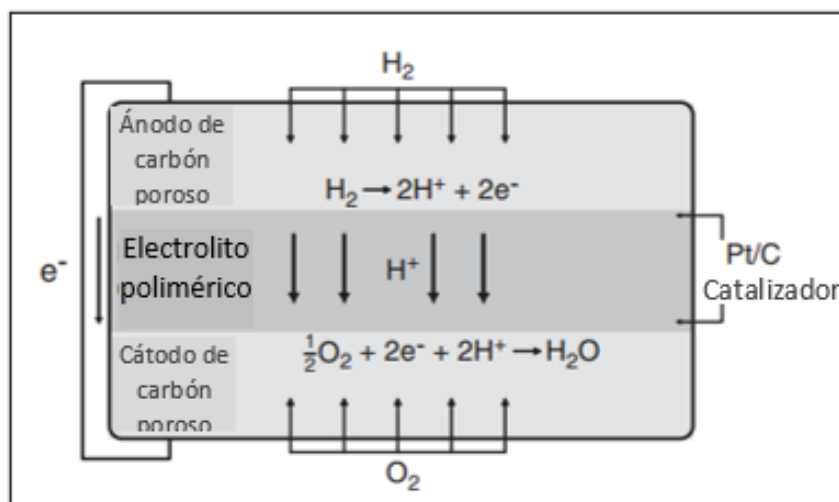
- **Combustible:** La disponibilidad del combustible y su almacenamiento son problemas a gran escala aún no resueltos. Las CC trabajan mejor con hidrógeno de forma gaseosa, una sustancia que no se encuentra naturalmente en la tierra (Dicks y col., 2018).
- **Durabilidad:** La durabilidad de una CC necesita ser incrementada aproximadamente 5 veces para representar una opción a largo plazo.

## 1.2 Clasificación de las celdas de combustible

### 1.2.1 Celdas de combustible de baja y media temperatura

#### 1.2.1.1 Celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico

Abreviada como CCMEP, la celda de combustible de membrana de electrolito polimérico es la versión más conocida de CC. El primer diseño fue desarrollado por la compañía *General Electric* en los estados unidos para uso de la NASA en la nave espacial tripulada Gemini de la década de 1960 (Dicks y col., 2018). Los transportadores de carga en el polímero electrolítico son iones  $H^+$  movidos a través de membranas poliméricas (**Figura 1.5**). El Nafion® es un tipo particular de polímero de ácido sulfónico perfluorado (ASPF), y ha sido durante décadas el estándar industrial para membranas de electrolitos en CMBP.



**Figura 1.5.** Esquema básico de construcción de una PEMFC (O'Hayre y col., 2016).

Los fuertes enlaces entre el flúor y el carbono hacen a las membranas de ASPF excepcionalmente resistentes al ataque químico, por lo que son duraderas. Los sitios hidrofóbicos se encargan de conducir el producto de la reacción,  $H_2O$ , hacia fuera de los electrodos en las CC, mientras que los sitios hidrofílicos transportan la partícula  $H^+$ . Por esta misma razón, ASPF es también utilizado en otros tipos de CC como celdas microbianas y de ácido fosfórico (Sharaf y col., 2014). Del material de la membrana se habla más en la **Sección 2.4**.

La membrana polimérica utilizada en las CMBP tiene un espesor de 20 a 200  $\mu m$ , es flexible y transparente; está cubierta en cada lado con una capa delgada de un catalizador basado en platino y un electrodo de soporte hecho de carbono poroso. La estructura formada por un electrodo-catalizador-membrana-catalizador-membrana es llamado montaje de electrodo y membrana, y este tiene un espesor de 1 mm aproximadamente.

Las CMBP presentan un problema en términos del transporte del combustible debido a que el hidrógeno necesita infraestructuras de distribución costosas, además de que, los procesadores de hidrógeno *in-situ* requieren un tiempo de puesta en marcha prolongado; son costosos y voluminosos.

La acumulación de agua dentro de las CC es también un problema importante porque puede provocar deterioro de los materiales de la celda, pero al mismo tiempo también se requiere que absorba agua, clave para el transporte de  $H^+$ . Éstas presentan baja tolerancia a impurezas de CO y azufre (Sharaf y col., 2014). Una CMBP es considerada una CC de baja temperatura, debe operar debajo de  $100^\circ C$ .

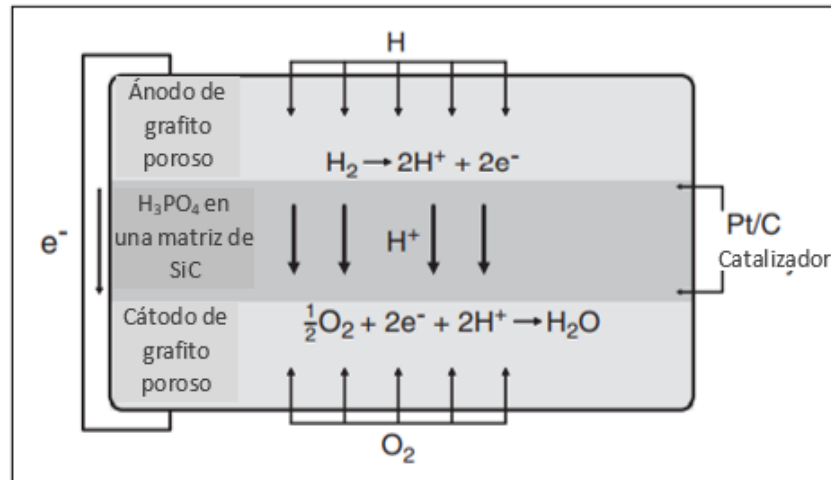
#### *1.2.1.2 Celdas de ácido fosfórico*

Las celdas de combustible de ácido fosfórico (CCAF) son las celdas de temperaturas intermedias más desarrolladas comercialmente. En una CCAF, el electrolito es ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) puro o muy concentrado, contenido en una delgada matriz de carburo de silicio (SiC) entre dos electrodos porosos constituidos de grafito con un catalizador de platino (**Figura 1.6**). La matriz de silicio provee resistencia mecánica al electrolito, mantiene a ambos electrodos separados y minimiza el cruzamiento de reactivos (Dicks y col., 2018). Igual que en las CMBP, las reacciones en el cátodo y en el ánodo se



enuncian en las **ecuaciones 1 y 2**. El ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) es el único ácido inorgánico común que, por encima de los  $150^\circ\text{C}$ , tiene estabilidad térmica, química y electroquímica satisfactorias.

Además, su volatilidad es suficientemente baja para ser considerado un



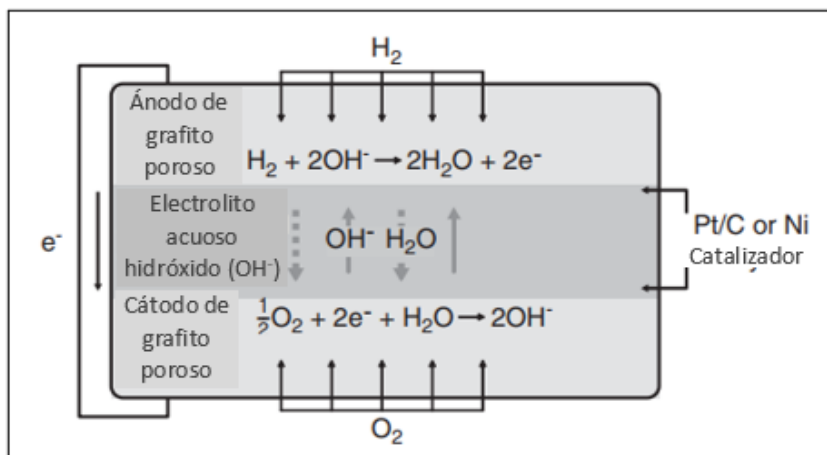
**Figura 1.6.** Esquema básico de construcción de una CCAF (O'Hayre y col., 2016).

electrolito para CC. Pero la cualidad del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  es que puede soportar el  $\text{CO}_2$  en el combustible y en el oxidante (Dicks y col., 2018). Sin embargo, cuando se echa a andar la celda, el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a menudo debe ser continuamente reabastecido porque se evapora gradualmente al ambiente. Las eficiencias eléctricas de las CCAF rondan el 40%. A pesar de esto, cuando se incorporan en sistemas combinados de calor y electricidad se puede alcanzar un 70% de eficiencia. La disminución del ruido en los camiones basados en celdas de CCAF es mayor que con las CMBP (Sharaf y col, 2014).

### 1.2.1.3 Celdas de combustible alcalinas

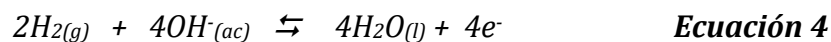
Existen referencias de celdas de combustible alcalinas (CCA) al menos desde el año de 1902 (Slade y col., 2013). Las CCA emplean una disolución acuosa electrolítica de hidróxido de potasio, o en ocasiones hidróxido de sodio, una fuente de hidróxido más barata (Dicks y col., 2018). En contraste con las celdas de combustible ácidas donde el  $\text{H}^+$  es transmitido desde el ánodo hacia el cátodo, en una celda de combustible alcalina el ion  $\text{OH}^-$  es conducido ahora desde el cátodo al ánodo (**Figura 1.7**). Por lo tanto, el

agua se consume en el cátodo de un CCA mientras que se produce, dos veces más rápido, en el ánodo.



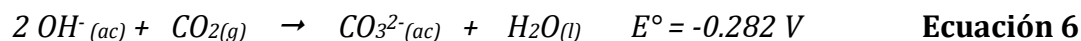
**Figura 1.7.** Esquema básico de una celda de combustible alcalina (O'Hayre y col., 2016).

Esto puede generar problemas porque si el exceso de agua no se elimina del sistema puede diluir el electrolito de KOH y provocar una caída del rendimiento. A pesar de esto, esta tecnología ofrece algunas ventajas técnicas sobre las celdas CMBP y las celdas CCAF (Dicks y col., 2018). Las reacciones electroquímicas en el ánodo y en el cátodo se muestran en las **ecuaciones 4 y 5**.



Las CCA son capaces de operar en un intervalo de temperaturas más amplio que las CCMEP y generalmente no requieren de calentamiento previo a su utilización. El sobrepotencial en una CCA es significativamente menor que en una CCMEP a temperaturas similares y las reacciones que ocurren en los electrodos son más rápidas en comparación con las CCMEP, alcanzando potenciales de operación de hasta 0.875 V (O'Hayre y col., 2016). A su vez muchos catalizadores basados en metales pueden permanecer más fácilmente en un ambiente alcalino. En una celda CCA no es necesario utilizar platino como catalizador y la eficiencia es mayor que en una CCMEP (Dicks y col., 2018).

Dependiendo de la concentración de KOH en el electrolito, la CCA puede operar a temperaturas entre 60° y 250° C. Las celdas de hidrógeno alcalinas requieren hidrógeno puro y oxígeno puro. La presencia de CO<sub>2</sub> en una CCA degrada al electrolito como se muestra en la **Ecuación 6**.

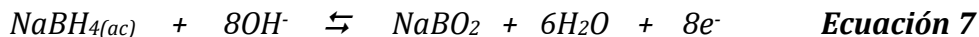


Esta reacción provoca la formación de K<sub>2</sub>CO<sub>3(s)</sub> que puede precipitar en la disolución provocando problemas significativos como disminución de la concentración de OH<sup>-</sup>, incremento de la viscosidad de la solución electrolítica, obstrucción mecánica, reducción de la solubilidad del oxígeno en la disolución y reducción de la conductividad. Es por ello que el KOH es preferible porque la solubilidad del K<sub>2</sub>CO<sub>3(s)</sub> es mayor que su contraparte Na<sub>2</sub>CO<sub>3(s)</sub> (Dicks y col., 2018). Al pasar el tiempo, la disminución de la concentración de OH<sup>-</sup> en la disolución electrolítica provoca diferencias de potencial menores, y por tanto, menor eficiencia. Estos problemas pueden ser parcialmente modificados utilizando depuradores de CO<sub>2</sub> y el continuo reabastecimiento de KOH fresco.

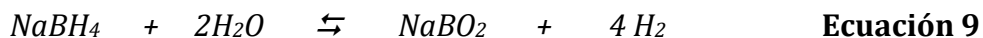
Una CCA no es económicamente viable para la mayoría de las aplicaciones terrestres. Sin embargo, las CCA muestran eficiencias y densidades de potencia impresionantemente altas conduciendo a una aplicación establecida en la industria aeroespacial. Esta tecnología fue empleada en las misiones *Apollo* así como en las órbitas *Space Shuttle* (O'Hayre y col., 2016). Entre los tipos de celdas de combustible alcalinas con electrolito en disolución se encuentran las CCA con recirculación de electrolito, sin recirculación de electrolito y de combustible disuelto. De estas tres solo las primeras dos han tenido aplicaciones industriales y la tercera opción se ha delegado a demostraciones pedagógicas.

Las CC de combustible disuelto en el electrolito utilizan dos combustibles principalmente: hidrazina (H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) y borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>). La celda, en este caso, es reabastecida agregando más combustible a la disolución. La hidrazina es un combustible ideal para este propósito porque en el ánodo se disocia en hidrógeno H<sub>2</sub> y nitrógeno N<sub>2</sub>. El hidrógeno formado reacciona de acuerdo a la **Ecuación 4**. Para el caso

de  $\text{NaBH}_4$  como combustible, la reacción electroquímica de oxidación se muestra en la **Ecuación 7**.



Es importante notar que en la **Ecuación 7** por cada molécula de  $\text{NaBH}_4$  se producen 8 electrones. Por este hecho, la energía libre de Gibbs es grande y por tanto el potencial eléctrico reversible será mayor. La reacción de este combustible con el oxígeno del aire que ocurre en el cátodo se muestra en la **Ecuación 8**. El potencial obtenido por esta reacción es de 1.64 V, un valor significativamente más alto que el que se obtiene en comparación con solo hacer reaccionar al hidrógeno, y con 8 electrones por molécula de combustible. El  $\text{NaBH}_4$  parece ser un combustible con una potencia remarcable. Desafortunadamente el potencial obtenido con una celda de borohidruro no es muy diferente que el de una celda convencional de hidrógeno debido a que el catalizador que promueve la oxidación directa del borohidruro también promueve la reacción de hidrólisis, **Ecuación 9**.



También se encuentran bajo investigación otras rutas sintéticas para las CCA de membrana conductora de iones, aunque actualmente existen algunas limitantes que hacen que las celdas CCA de membranas conductoras no tengan aplicación actual. Estos problemas, comparados con las CCMEP, son: los coeficientes de difusión de estas membranas son aproximadamente un tercio de los de las CCMEP y el número efectivo de sitios iónicos disociados es menor en estos polímeros, los iones  $\text{OH}^-$  atacan el propio esqueleto polimérico (Chempath y col., 2008; Rahman y col, 2016).

## 1.2.2 Celdas de combustible de altas temperaturas

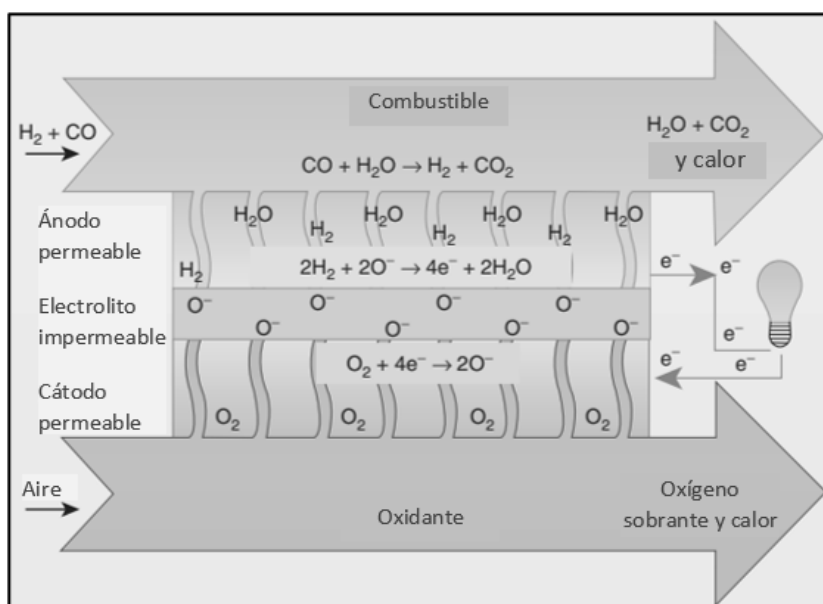
### 1.2.2.1 Óxido sólido

Las celdas de combustible de óxido sólido (CCOS) producen electricidad a temperaturas de entre 500 y 1,000 °C. Las CCOS proveen una tecnología de producción de energía eléctrica altamente eficiente y de contaminación baja. Adicionalmente, estas celdas ofrecen ciertas ventajas sobre las CC de baja temperatura como la capacidad de utilizar monóxido de carbono (CO) como combustible, generar calor en el escape, aplicaciones de electricidad y calor combinados; o aplicaciones para turbinas de gas de ciclo combinado (Dicks y col, 2004).

Algunas ventajas de las CCOS incluyen la diversidad de combustibles, alta eficiencia y la habilidad de emplear esquemas de generación utilizando el calor residual de alta calidad generado. La eficiencia eléctrica de las CCOS es de aproximadamente 50–60%. En procesos que combinan la aplicación electricidad y calor, las eficiencias pueden llegar hasta el 90% (Dicks y col., 2018). El nicho de aplicación de las CCOS se encuentra en el intervalo de 1–10 kW para proveer energía y calor para edificios de vivienda.

Las CCOS junto con las celdas de carbonato líquido, son CC de alta temperatura apropiadas para generación eléctrica y también para sistemas de ciclo combinado. Las CCOS son las más adecuadas para aplicaciones de servicios públicos operando con gases a base de carbono. La CCOS emplea un electrolito cerámico sólido donde la partícula transportadora de carga es el ión  $O^{2-}$ . El material electrolítico más popular para las CCOS es la *Zirconia estabilizada con Itria*, que conduce este ion, como se muestra en la **Figura 1.8**. En el ánodo y cátodo ocurren las reacciones de las **ecuaciones 10 y 11** respectivamente (Dicks y col., 2018).



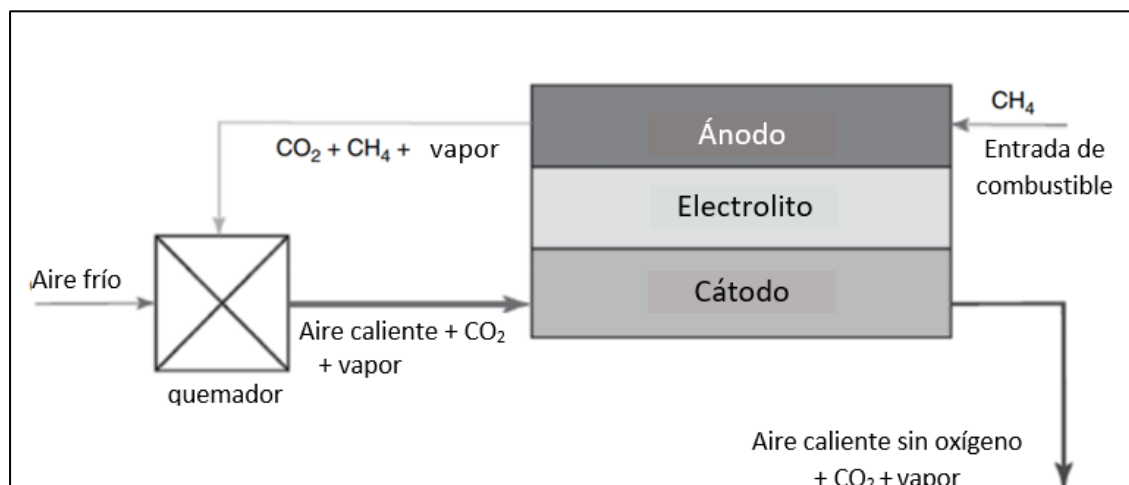


**Figura 1.8.** Esquema básico de construcción de una CCOS (Zhou y col., 2009).

Las altas temperaturas de operación exigen requerimientos de materiales, problemas mecánicos y las tareas de adaptación de expansión térmica son más difíciles que en sistemas de bajas temperaturas y conllevan tanto retos como ventajas. Los retos que supone son problemas de hardware, de sellado, y de interconexión de celdas. Los materiales de los que están hechos el ánodo y el cátodo son diferentes. El ánodo debe ser capaz de soportar el ambiente altamente reductor a temperaturas elevadas en la parte anódica, mientras que el cátodo debe soportar la temperatura y medio altamente oxidante. El ánodo y cátodo generalmente son una mezcla de un cerámico y un conductor iónico (Dicks y col., 2004 y 2018). Los electrocatalizadores de metales preciosos en los electrodos no son necesarios.

A estas temperaturas elevadas las CCOS producen gases que pueden utilizarse como fuentes de calor para aplicaciones estacionarias. Varios combustibles pueden ser reformados dentro del dispositivo (reformación interna) o a través de un reformador separado (reformación externa) (**Figura 1.9**). Su adaptabilidad permite utilizar combustibles como biogás, hidrocarburos líquidos, gases de vertederos y permite que las CCOS sean especialmente adecuadas para aplicaciones independientes y remotas. Estos combustibles se pueden transformar en una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono. Sin embargo, es importante señalar que la deposición de carbono y la falta de

homogeneidad de la temperatura debido al enfriamiento endotérmico pueden presentar problemas en la reformación interna.



**Figura 1.9.** Esquema de diseño de un dispositivo una SOFC con aprovechamiento de calor (Zhou y col., 2009).

### 1.2.2.2 Carbonato líquido

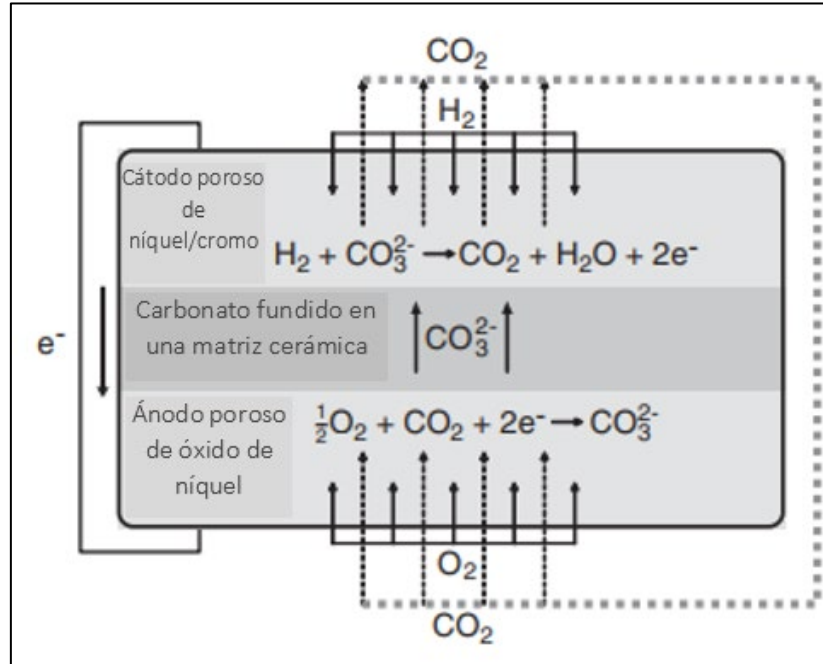
Broers y Ketelaar (1960) reportaron una CC de alta temperatura que funcionó durante 6 meses, empleando un electrolito de una mezcla de carbonatos de metales alcalinos contenidos en un disco de óxido de magnesio. La celda operó exitosamente por arriba de la temperatura de fusión de los carbonatos, y se descubrió que el ion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) fue el medio de transporte de carga dentro del electrolito fundido (Larrosa y col., 2010) **(Figura 1.10)**.

El electrolito de las celdas de combustible de carbonato líquido (CCCL), es una mezcla de carbonatos de metales alcalinos que han sido fundidos y retenidos en una matriz cerámica de aluminato de litio ( $\text{LiAlO}_2$ ). La alta temperatura de operación (650 °C) implica flexibilidad en los combustibles. Las CCCL pueden funcionar con hidrógeno, hidrocarburos simples, o alcoholes (Dicks y col., 2018).

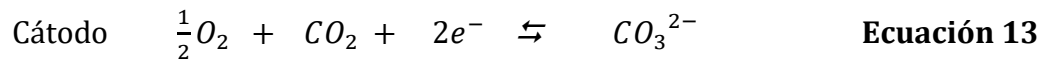
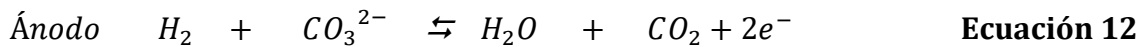
La eficiencia eléctrica de una unidad de CCCL convencional es cercana al 50%.

Las reacciones electroquímicas en el ánodo y el cátodo se muestran en las ecuaciones **12** y **13**. A la temperatura de operación, los carbonatos forman una sal altamente conductora donde los iones carbonato  $\text{CO}_3^{2-}$  proveen la conducción iónica. El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) debe ser dirigido hacia el cátodo con el oxígeno, y estos

producen en iones carbonato, que migran hacia el ánodo donde la reconversión a CO<sub>2</sub> ocurre (Dicks y col., 2004; O'Hayre y col., 2016).



**Figura 1.10.** Esquema básico de reacción química a través de una CCCL (O'Hayre y col., 2016).

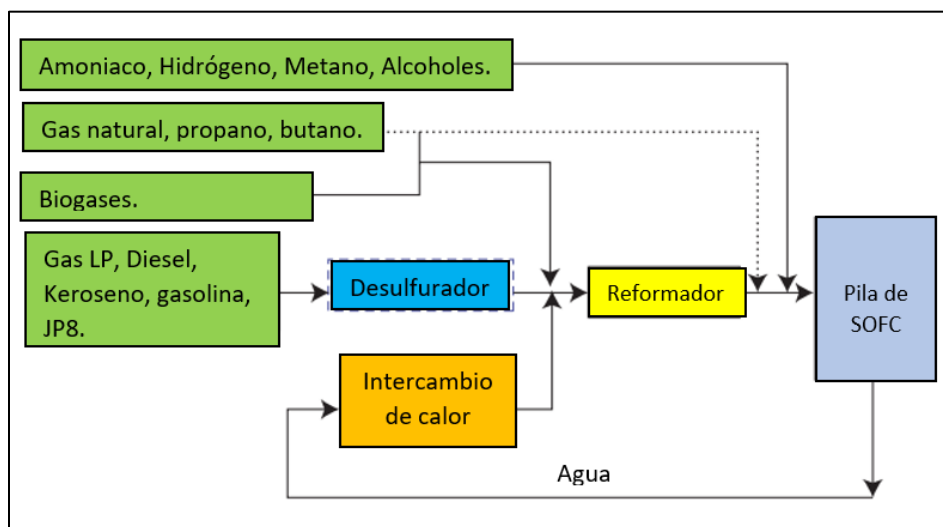


En contraste con las CCA donde el CO<sub>2</sub> debe ser controlado y excluido, en las celdas CCCL el CO<sub>2</sub> es un requerimiento y se puede convertir en una ventaja con un adecuado sistema de recirculación, comúnmente instalado en estas celdas. Esto se puede lograr direccionando el gas de escape del ánodo a un combustor, que convierte a cualquier residuo de hidrógeno o hidrocarburo, como metano, en agua y CO<sub>2</sub> (**Figura 1.11**).



El proceso de recirculación no es más complejo que para otros tipos de celdas de alta temperatura. Sirve para precalentar el oxígeno del aire, quemar el combustible inutilizado y llevar el calor residual para su uso en un ciclo combinado. Las aplicaciones de estos equipos suelen ser estacionarias. Existen plantas que suministran electricidad con potencias de 2.5 MW con una huella de carbono de 500 m<sup>2</sup>.

### 1.2.3 Otros tipos de celdas



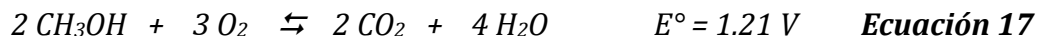
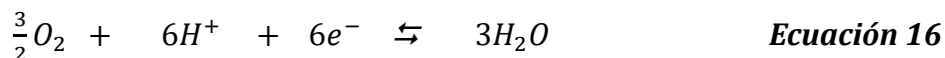
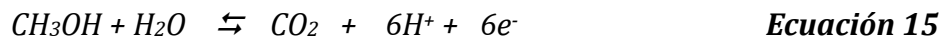
**Figura 1.11.** Esquema de construcción de una CCCL con reutilización de CO<sub>2</sub> que aprovecha el calor de la reacción (Dicks y col., 2018).

#### 1.2.3.1 De líquido directo

Una celda de combustible de líquido directo (CCLD) genera electricidad por medio de la oxidación de un líquido sin la necesidad de una preparación previa. La mayoría de las CCLD utilizan membranas de polímero electrolítico (CCMEP) (Allen y Bennetto, 1993; Larrosa y col., 2010). Las reacciones en los electrodos están descritas en las ecuaciones **15** y **16**. La reacción electroquímica completa se encuentra en la **Ecuación 17**.

La celda de combustible de metanol directo (CCMD) es la tecnología de CCLD más madura que se tiene. La energía neta del metanol es mayor que la del hidrógeno almacenado con diferentes medios. Otras ventajas de las CMBD son la facilidad de manejo del líquido en cuestión, recarga de combustible rápida y un diseño simple. Un aspecto negativo de las CCMD es que la oxidación del metanol en el ánodo es una reacción mucho más lenta que la oxidación del hidrógeno en celdas CCMD porque a diferencia de la oxidación del hidrógeno la reacción para el metanol se lleva a cabo en

varios pasos con rutas reactivas variables. Por consecuencia una CCMD produce una potencia menor (Dicks y col., 2018)



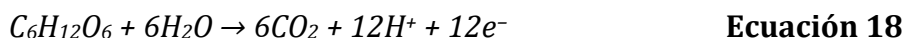
El metanol se puede formar mediante la reacción de hidrógeno y monóxido de carbono sobre un catalizador adecuado a altas presiones y también mediante reformado con vapor de gas natural u otro combustible de hidrocarburo o biocombustible. En general, la eficiencia es de entre el 60% y 70% para la conversión de gas natural y combustibles renovables, respectivamente. Tales eficiencias hacen que el costo del metanol esté principalmente gobernado por el costo de combustibles crudos.

Las celdas de combustible de etanol directo (CCED), por otra parte, son más aceptables para los consumidores y para el mercado en comparación con el metanol, que es tóxico. El etanol tiene una energía específica (6.67 kWh/kg) mayor que el etanol (5.54 kWh/kg). El etanol se puede obtener a partir de material vegetal renovable, como cultivos alimentarios (por ejemplo: cereales, granos, caña de azúcar, remolacha azucarera, etc.) u otras formas de biomasa como pasto.

### *1.2.3.2 Celdas de combustible biológicas*

Las celdas de combustible biológicas son arreglos que utilizan células, catalizadores biológicos, microorganismos y/o enzimas para convertir energía química en energía eléctrica (Rozendal y col., 2008). En estas CC, la corriente es generada directamente de un biocombustible por la actividad biológica. El aspecto distintivo biológico es que las reacciones en el electrodo son promovidas por enzimas en lugar de catalizadores convencionales como el platino.

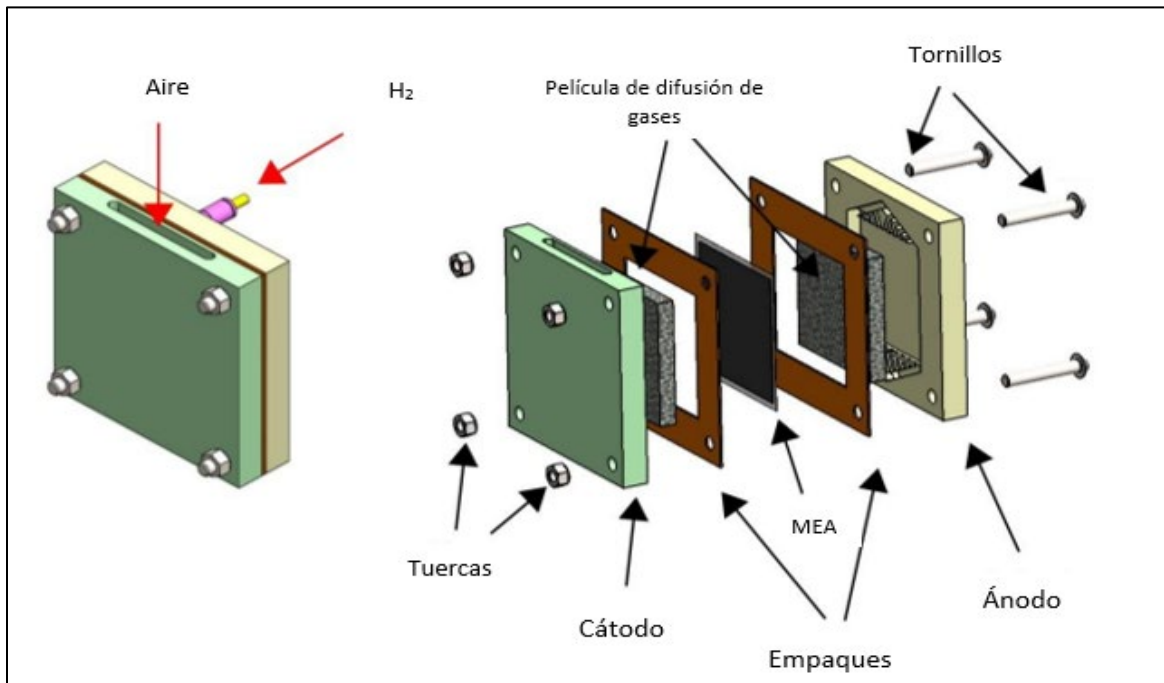
La temperatura puede situarse entre 15 °C y 45 °C (Ogungbemi y col., 2020), trabajan en condiciones de pH neutro (Haseli 2018), se utiliza biomasa compleja como combustible anódico y son una promesa de generación eléctrica con impacto ambiental moderado (Wang y col., 2005). Bajo condiciones anaeróbicas los microorganismos en el ánodo pueden oxidar azúcares para producir dióxido de carbono, protones y electrones, como se muestra en la **Ecuación 18**.



Esos electrones pueden ser recuperados tanto de manera directa (libre de mediador) o indirectamente utilizando mediadores no biológicos, usualmente pigmentos coloridos electroactivos como tionina, azul de metilo, ácido húmico o rojo neutral en estado oxidado o reducido para mediar la liberación de electrones en el compartimento del ánodo. Las CC de tipo biológico que utilizan bacterias son llamadas Celdas microbianas de biocombustible. En ellas, la reacción redox es catalizada por bacterias. Su uso para la oxidación electroquímica de combustibles es ventajoso debido a que elimina la necesidad de aislamiento de enzimas y aun así permite reacciones enzimáticas múltiples llevadas a cabo en condiciones cercanas a su ambiente natural (Mohammed y col., 2019).

### 1.3 Estructura básica de una celda de combustible

Una CC está compuesta de tres componentes activos principales: un electrodo para el combustible (ánodo), un electrodo para el oxidante (cátodo) y un electrolito entre los dos electrodos (Sossina, 2003), además de otros componentes secundarios (**Figura 1.12**).



**Figura 1.12.** Diagrama de diseño básico de una celda de combustible (Baroutaji y col., 2014).

**Electrolito:** El electrolito es la parte de la celda electroquímica que conduce la carga en forma de iones. La propiedad más importante que debe tener un material candidato a electrolito es, por supuesto, la conductividad iónica. En el electrolito se transferirán las cargas para que puedan llevarse a cabo las reacciones electroquímicas del ánodo y del cátodo y así poder cerrar el circuito. El electrolito ideal para una CC no solo es altamente conductor, también debe ser impermeable a gases, electrónicamente resistivo y químicamente estable en una amplia gama de condiciones (Pandey y col., 2016).

**Cátodo:** Es la región de la celda donde ocurre la reacción electroquímica de reducción en una interfase.

**Ánodo:** Es la región de la celda donde ocurre la reacción electroquímica de oxidación en una interfase.

Tanto el cátodo como el ánodo funcionan como catalizadores de las reacciones electroquímicas y se encuentran entre la capa de difusión de gases y el electrolito. Un electrodo ideal debe transportar especies líquidas o gaseosas, iones y electrones, y, en los puntos donde se encuentran los tres, los denominados límites de triple punto, los electrocatalizadores deben catalizar rápidamente la electro-oxidación en el ánodo o la electro-reducción en el cátodo. Por tanto, los electrodos deben ser porosos,

conductores electrónica e iónica, activos electroquímicamente y tener áreas superficiales elevadas.

**Película de difusión de gases (PDG):** Este componente funciona como colector, así como membrana de difusión. Se sitúa por la parte de afuera de las capas catalizadoras y facilita el transporte de reactivos hacia las capas catalizadoras, así como remover los productos de la reacción para desecharlos o recircularlos (Foley y col., 2010).

**Circuito externo:** Esta parte de la celda encargada de transportar los electrones desde el ánodo al cátodo.

**Láminas bipolares/interconector:** Estos componentes sirven para conectar entre sí diferentes CC en un arreglo de celdas. El interconector ideal tiene alta conductividad electrónica, excelente permeabilidad, y estabilidad química bajo condiciones tanto oxidantes o reductoras (Pant y col., 2011a).

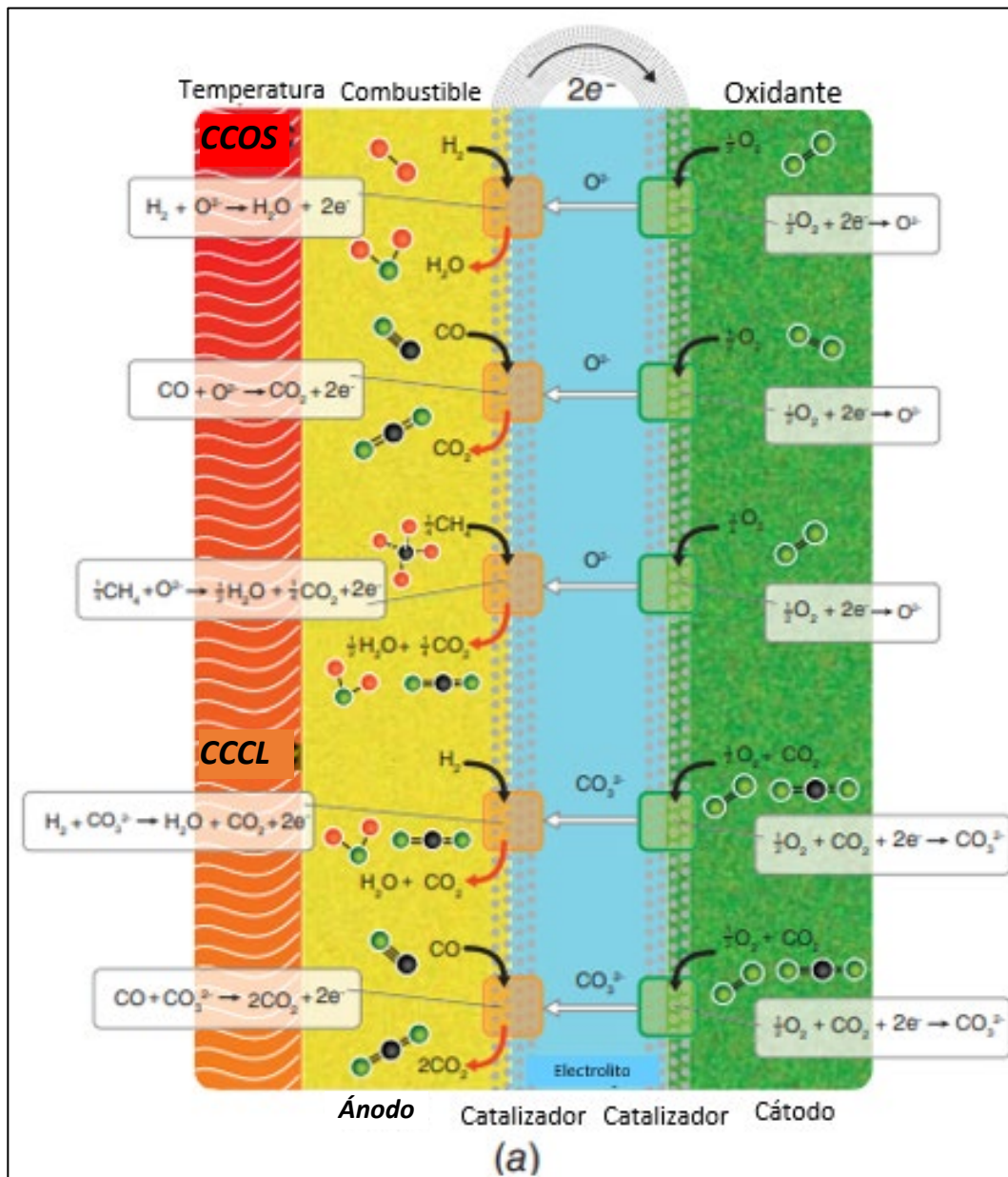
#### 1.4 Condiciones de operación

Como se desarrolla en la **sección 1.2**, las CC desarrolladas hasta ahora tienen componentes variados dependiendo el tipo de celda. También se ha descrito que, debido a estos componentes, como los electrolitos en cuestión, se pueden utilizar diferentes combustibles desde los más comunes a los más complejos y caros de almacenar. ¿En qué condiciones deben trabajar las CC? En la **Figura 1.13** se muestra cómo varían las condiciones de temperatura de las celdas. Aunque en todas se llevará a cabo una reacción redox catalizada por electrodos, las temperaturas varían desde los 25° hasta los 1,000°C en el caso de las CCOS. En la Tabla 1.1 se resumen las condiciones de operación para las diferentes CC.

Cada celda tiene condiciones de operación diferentes, y esto puede suponer tanto una ventaja como desventajas según sea el caso. No todos los tipos de celdas tienen el mismo nicho de aplicación: las CCLD mucha energía con combustible fácil de manejar, pero no ofrecen una potencia alta. Por otro lado, las celdas de óxido sólido ofrecen una gran potencia, pero tienen componentes bastante costosos.

La energía del combustible que no es convertida en electricidad dentro de la celda se convierte en calor residual como en las máquinas de calor. El calor residual de

las celdas de alta temperatura es más útil que el originado por celdas de baja temperatura (Sharaf y col., 2018).



**Figura 1.13.** Esquema de condiciones operativas de temperatura para los tipos más comunes de celdas de combustible a) Celdas de combustible de alta temperatura (O'Hayre y col., 2018).



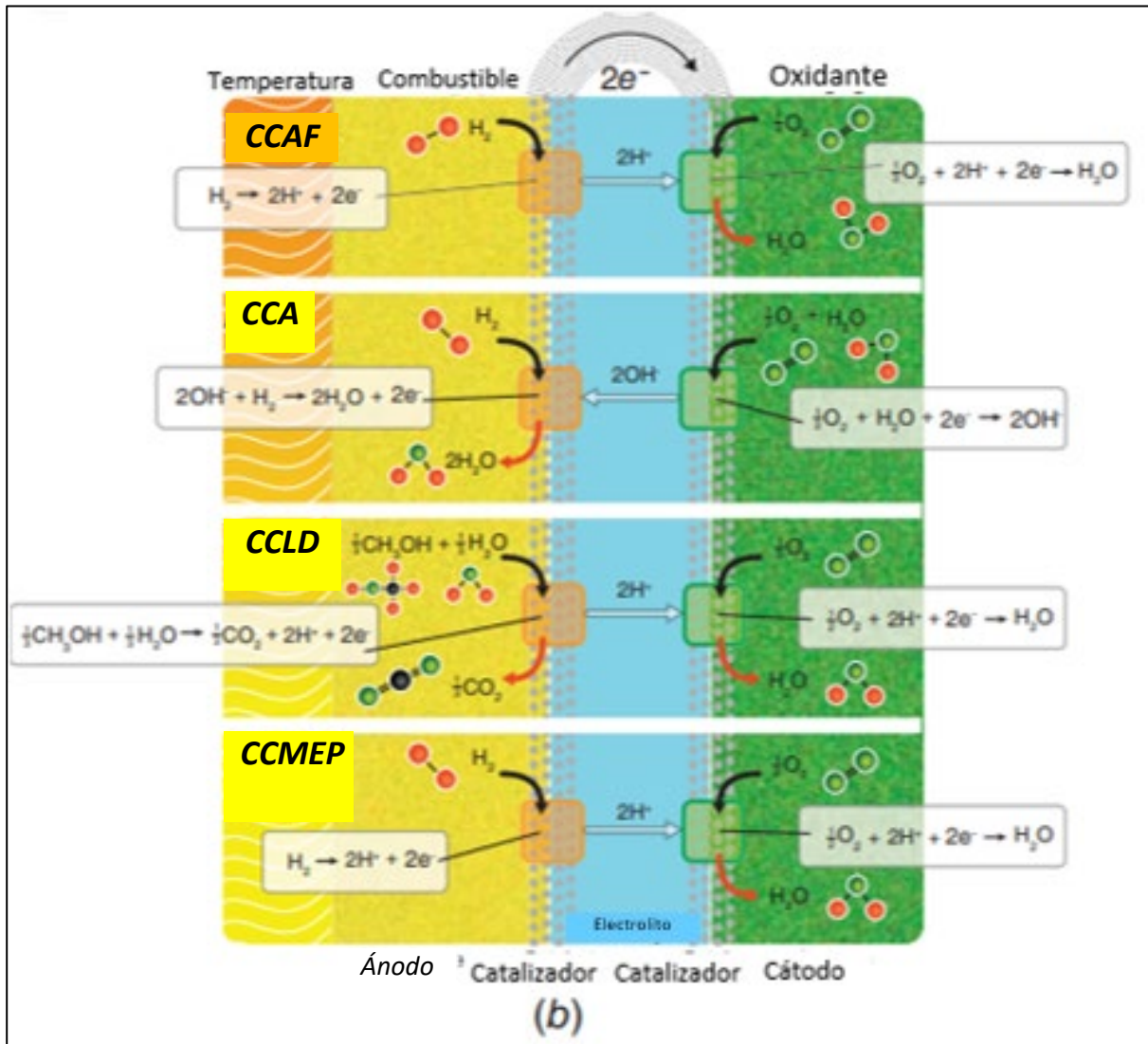


Figura 1.13. (Continuación) b) Celdas de combustible de baja y media temperatura (O'Hayre y col., 2018).

**Tabla 1.1 Condiciones de operación de los diferentes tipos de CC**

<b>Tipo de celda</b>	<b>Temperatura de operación [°C]</b>	<b>Contaminantes</b>	<b>Uso</b>	<b>Referencia</b>
Celda de combustible de membrana de electrolito polimérico (CCMEP)	<80	CO, CO <sub>2</sub> , HS, SO <sub>x</sub>	Emergencia Automóviles	Dicks y col., 2018
Celda de combustible alcalina (CCA)	50-200	SO <sub>x</sub> , CO <sub>2</sub> , CO	Investigación, Espacial	Sharaf y col., 2014
Celda de combustible de ácido fosfórico (CCAF)	150-180	SO <sub>x</sub>	Sistemas auxiliares	Sharaf y col., 2014
Celda de combustible de óxido sólido (CCOS)	500 - 100	SO <sub>x</sub>	Estacionario	Sharaf y col., 2014
Celda de combustible de carbonato líquido (CCCL)	~650	SO <sub>x</sub>	Estacionario	Dicks, 2004
Celda microbiana de biocombustible (CMB)	15-45	CO	Investigación	Sharaf y col., 2014
Celda de Combustible de Líquido Directo (CCLD)	20-90	CO	Dispositivos pequeños	Sharaf y col., 2014

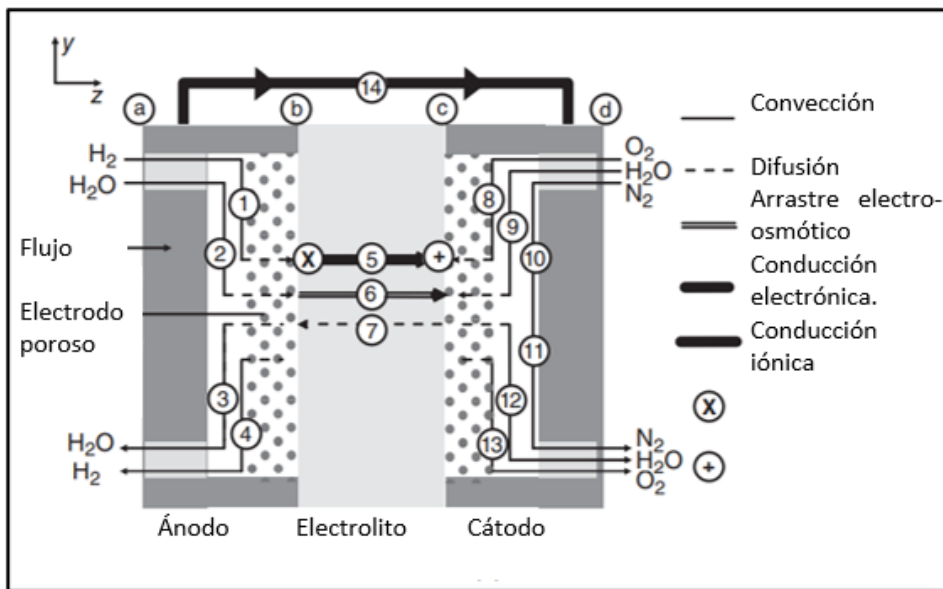


## Capítulo II Tecnología de una celda de combustible

### 2.1 Diseño

El diseño de una celda de combustible es una tarea que involucra múltiples pasos y variables a desarrollar y optimizar. Ogungbemi y colaboradores (2020) enlistan 25 variables a estudiar que pueden ser optimizadas en las CC para realizar los mejores diseños. En la literatura se pueden encontrar numerosos trabajos de diseño de una celda (Du, 2021). Uno de los nichos fundamentales en el diseño de una CC es la capacidad de modelar su comportamiento respecto de variables medibles y controlables, como la cantidad de combustible o la geometría de los dispositivos.

Pueden utilizarse modelos de CC simplificados en 1D para explorar algunos de estos parámetros para su diseño. Los flujos en la **Figura 2.1** se pueden relacionar entre sí utilizando el principio de equilibrio de flujo. El equilibrio de flujo expresa la idea de que lo que entra debe salir. La densidad de corriente producida por la pila de combustible debe ser igual al flujo de protones a través del electrolito, que debe relacionarse al flujo de hidrógeno hacia la capa de catalizador del ánodo, que debe ser igual al flujo de oxígeno hacia la capa de catalizador del cátodo (O'Hayre y col., 2016). Esto se expresa matemáticamente en la **Ecuación 19**:



**Figura 2.1.** Esquema de las direcciones de flujo de cada combustible en una CCMEP (O'Hayre y col., 2016).

$$\frac{j}{2F} = \frac{J_{H^+}}{2} = J_{H_2}^A = 2J_{O_2}^C = S_{H_2O}^C \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde  $j$ ,  $F$  y  $J$  representan: la densidad de corriente ( $A/cm^2$ ), la constante de Faraday (96,484 Cmol) y el flujo molar ( $mol/Scm^2$ ), respectivamente;  $J_{H_2}^A$  representa el flujo neto de  $H_2$  en el ánodo,  $J_{O_2}^C$  representa el flujo neto de oxígeno en el cátodo y  $S_{H_2O}^C$  la rapidez de generación de agua ( $mol/Scm^2$ ) en el cátodo, que es igual al flujo neto de  $H_2$ . El flujo total de agua dentro de la capa catalizadora del ánodo debe ser igual al flujo neto de agua a lo largo del electrolito, lo cual debe ser igual al flujo neto de agua que sale de la capa catalítica del cátodo. La generación de agua en el cátodo también debe ser incluida para un balance de flujo correcto. Expresado matemáticamente como:

$$J_{H_2O}^A = J_{H_2O}^M = J_{H_2O}^C - \frac{j}{2F} \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde  $J_{H_2O}^A$ ,  $J_{H_2O}^M$  y  $J_{H_2O}^C$  representan el flujo neto en la capa catalítica del ánodo, a lo largo del electrolito y fuera de la capa electrolítica del cátodo. Por conveniencia se introduce el término  $\alpha$  que representa la relación entre el flujo neto de agua en la membrana y el flujo neto de carga.

$$\alpha = \frac{J_{H_2O}^M}{j/2F} \quad \text{Ecuación 21}$$

Combinando la **Ecuación 21** con **Ecuación 3** se puede obtener las siguientes expresiones:

$$J_{H_2O}^C = \frac{j}{2F} (1 + \alpha) \quad \text{Ecuación 22}$$

$$\therefore \frac{j}{2F} = \frac{J_{H^+}^M}{2} = J_{H_2}^A = 2J_{O_2}^C = \frac{J_{H_2O}^A}{\alpha} = \frac{J_{H_2O}^M}{\alpha} = \frac{J_{H_2O}^C}{1+\alpha} \quad \text{Ecuación 23}$$

Así se pueden fijar las de control para el ánodo, la membrana y el cátodo. La densidad de corriente  $j$  usualmente es la cantidad conocida en el balance de flujo. Al resolver las ecuaciones del modelo en función de  $j$  se podrá tener información precisa de la concentración de oxígeno en la capa catalítica del cátodo y de la concentración de agua en la membrana electrolítica.

Con esta información se pueden calcular los sobrepotenciales de carácter óhmico y de activación para la CC, permitiendo determinar el potencial de operación. Si se posee un balance de flujo para las especies dentro de la CC, solo deben escribirse las ecuaciones que describen el movimiento y la interacción de las especies dentro de la CC. Este modelado sencillo de las CC se considera en 1D a partir del flujo de los reactivos y de productos debe tener ciertas suposiciones (O'Hayre y col., 2016):

- *El transporte convectivo en los canales de flujo se ignora.*
- *El transporte difusivo en los canales de flujo se ignora.*
- *Se asume que las pérdidas óhmicas vienen de la membrana electrolítica.*
- *Se ignora la cinética de reacción en el ánodo. Las pérdidas por factores cinéticos están determinadas por la concentración de oxígeno en la membrana catalítica del cátodo.*
- *Se asume que las capas catalizadoras son extremadamente delgadas, se comportan como interfases (~10 μm). Se pueden, por tanto, ignorar los procesos de conducción, convección y difusión, solo ocurre la reacción química.*
- *El agua solo existe en forma de vapor.*

Al resolver esas ecuaciones, se puede determinar el perfil de concentraciones de H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, y N<sub>2</sub> a lo largo de la CC. En este modelo el potencial, V, obtenido en la CC depende del potencial termodinámico, de la pérdida óhmica ( $\eta_{\text{óhmica}}$ ) y pérdida en el cátodo ( $\eta_{\text{cátodo}}$ ):

$$V = E_{\text{termo}} - \eta_{\text{óhmica}} - \eta_{\text{cátodo}}$$

### Capa de electrodo:

$$J_i = \frac{-pD_{ij}^{\text{eff}}}{RT} \frac{dx_i}{dz} \quad \text{Ecuación 24}$$

Donde  $x_i$  representa la fracción molar de la especie  $i$  y  $p$  es la presión total del gas (Pa) en el electrodo, que satisface  $P_i = Px_i$  y la difusividad efectiva,  $D_{ij}^{\text{eff}}$  que depende de la porosidad del medio.  $Z$  es la dirección hacia donde fluye la especie  $i$ .

### Electrolito:

$$n_{\text{arrastre}} = n_{\text{arrastre}}^{\text{Sat}} \frac{\lambda}{22}, \quad 0 < \lambda < 22 \quad \text{Ecuación 25}$$

$$n_{\text{arrastre}} = n \frac{H_2O}{H^+} \quad \text{Ecuación 26}$$

Donde  $n_{arrastre}$  representa el coeficiente de arrastre osmótico definido como el número n de moléculas de agua acompañando por cada protón a lo largo de la membrana ( $n_{arrastre} = n_{H_2O}/H^+$ ) y  $n_{arrastre}^{Sat} = n_{arrastre}$  en condiciones de saturación. El contenido de agua ( $\lambda$ ) en Nafion® se define como la relación entre el número de moléculas de agua y el número de sitios cargados ( $SO_3^- H^+$ ), teniendo un máximo usual de 22.

$$\therefore J_{H_2O,arrastre}^M = 2n_{arrastre}^{Sat} \frac{\lambda}{22} = 2n_{arrastre}^{Sat} \frac{j}{2F} \quad \text{Ecuación 27}$$

Además del flujo por el arrastre,  $J_{H_2O,reversa}^M$  en este sentido representa el flujo debido a una diferencia de concentración a lo largo de la membrana electrolítica, que actúa en sentido negativo del arrastre.

$$J_{H_2O,reversa}^M = \frac{\rho_{dry}}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz} \quad \text{Ecuación 28}$$

Y  $\rho_{dry}$  es la densidad de Nafion humedecido ( $kg \cdot m^{-3}$ ),  $M_m$  es el peso equivalente del Nafion ( $kg \cdot mol$ ), y  $z$  es la dirección hacia donde crece el grosor de la membrana. El flujo de agua en la membrana está, entonces, gobernado por dos fenómenos.

$$J_{H_2O}^M = 2n_{drag}^{Sat} \frac{j}{2F} \frac{\lambda}{22} - \frac{\rho_{dry}}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz} \quad \text{Ecuación 29}$$

Los resultados experimentales sugieren que  $\lambda$  puede variar desde casi 0 (para Nafion completamente deshidratado) a 22 para saturación completa.

Si se calcula la resistencia específica por área de la CC,  $ASR_m$ :

$$ASR_m = \int_0^{\tau_m} \frac{dz}{\sigma(z)} \quad \text{Ecuación 30}$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad en la membrana dependiente de la coordenada  $z$ , y  $\tau_m$  es el grosor de la membrana.

$$\sigma(T, \lambda) = \sigma_{303K}(\lambda) e^{[1268 (\frac{1}{303} - \frac{1}{T})]} \quad \text{Ecuación 31}$$

$$\sigma_{303K}(\lambda) = 0.005193\lambda - 0.00326 \quad \text{Ecuación 32}$$

Entonces, el sobrepotencial óhmico debido a la resistencia de la membrana en la CCMEP es aproximadamente:

$$\eta_{ohmica} = j \times ASR_m \quad \text{Ecuación 33}$$

$$\eta_{ohmica} = \left[ \frac{\rho_{dry}}{M_m} D \lambda \frac{d\lambda}{dz} - \frac{J_{H_2O}^M}{2n_{drag}^{SAT}} \frac{22}{\lambda} 2F \right] x ASRm \quad \text{Ecuación 34}$$

### Catalizador:

La caída de potencial está dada de forma directa por la ecuación de Taffel (**Ecuación 35**).

$$\eta_{cátodo} = \frac{RT}{4\alpha F} \ln \frac{j c_{O_2}^0}{j_0 c_{O_2}} \quad \text{Ecuación 35}$$

$$\eta_{cátodo} = \frac{RT}{4\alpha F} \ln \frac{j}{j_0 p^c x_{O_2}} \quad \text{Ecuación 36}$$

Por lo que el potencial de la celda,  $V$ , resulta ser:

$$V = V_{termo} - \left[ \frac{\rho_{dry}}{M_m} D \lambda \frac{d\lambda}{dz} - \frac{J_{H_2O}^M}{2n_{drag}^{SAT}} \frac{22}{\lambda} 2F \right] x ASRm - \frac{RT}{4\alpha F} \ln \frac{j}{j_0 p^c x_{O_2}} \quad \text{Ecuación 36}$$

Con este modelo simple se pueden obtener datos de concentraciones de los fluidos en la CC y así modelar su desempeño eléctrico. Sin embargo, esta simplificación puede arrojar solo información muy básica. El objetivo principal de un proceso de diseño es construir un sistema que logre ciertas metas diseño (o especificaciones). Las especificaciones más comunes a menudo incluyen potencia específica, peso, volumen, costo, tiempo de vida y criterios de mantenimiento. Estas especificaciones a lograr cambiarán drásticamente dependiendo de la aplicación de la CC.

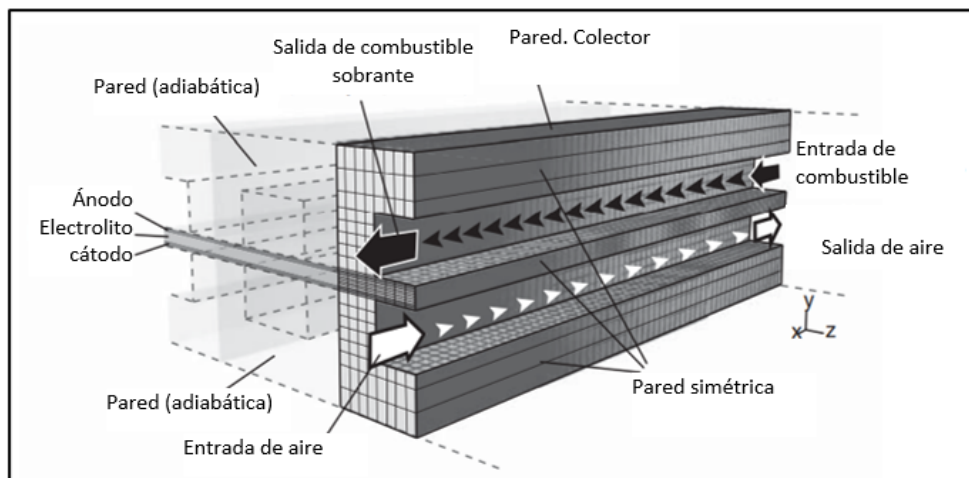
A medida que se introducen niveles de detalle, el modelado de pilas de combustible se vuelve más difícil rápidamente. Para el caso del modelo 1D, se enunciaron una serie de supuestos simplificadores para mantener el sistema manejable. Al relajar algunas de estas suposiciones, se puede generar un modelo de CC más preciso. Sin embargo, esta precisión tiene el costo de una complejidad mucho mayor (O'Hayre y col., 2016).

### Modelos de CC basados en Dinámica Computacional de Fluidos (DCF)

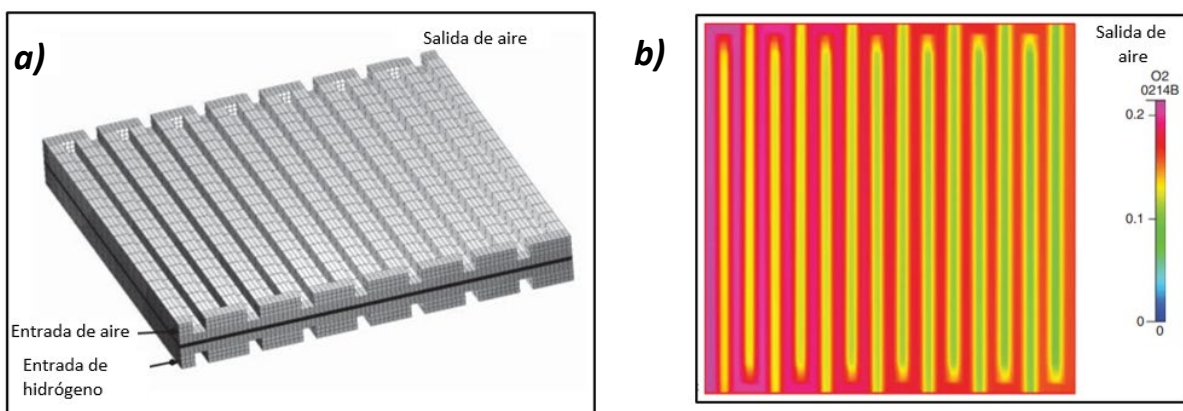
Estos modelos se basan en la obtención de soluciones numéricas para los problemas de flujo de la CC mediante ordenadores. Esta herramienta puede implementar modelos de 2D donde los reactivos se mueven en varias direcciones dependiendo de las geometrías

de los canales por donde pasan (**Figura 2.2**). Con estos modelos se pueden obtener predicciones teóricas de las curvas de polarización ( $j$  vs  $V$ ) y los perfiles de concentración dependiendo la geometría de los canales por donde pasan los reactivos.

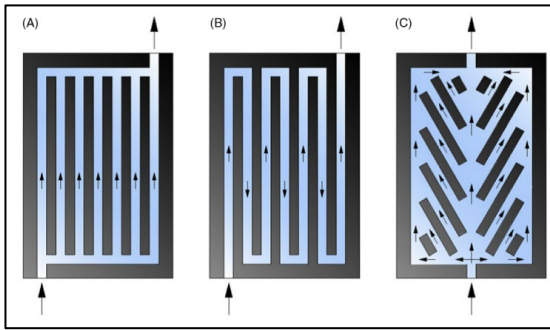
El uso de DCF permite estimaciones más precisas del rendimiento de la pila de combustible, y aún más importante, un DCF puede proveer información en tres dimensiones dentro de la CC. Por ejemplo, se puede averiguar qué partes de la celda de combustible podrían carecer de hidrógeno, o de aire o qué partes de la celda de combustible podrían alcanzar temperaturas inaceptablemente altas (**Figura 2.3**). Esto brinda oportunidades de diseño para CC con mejores desempeños (**Figuras 2.4 y 2.5**).



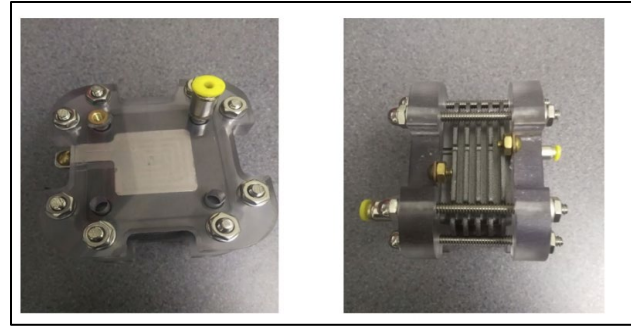
**Figura 2.2.** Esquema de diseño geométrico de una CC con variables modelables mediante Dinámica Computacional de Fluidos (O'Hayre y col., 2016).



**Figura 2.3.** Esquema de alimentación de una CC en forma de serpentin. a) Esquema de canales de flujo con diseño de serpentin para ambos reactivos, hidrógeno y oxígeno del aire. b) Modelado mediante CFD de perfiles de concentración de gas a través de la alimentación del mismo desde la entrada hasta la salida del mismo (O'Hayre y col., 2016).

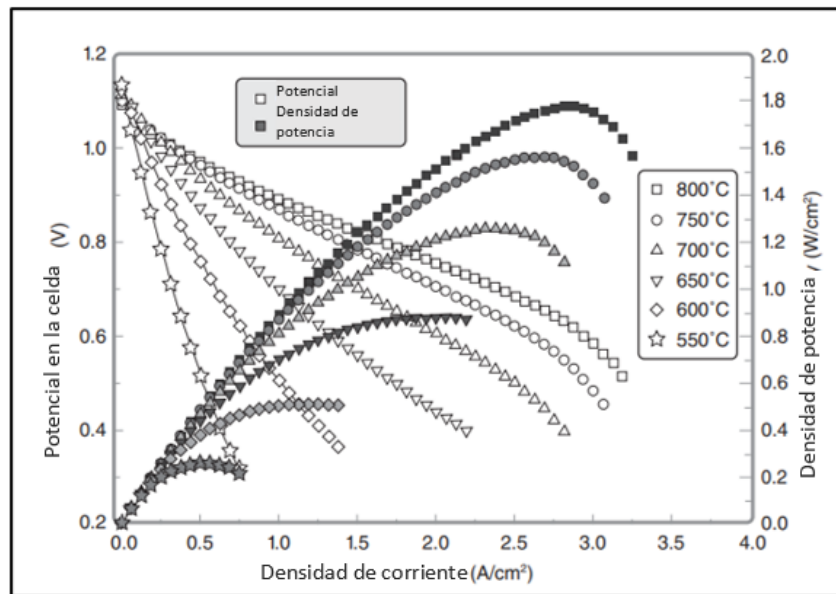


**Figura 2.4.** Diferentes geometrías utilizadas en la alimentación de cada uno de los reactivos con diferentes desempeños (Ogungbemi y col., 2020).



**Figura 2.5.** Diseño de una celda de combustible con alimentación en serpentin (Ogungbemi y col., 2019).

A menudo la propiedad física más importante a calcular es la corriente de salida predicha para la CC. Esta corriente podría ser obtenida integrando la densidad de corriente a lo largo del ancho de barrera colectora de corriente. Con esta aproximación también se pueden hacer simulaciones por computadora de curvas de polarización dentro de la selva, como en la **Figura 2.6**.



**Figura 2.6.** Curva de polarización predicha por un modelo de CFD a diferentes temperaturas (O'Hayre y col.,2016).

## 2.2 Eficiencia

Parece que no existe una definición universalmente aceptada del trabajo máximo que pueden obtenerse de las pilas de combustible. A menudo se piensa que el trabajo máximo de una pila de combustible es el cambio en la energía de Gibbs (Ahmed y

Krumpelt, 2001; Lucia, 2014), lo cual es correcto sin tomar en cuenta algunos cambios además de la simple reacción de oxidación del hidrógeno.

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f \quad \text{Ecuación 37}$$

$$\Delta H_f = -h_{H_2} - h_{O_2} + h_{H_2O} \quad \text{Ecuación 38}$$

$$\Delta S_f = -S_{H_2} - S_{O_2} + S_{H_2O} \quad \text{Ecuación 39}$$

Donde  $\Delta G_i$ ,  $\Delta H_i$  y  $\Delta S_i$  son el cambio en la energía libre de Gibbs, el cambio en la entalpía y el cambio en la entropía de la reacción respectivamente. De acuerdo a las leyes de Faraday de la electrólisis se puede asumir que el potencial reversible para la reacción será  $E_{rev}$ .

$$E_{rev} = -\frac{\Delta G_f}{nF} \quad \text{Ecuación 40}$$

Una de las características más importantes de las CC en general es su independencia del Ciclo de Carnot. En realidad, la eficiencia de las celdas de combustible es mayor si se aplican correctamente las ecuaciones termodinámicas acordes al problema de acuerdo con Haseli (2018). Para comparar la eficiencia máxima similar a la eficiencia de Carnot en máquinas de calor se debe considerar tanto la energía que entra al sistema de CC como a la energía disponible para efectuar un trabajo externo.

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta G_f}{\Delta H_f} \quad \text{Ecuación 41}$$

$$\eta_{rev} = 1 - \frac{T\Delta S_f}{\Delta H_f} \quad \text{Ecuación 42}$$

$$W_{elec} = nFE_{rev} \quad \text{Ecuación 43}$$

Retomando la **Ecuación 3** como reacción de partida, se reescribe la reacción de la celda tomando en cuenta el trabajo realizado aplicando un balance de energía:

$$h_{H_2}(T_R) + \frac{1}{2}h_{O_2}(T_R) = W + h_{H_2O}(T_p) \quad \text{Ecuación 44}$$

$$h_i = hf_i + \int_{T_{ref}}^T C_{p_i} dT \quad \text{Ecuación 45}$$



Donde  $h_i$  es la entalpía del compuesto en cuestión,  $W$  es el trabajo realizado durante la reacción. Se debe notar que la entalpía  $h$  está dada por las contribuciones de la entalpía de formación del compuesto más la necesaria para llegar a una temperatura de reactivos  $T_R$  o temperatura de productos  $T_p$ , donde  $C_{p_i}$  refiere a la capacidad calorífica del compuesto en cuestión. Ahora se determina la generación de entropía debido al funcionamiento de la CC.

$$S_{FC} = S_{H_2O}(T_p, P_o) - S_{H_2}(T_R, P_o) - S_{O_2}(T_R, P_o) \quad \text{Ecuación 46}$$

Donde  $S_i$  está dada por el compuesto en cuestión,  $S_{FC}$  es la entropía total de la reacción y  $P_o$  la presión ambiente. Sin embargo, se debe tener la consideración de que el proceso de enfriamiento del producto  $H_2O$  conlleva un aumento de entropía, dando lugar a la

$S_{Total}$ :

$$\begin{aligned} S_{Total} &= S_{FC} + S_{enfriamiento} = S_{H_2O}(T_p, P_o) - S_{H_2}(T_R, P_o) - \frac{1}{2}S_{O_2}(T_R, P_o) \\ &= S_{H_2O}(T_p, P_o) - S_{H_2}(T_R, P_o) - \frac{1}{2}S_{O_2}(T_R, P_o) + \frac{Q}{T} + S_{H_2O}(T_o, P_o) - S_{H_2O}(T_p, P_o) \\ &= \frac{Q}{T} + S_{H_2O}(T_o, P_o) - S_{H_2}(T_p, P_o) - \frac{1}{2}S_{O_2}(T_R, P_o) \\ S_{Total} &= \frac{Q}{T} + S_{H_2O}(T_o, P_o) - S_{H_2}(T_p, P_o) - \frac{1}{2}S_{O_2}(T_R, P_o) \quad \text{Ecuación 47} \end{aligned}$$

Donde  $T_o$  y  $P_o$  son la temperatura y la presión ambientes. Donde:

$$Q = h_{H_2O}(T_p) - h_{H_2O}(T_o) \quad \text{Ecuación 48}$$

Si se combinan **las ecuaciones 20,22 y 23 se obtiene:**

$$T_o S_{tot} + W = E + T_o \left[ S(T_o, P_o) - S_{H_2}(T_R, P_o) - \frac{1}{2}S_{O_2}(T_R, P_o) \right] \quad \text{Ecuación 49}$$

Se iguala  $S_{tot} = 0$  y se obtiene una expresión para el trabajo máximo:

$$W_{max} = E + T_o \left[ S(T_o, P_o) - S_{H_2}(T_R, P_o) - \frac{1}{2}S_{O_2}(T_R, P_o) \right] \quad \text{Ecuación 50}$$

Donde

$$E = h_{H_2}(T_R) + \frac{1}{2}h_{O_2}(T_R) - h_{H_2O}(T_o) \quad \text{Ecuación 51}$$

Se puede inferir de la **Ecuación 25** que la cantidad total de calor disipado al exterior en el trabajo máximo es:

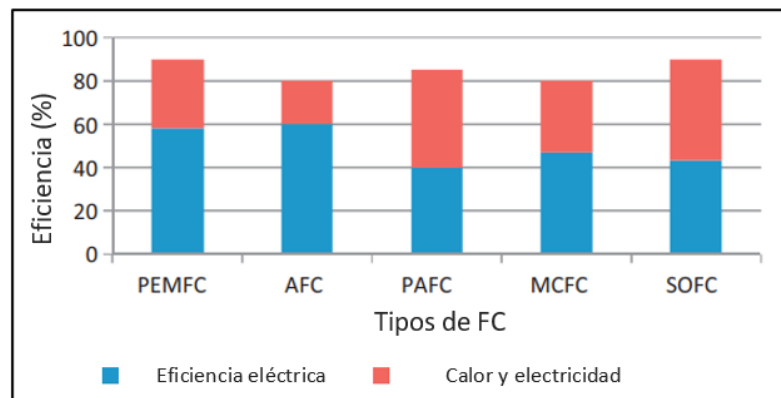
$$Q = -T_o \left[ S_{H_2O}(T_o, P_o) - S_{H_2}(T_R, P_o) - \frac{1}{2}S_{O_2}(T_R, P_o) \right] \quad \text{Ecuación 52}$$

Entonces, la eficiencia máxima  $\eta_{max}$  de una celda de combustible que utiliza hidrógeno es:

$$\eta_{max} = \frac{W_{max}}{E} = 1 + T_o \left[ \frac{S_{H_2O}(T_o, P_o) - S_{H_2}(T_R, P_o) - \frac{1}{2}S_{O_2}(T_R, P_o)}{E} \right] \quad \text{Ecuación 53}$$

Las celdas de combustible a menudo producen solo una pequeña cantidad de carga debido a la diminuta área de contacto entre electrodos, electrolito y el gas. Otro problema a tomar en cuenta es la distancia entre electrodos. Para mejorar la eficiencia de las celdas de combustible y maximizar el área de contacto una delgada película de electrolito con electrodos porosos planos es considerada para el electrolito y la penetración de gas (Mekhilef y col., 2012). La eficiencia de las celdas de combustible es de 30% a 90%. Mayor que un dispositivo regular de gasolina.

La ventaja más significativa y obvia de las CC de hidrógeno es que tienen *cero emisiones*. En otras palabras, los vehículos con sistemas de energía basados en CC no tienen impacto ambiental, o este es menor debido a que solo producen calor, agua y electricidad. Una máquina de combustión interna que usa gasolina como combustible produce óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, y óxidos de carbono (Dicks y Rand, 2003; Wang y col., 2005; Igot, 2002). En la **Figura 2.7** se muestra que las celdas de combustible no solo tienen el potencial para generar trabajo eléctrico a partir de la



**Figura 2.7.** Eficiencia de diferentes tipos de CC (Mekhilef y col., 2012).

reacción química, sino también la energía que el calor generado puede utilizarse como fuerza motriz en sistemas que sí utilicen el Ciclo de Carnot.

**Tabla 2.1 Comparación de las celdas de combustible con otras fuentes de generación de energía (Kirubakaran y col., 2009).**

	Motor alternativo de diesel	Generador con turbina	Fotovoltaica	Turbina de viento	Celda de combustible
Intervalo de potencia	500kW - 50MW	500 kW - 5MW	1 kW - 1 MW	10 kW - 1MW	200 kW - 2MW
Eficiencia	35%	29 - 42 %	6-19 %	25%	40-85%
Costo monetario (\$· KW)	200-350	450 - 870	6600	1000	1500 - 3000
Costo de operación mantenimiento (\$/kW)	0.002-0.015	0.005-0.0065	0.001-0.004	0.01	0.0019-0.0153

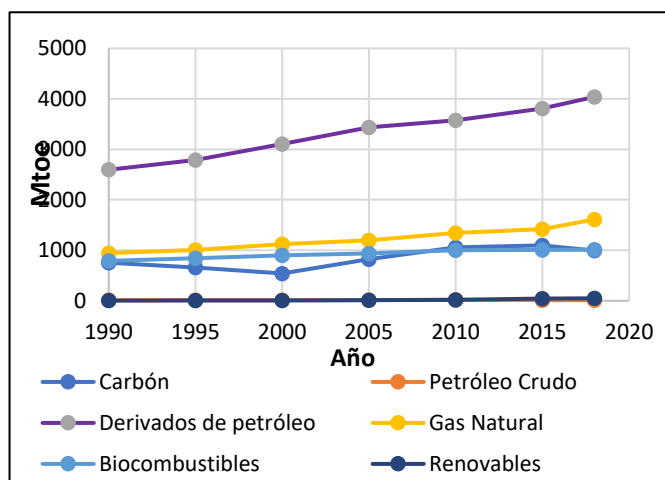
### 2.3 Aplicación

Las CC tienen una perspectiva de aplicación a mediano y largo plazo con grandes expectativas. Podrían convertirse en los dispositivos más utilizados para generación de energía eléctrica en el mundo si los precios se vuelven competitivos (MacFarlane y col., 2020; AIE, 2021a). Aunque actualmente no se cuenta con infraestructura suficiente para ser una fuente de energía realmente significativa, las CC proyectan oportunidades para tratar problemas como la emisión de gases de efecto invernadero (Kaur y Pal, 2019). Como se revisará en el capítulo IV existen varios proyectos de aplicación de alguna tecnología de CC a lo largo del mundo. La mayoría de ellos se encuentra en fase piloto y unas pocas se han implementado de manera regular estos proyectos construyendo infraestructura para su aplicación.

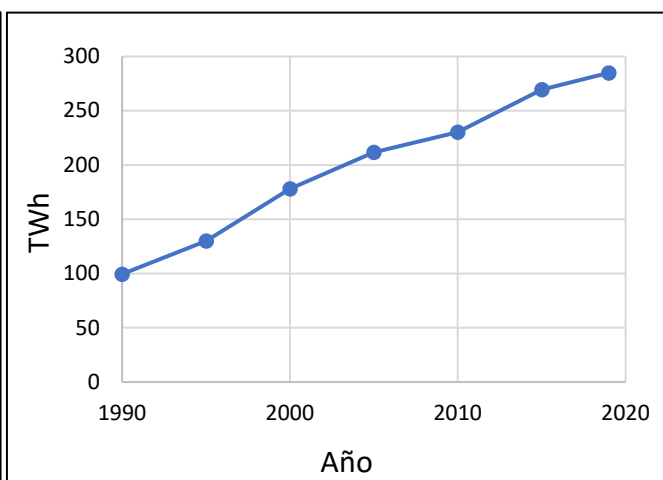
La primera aplicación relevante que tuvieron las CC se remonta a la década de los 60's con el uso de una CCA para propulsión de una nave espacial llevada al espacio por la NASA (O'Hayre y col., 2016). Este uso fue dado para uno de los proyectos de investigación más importantes de su década, en el contexto de la guerra fría, y fue una tecnología sumamente costosa como para que pudiese ser implementada en otros ámbitos ¿Qué elementos son necesarios para aplicar las CC de manera realista? Estos son descritos a continuación:

1. **Producción de hidrógeno a escala.** El hidrógeno es el combustible con la mayor cantidad de energía calorífica por unidad de masa (Züttel, 2004). Una de las

principales necesidades que requiere un régimen energético basado en alguna materia prima o reactivo específico es una infraestructura que garantice reabastecimiento en todo momento. Para el caso de automóviles con uso de hidrógeno se necesitarían estaciones de recarga no muy distantes entre sí. Para satisfacer esas estaciones de recarga sería necesario una producción en grandes cantidades del mismo. En las **Figuras 2.8 y 2.9** se muestra el consumo anual de energía dependiendo de su fuente.

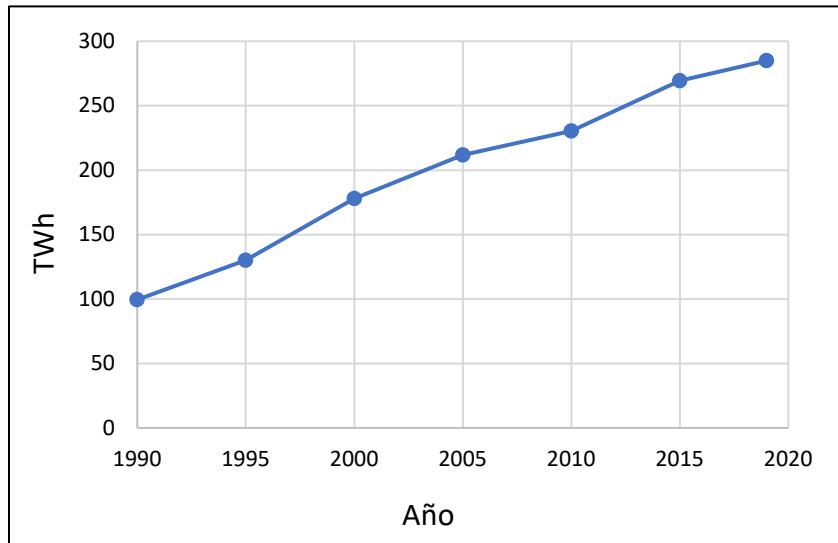


**Figura 2.8.** Consumo total final de energía por fuente en el mundo desde 1990 (AIEa, 2021).

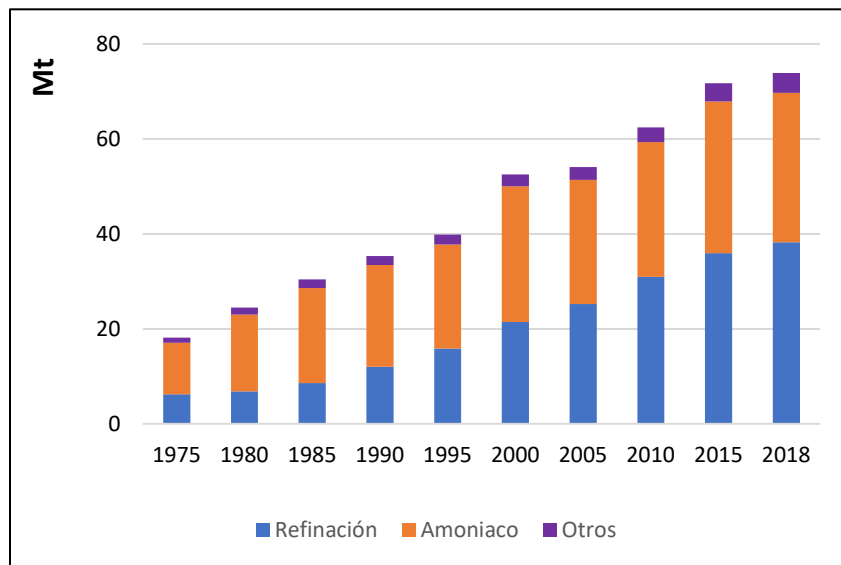


**Figura 2.9.** Evolución del consumo eléctrico **global** a lo largo del tiempo desde 1990, teraWatts hora (AIEb,

En 2018 el consumo eléctrico fue de 24,738 TWh (AIE, 2021b). En vistas de satisfacer la demanda global de combustible fósil tendría que ser producida una cantidad de hidrógeno de al menos  $10^{12}$  kg al año. En México se observa que el consumo de energía eléctrica no ha parado de aumentar (**Figura 2.10**). En la **Figura 2.11** se observa que ya hay una producción cuantiosa de hidrógeno a nivel mundial, y que está altamente relacionada con la producción de amoníaco para el proceso Haber-Bosch y para refinación de hidrocarburos.



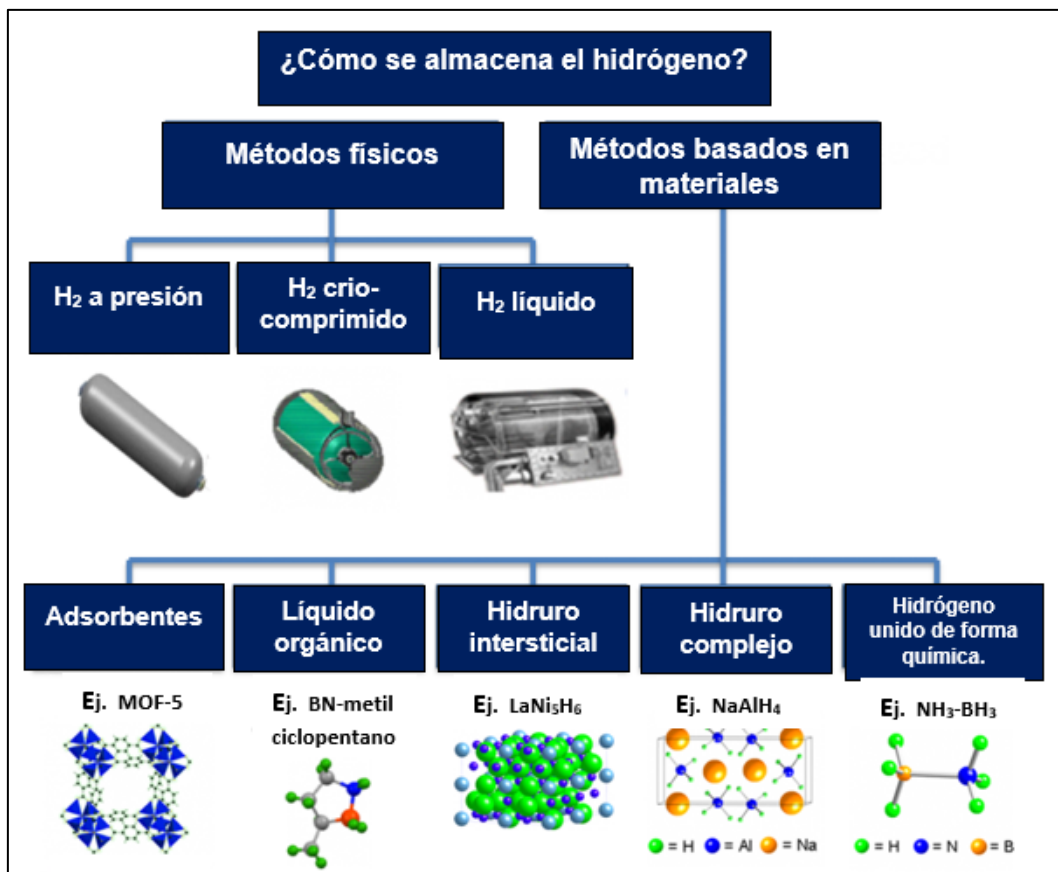
**Figura 2.10** Consumo eléctrico en **México** desde 1990 (AIEc, 2021).



**Figura 2.11.** Demanda global de hidrógeno y su utilización en el mundo desde 1975 (AIEc, 2021).

**2. Almacenamiento:** La aplicación de tecnologías de hidrógeno tiene un gran reto por superar, el almacenamiento. El gas hidrógeno es un combustible con una gran cantidad de energía por unidad de masa, 120 MJ/kg (Onnes y col., 1917). Sin embargo, al ser un gas, la densidad del combustible termina siendo bastante baja. Esto por sí mismo puede ser un problema, debido a que en principio se necesita una gran cantidad de espacio para almacenar masas comparables con algún combustible

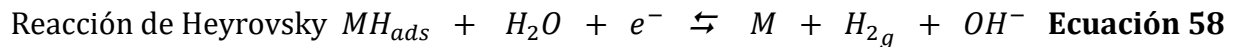
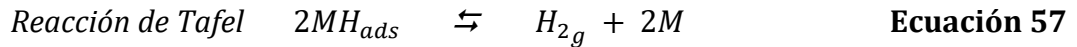
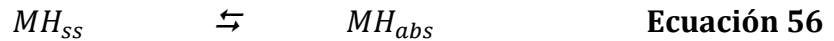
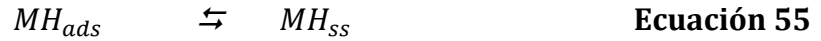
líquido, o la necesidad de nuevos métodos de almacenamiento. Manmeet y Pal (2019) enlistan los métodos de almacenamiento para hidrógeno (**Figura 2.12**).



**Figura 2.12.** Formas de almacenamiento de hidrógeno (D.E.E.U.U, 2021a).

- 3. Formación de hidruros metálicos:** Este método consiste en la reacción redox entre un metal y el hidrógeno formando enlaces covalentes que posteriormente pueden ser liberados aumentando la temperatura, disminuyendo la presión o por métodos electroquímicos.
- 4. Almacenamiento electroquímico de hidrógeno:** Se trata de un método donde hidrógeno atómico (H) es absorbido en un material captador de hidrógeno mediante descomposición electroquímica en un medio acuoso (Guo y col., 2013) para ser liberado después por un proceso de sorción (Li y col., 2016). Sin embargo en este proceso la disociación directa de H<sub>2</sub> a H en hidrógeno atómico está ausente (Eftekhari y Fang, 2017), lo que significa que no se puede almacenar H<sub>2</sub> previamente sintetizado, sino almacenarlo de forma indirecta. En este proceso

primero la adsorción y después la inserción de los átomos de H hasta el seno del material absorbente (Züttel, 2004).

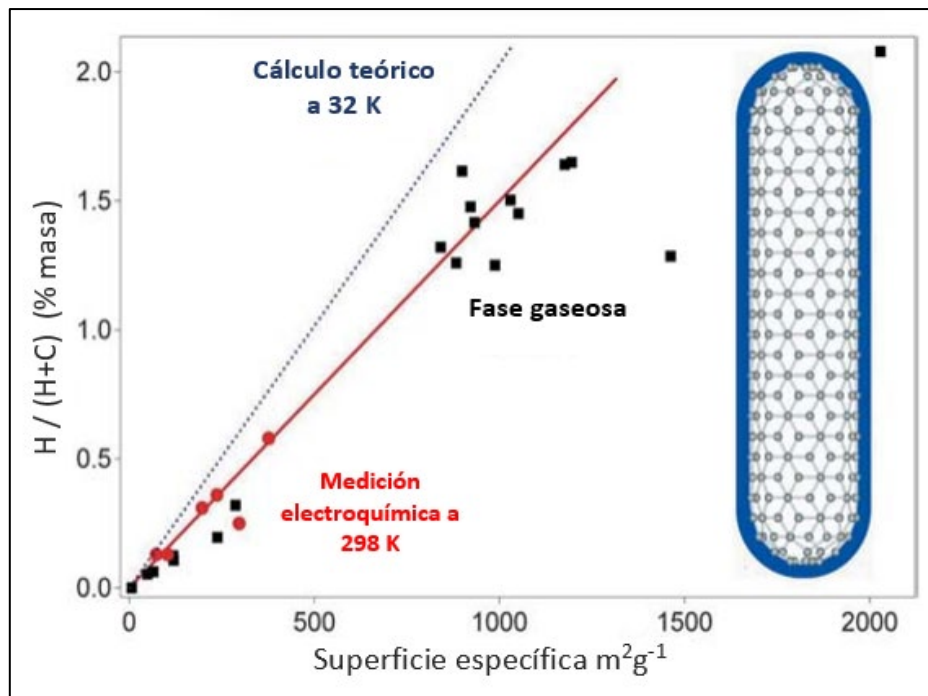


En el capítulo 4 de este documento se hablará de algunas aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno para uso en CC. Los métodos utilizados para almacenamiento electroquímico de hidrógeno son carga-descarga galvanostática, voltamperometría y espectroscopía de impedancia electrónica.

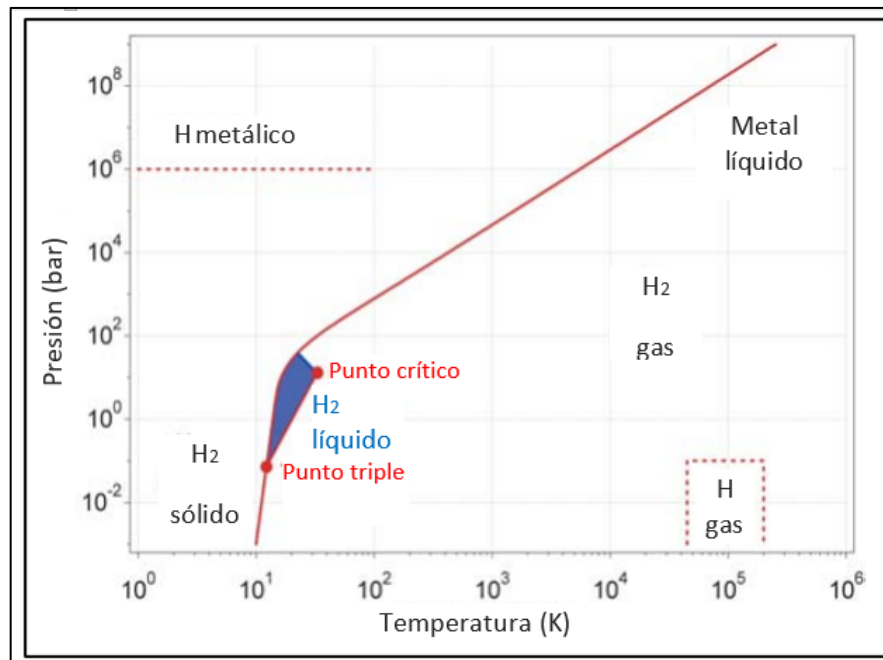
5. **Almacenamiento a alta presión:** El hidrógeno puede ser comprimido utilizando compresores mecánicos de pistones de tipo estándar arriba de 800 bar (Züttel, 2004). En la actualidad el almacenamiento de hidrógeno se lleva a cabo licuando el gas a temperaturas bajas de 30 K y con altas presiones, lo que conlleva a un aumento considerable en el costo de almacenamiento y transporte. Se debe tener en cuenta que la compresión isotérmica de hidrógeno desde 0.1 Mpa a 80 Mpa consume 2.21 kWh/kg. La densidad relativamente baja del hidrógeno, junto con las presiones tan altas en los sistemas son desventajas importantes los sistemas, son inconvenientes importantes del método de almacenamiento de alta. Nuevos materiales han permitido elevar la presión de almacenamiento hasta alcanzar densidades volumétricas de 36 kg/m<sup>3</sup> (Züttel, 2004) (**Figura 2.13**).

6. **Almacenamiento criogénico de hidrógeno:** El hidrógeno tiene una temperatura crítica de 33 K (Onnes y col., 1917) (**Figura 2.14**). La densidad volumétrica del hidrógeno líquido es de 36 kg/m<sup>3</sup> en estado líquido por lo que este es un método útil para almacenar hidrógeno. Generalmente se tiene que utilizar algún material catalizador para cambiar de hidrógeno *para* a hidrógeno *orto*, donde la suma de los

espines nucleares es 0 y 1 respectivamente, donde es más difícil el cambio de fase. La densidad volumétrica de <sup>1</sup>H hidrógeno líquido es de 70.8 kg/m<sup>3</sup>.



**Figura 2.13.** Esquema de la cantidad reversible de adsorción de hidrógeno contra el área superficial (Njkamp y col., 2004).



**Figura 2.14.** Diagrama de fases del hidrógeno (Züttel, 2004).



7. **Almacenamiento en estado sólido:** Este método consiste en la fisisorción del combustible en un absorbente, un sólido con una gran superficie de contacto. En el proceso de fisisorción, una molécula gaseosa interactúa con una gran cantidad de átomos en la superficie del sólido. La interacción está compuesta de dos términos: uno atractivo y repulsivo que disminuyen con la distancia entre la molécula y la superficie. En este método no se utiliza corriente eléctrica, se aprovecha la energía que tiene la superficie del material. La cantidad de hidrógeno que se puede almacenar es proporcional al área superficial del material.

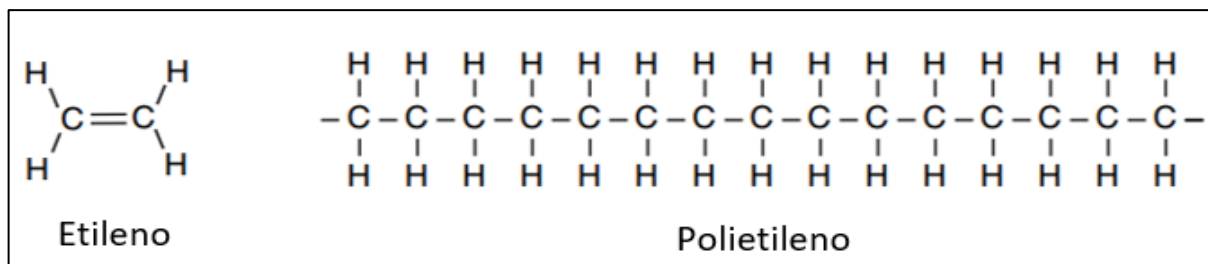
#### 2.4 Celdas de combustible de membrana de electrolito polimérico (CCMEP)

Como se explicó en el capítulo 1, en las CCMEP la reacción a partir de hidrógeno y oxígeno produce agua y es la fuerza motriz de la CC. Para llevar a cabo este proceso, el hidrógeno debe ser activado por un catalizador para formar iones hidronio ( $H_3O^+$ ), o partículas de otro tipo que contengan iones  $H^+$  que viajen a través de la membrana (O'Hayre y col., 2016). Al formarse  $H^+$  se liberan dos electrones que viajan a través de un circuito externo hasta llegar al cátodo, generando electricidad. Al llegar al cátodo, el electrón reduce al  $O_2$  y al unirse al protón se forma agua (Mekhilef y col., 2012).

La mayoría de las CC funcionan utilizando una membrana de electrolito polimérico (MEP). Las membranas de Nafion<sup>®</sup> son actualmente las más desarrolladas económicamente. La membrana que transporta el  $H^+$  en una CCMEP se compone de un polímero conductor (O'Hayre y col, 2016). El rendimiento de estas está altamente influenciado por la humedad en el ambiente y por la temperatura de operación. Temperaturas por arriba de  $100^\circ C$  provocan que la conducción iónica se vea disminuida hasta niveles demasiado bajos debido a la deshidratación (O'Hayre y col., 2016).

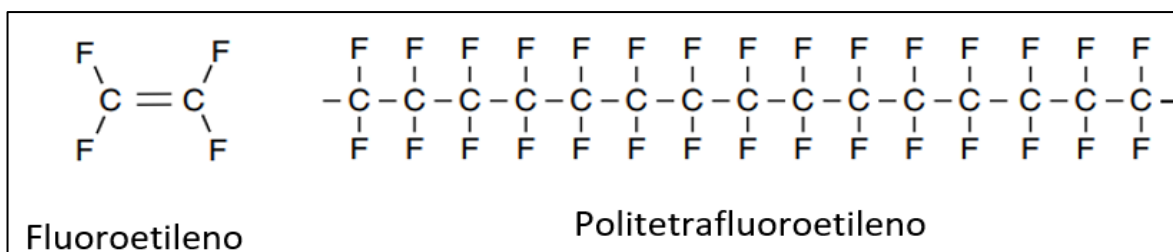
Las propiedades que debería tener una MEP ideal son: capacidad de funcionar por arriba de  $100^\circ C$ , eliminando gran parte del problema de la acumulación de agua; propiedades mecánicas de resistencia, estabilidad química ante contaminantes, y por supuesto, una alta conductividad iónica (O'Hayre y col., 2016). Las membranas más populares para CCMEP están hechas de algún subtipo de Nafion<sup>®</sup>. Este se compone de

un polímero con esqueleto perfluorado y después sulfonado similar a la estructura del Teflon®, esquematizado en las **Figuras 2.15**. El Nafion® por sí mismo es bastante costoso con un precio actual por arriba de 400 USD/m<sup>2</sup>.



**Figura 2.15** Estructura del polietileno (O'Hayre y col., 2016).

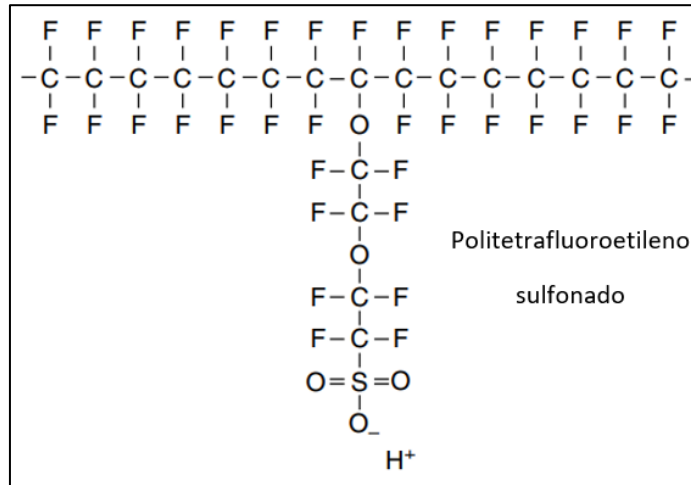
La síntesis del Nafion® generalmente comienza con el polímero polietileno, a menudo obtenido a partir de etileno. El polietileno es uno de los polímeros más utilizados, económicos y disponibles en todo el mundo. Si el etileno se expone a una fuente rica en flúor y se polimeriza se obtiene un polímero perfluorado como el de la **Figura 2.16**, donde los fuertes enlaces carbono-flúor C-F hacen que este material sea excepcionalmente resistente a ataques químicos. Este material por sí mismo es muy hidrofóbico, por lo que se utiliza como aditamento para expulsar el exceso de agua y así evitar inundaciones en el dispositivo (O'Hayre y col., 2016).



**Figura 2.16.** Estructura del politetrafluoroetileno (O'Hayre y col.,2016).

Posteriormente el polímero perfluorado tiene un tratamiento de sulfonación, un proceso ampliamente conocido y desarrollado. Cuando el polímero sulfonado es convertido a su forma básica, el grupo SO<sub>3</sub>-H es iónico, y la estructura polimérica posee carácter iónico y es llamado *ionómero*. Al poseer este carácter iónico el polímero, al menos en estos sitios adquiere un carácter hidrofílico (**Figura 2.17**).

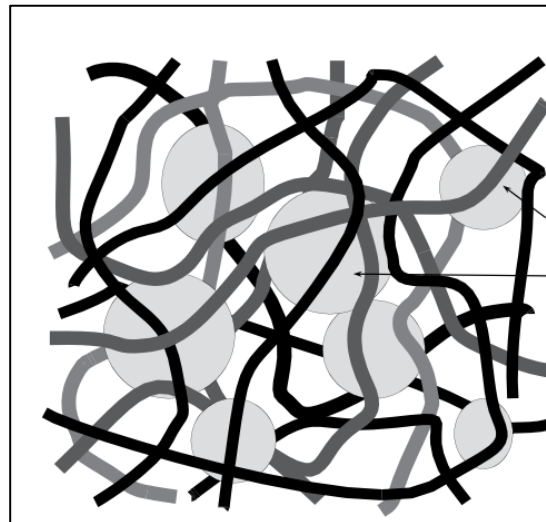
¿De qué manera viaja el H<sup>+</sup> desde el ánodo al cátodo? Para responder esta pregunta es conveniente desarrollar cuál es el ambiente químico dentro de la



**Figura 2.17.** Representación de un polímero perfluorado sulfonado (O'Hayre y col., 2016).

membrana. Al tener partes sulfonadas iónicas, los polímeros fluorosulfonados (PFSA) tienen dominios hidrofílicos dentro de un esqueleto hidrofóbico. Este hecho provoca que en las cadenas poliméricas en realidad conformen *clusters* hidrofílicos con atracción entre sí a lo largo del espacio de ocupación del polímero.

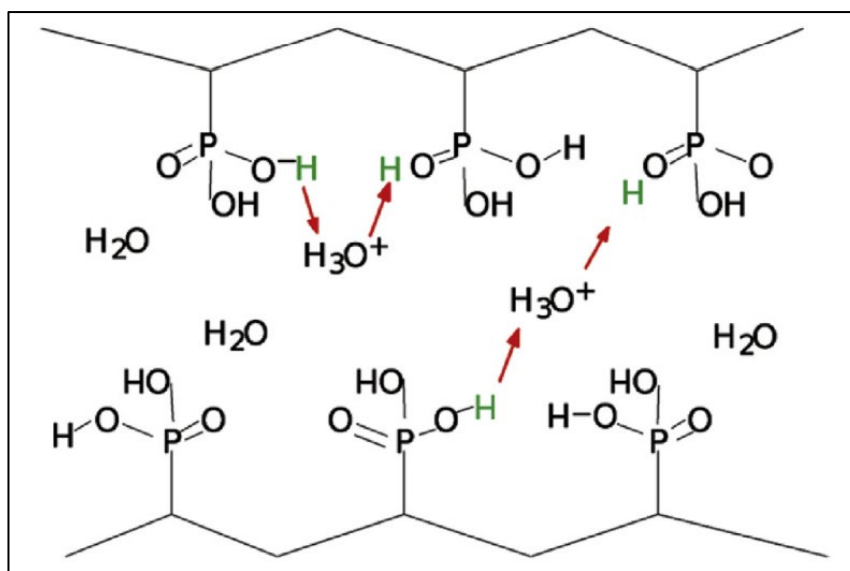
Las regiones hidrofílicas alrededor de los clusters de las cadenas sulfonadas en el Nafion® permiten la absorción de grandes cantidades de agua, lo cual incrementa la masa del material hasta un 50%. En esas zonas hidratadas pueden formarse iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  alejando así al protón de los grupos  $\text{SO}_3^-$ , creando en esencia un ácido débil diluido (O'Hayre y col., 2016; Intharathep y col., 2006; Han y col., 2006) (**Figura 2.18**).



**Figura 2.18.** Esquema de clusters en la red polimérica (Dicks y Larminie, 2013)

Los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  son responsables de la conductividad iónica dentro del polímero gracias a que entonces, el  $\text{H}^+$  se encuentra débilmente atraído por la región negativa  $\text{SO}_3^- + \text{H}$  (Ludueña y col., 2011). Se puede asegurar, entonces, que la presencia de moléculas de agua es indispensable para la conducción iónica, sin embargo, hasta este punto no es claro de qué manera la presencia de moléculas provoca la conducción iónica de los  $\text{H}^+$  originados en el ánodo (Intharathep y col., 2006).

Existen dos maneras en que el agua puede intervenir para conducir el ión  $\text{H}^+$ : El mecanismo de transporte vehicular y el mecanismo de Grotthuss. En numerosos estudios se ha determinado que el último es el predominante sobre el mecanismo vehicular, contribuyendo aproximadamente 10 veces más a la conducción iónica que el transporte vehicular. En el mecanismo Grotthuss un protón se mueve desde un punto a otro a través de la red de puentes de hidrógeno en los clusters con moléculas de agua, formándose, desapareciendo y reformándose el ión hidronio en muchas de estas moléculas de agua (**Figura 2.19**).



**Figura 2.19.** Esquema del mecanismo de Grotthuss dentro de un polímero polifosfonado (Ludueña y col., 2011).

En cambio, en el transporte vehicular un ión cargado conteniendo a la partícula  $\text{H}^+$  debe atravesar la membrana por medio de la difusión misma generada por gradientes de concentración y la diferencia de potencial presente debido a los electrodos.

En su publicación, Ludueña y colaboradores (2011) concluyeron que el mecanismo de Grotthuss también domina en el ácido polivinilfosfónico, refiriéndose a una gran gama de polímeros conductores de  $H^+$  como el de las MEP. Se determinó que la partícula  $H^+$  se transporta formando iones hidronio  $H_3O^+$  a través de los sitios conductivos vecinales.

Este mecanismo fue posteriormente investigado para el Nafion® por Sun y colaboradores (2015). Se concluyó que el ión  $H^+$  en realidad forma dos enlaces de hidrógeno débiles con dos oxígenos adyacentes en moléculas de agua libres. La estructura:  $[H(H_2O)_2]^+$  es considerada como una partícula fundamental en la transferencia iónica en el Nafion® más que el ión  $H_3O^+$  (Tushima y col., 2006).

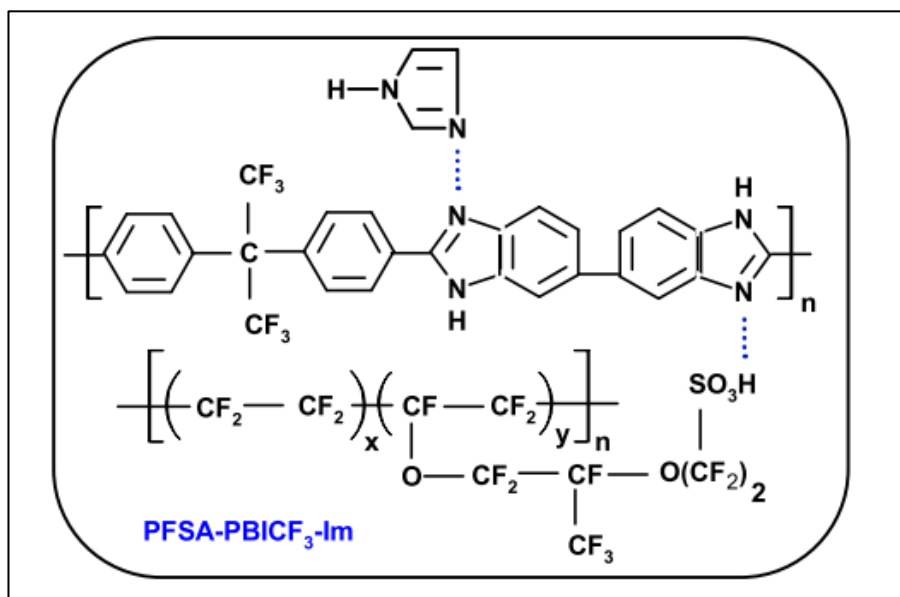
¿Cuáles son los parámetros clave en las MEPs? Para reducir la cantidad de catalizador necesario para la disociación de las moléculas de oxígeno en el cátodo de la CC es deseable incrementar la temperatura de trabajo de la celda. Comúnmente la temperatura de fusión del agua limita las posibilidades de operar a temperaturas mayores a 100 °C, porque la MEP quedaría seca y por ende, la conducción protónica se perdería (Ludueña y col., 2011). Las MEP comerciales tienen dos grandes desventajas: la incapacidad de funcionar por arriba de 80°C en la práctica y el elevado costo de fabricación, sobre todo debido al proceso de sulfonación (O'Hayre y col., 2016).

En la actualidad existe intensa investigación para modificar químicamente los polímeros utilizados para las MEP. Esta se basa en fabricar compositos para mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y de conducción de las membranas. Wong y colaboradores (2019) hacen una revisión de los desarrollos que se tienen para MEP empleando aditivos de diferentes tipos. De manera concreta se dividen en aditivos para MEP de baja temperatura y de alta temperatura, destacando entre ellos los plastificadores y de relleno. Las CC de alta temperatura tienen la posibilidad de trabajar hasta 200°C, y así reducir problemas como el efecto de contaminación por CO y que los problemas del control de agua en la MEP sean menos significativos (Kyu-Jin y col., 2014).

La mayoría las propuestas de polímeros diferentes al Nafion® buscan poder elevar la temperatura de trabajo por arriba de los 100°C, una de sus limitantes más importantes, sin experimentar pérdidas demasiado grandes en la conductividad, la

conductividad y el costo de las membranas. Entre las propuestas más destacadas se encuentran los polímeros tipo polibenzimidazol (PBI), poliétercetonas (PEC) o algunos líquidos iónicos (O'Hayre y col., 2016). A pesar de esta conclusión, aún es necesario mucho trabajo en el caso de los polibenzimidazoles (PBI), poliétercetonas (PEC), polifenóxidos (PFO), fluoruros de polivinilideno (FPVD) o polifosfazenos (PF) (Malinowski y col., 2015). Yang y colaboradores (2011) encontraron que la temperatura de trabajo de membranas de Nafion® se eleva al agregarles 1-butil-3-metilimidazolio y posteriormente ácido fosfórico.

Malinowski y colaboradores (2015) sintetizaron y caracterizaron compositos realizando combinaciones de un ASPF como el Nafion® y un PBI fluorado (PBICF<sub>3</sub>), adicionándolos con Imidazol (**Figura 2.20**). Se observa una mejora en el rendimiento de la conductividad, de la potencia y un aumento sustancial respecto del PFSA sin los aditivos.



**Figura 2.20.** Estructura de los polímeros utilizados, Nafion® con un PBI en composito con imidazol (Malinowski y col., 2015).

Los aditivos para celdas de combustible pueden mejorar la resistencia mecánica de estas y también la conducción protónica mediante el mejoramiento del tiempo de relajación en las matrices poliméricas. Cuando se agrega un plastificante se puede modificar la cristalinidad del polímero, dando lugar a cambios en la temperatura de reblandecimiento (*T<sub>g</sub>*) que afectan las rutas de conducción del protón. Algunos de estos

aditivos incluyen  $\text{SO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , líquidos iónicos, aserrín, ácido dodecanoico y dodecilsulfato de sodio (Kaledin y col., 2006).

#### 2.4.1 Avances en MEP

Aunque en los últimos años muchas líneas de investigación están desarrollando celdas microbianas también existe una gran cantidad de ellas enfocadas a los otros tipos de celdas de combustible. Esto *per se* no tiene consecuencias directas en las CMB, pero sí forman un conjunto de tecnologías con posibilidad de utilizar. Esta sección muestra una serie de publicaciones con materiales que han exhibido resultados sobresalientes en otras celdas de combustible que en un futuro sí podrían utilizarse en celdas microbianas, o como antecedentes de ellas.

Al-Othman y colaboradores (2021) sintetizaron membranas de composito fabricadas con Fosfato de Zirconio ( $\text{ZrP}$ ), y un líquido iónico basado en imidazol, etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio ( $\text{EMIM ESO}_4$ ) depositados en tetrafluoroetileno. Estas membranas fueron evaluadas para su aplicación en MEP para CMBRV, para una temperatura de operación de  $200^\circ\text{C}$ , a este composito también se adicionó etilenglicol en diferentes cantidades.

Su conductividad fue evaluada a diferentes temperaturas. Como la conductividad de las membranas de protón decrece conforme aumenta la temperatura, la membrana fue evaluada a  $200^\circ$  en condiciones completamente anhidras. Los resultados mostraron una alta conductividad protónica, 70% de la conductividad del Nafion® a temperatura ambiente y una conductividad a  $200^\circ\text{C}$  equivalente a la del Nafion® a  $80^\circ\text{C}$  y en condiciones de hidratación total.

Therese y colaboradores (2021) prepararon un composito basado en poli(éter cetona) sulfonado PECS como propuesta para una membrana electrolítica de transporte protónico enfocado al desarrollo de CMB. Uno de los mayores problemas que enfrentan estas membranas es la permeabilidad al combustible a través de ellas. Esto provoca una disminución sustancial en el desempeño de la CC en general debido al cruzamiento de combustible, disminución de la conductividad y envejecimiento de los materiales en la membrana. Particularmente para las CMB, la permeabilidad es uno de los mayores focos de atención en las investigaciones. El composito se preparó a base

de PECS, con ácido fosfomolíbico (APM) y polianilina (PANI) preparada *in situ* sobre la membrana PECS/MEP.

**Tabla 2.2. Algunas conductividades de H<sup>+</sup> de membranas basadas en polímero y líquidos iónicos por mayores que 100 °C (Al-Othman y col., 2021)**

Tipo de membrana	Conductividad (S/cm)	Temperatura de operación (°C)	Referencia
Polibenzimidazol (PBI)-1-butil-metilimidazolio.	0.098	120	Escorihuela y col., 2019.
Membrana de polibenzimidazol (PBI) tipo composito con óxido de grafeno fosfonado.	10-3	140	Abouzari-Lotf y col., 2019.
Óxido de silicio nanométrico soportado en una matriz de poli(éter étercetona) (SPEEK)/líquido iónico de amonio (AIL).	0.01073	120	Shuguo y col., 2019.
Mazcla de líquidos iónicos: polibenzimidazol (PBI) con trifluorometan sulfonato de poli(dialil dimetilamonio).	0.01 a 0.08	150	Kharul y col., 2017.
ZrP/[EMIM][SO <sub>4</sub> ] procesado a 200°C y condiciones totalmente anhidras.	0.061	200	Al-Othman y col., 2021.

Therese y colaboradores (2021) obtuvieron membranas con una permeabilidad sustancialmente menor  $2.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{S}$  comparada con la del Nafion® 117,  $3.41 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{S}$ . Sin embargo, para la selectividad relativa se obtuvieron valores cercanos de  $2.98 \times 10^{-4}$  y  $3.10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{S}$  respectivamente. Asimismo, se atribuye la reducción en la permeabilidad al metanol a la adición de PANI en la membrana; al compararla con las membranas sin el recubrimiento de PANI. Se atribuye el alto valor de conductividad protónica al PMA. Facilitando los sitios de salto del ión H<sup>+</sup> en el mecanismo de Grotthus dentro de la membrana.

El ácido fosfórico dopado con polibenzimidazol (PA/PBI) es la última generación de tecnología de MEP con temperaturas de operación por encima de 60°C, pero sufre de evaporación e inestabilidad térmica típicas de las CCAF (Wang y Jiang, 2017). Es una necesidad que suficientes esfuerzos en investigación y desarrollo, colaboraciones e inversión no solo desde quienes hacen las políticas públicas en los gobiernos, universidades e institutos, sino también desde el desarrollo industrial e inversores



privados continúen en una manera sustentable para el desarrollo de CC verdaderamente competitivas y comerciales en el futuro.

## 2.5 Factores que afectan su funcionamiento

**Temperatura.** En general una mayor temperatura causa que la CC tenga un mayor desempeño. Esto es una gran ventaja que tienen las CCOS y las CCCL, y es un objetivo de las CCMEP. En el caso de las CC que baja temperatura un aumento de la misma puede provocar inconvenientes a corto y mediano plazo. En las CCMEP elevar la temperatura por arriba de 100° C disminuye drásticamente la conductividad de la membrana.

**Presión.** Este factor, si bien no es fundamental para el funcionamiento de las CC en sí, en algunos casos, como las CCOS y de las CCCL, es necesario tener una presión suficiente para aprovechar el calor producido por los productos de la reacción. Un máximo en la densidad de potencia de 870 mW/cm<sup>2</sup> se ha logrado cuando la presión se fija en 3.44 atm con una conductividad de la membrana de difusión de gases de 997.7 S/m.

**Humedad Relativa.** El nivel de humedad de la celda tiene un efecto directo en el potencial y en la corriente (Ahmed y Krumpelt, 2001). Este factor es de suma importancia para las CCEP, donde el porcentaje de humedad es determinante para la conductividad iónica de la membrana polimérica, como se escribe en la sección , con niveles bajos de humedad el mecanismo de conducción no puede ocurrir. Sin embargo, la acumulación de humedad puede llevar a problemas también de conductividad, sobre todo en la GLD y en los electrodos, donde el agua no ejecuta el mecanismo de transporte iónico ni las reacciones de óxido-reducción (Ludueña y col., 2011). Para el caso de las CC que no son tipo MEP el efecto de la humedad es menor.

**Contaminantes.** En las CC se requieren ciertos combustibles en específico, según el tipo de CC para que pueda funcionar adecuadamente. Los mecanismos de contaminación pueden estar provocados por contaminantes del aire o por contaminantes del combustible, y necesitan estar manejados cuidadosamente para resolver el problema de la durabilidad de las CC. En el caso de algunas CC microbianas puede haber contaminantes bacterianos en el cátodo (Sharaf y col., 2019). Este es uno de los factores que afectan en mayor medida a algunos tipos de celdas, aunque menos

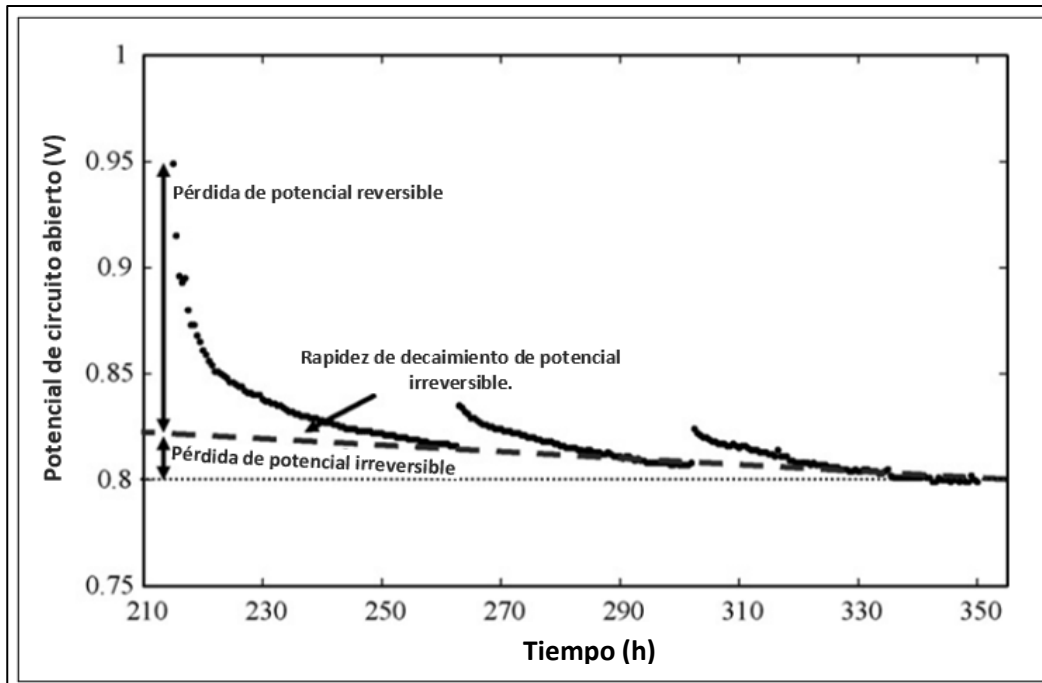
relevante en CC de alta temperatura. Los contaminantes pueden provocar acumulación de micropartículas indeseables que interrumpen los procesos de catálisis y disminuyen la conductividad del electrolito, además pueden reaccionar directamente con los materiales de los que están formados la membrana o electrodos. En la **Tabla 1.1** se pueden observar los contaminantes asociados con cada tipo de lengua.

Se incrementaría la durabilidad de las CC en general si se diseñaran alternativas donde los componentes sean más resistentes a los contaminantes. Los contaminantes no solo causan degradación de los componentes de las CC, sino también causan disminución del rendimiento a corto plazo. Para sobrellevar las desventajas de la contaminación entre las CC se tienen que agregar componentes adicionales a la hora de la aplicación de las mismas, como filtros, bombas, dispositivos de control de vapores y mantenimiento adicional (Sharaf y col., 2019).

**Degradación.** La degradación en las CC se entiende como la disminución del potencial del circuito abierto (PCA) en la celda. Aunque pudiesen existir cambios en los componentes de esta, la manera de determinar degradación en la celda es observando la diferencia de potencial que presenta a lo largo del tiempo. Esto afecta directamente el funcionamiento de las CC.

Causas de la degradación serán todos los cambios en las que induzcan una disminución de la eficiencia, eficacia y del tiempo de vida útil CC o en los arreglos que tengan. Las causas de estos problemas de durabilidad provienen de fuentes tales como propiedades de los materiales, problemas de ensamblaje, condiciones de operación y procedimientos de mantenimiento (Hickner y col., 2004). Las vías de degradación pueden ser categorizadas como mecánicas, químicas o de naturaleza térmica (Kundu, 2008). Los resultados de la degradación material impactan en el desempeño de la CC, a menudo determinados con curvas de polarización o rapidez de degradación de potencial (Hickner y col., 2004).

Generalmente hay dos tipos de degradación en el potencial: reversible o irreversible, y ambos causan decaimiento en el potencial. La degradación reversible es resultado de procesos transitorios que afectan de manera negativa a la CC, pero el desempeño regrese a ser el mismo antes de la degradación. La degradación irreversible es la disminución en la diferencia de potencial de manera permanente (**Figura 2.21**).



**Figura 2.21.** Estudio de degradación en PEMFC de potencial de circuito abierto (OCV) vs tiempo (t) (Kundu y col., 2008).

La degradación es resultado de los cambios en las propiedades de los materiales que conforman los sistemas de CC. Como se ha indicado en los puntos anteriores, hay muchos factores que degradan los componentes de las CC. Uno de ellos es la deposición de contaminantes en los electrodos, otro puede ser el *envejecimiento* del material electrolito. En algunos casos la degradación puede ser controlada y evitada de manera exitosa con arreglos adecuados, en otros, esta degradación es inevitable debido a la naturaleza propia de las CC, como es común en el caso de las celdas de alta temperatura (O’Hayre y col., 2016).

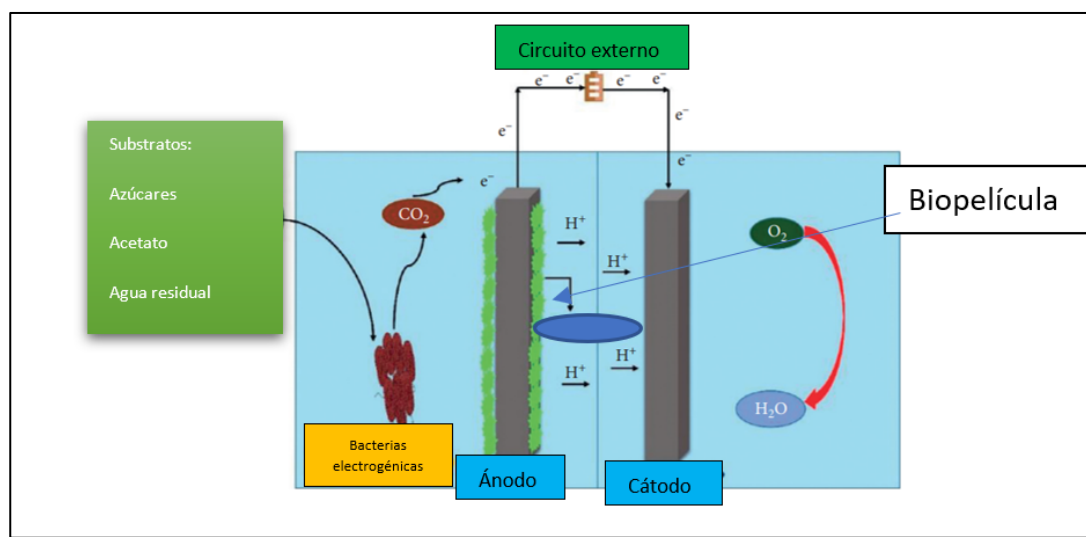
Las CCOS experimentan un ambiente químico sumamente oxidante debido a los iones  $O^{2-}$  y los electrodos deben soportar estas condiciones. De manera inevitable sufren una gran degradación. Los electrodos de CCCL también tienen problemas importantes debido a que los líquidos iónicos, sales de  $CO_3^{2-}$  logran disolverlos a estas temperaturas (Dicks y col., 2018). Los procesos que degradan los componentes adicionales en las CC también inducen degradación en el sistema (Kundua y col., 2008). Todos los tipos de fallas pueden acelerar los procesos de degradación e influenciar la

operación en general, además de causar daños irreversibles y afectar de manera muy importante la vida útil del dispositivo (LaConti y col., 2003).

## 2.6 Celdas Microbianas de Biocombustible

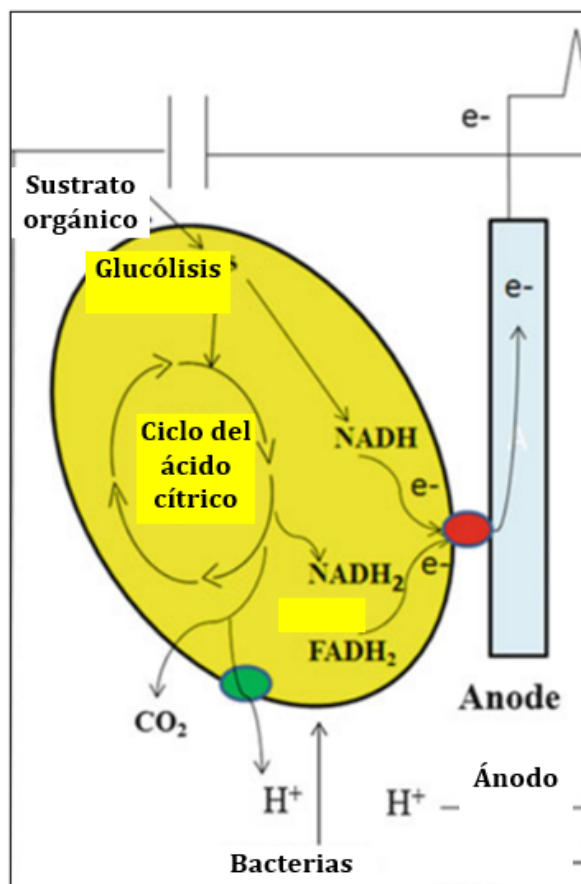
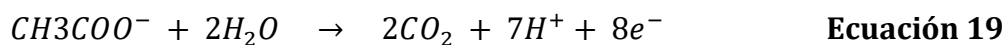
Las celdas microbianas de biocombustible (CMB) son CC de tipo biológico. En ellas, la corriente eléctrica es generada mediante reacciones redox gracias a bacterias anaerobias. Las bacterias, llamadas bacterias electrogénicas (BE) son capaces de oxidar compuestos orgánicos en solución, como en la ecuación 18, generando electrones y protones. En las CMB, las bacterias pueden consumir sustratos provenientes de diferentes combustibles, por lo que son bastante versátiles. Una CMB típica consta de dos compartimentos: Compartimento anódico y compartimento catódico. En el compartimento anódico ocurre la reacción de oxidación del combustible, y en el catódico la reacción de reducción.

Los electrones son trasladados del ánodo al cátodo por medio de un circuito externo, usualmente un cable metálico. Por otra parte, los protones migran desde el ánodo al cátodo por medio de una MEP. En el compartimento anódico, las BE forman una biopelícula y se encargan de donar electrones a un electrodo conectado a un circuito externo que los dirige al cátodo, generando así corriente eléctrica. Los electrones que llegan al cátodo, en el compartimento catódico, reducen a algún aceptor de electrones, muchas veces este aceptor es  $O_2$ .



**Figura 2.22** Estructura básica de una CMB (Fatin y col., 2021).

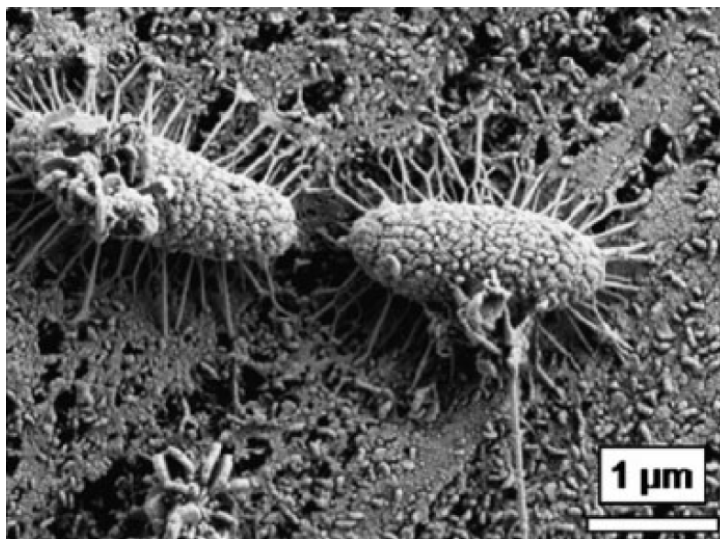
En el ánodo, la biopelícula formada por las BE es fundamental para la CMB. En la cámara anódica las bacterias consumen materia orgánica como azúcares o ácidos carboxílicos, oxidándolos. Estos microorganismos donan electrones al electrodo. Aunque estos microorganismos se encargan de transferir electrones al electrodo para que funcione la CMB, muchas veces en la biopelícula coexisten también bacterias que no son electrogénicas, formando colonias diversas. Estas bacterias no electrogénicas pueden proveer de nutrientes a las BE, formando parte del proceso de manera indirecta. Las células por lo general no son eléctricamente conductoras porque sus membranas contienen lípidos, polisacáridos y peptidoglicanos, sustancias que no conducen la carga. Por lo tanto, la transferencia de electrones desde el combustible al electrodo se realiza gracias al metabolismo de las BE (Figura 2.23). La transferencia de electrones se realiza mediante dos mecanismos: Transferencia directa de electrones y transferencia indirecta con mediador. La reacción en el ánodo cuando el sustrato es un ácido carboxílico se muestra en la Ecuación 19.



En la transferencia directa de electrones se requiere contacto físico directo entre la bacteria electrogénica y el electrodo. Esto conlleva la formación de la biopelícula bacteriana en la superficie del electrodo. Las bacterias utilizan nanocables bacterianos (pili) que sí son conductores o Citocromos-C externos a la membrana. En la Figura 2.24 se observan dos BE unidas a un electrodo de hierro mediante sus pili. Otros organismos necesitan intermediarios para llevar a cabo la transferencia de electrones, llevando a cabo la segunda ruta. Estos mediadores son sustancias orgánicas con actividad redox desechadas por las bacterias y que terminan en la solución de la cámara anódica. Estos mediadores

**Figura 2.23.** Ruta metabólica del sustrato en el compartimento anódico. (Kumar y col., 2016).

pueden ser fácilmente oxidados en el electrodo gracias a la diferencia de potencial que hay entre el ánodo y el cátodo. Entre los mediadores más comunes se encuentran: Henazina, 2-amino-3 carboxi-1, 4-naftoquinona, 1,2-dihidroxi-naftaleno y 2,6-di-tertbutil-p-benzoquinona. En la transferencia de electrones con mediador no es necesario el contacto directo de la célula bacteriana con el electrodo.



**Figura 2.24.** Bacterias electrogénicas unidas a electrodo de hierro mediante pili (Sherar y col., 2011).

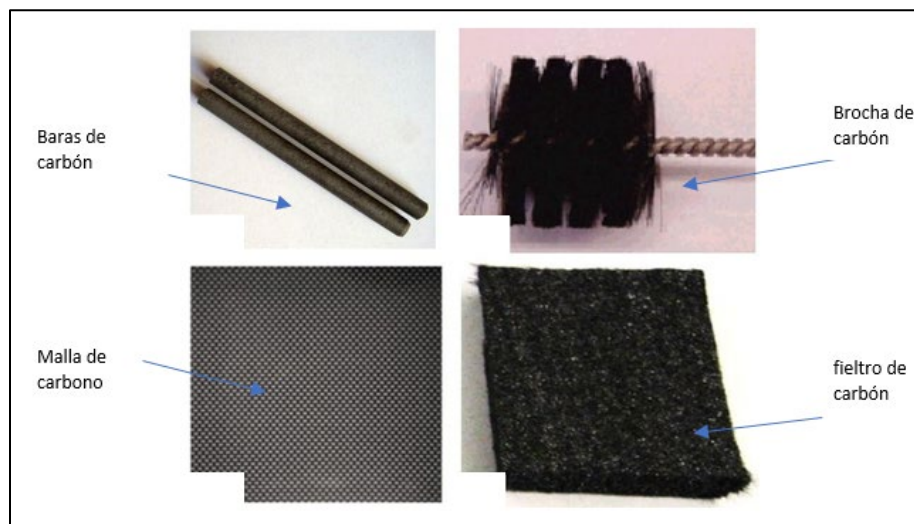
Se han explorado una gran cantidad de combustibles para las CMB incluyendo biomasa lignocelulósica aguas residuales artificiales y reales. Una ventaja muy importante es que se puede realizar tratamiento de residuos a la par de generar energía eléctrica.

### 2.6.1 Materiales de los componentes de las CMB

#### Ánodo

Los materiales utilizados para fabricar los ánodos necesitan ser materiales conductores, amigables con el medio ambiente y químicamente inertes con los componentes dentro del compartimento anódico. Los ánodos hechos de materiales basados en carbono son ampliamente utilizados en las CMB, por ejemplo: obleas, varillas, malla, gránulos, etc. Asimismo, también se puede utilizar acero inoxidable. Lo más común es que los materiales del ánodo sean baratos y exhiban un área de contacto

alta. Los escasos electrodos que tienen áreas de contacto bajas pueden ser modificados fácilmente con materiales conductores de gran área de contacto, como grafeno. Existen muchas técnicas para recubrir estos electrodos. El recubrimiento con nanopartículas conductoras ha tenido resultados exitosos hasta ahora en las CMB. Estas modificaciones favorecen la formación de la biopelícula bacteriana, reducen la resistencia interna y facilitan la transferencia de electrones. En la figura 2.25 se muestran algunos materiales utilizados en los cátodos.



**Figura 2.25.** Diferentes materiales utilizados en electrodos de CMB (Mustakeem, 2015).

### **Cátodo**

Los materiales utilizados para los ánodos también pueden ser utilizados en el cátodo. Muchas veces se utiliza platino como catalizador en el cátodo para incrementar la reducción del oxígeno en el compartimento catódico, puesto que el oxidante más utilizado en las CMB es  $O_2$ . Existen otros oxidantes como  $K_3[Fe(CN)_6]$ , donde no es necesario el uso de catalizador de platino para el electrodo gracias a su sobrepotencial eléctrico pequeño.

### **Membranas**

Entre el ánodo y el cátodo se utiliza una membrana de intercambio iónico. Usualmente se usan MEP, para permitir el paso de protones hacia el cátodo. La MEP más frecuentemente utilizada es la de Nafion®. De manera desafortunada, el oxígeno puede debilitar a la membrana, y el anolito o inclusive las BE pueden transportarse

hacia el ánodo, lo que puede reducir el rendimiento de la CMB. En la actualidad se investigan materiales más económicos y resistentes ante las condiciones de los anolitos y/o catolitos.

### **Bacterias en las CMB**

Las bacterias son los catalizadores de las reacciones electroquímicas llevadas a cabo en el ánodo. Es muy importante proveer de las condiciones adecuadas de pH y temperatura para que las comunidades bacterianas puedan realizar las reacciones adecuadamente. Entre las bacterias más utilizadas en las CMB se encuentran: *E.Coli*, *Desulfivibrio desulfuricans*, *S. cerevisiae*, *Shewanella Oneidensis*, *Shewanella Japonica*, *Enterobacter*, *Clostridium* y *Geobacter*. La elección del tipo de bacterias puede afectar las condiciones de operación de temperatura y de pH. En ocasiones otro tipo de bacterias, llamadas metanogénicas, pueden reproducirse dentro del compartimento anódico interrumpiendo la generación eléctrica y generando CH<sub>4</sub>. Esto es una forma de contaminación de la CMB. Estas bacterias tienden a reproducirse más a valores de pH bajos.

#### **2.6.2 Tipos de CMB**

##### **CMB de un compartimento**

Este tipo de CMB está hecho de un compartimento que contiene tanto al ánodo como al cátodo. El ánodo se posiciona tanto lejos como cerca del cátodo separados por una MEP. Se ha descubierto que al disminuir el espacio entre los electrodos la resistencia interna también disminuye. En estas CMB se utiliza oxígeno presente en el aire, esto aumenta la densidad de potencia. Este diseño es simple y económico, por lo que es altamente usado. Usualmente funcionan en modo de lote, es decir, que una vez consumido el sustrato de la solución, se vacía el compartimento y se agrega solución alta en sustrato de nuevo. En la Figura 16 se observa una CMB de un compartimento.

##### **CMB de dos compartimentos**

Este es el primer diseño de las CMB. En su diseño original un recipiente es usado para el compartimento anódico y otro para el compartimento catódico, ambos separados por una MEP. En este tipo de CMB un sustrato en el ánodo, y un catolito se utilizan para generar energía. Estas celdas también operan generalmente en modo de lote. Se puede



utilizar el oxígeno del aire como oxidante, u otros oxidantes en solución. En la Figura 1.17 se muestra una celda de dos compartimentos.

### CMB de flujo ascendente

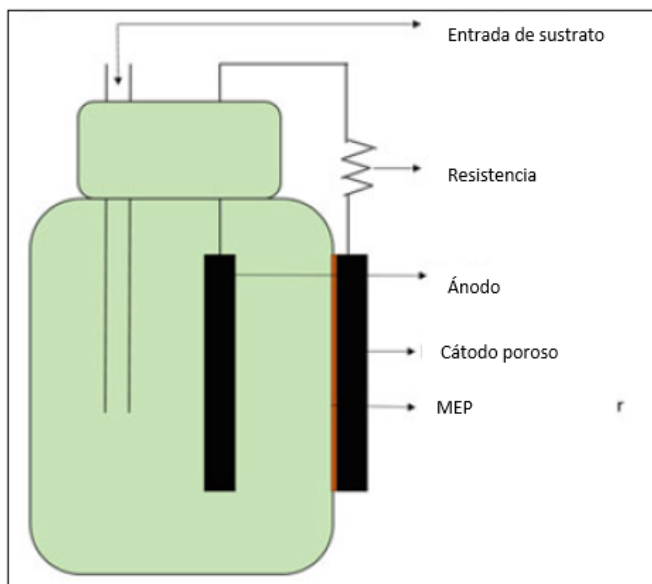


Figura 2.26. CMB de un compartimento (Kumar y col., 2017)



Figura 2.27. CMB de dos compartimentos. (Kumar y col., 2017).

Este diseño tiene una historia más reciente. Las CMB tienen una forma cilíndrica, constan de un compartimento catódico en la parte más alta y uno anódico en el fondo de la celda. Ambos compartimentos están distribuidos y separados por lana de vidrio. El sustrato entra por debajo del ánodo, se mueve hacia arriba hasta el cátodo y sale por la parte más alta de la CMB. Un gradiente se forma entre los electrodos, lo que favorece el desempeño de la celda. En este diseño no hay diferencia entre el anolito y el catolito. Este tipo de CMB son muy útiles en el tratamiento de aguas residuales, debido a que pueden ser fácilmente escalables, en comparación con otros diseños. En la actualidad, el mayor defecto de este diseño es el costo energético de bombear el agua desde el fondo de la celda hasta arriba.

#### 2.6.3 Factores que afectan el funcionamiento de las CMB

Entre los factores que afectan el desempeño de las CMB se pueden diferenciar en dos tipos: Factores procedentes de los materiales de la celda y condiciones operatorias. Entre los factores materiales se encuentran los materiales de los electrodos, que pueden ser modificados con nanopartículas conductoras para favorecer la transferencia de carga en los mismos y también favorecer la formación de la biopelícula

en el ánodo. También afecta el material de la MEP debido a que la difusión de catolito al compartimento anódico disminuye el rendimiento de la celda, y viceversa. Existen muchos trabajos donde se mejoran las MEP para que sean permeables solamente a  $H^+$ , no así a las demás sustancias.

Por otra parte, las condiciones operatorias también son muy importantes. En el compartimento anódico, existe una continua acumulación de iones  $H^+$  debido al proceso de oxidación del sustrato, lo cual es desfavorable para las bacterias, que efectúan mejor las actividades a pH neutros. En el compartimento catódico existe un aumento del pH gracias a la reacción de reducción, lo cual también afecta el rendimiento, porque la reducción se lleva a cabo mejor a pH bajos. Se debe tener control de la variable pH en cada uno de los compartimentos. En las CMB de un compartimento esto resulta más sencillo. Adicionalmente, la temperatura juega un rol fundamental también, porque las bacterias prefieren ciertos intervalos de temperatura para reproducirse y metabolizar mejor los sustratos. A temperaturas de  $30^\circ - 45^\circ C$  las bacterias exhiben mejor actividad catalítica.

#### 2.6.4 Aplicaciones de las CMB

Entre las aplicaciones encontradas para este tipo de celdas se pueden distinguir cuatro: Generación eléctrica, tratamiento de residuos, biohidrógeno y uso como biosensores. Más de una aplicación se puede utilizar en una sola CMB. Una ventaja que tienen es que pueden ser escalables con relativa facilidad. Hasta ahora la generación eléctrica solo provee de densidades de potencia bajas, para aplicaciones pequeñas como iluminación led o envío de señales eléctricas. En el caso del tratamiento de residuos, algunas CMB han tenido bastante éxito, debido a su gran capacidad para consumir contaminantes generando  $CO_2$ , en lugar de producir metano. Su uso como biosensores es muy práctico porque no necesita mucho mantenimiento y puede ser muy económico construir un sistema para detección de contaminantes. En algunos casos se puede generar hidrógeno con la CMB acompañada con un regulador eléctrico. Las celdas microbianas de biocombustible del reino vegetal son un subtipo de CMB. Éstas aprovechan los azúcares alrededor de las plantas para la generación eléctrica.

## Capítulo III Avances de las CMB

En las últimas dos décadas las CMB han tenido un desarrollo verdaderamente exitoso. Actualmente se ha conseguido que estos sistemas tengan un consumo de materia orgánica alto, que también alcancen densidades de potencia y eficiencias mucho mayores año con año y poco a poco se caracterizan de maneras más certeras. Se sabe que el desarrollo de estas celdas conlleva superar problemas muy importantes. Las CMB son más complejas que los otros tipos de celdas microbianas porque se trata con organismos vivos, lo que resulta en una cantidad de variables mayor. Dentro de las líneas de investigación se encuentran algunos estratos específicos, debido a que no existe en realidad una CMB estándar o ideal, sino más bien se tienen que adaptar a condiciones específicas.

En este capítulo se separan de manera sistemática las líneas de investigación dentro del desarrollo de estas celdas, aunque se debe entender que la mejora en un campo puede resultar benéfica directamente en otro. En general los equipos de investigación buscan disminuir los costos de fabricación de los componentes, mejorar la vida útil de las CMB y aumentar sustancialmente la potencia de las mismas. En un futuro próximo no se espera que estos equipos puedan funcionar en equipos de alta demanda de potencia, sin embargo, es una de las opciones ecológicamente más benéficas y tienen un potencial de aplicación a gran escala muy amplio. Después de todo la materia prima no necesita un manejo complicado y las instalaciones pueden ser muy versátiles.

### 3.1 Electrodo

A pesar de que los catalizadores a base de platino son los más utilizados en las CCMEP y que podrían reciclarse al final de su vida de servicio, son bastante costosos. Una gran variedad de catalizadores basados en otros materiales convivirá con ellos (Gomaa y col., 2021) y esto también puede incluir a las CMB. Un buen electrodo requiere ser duradero y transferir la carga de manera efectiva.

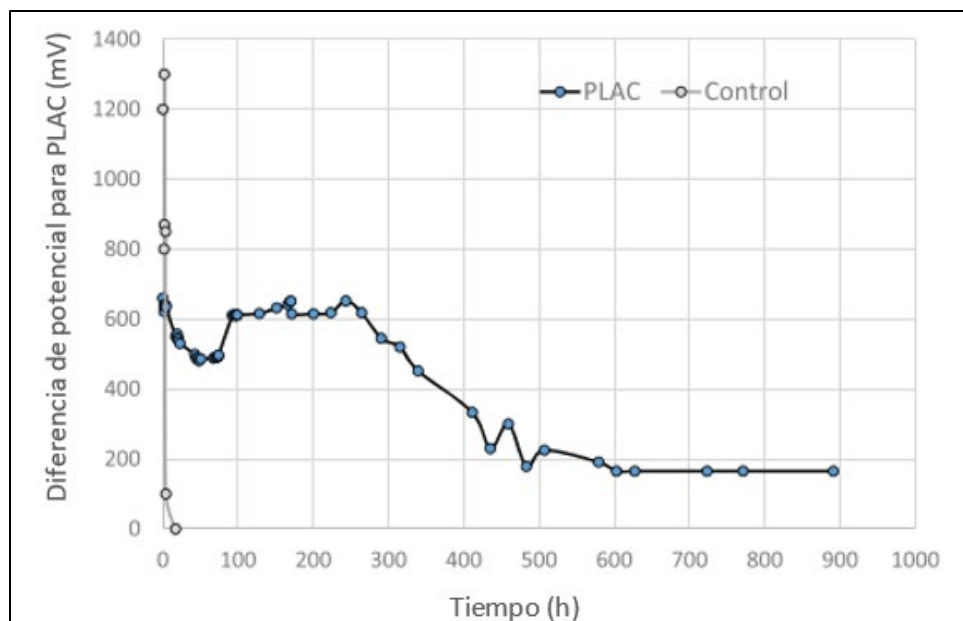
Gomaa y colaboradores (2021) diseñaron un bio-nanocomposito conteniendo a bacterias *Shewanella oneidensis* WW-1 con el complejo [Pd( $\alpha$ -Ácido Lipoico)], abreviado PLAC. Uno de los aspectos clave dentro de las CMB es que sea efectiva la reacción electroquímica entre las enzimas de la bacteria y el electrodo parte del

ensamblaje de la celda. Para esto se necesita que las células, o las enzimas en cuestión, estén en contacto la mayor parte de tiempo con el electrodo, usualmente hecho de algún alótropo de carbón. No siempre las células están en contacto con este electrodo y no siempre permanecen en el tiempo que se desea.

También es necesario que haya una transferencia efectiva de electrones desde el interior de la célula hasta el hasta la interfase del electrodo. Este bio-composito es capaz de mejorar el tiempo de retención de las bacterias dentro de la celda hacia el electrodo y también abre la posibilidad de que la formación de este composito facilite la conducción electrónica desde el interior de la célula hasta el exterior de su membrana.

El material está formado de bacterias *Shewanella oneidensis* y del compuesto nano-complejo PLAC. Se caracterizó la disolución para conocer su conductividad y permitividad con y sin el nanomaterial complejo y también una disolución sin las bacterias, sales ni sustrato. Se determinó una concentración óptima del complejo de paladio de 0.25% v/v. Se observó que al sintetizar el material redujo el potencial zeta respecto del obtenido con las células, lo que lo vuelve más permeable y conductor.

El estudio permitió conocer el comportamiento del material en una CC incluyendo el nuevo material. Dentro de un ensamblaje de celda la adición de este material permite a la formación de una película microbiana más ancha y de mayor duración alrededor del ánodo de carbón también se aumentó notablemente la longevidad del sistema antes de que cayera abruptamente la densidad de corriente en estado estacionario. En la **Figura 3.1** se observa que al someterse a pruebas de desempeño eléctrico se observa que la celda sin PLAC añadido tiene una abrupta caída en la diferencia de potencial al poco tiempo, pero con el complejo añadido se puede alcanzar un potencial de 492 mV y se alcanza una diferencia de potencial no despreciable durante 35 días. En la **Tabla 3.1** se muestran algunas características de la celda con el material.



**Figura 3.1.** Diferencia de potencial mantenida con el biocomposito con PLAC en comparación con una celda sin PLAC (Gomaa y col., 2021).

**Tabla 3.1. Comparación de la celda funcionando sin PLAC y con PLAC**

Material	Potencial Z (mV)	Grosor de la membrana (nm)	Densidad de potencia mW/m <sup>2</sup>	Permeabilidad relativa máxima (10 <sup>5</sup> )
<i>Bacterias Shewanella oneidensis</i>	-4.47	21.7	a*	0.15
<i>Bacterias Shewanella oneidensis-PLAC</i>	-3.83	111.8	45	5.5

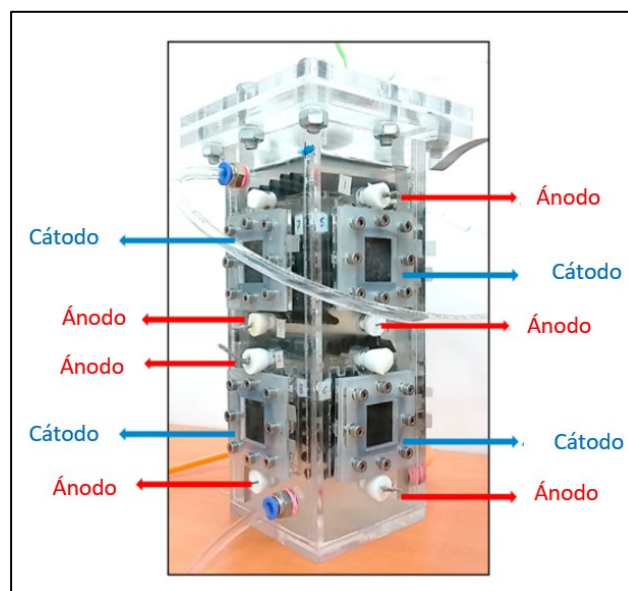
a\*: La curva de polarización de la celda sin PLAC no pudo obtenerse debido a la rápida caída de la diferencia de potencial.

Djellali y colaboradores (2021) desarrollan un electrocatalizador basado en la arcilla de doble capa de hidróxido de aluminio y níquel utilizando también el anión cloruro, [Ni<sub>3</sub>Al-Cl-LDH]. Este material tiene la capacidad de aumentar y facilitar la transferencia de electrones en un cátodo para una celda de combustible microbiana. El material fue probado en una CMB, en estado estacionario la densidad de potencia máxima fue de 3.2 mW/cm<sup>2</sup> en un electrolito de cloruro de níquel (II) y electrodo de Ni<sup>0</sup>, sin embargo, utilizando como combustible el oxígeno disuelto en la disolución de iones níquel. Esta celda de combustible utiliza una disolución de acetatos produciendo

CO<sub>2</sub> por bacterias de agua residual lo que apunta directamente al tratamiento de aguas residuales como aplicación

El método de síntesis sumamente sencillo se vuelve muy atractivo. Por medio de coprecipitación de iones a partir de las sales de los cationes de puede obtener el material. Aunque no se obtiene una densidad de potencia comparable a las celdas de combustible enzimáticas el costo de estas celdas es mucho menor. La actividad catalítica del material mejora la densidad de potencia de la celda, aunque esta es similar a trabajos previos utilizando el material doble capa con magnesio y zinc como ánodos.

En el trabajo de Masoudi y colaboradores (2021) se diseña una novedosa CMB de una sola cámara con fabricación de electrodos con costos menores a \$ 1 USD. Se utilizan varias configuraciones y número de electrodos para utilizar, teniendo el mejor desempeño un arreglo de 6 ánodos y 8 cátodos. Los electrodos se fabricaron con un soporte de acero inoxidable. Los ánodos fueron recubiertos con una pintura que contenía grafito, usando este material como catalizador. El material de los cátodos también contenía un soporte de acero inoxidable y un recubrimiento de acrílico con carbón activado como catalizador. La celda cuenta simplemente con una cámara y no tienen membrana. El costo de producción de la celda es una de las mayores ventajas de este sistema. Una foto de la celda se muestra en la **Figura 3.2.**



**Figura 3.2.** Diseño de la CMB de bajo costo utilizada con la configuración de mayor desempeño (Masoudi y col., 2021)

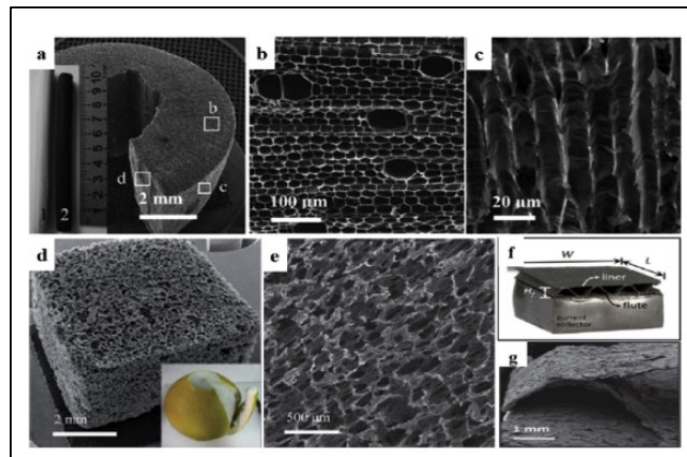
En modo de lote, la celda exhibió una densidad de potencia máxima  $1,597 \text{ mW/m}^3$  con una densidad de corriente de  $8,494 \text{ mA/m}^3$  utilizando seis ánodos y ocho cátodos en contacto con el aire. El consumo de materia orgánica máximo que se obtuvo fue de 93.54% en la cuarta ronda de llenado de lotes, y una eficiencia coulombica de 20.46%. Se resalta que en comparación con celdas de doble cámara se tiene un aumento aproximado del 50% del consumo de materia orgánica. Una vez finalizado el proceso por lotes, se utilizó la capacidad máxima de la cámara para generar energía eléctrica conectando todos los electrodos.

Actualmente, la baja generación de potencia y el alto costo de operación de las CMB ha limitado significativamente sus aplicaciones a gran escala (Zhao y col., 2019). A diferencia de los cátodos, que pueden estar sumergidos en disolución o en contacto con el aire, los ánodos necesariamente están en contacto con las bacterias tienen que contar con algunos atributos especiales. Según la publicación las características de que debe tener un buen ánodo para esta aplicación son buena conductividad para acelerar el proceso de transferencia de electrones, excelente biocompatibilidad y baja toxicidad para los microorganismos, área específica alta para proveer la mayor cantidad de sitios de transferencia de carga de los microorganismos, estabilidad química y resistencia a la corrosión, durabilidad, bajo costo y que sea conveniente para aplicaciones comerciales.

Los electrodos tradicionales utilizan materiales basados en materiales nanoestructurados de carbono y en acero inoxidable en diferentes presentaciones, sin embargo, no se ha obtenido algún material ideal que cumpla cabalmente con los requerimientos antes mencionados. Algunos ánodos cubren una característica con eficacia, pero carecen de otra, y las CMB requieren integración de todas ellas al ser sistemas complejos. Es por eso que se han desarrollado diferentes estrategias para modificar estos ánodos con diferentes materiales o con diferentes tratamientos. En la actualidad los ánodos no cuentan con las características adecuadas de desempeño en CMB. Por eso que existe un extenso campo de investigación para mejorar sus propiedades.

## Tipos de materiales de electrodos para CMB

- a) **Materiales de tres dimensiones de fuentes naturales:** Estos materiales son productos de algún proceso previo regularmente a partir de fuentes vegetales después de experimentar procesos de carbonización. Por lo general se obtiene una conductividad adecuada (Guzman y col., 2017). Algunos ejemplos de ello son bambú, trozos de madera, residuos de aserrín o inclusive pulpa de coco (**Figura 3.3**). Una ventaja muy importante de este tipo de materiales es su costo increíblemente bajo y su potencia una gran escala debido a esta razón.



**Figura 3.3.** Micrografías de materiales procedentes de fuentes naturales candidatos para electrodos en CMB (Chen y col., 2012; Xie y col. 2012).

- b) **Metales y óxidos metálicos:** Los costos de la mayoría de los materiales que han sido probados para electrodos de este tipo son relativamente altos para la potencia que pueden proveer dentro de la celda. Algunos pueden tener ciertas propiedades positivas a la vez de no tener un costo tan alto. Entre estos materiales favorables se encuentran el titanio o el dióxido de titanio que presentan una conductividad bastante favorable y una disminución de la resistencia a la transferencia electrónica notable (Ying y col., 2019).

Estos materiales no aportan grandes mejoras al desarrollo de electrodos en estructuras convencionales, pero sí a través del cambio de las estructuras a escala nanométrica, como la fabricación de nanocables, microesferas y nanohojas. El óxido de titanio es un material ideal para modificar los ánodos debido a su buena compatibilidad propiedades anticorrosivas y dieléctricas. También se han realizado



diversos trabajos para la construcción de electrodos incluyendo dióxido de titanio pero también en conjunto con algunos polímeros conductores. Cabe destacar que también se obtiene una alta densidad de potencia con óxido de níquel. A diferencia de los metales preciosos, los demás metales y sus óxidos son bastante costeables.

- c) **Decoración con polímeros conductores:** Existen algunos polímeros conductores que mejoran notablemente el comportamiento de los ánodos sobre un material de soporte (carbono acero inoxidable). Estos polímeros son polianilina, Poli(3,4-etilendioxitiofeno) y polipirrol. El proceso consiste en la deposición del monómero respectivo y su polimerización ya en la superficie y finalizando con la electromodificación del mismo. A su vez, la superficie polimérica estar dopada por algunas otras sustancias como ácido tartárico.
- d) **Electrodos enriquecidos con nitrógeno:** Se ha demostrado que algunos electrodos de carbono dopados con átomos de nitrógeno mediante la adición de bicarbonato de amonio pueden crear defectos que vuelven al carbón menos inerte y acelera la transferencia de electrones con las proteínas de las membranas de las células. La cantidad de nitrógeno en estos electrodos de carbono tienen un porcentaje en masa de nitrógeno menor al 4%, con electrodos de este tipo se ha alcanzado una densidad de potencia máxima de hasta 2,777 mW/cm<sup>2</sup>.
- e) **Nanotubos de carbono:** Más del 70% de la resistencia total de las CMB se debe a la resistencia por difusión y a pérdida por activación (ElMekawy y col., 2017). Estos materiales por sus propiedades altamente electrónicas y mecánicas pueden mejorar la transferencia electrónica y el tiempo de arranque al ser insertados en los ánodos, reduciendo la pérdida por activación. Al ser materiales nanoestructurados se incrementa el área específica del ánodo dando lugar a más sitios de contacto entre la célula y la superficie del electrodo en cuestión se encontrado una densidad de potencia máxima de 1,240 mW/cm<sup>2</sup>. Una gran desventaja de este material es que tienen alta biotoxicidad, lo que afecta la formación de la película en el electrodo (Yazdi y col., 2016).
- f) **Electrodos basados en grafeno:** Los materiales basados en grafeno son muy parecidos a los nanotubos de carbono, sin embargo, el grafeno tiene una buena biocompatibilidad y una transferencia electrónica alta. Aunque tanto los nanotubos

de carbono como el grafeno pueden intoxicar a las células electrogénicas, éste último es mucho más compatible y permite que las células permanezcan mayor tiempo en el electrodo en comparación con el grafito. Se ha indicado que algunos electrodos modificados con grafeno pueden estimular microorganismos para secretar moléculas señalizadoras para acelerar el crecimiento de estos microorganismos a la vez de servir como mediadores para aumentar la eficiencia de transferencia electrónica (ElMekawy y col., 2017). En la **Tabla 3.2** se muestran algunos resultados de electrodos modificados.

**Tabla 3.2. Resultados con mayor éxito en la modificación de electrodos de diferentes tipos.**

Estrategia de modificación.	Configuración de la Celda	Densidad de potencia máxima [mW/cm <sup>2</sup> ]	Densidad de corriente máxima [mA/cm <sup>2</sup> ]	Referencia
Partículas de carbón corrugado/Tela de carbón	Doble cámara	3,600	2.9	Xiao y col., 2012
Aerogel de óxido de grafeno/Brocha de fibra de carbono	Doble cámara	2,250	---	Yang y col., 2016
Polianilina/Lana de acero inoxidable	Una cámara	2,880	6.7	Sonawane y col., 2018
Polipirrol/ Lana de acero inoxidable	Una cámara	1,870	5.6	Sonawane y col., 2018
Grafeno/Filtro de carbón	Doble cámara	2,381	6.0	Yu y col., 2018
N/TiO <sub>2</sub> - Esponja de lufa	Una cámara	2,590	---	Tang y col., 2015
Tubo de bambú carbonizado	Doble cámara tubular	1,652	---	Zhang y col., 2014
Residuo de café	Una cámara	2,000	---	Hung y col., 2019
MnO <sub>2</sub> /Filtro de carbón	Doble cámara	3,580	18.73	Zhang y col., 2015

**Tabla 3.2 (Continuación) Resultados con mayor éxito en la modificación de electrodos de diferentes tipos.**

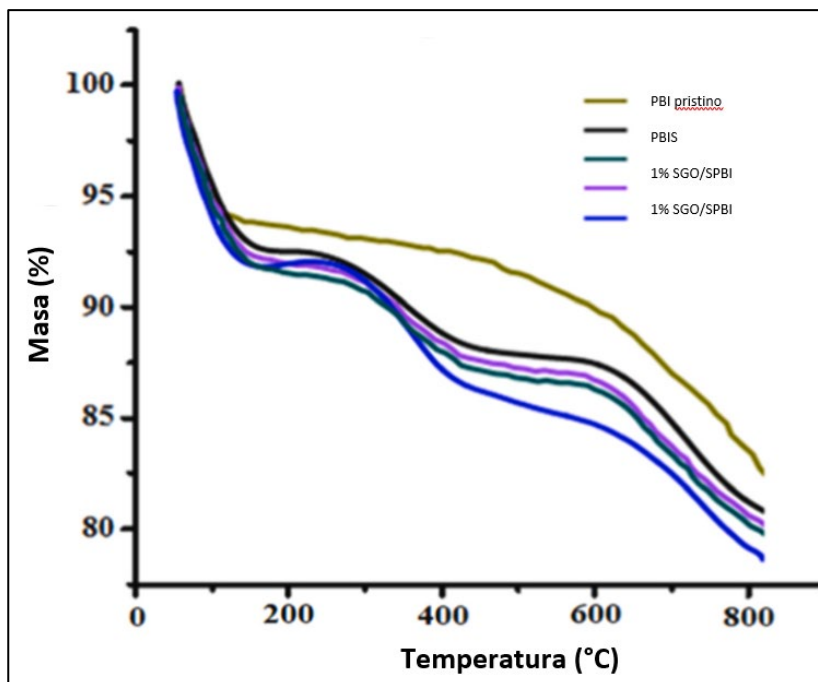
Estrategia de modificación.	Configuración de la Celda	Densidad de potencia máxima [mW/cm <sup>2</sup> ]	Densidad de corriente máxima [mA/cm <sup>2</sup> ]	Referencia
TiO <sub>2</sub> -Malla de acero inoxidable	Doble cámara	2,870	70	Ying y col., 2018
Polipirrol/Nanotubos de carbono verticales-Filtro de carbono	Una cámara	1,877	15	Zhao y col., 2019
Hidrogel conductivo de polipirrol/Sulfonato de antraquinona -Filtro de grafito	Doble cámara	1,920	---	Tang y Ng. (2017)

Huang y colaboradores (2019) fabricaron un electrodo híbrido de grafito con polianilina polimerizando *in situ*. Los electrodos nanoestructurados en tres dimensiones no solo pueden incrementar el área específica sino también los sitios activos donde se lleva a cabo la reacción. Yang y col. (2016) utilizaron óxido de grafito para modificar fibra de brocha de grafito obteniendo una densidad de potencia de 2,520 mW/cm<sup>2</sup>.

### 3.2 Electrolitos

Mondal y colaboradores (2021) diseñaron una celda microbiana con bacterias tipo *Lysinibacillus* en agua de desecho tipo sintética. La investigación se enfoca en el desarrollo de nuevas membranas para su utilización en celdas microbianas. Esto conlleva que la temperatura y presión sean cercanas a condiciones ambientales. Se diseñó una membrana tipo compuesto con base en polibenzimidazol sulfonado (PBIS) adicionado con partículas de óxido de grafito también sulfonado (OGS). En general las membranas exhiben un comportamiento mecánico mucho mejor conforme aumenta la cantidad de OGS.

Se observa un aumento de intercambiadores iónicos por gramo debido al aumento de los grupos sulfonato tanto en el polímero como en el material de grafito. El análisis térmico de los diferentes materiales en comparación con los materiales sin modificación exhibe un comportamiento de disminución de la estabilidad conforme



**Figura 3.4.** Análisis termogravimétrico con el material sulfonado y con el OGS (Sudipta y col., 2021).

aumenta la cantidad de OGS (**Figura 3.4**), donde se observan pérdidas a temperaturas a partir de 100°C, pero estabilidad en condiciones de operación de CMB; aunque es estable a las condiciones de operación de una CMB. La absorción de agua es mucho mayor a mayor cantidad OGS. Las membranas tienen una mejora respecto a la estabilidad en ambientes oxidantes, estabilidad mecánica y una conductividad mayor, sin embargo se obtiene una densidad de potencia menor que con Nafion®.

**Tabla 3.3 Valores obtenidos para las membranas con OGS (Mondal y col., 2021)**

% m OGS /m PBIS	PCA (mV)	Conductividad (S/cm <sup>1</sup> )	Densidad de potencia mW/m <sup>2</sup>	Intercambiadores iónicos (meq/g)
0	514 ± 15	0.001 (PBI)	200	0.1
3	669 ± 18	0.016	472.2	1.0
Nafion®	---	---	481.17	---

### 3.3 Catalizadores

Okonkwo y colaboradores (2021) se describen los mecanismos más importantes de degradación del platino en los electrodos para las CCMEP. El recubrimiento de platino es muy importante para este tipo de celdas porque permite que la reacción se lleve a cabo, cataliza las reacciones de reducción y de oxidación en el ánodo y en el cátodo respectivamente. El uso de platino, por consecuencia, es indispensable, pero genera un costo de la celda demasiado elevado por el costo de este metal y su escasez.

A pesar de ser un metal noble, el platino puede ser degradado de diversas maneras. La degradación causa pérdida en la durabilidad y en la eficiencia de la celda. En medio ácido el platino puede comenzar oxidarse a potenciales mayores a 0.6 V. Para mejorar las propiedades catalíticas se requieren tamaños de partícula muy pequeños para aumentar la superficie de contacto con el combustible o con el aire y así aumentar la capacidad catalítica.

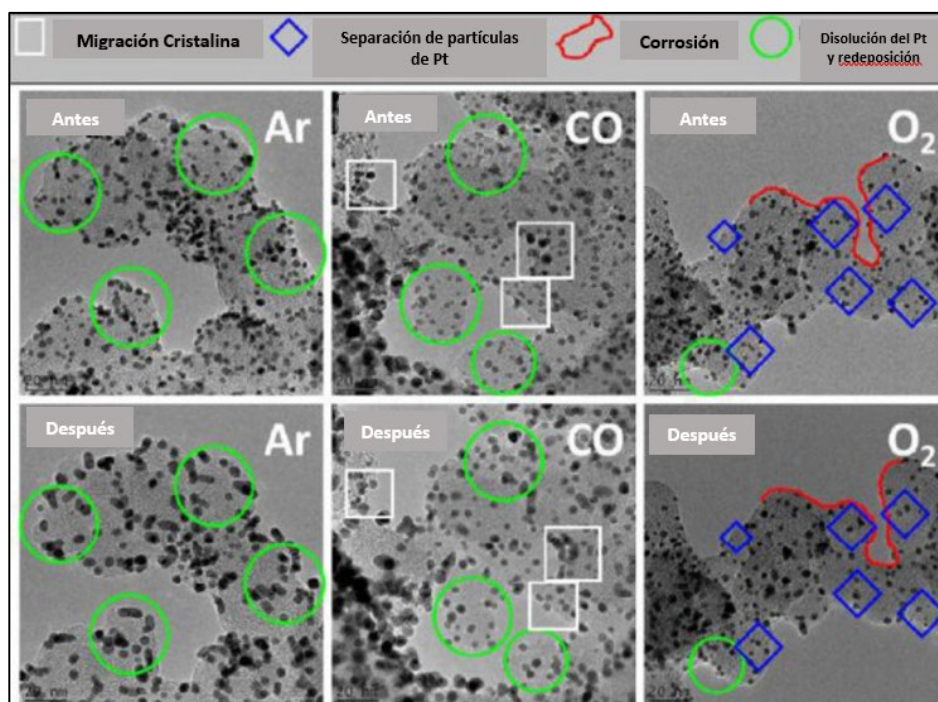
El uso continuo de la celda de combustible provoca que la superficie de contacto vaya disminuyendo, y el platino tiende a acumularse en partículas mucho más grandes. Este proceso es conocido como Oswald-Ripening. La degradación del platino ocurre principalmente en los procesos de encendido y apagado, aunque también en el estado estacionario existen degradación reversible e irreversible del material en la capa electrolítica (**Figura 3.6**).

El platino puede disolverse y acumularse en esta membrana debido al ambiente altamente ácido del ionómero. Existen dos tipos de corrosión en el catalizador:

- Corrosión primaria que tiene que ver con el soporte de carbono y
- corrosión secundaria que tiene que ver con aglomeración corrosión y migración del platino.

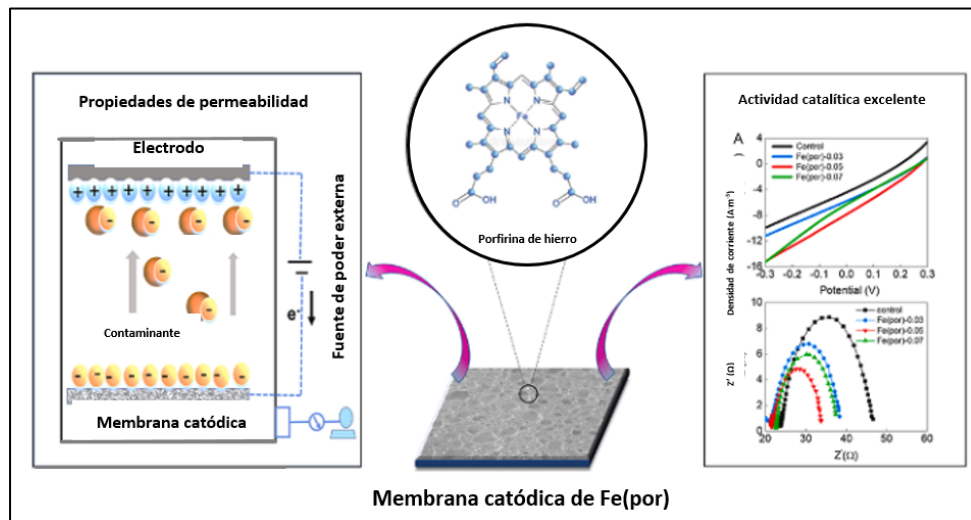
Numerosos estudios (Lee y Hwang, 2009; Ohyagi y col., 2011) se centran en mejorar la estabilidad del catalizador de platino modificando el soporte de carbono superficialmente o directamente sustituyéndolo y también la fabricación de composites o nanopartículas en conjunto con el platino.

Yu y colaboradores (2021) desarrollan una membrana catalítica para su emplazamiento en el cátodo de una CMB (**Figura 3.7**). A la membrana originalmente compuesta de PVA, polivinilideno fluoruro y polietilenglicol se le agregaron pequeñas cantidades de porfirina de hierro. El objetivo principal de este trabajo consistió en mejorar la actividad catalítica con la adición del compuesto de hierro mediante la modificación de las rutas de reacción para la RRO, así como el aumento del espacio los poros y del área superficial. También se investigó la capacidad de modificar la permeabilidad de la membrana original mediante la adición de grupos hidrofílicos y así inhibir la aproximación de impurezas hacia el cátodo y de esta manera reducir el desempeño de la celda en general.



**Figura 3.6.** Micrográficas de la superficie de los materiales después de experimentos de degradación (Okowonko y col., 2021)

Se observó que la membrana catalítica efectivamente produce una mayor cantidad de poros en la superficie, aumenta el carácter hidrofílico de la misma y aumenta la conductividad en un 72% respecto al material de control. También aumenta la densidad de corriente máxima un 65% mayor al material de control, 10.3 A/m<sup>2</sup>. Adicionalmente debido a los grupos porfirina y del hierro se disminuye la resistencia a la transferencia de carga a 12.6 Ohm, esto es un 45%, y se obtiene una densidad de



**Figura 3.7** Esquema de modificación de la membrana catalítica adicionada con Fe(por) y su desempeño electrónico (Yu y col.,2021).

corriente máxima de: 8.9 A/m<sup>2</sup>. En una celda con aguas residuales más solución proteínica la celda consume 96% de la demanda química de oxígeno (DQO) filtrada.

### 3.4 Diseños

Uno de los problemas que experimentan las CMB es garantizar la homogeneidad de la distribución de los reactivos en la superficie reactiva de la celda de combustible. Con los diseños convencionales no se logra una distribución eficaz, los reactivos terminan acumulándose en sólo unas regiones de la celda de combustible. Esto provoca disminución en la eficiencia de la celda, la disminución en la densidad de potencia y un desgaste desigual en toda la celda.

Trogadas y colaboradores (2018) desarrollaron un modelo de celda de combustible inspirado en la anatomía de los pulmones humanos, debido a que la distribución de los combustibles de esta manera puede homogeneizarse eficazmente siguiendo la ley de Murray. Según esta ley para garantizar una distribución homogénea el radio de la vía principal de suministro elevada al cubo debe ser igual a la suma de los cubos de las ramificaciones (**Ecuación 59**). Donde R es el radio de la vía principal y r1 y r2 los radios de las ramificaciones.

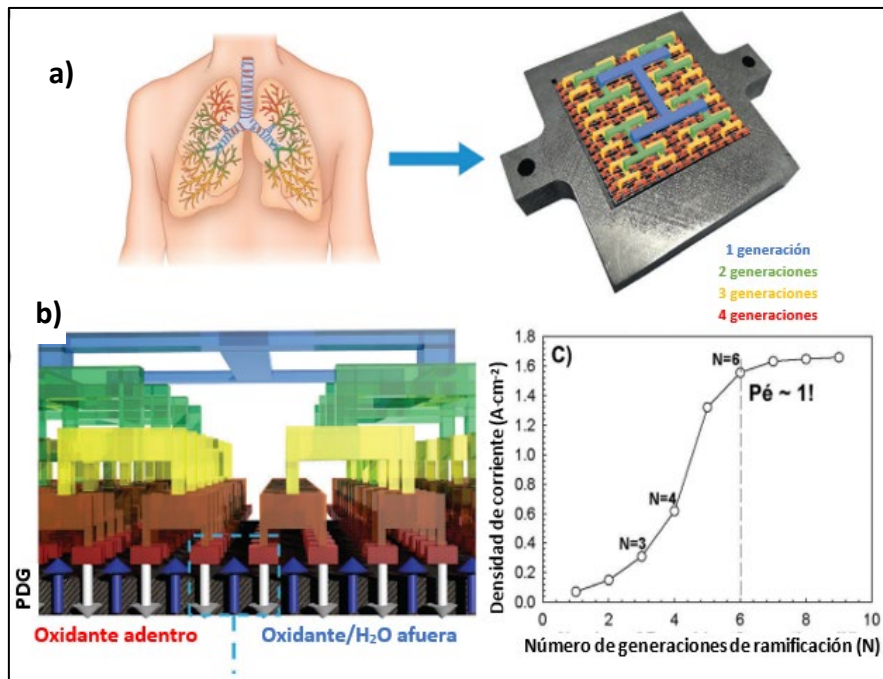
$$R^3 = r_1^3 + r_2^3 \quad \text{Ecuación 59}$$

Los investigadores realizaron simulaciones por computadora para determinar la cantidad de generaciones, pasos de ramificación, óptimos para garantizar una distribución homogénea, edad adecuada y una minimización de la entropía en el



sistema utilizando el número Péclet que relaciona el que relaciona el tiempo de advección y el tiempo de difusión de un flujo, habitualmente difusión térmica. El sistema se ilustra en la **Figura 3.8**.

Se encontró que la cantidad de generaciones óptima para el mejor desempeño



**Figura 3.8.** Diseño básico de CMB con ramificaciones basada en pulmones humanos. a). Modelo de entrada y salida de reactivos y productos de las CC b). Optimización del número de generaciones para la mayor densidad de corriente en la celda c) (Trogadas y col., 2018).

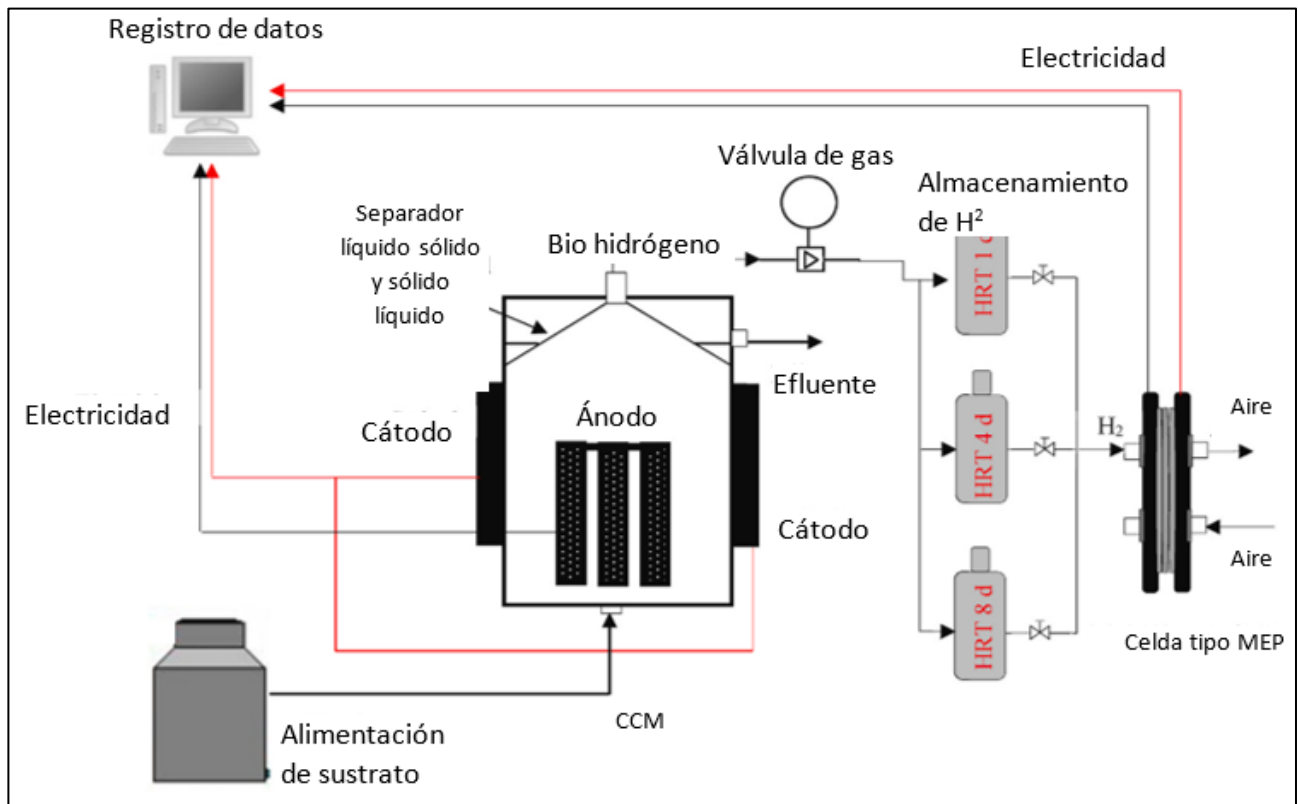
de la celda bajo este esquema sería de 6 generaciones, o sea 6 ramificaciones en el diseño. Se remarca en la publicación la necesidad de realizar otros estudios para ver la viabilidad de este diseño en términos reales, debido a que sólo se realizarán simulaciones por computadora, además de los problemas para escalar lo de igual manera. Se remarca que uno de los mayores problemas detectados que podrían tener estas celdas es el acumulamiento de agua en los electrodos.

Estrada-Arriaga y colaboradores (2021) utilizaron *fermentación oscura* y electrólisis en una CMB para producir hidrógeno. Una celda de una sola cámara se desarrolló para generar a su vez electricidad de manera simultánea para el tratamiento de agua residual. La producción máxima de hidrógeno fue de 0.44 L H<sub>2</sub>/día, lo que representa 0.66 L H<sub>2</sub>/g de materia orgánica utilizado. Al mismo tiempo que se utiliza



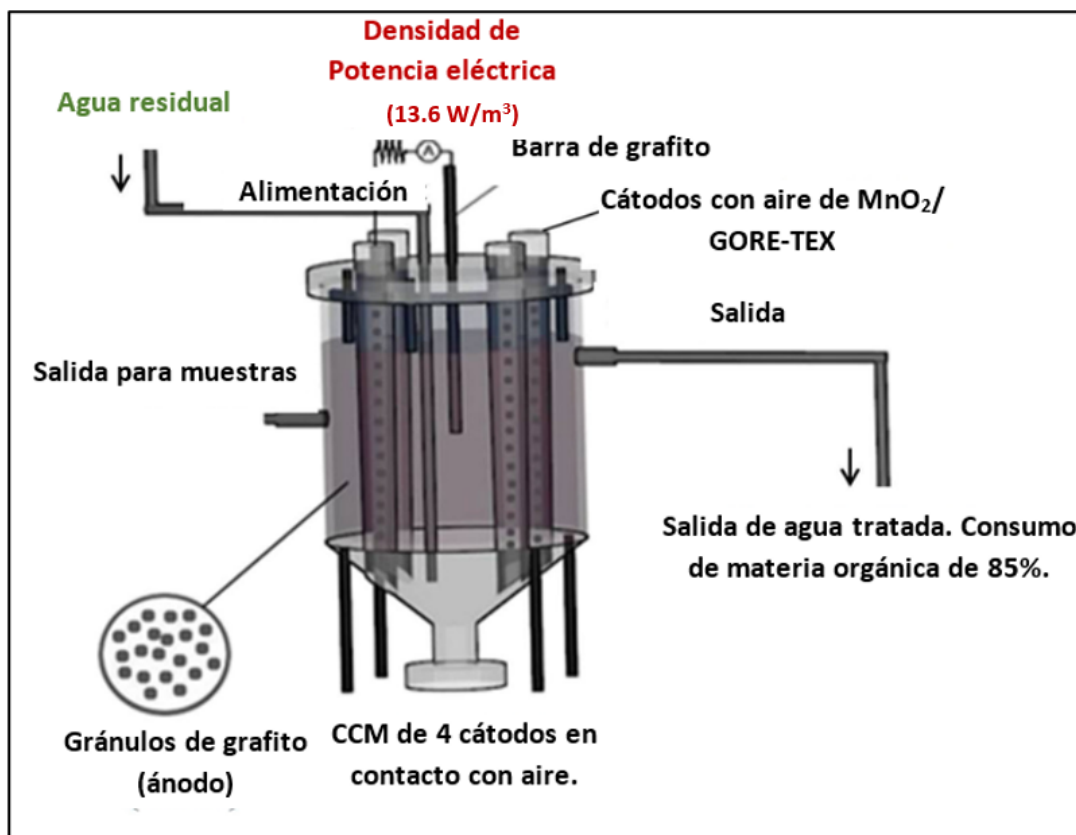
electricidad produciendo una diferencia potencial de 530 mV, y una densidad de potencia de 100 mW/m<sup>2</sup> con un tiempo de retención hidráulico de 8 días. Se utilizó una CMBEP para generar la electricidad utilizando el hidrógeno producido por la celda microbiana, que produjo 459 mV con una eficiencia máxima de celda de 44%. El diseño se muestra en la **Figura 3.9**.

Este diseño acoplado con una celda tipo CCMEP demostró la capacidad de generar una gran producción de electricidad a través del tratamiento de aguas residuales. Encontraron eficiencias de entre 0 y 44% cuando se utiliza el hidrógeno biogénico generado. También se observa que la generación de potencial en la celda tipo MEP se vio afectada por el contenido de gas y la inyección de volumen de gas aplicado.



**Figura 3.9.** Esquema del diseño utilizado para generar electricidad e hidrógeno de procedencia biológica (Estrada-Arriaga y col., 2021).

Se diseñó una celda de combustible microbiana por parte de Tremouli y colaboradores (2016) de 4 electrodos en contacto con el aire en una sola cámara (**Figura 3.10**). Se realizaron estudios comparativos para determinar la eficiencia y en general el comportamiento de la celda de combustible tanto con solución de glucosa como con agua residual municipal. Se encontró que, con el agua sintética, se obtuvo una densidad de potencia máxima de  $13.6 \text{ W/m}^3$  y un consumo de materia orgánica de 85% después de 208 días; aunque la eficiencia coulombica fue de 21%.



**Figura 3.10.** Esquema del diseño utilizado para la celda de combustible de una cámara con una disposición de 4 cátodos en contacto con aire y ánodos de grafito (Tremouli y col., 2021).

Para el experimento utilizando agua residual municipal la demanda química de oxígeno fue de 45% durante el mismo periodo y la eficiencia coulombica fue de 7.8 % sin adición de sales y de 22.3 % después de la adición de ellas. Probablemente las bacterias electroactivas compiten con bacterias no electroactivas para la oxidación de las materias primas y provocar un sobrecrecimiento de estas especies no electroactivas, causando disminución en la diferencia de potencial de la celda.

Antonopoulou, y colaboradores (2019) construyen una CMB con el objetivo de caracterizar la celda y explorar su potencial para el tratamiento de basura orgánica municipal, en este caso proveniente de 240 hogares. La basura orgánica, mayormente en estado sólido fue secada en su totalidad y posteriormente tratada con agua caliente ( $\sim 60^\circ$ ) para extraer la mayor cantidad de sustratos para el consumo de bacterias y así controlar el tipo de bacterias que producirían la transferencia de electrones en los ánodos. Se buscó utilizar la fermentación como ruta principal de producción de energía.

El experimento se realizó en una CMB de una cámara utilizando ánodos de carbón con gránulos de carbón con energía superficial elevada. En el experimento se pudo observar que, pese a que la materia orgánica oxidable disminuye notablemente, la eficiencia coulombica no fue mayor al 13%, lo que quiere decir que hay una cantidad considerable y mayoritaria de reacciones que no tienen que ver con transferencia de electrones al ánodo.

La densidad de potencia máxima obtenida en el estudio a las condiciones probadas utilizando glucosa como sustrato fue de  $11.8 \text{ W/m}^3$  con un tiempo de retención hidráulico de 18 h, con una densidad de corriente de  $32.2 \text{ A/m}^3$  y una diferencia de potencial de 0.2 V. Se obtiene un rendimiento energético  $0.78 \text{ MJ/kg}$  de materia orgánica. Los resultados indicaron que la basura orgánica secada podría ser tomada en cuenta para utilizarse mediante el esquema propuesto.

Dos años después Antonopoulou y colaboradores (2021) construyeron una CMB a partir de suero de queso proveniente de una fábrica de lácteos. Se midieron varios parámetros para caracterizar a la celda de combustible de una cámara. Los cátodos estaban en contacto con el aire y los ánodos en contacto con la disolución de bacterias presentes en el suero posteriormente enriquecidas en lodo metanogénico. Es importante mencionar que el costo de tratamiento de desechos lácteos puede ser muy alto.

Una condición de operación crucial para garantizar un consumo eficiente de los sustratos es el ajuste inicial de pH debido a que se observa un nivel de acidificación mucho mayor. Se realizan pruebas de caracterización obteniendo un rendimiento de

hidrógeno de 13.1 6 litros de hidrógeno por litro de suero de queso. El valor máximo de potencia en la celda es de 3.53 W/m<sup>3</sup> es observada para suero de queso con concentración de 0.8 DQO/L correspondiente a un rendimiento energético de 0.33 MJ/kg DQO.

### 3.5 Tratamiento de aguas residuales

He y colaboradores (2017) describieron los avances recientes de las CMB en el tratamiento de aguas residuales. Una de las principales aplicaciones que pueden tener las CMB se catapulta hacia el tratamiento de aguas residuales de diferente índole. Actualmente existen métodos convencionales para el tratamiento de agua que no resultan sustentables ni ambiental ni económicamente. Uno muy utilizado es el tratamiento con lodo activado de tipo aeróbico, que se caracteriza por un gasto de energía bastante alto y por la necesidad del manejo de sus residuos. También se utilizan reactores anaerobios, que producen metano que puede ser utilizado para generar energía calorífica o eléctrica, sin embargo, el metano es reconocido como uno de los gases de efecto invernadero con mayor impacto ambiental (Akorede y col. 2012).

Aplicar CMB es una propuesta muy interesante para el tratamiento de aguas residuales, puesto que se puede tratarlas y convertirlas en mezclas de bajo impacto ambiental al mismo tiempo que generar electricidad. La mayoría de las aplicaciones de tratamiento de aguas residuales con CMB no tiene una aplicación aún y se encuentra en estado de investigación, pero se espera un gran desarrollo de ellas en la presente década.

Se puede utilizar una CMB para tratar aguas municipales o domésticas, agua residual de uso en agricultura agua residual de tipo industrial de la industria alimenticia y también residuos de la industria de tintes. En general el tratamiento de aguas residuales con CMB genera una baja densidad de potencia, sin embargo, tiene posibilidad de ser escalada en un futuro próximo combinándola con otras tecnologías (Pant y col., 2011b).

Tal vez la característica más importante de estas CMB son los materiales catódicos. Para esta aplicación se pueden utilizar celdas de una o de dos cámaras y también ensambles de pilas de CMB para aumentar potencial eléctrico en un sistema de

este tipo. Se han propuesto sistemas integrados mediante BE, pero también bacterias generadoras de biogás dónde se puede obtener una eficiencia bastante favorable y también sistemas integrados con tecnologías de tratamiento ecológico, como integrando moléculas presentes en la fotosíntesis.

Actualmente las CMB utilizadas para tratamiento de aguas residuales no se han aplicado debido a su alto costo y baja durabilidad, sin embargo, se conocen una serie de características a conocer para llevar a cabo mejoras de manera sistemática. Estas características son: reconocer el mecanismo metabólico de transferencia electrónica para mejorar la arquitectura de los reactores, mejorar la arquitectura de las celdas y mejorar la recolección de energía, así como las interacciones combinando tecnologías.

Algunas conclusiones a las que se ha llegado sobre esta tecnología (He y col., 2007) son que su arquitectura es vital para su aplicación, la estabilidad a largo plazo es un reto para esta tecnología por la biodeposición, los diseños que omiten el uso de membrana iónica tienen altas eficiencias, los sistemas de varias celdas conectadas en serie o en paralelo pueden alcanzar valores de potencia mayores, sin embargo, se observa fenómenos de sobrepotencial.

Las CMB en los últimos años han tenido grandes avances en el ahorro de energía y mayor producción de esta, además de que su la densidad de potencia en las celdas de combustible ha sido mejorada notablemente en los últimos años, ahora el consumo de material orgánico superior al 90%.

### 3.6 Biorremediación de suelos

Abbas y Rafatullah (2021) publicaron que la remediación de suelos es una actividad necesaria para rehabilitar superficies contaminadas generalmente por actividades industriales. Existen algunos métodos convencionales de remediación de suelos, aunque la mayoría son costosos y no muy efectivos. La remediación de suelos y degradación de contaminantes con CMB son una opción interesante para reducir el costo y también son una opción ecológicamente viable (**Figura 3.11**).

En estas CMB el ánodo bajo el suelo; mientras que el cátodo puede estar contacto con el aire, o también en el suelo para reducir metales contaminantes. Como en los demás tipos de CMB algún sustrato

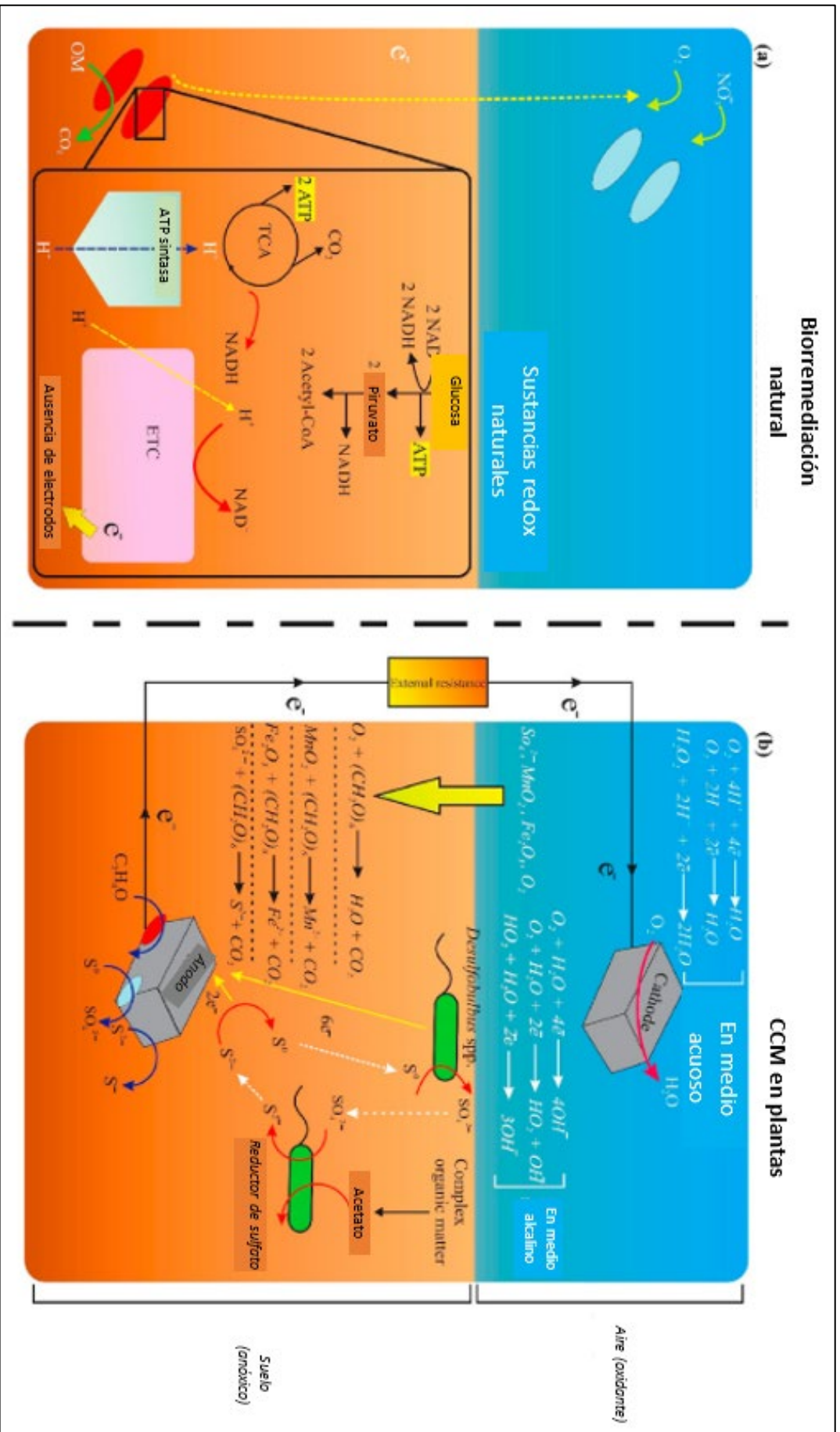


Figura 3.11. Esquema comparativo de la biorremediación de suelos de forma natural a) y de la biorremediación utilizando CMBRV (Abbas y Rafullah, 2021).

biológico se encarga de efectuar las reacciones de oxidación. Según sea el sistema, estas celdas pueden utilizar sustratos exógenos, o convertir contaminantes orgánicos en ácidos carboxílicos.

Se han detectado varios nichos de acción para los cuales se pueden usar las CMB eficazmente: remoción de contaminantes orgánicos como compuestos halogenados, aminas contaminantes, sulfuros y deposición de cationes de metales pesados por medio de reacciones de reducción. Los metales son recuperados después disolverse en agua subterránea, dónde se encuentra el cátodo, y precipitan en la superficie del mismo.

Todavía hay varios aspectos por investigar y no se ha determinado en realidad la eficiencia de remoción de estos metales. Hay muchos factores que involucran una modificación en la eficacia de este tipo de sistemas aún no se han estandarizado bien las técnicas de caracterización tanto electrónica como de materiales. Es necesario implementar estudios para poder caracterizar bien estas celdas. Los factores principales que afectan el funcionamiento de esta celda son:

- g) Materiales del electrodo
- h) Configuración
- i) Transferencia de masa
- j) Conductividad del suelo
- k) pH

Los ejes principales sobre los que deben ahondar las investigaciones según Abbas y Rafatullah (2021) son: desarrollo los materiales de los electrodos, caracterización de las comunidades bacterianas y la caracterización del suelo de remediación. Estas celdas no tienen la finalidad principal de generar corriente eléctrica o una potencia grande, sino que su principal objetivo es la remediación de suelos de contaminantes a un bajo costo.

Se visualizan 3 ejes principales hacia los cuales se debe desarrollar esta tecnología:

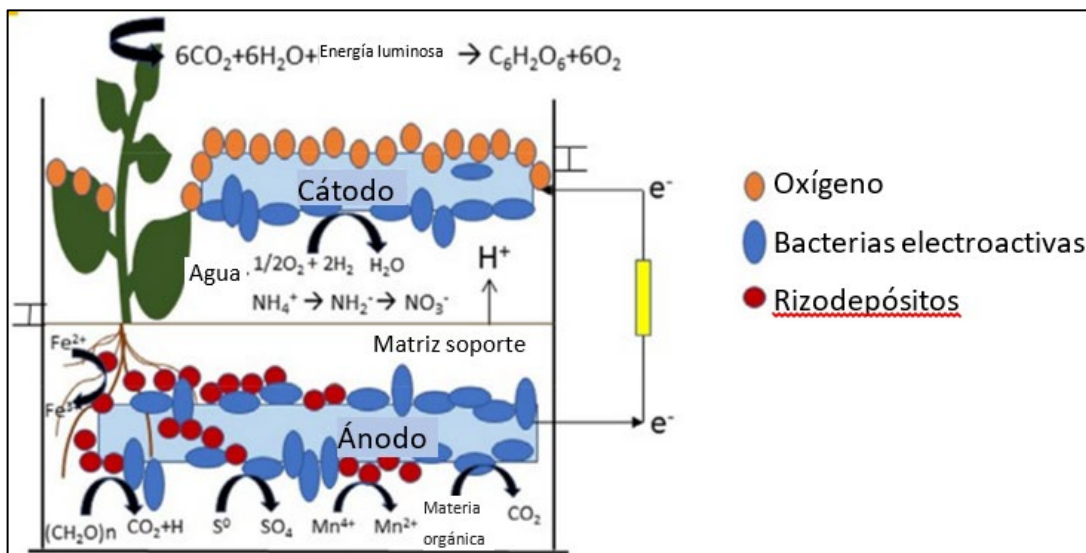
**Microorganismos:** En la comunidad microbiana total la flora microbiana junto con los electrógenos es muy baja (Gustave y col., 2020). Se necesita investigar más sobre las interacciones entre estas comunidades microbianas y su entorno.

**Materiales:** Investigaciones previas reportan que algunos factores clave como conductividad eléctrica, conductividad, estabilidad química, compatibilidad y área superficial son muy importantes para la aplicación de los electrodos. Estas propiedades inducen la transferencia de carga y crecimiento de la película bacteriana en el ánodo (Jin y col., 2020).

**Aplicación:** En pruebas de campo el lodo, suelo sedimentado y pantanos son adecuadas para experimentar y determinar la eficacia de los sistemas (Li y col., 2020; Ganiyu y col., 2020).

### 3.7 Celdas microbianas de biocombustible en el reino vegetal

El reino vegetal abarca una extensa variedad de especies con procesos de captación de energía solar con millones de años de antigüedad. En el proceso de fotosíntesis la energía de los fotones de procedencia solar es convertida en compuestos químicos de alta energía para almacenarse y utilizarse para diferentes procesos. Cerca del 60% de la biomasa producida a partir de dióxido de carbono es depositada propiamente dentro de la planta en forma de sacáridos, mientras que un 40% se deposita cerca de las raíces en forma de rizodepósitos que pueden ser utilizados como energía por ciertas bacterias. Si estas bacterias son electrogénicas es posible montar una CMB, como se muestra en la **Figura 3.12**.



**Figura 3.12.** Disposición de una celda de combustible en una planta (Shaikh y col., 2020).



Este tipo de celdas de combustible son llamadas celdas microbianas de biocombustible del reino vegetal (CMBRV). Para que estas celdas puedan funcionar las condiciones del suelo deben ser sumamente húmedas, semejantes a las de un pantano para que las BE puedan desplazarse a través de un ambiente fluido.

Shaikh y colaboradores (2020) realizan una extensa recopilación de los trabajos realizados para desarrollar CMBRV. Estas celdas tienen oportunidades de desarrollo altamente atractivas debido a que generan energía *limpia*. Además, son capaces de instalarse en zonas con alta vegetación sin alterar el ecosistema de la misma manera como lo haría un campo de energía eólica o un área de paneles solares. Enfocándose en la energía la aplicación de las CMBRV puede ser una alternativa contrastable con los demás sistemas de energía limpia.

Cuando se aplica a un hábitat nativo la potencia se limita a 1.6 MW/km<sup>2</sup> para las CMBRV, mientras que las turbinas de viento y los paneles solares convencionales pueden alcanzar de 5 a 7.7 MW/km<sup>2</sup> y de 4.5 a 7.5 MW/km<sup>2</sup> respectivamente en un día soleado y con viento en condiciones de Europa occidental. Sin embargo, la ventaja de estas celdas reside en que se puede mantener e incorporar valor estético y biodiversidad (Pandit y col., 2012). Los factores clave a modular en las CMBRV son:

**Tipo de plantas:** La especie utilizada para generar las celdas de combustible tiene una importancia más de lo evidente. Las condiciones que crean las plantas modificarán enormemente el ambiente donde las bacterias del suelo vivirán. Las plantas son las responsables de formar los rizodepositos, si éstos no son muy accesibles o tienen un crecimiento pobre la CMBRV directamente tendrá un desempeño bajo debido a falta de materia prima.

En una CMBRV se utilizan plantas C3 y C4. Las plantas con la vía C3 reciben el nombre de la primera molécula de 3 carbonos formada durante el ciclo de Calvin; 3-fosfoglicerato. Las plantas tipo C-4 se nombran así porque producen moléculas por el camino del malato o aspartato formado antes del ciclo de Calvin; Las plantas tipo c4 tienen una mejor rizodeposición y también una mayor eficiencia solar. Hasta el momento las plantas más prometedoras en la naturaleza para probar en CMBRV son los pastos pantanosos (Shaikh y col., 2020). Helder y colaboradores (2010) usaron tres especies de plantas en su investigación: *Arundinella anomala*, *Spartina anglica* y *Arundo*

*donax*, que pueden crecer en las condiciones húmedas que requieren las CMBRV (Holmer y col., 2002; Wijte y col., 2005).

**Microorganismos:** La diversidad de especies utilizadas en las celdas también es determinante. Debido a que son sistemas de múltiples componentes ciertos ambientes serán idóneos para ciertas variedades bacterianas. Existen bacterias en el suelo que pueden transferir los electrones de manera directa pero también algunos que necesitan intermediarios químicos. No todas las especies bacterianas son compatibles con todo tipo de plantas debido a las condiciones de pH, humedad y temperatura. Actualmente hace falta mucha investigación para develar los mejores microorganismos para las CMBRV.

**Calidad del suelo:** El suelo es un factor de suma importancia debido a que se relaciona con una gran cantidad de factores para las CMBRV y direccionará el crecimiento de diferentes colonias microbianas. Existe la instalación en suelos pantanosos, aunque también se pueden instalar estos sistemas en cultivos hidropónicos, generalmente utilizando con cáscara de coco, que resulta ser una matriz adecuada para instalar estas celdas.

La reacción electroquímica que ocurre en las CMBRV es una reacción en dos pasos debido a que los electrones se reciben en el ánodo por parte de las bacterias los electrones se mueven hacia el cátodo mediante un circuito externo. Esto provoca una diferencia de potencial. Dentro de estos dispositivos se esquematizan diferentes vías para la transferencia electrónica.

- a) **Transferencia con ayuda de mediadores:** Las especies bacterianas, que pueden ser *Pseudomonas*, *Shewanella*, *Lactobacillus*, y *Enterococcus*; no son capaces de transferir los electrones directamente al electrodo. Estas especies requieren algunos mediadores externos como flavinas y cianinas o artificiales como tionina o bencilviologeno que facilitan la transferencia electrónica.
- b) **Transferencia electrónica a través de nanocables:** Pueden adicionarse nanocables al diseño de las celdas donde los microorganismos depositan los electrones y estos se transportan por ellos hacia el ánodo.
- c) **Transferencia electrónica directa:** Existe amplia investigación en las proteínas encargadas de transferir los electrones en la periferia de los

citocromos se han detectado algunos genes importantes en la aparición y transporte de estos electrones. Modificar estas proteínas se puede volver más eficiente el mecanismo de transferencia de carga.

Algunas condiciones de trabajo favorables son una baja salinidad en la tierra de la región rizosférica, pH relativamente neutro y una humedad y temperaturas óptimas. También el diseño geométrico es de vital importancia en estos casos. En la **Tabla 3.4** se muestran algunas variaciones de CMBRV y algunos resultados que han exhibido en diferentes publicaciones. Existen CMBRV de una cámara y de dos cámaras. Los diseños incluyen: tipo tubular, de plato plano y de azoteas verdes.

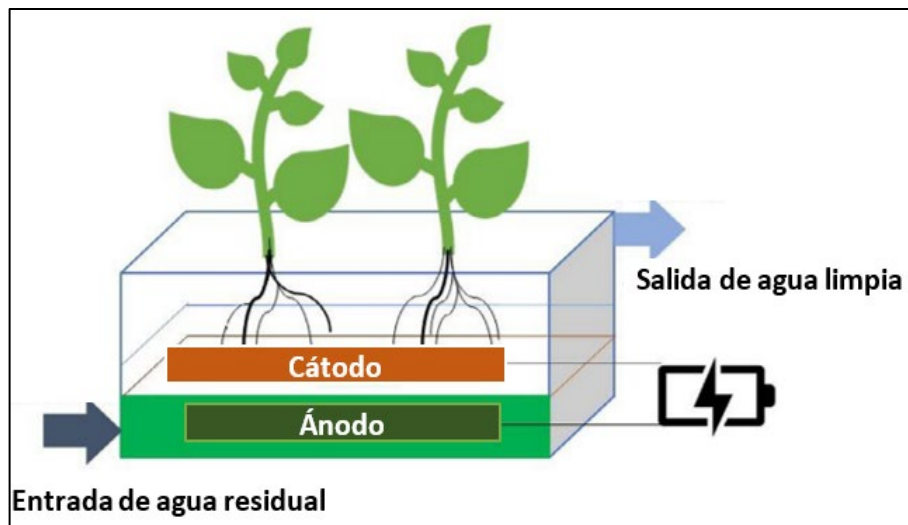
Las CMBRV cuentan con una factibilidad económica bastante alta. A expensas de proveer de una densidad de potencia baja en comparación a otros tipos de celdas de combustible, son una opción bastante asequible. También se espera que tengan una gran aceptación social debido a que no se necesita una instalación peligrosa o tóxica y ayuda a la producción estética. Las aplicaciones más importantes de las CMBRV se perfilan para generación eléctrica en áreas rurales acoplado con producción de alimentos y agricultura como en la producción de arroz.

**Tabla 3.4. Características de algunos diseños de CMBRV y desempeños obtenidos (Shaikh y col, 2020)**

Tipos de CMBRV	Tipo de planta y aspectos de diseño	Tratamiento de agua residual (%)	Densidad de potencia (mW/m <sup>2</sup> )
CMB de pantano artificial	CMB de flujo vertical	86.0	0.30
MCCP de captura de carbono	Elevador de aire, microalgas	87.0	0.97
CMB fotosintética	<i>Synechocystis</i> , una cámara	---	1.30
CMBRV en sedimento	<i>Acorus tatarinowii</i>	---	7.00
CMBRV en Islas flotantes	MCC flotante, agua residual de cerveza	86.5	8.00
CMBRV en arrozales	Ánodo profundo	---	14.40
CMBRV hidropónica	Separador cerámico, <i>canna indica</i>	86.2	0.25
CMBRV de plantas en la azotea	<i>Chlorophytum comosum</i>	---	0.74

Otras aplicaciones incluyen biosensores, biorremediación de suelo y control de enfermedades de las plantas. También son dispositivos económicamente efectivos en tratamiento de aguas de residuos (**Figura 3.13**), removiendo metales pesados del sustrato y también en ambientes urbanos como en azoteas. En general se requieren plantas fuertes con gran cantidad de biomasa producida. Los parámetros fisicoquímicos

y de los electrodos son muy importantes como a caracterización de las plantas, aislamiento y caracterización genética de los microorganismos ingeniería genética para los sustratos incrementar la eficiencia y reducir las actividades de mantenimiento.



**Figura 3.13.** Esquema de funcionamiento de un sistema dinámico de tratamiento de agua residual utilizando una CMBRV (Shaikh y col., 2020).

## Capítulo IV Últimas aplicaciones de las CMB

### 4.1 Avances de los últimos 5 años

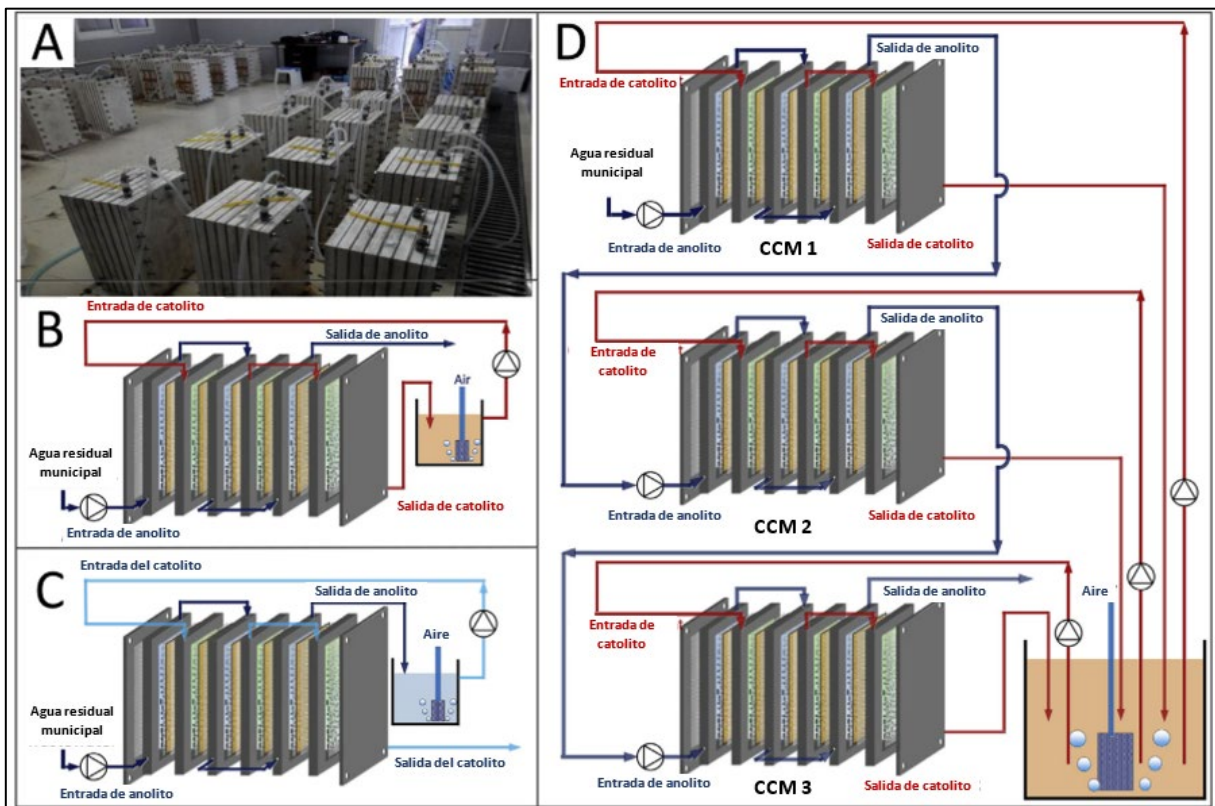
#### 4.1.1 Desarrollo de una CMB en China

Un sistema de varias CMB dividido en 50 módulos ubicado en China se instaló con un volumen total de 1,000 L para tratar agua residual de tipo municipal. Este ha sido el sistema CMB para tratamiento de agua más grande que se ha puesto en práctica en el mundo y operó en dos plantas de tratamiento municipales (Liang y col., 2018). El volumen de cada uno de los 50 módulos fue de 20 L con dimensiones en cada uno de 60 x 33 x 24 cm<sup>3</sup>.

Cada módulo consistió de 3 cámaras anódicas y 3 cámaras catódicas hechas de cloruro de polivinilo separadas por membranas de intercambio catiónico con dimensiones de 60 x 33 x 3 cm<sup>3</sup>. A diferencia de un estudio realizado previamente se realizaron 3 mejoras principales:

- Se aplicaron tornillos de titanio de 5 mm de diámetro como colectores de corriente en lugar de cables
- Se hicieron 3 agujeros en cada cámara para insertar los tornillos, también las mallas de titanio y los tornillos de titanio se fijaron herméticamente con tornillos de acero inoxidable para disminuir la resistencia al contacto y los agujeros en las cámaras se llenaron totalmente con pegamento para evitar el cruzamiento de agua
- En tercer lugar: tres tipos de conexión para flujo se probaron en este estudio como referencia para experiencia práctica.

El ensamble de los módulos de las CMB se muestra en la **Figura 4.1**. Al operar el sistema completo se generó una densidad de potencia máxima de 125 W/m<sup>3</sup> (7.58 W/m<sup>2</sup>) cuando el sistema de CMB fue alimentado con agua residual sintética, mientras que se generó una densidad de potencia en el intervalo de 7-60 W/m<sup>3</sup> (0.42 a 3.64 W/m<sup>2</sup>) cuando se utilizó agua residual municipal. Se recuperaron 0.033 ± 0.005 kWh por cada m<sup>3</sup> de agua residual municipal con un TRH de 2 h.



**Figura 4.1.** Sistema de CMB con capacidad de 1000 L para tratamiento de agua aplicado en China. A) Fotografía del sistema de módulos conectados. B) Diseño de un módulo funcionando con agua residual artificial. C) Diseño de un módulo funcionando con agua residual municipal de Xiao Jiahe. D) Conexión de módulos tratando agua residual municipal de Yong Feng (Liang y col., 2018).

La aplicación de un biocátodo basado en carbón activado granulado en este estudio implicó un costo mucho menor que el cátodo utilizado en investigaciones previas, especialmente con aquellos utilizando platino como catalizador (Feng y col., 2014; Logan, 2010). Los parámetros de desempeño se describen en la **Tabla 4.1**. La concentración de DQO en el efluente en el sistema CMB fue mantenido por debajo de 50 mg DQO/L con una tasa de remoción de 70-90%, lo cual, de manera estable alcanza la clasificación tipo A de la primera clase en el estándar de descarga de contaminantes para plantas de tratamiento de agua residual municipal de la norma: “Estándar Nacional de la República Popular de China Estándar GB 8978 - 1996.”

La inversión para el sistema de CMB fue similar a la reportada para otros reactores ya escalados cuando se normaliza su volumen. Un análisis detallado del costo sugiere que esta inversión podría disminuir al ahorrar en materias primas o reemplazando los materiales por algunos menos costosos (Liang y col, 2018).

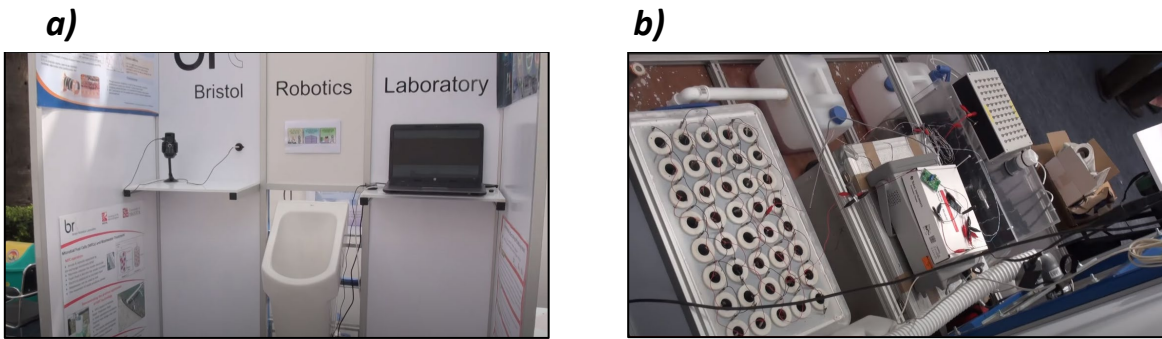
**Tabla 4.1. Comportamiento de los sistemas usados en el estudio (Liang y col., 2018)**

Agua residual	CMB	Disolución en el cátodo	TRH en el ánodo	TRH en el cátodo	Periodo de operación
Agua residual sintética	Reactor de muestra de 20 L	Catolito artificial	2h	1 h	200 días
Agua residual municipal	Sistema de CMB's de 1,000 L	Efluente del ánodo		0.25 h, 0.5 h y 1 h	100 días
Agua residual municipal	Sistema de CMB's de 1 000L	Catolito artificial		0.5 h	1 año

#### 4.1.2 PEE POWER®

El mundo de las celdas microbianas de biocombustible se convierte en una alternativa mucho mejor que otras técnicas convencionales de generación de energía. Se ha mostrado en numerosas publicaciones que las celdas microbianas de biocombustible no sólo tienen la capacidad de generar electricidad, sino también pueden actuar como sensores biológicos, son capaces de tratar aguas residuales y remediar suelos con un impacto ambiental bajo y cuentan con un potencial de reducción de costo para estos procesos.

En ocasiones más de uno de estos procesos se lleva a cabo al mismo tiempo, como es el caso de la tecnología PEE POWER®. Esta es una tecnología de mingitorio relativamente nueva desarrollada en el contexto del programa *Bill and Melinda Gates Foundation's "Reinventing the Toilet"*. Este diseño es un desarrollo novedoso encargado de desarrollar sanitarios autosustentables tratando desechos humanos a la vez que se descentralizan de la red eléctrica como se muestra en la **Figura 4.2**. Se analizarán algunos casos de su implementación para evaluar su factibilidad.



**Figura 4.2.** Fotografías de una demostración del dispositivo PEE POWER® por parte de Bristol Robotics Laboratory. A) Mingitorio y circuito de carga. B) Instalación con CMB cilíndricas en la parte de atrás (e SSA, 2014).

#### 4.1.1.1 Festival musical en 2016

Walter y colaboradores (2018) realizaron la prueba de una instalación de CMB de PEE POWER® basada en la instalación de urinarios donde se recolectó la orina de miles de usuarios de baños públicos en el festival de Glastonbury, en Reino Unido del año 2016. El objetivo principal de este trabajo fue conocer el potencial de aplicación de manera regular de esta la tecnología. En años anteriores ya se había implementado y en cada nueva edición se mejoró el diseño. Estas pruebas son necesarias debido a que en el laboratorio se tiene cierto comportamiento, pero en la vida real surgen muchas otras variables a modular.

El sistema funciona para dos procesos: “La generación de energía eléctrica para proveer de iluminación a los sanitarios y también el tratamiento de la orina, evitando su transporte a una planta de tratamiento”. Durante el festival se informó a los usuarios que parte de sus desechos estarían siendo utilizados para la generación de energía eléctrica como una tecnología reciente. En 2015 se había implementado un sistema similar con dimensiones de la mitad de tamaño.

La manera en que se montó este sistema fue mediante el ensamble de cascadas que, bajo efecto de la gravedad, alimentada a los módulos dispuestos en las celdas de combustible. La carga del sistema de CMB pasaría directamente a un condensador de energía y un regulador de potencial que alimentaría un ensamble de baterías que, a través de un regulador, alimentarían el sistema de iluminación tipo led. En la **Figura 4.3** se muestra la instalación de los sanitarios.



El principio de funcionamiento de cada CMB es la estratificación de la celda, donde se coloca el ánodo en la parte más baja y el cátodo en la parte más alta generando un gradiente de potencial eléctrico. Esto se debe a que la composición en la parte de arriba es diferente a la parte de abajo en la disolución. Durante el festival se produjo una cantidad aproximada de 1,200 L de orina al día, sin embargo, 220 litros fueron utilizados para alimentar las CMB. En total se utilizaron 12 módulos distribuidos en 6 cascadas, que generaron en promedio una potencia de  $424 \pm 36$  mW, una potencia menor a la requerida para el sistema de iluminación que era de 2,544 mW. Se proyecta que serían necesarios de 60 a 70 módulos para alimentar completamente a este sistema. En la **Tabla 4.2** se recopilan los desempeños de otros casos llevados a cabo con CMB.



**Figura 4.3.** Instalación del sistema de sanitarios en el festival de Glastonbury, U.K. en 2016. A) Arquitectura de cada módulo con dos cascadas cada una. B) Disposición de ambos módulos y alimentación de sustrato de los mismos. C) Entrada a los sanitarios para informar a los usuarios. D) Uso de los sanitarios por parte de los usuarios (Ieropoulos y col., 2020).

#### 4.1.2.2 Uganda 2020

En una comunidad ubicada en Uganda se implementó un sistema PEE POWER® muy parecido, pero con un enfoque un tanto diferente como reportan You y colaboradores, (2020). En comunidades de países sumamente subdesarrollados una gran cantidad de poblados no cuentan con conexión a una red eléctrica ni sistemas de drenaje. Tal es el caso de la comunidad de Kisoro, Uganda. Como un programa piloto se instaló PEE

POWER® para observar la respuesta de la población ante la instalación de estos dispositivos, mostrado en la **Figura 4.4**. El principal objetivo de este programa fue evaluar la aceptación y el impacto social que tendría su implementación enfatizando en un servicio accesible y seguro para las mujeres en esta zona.

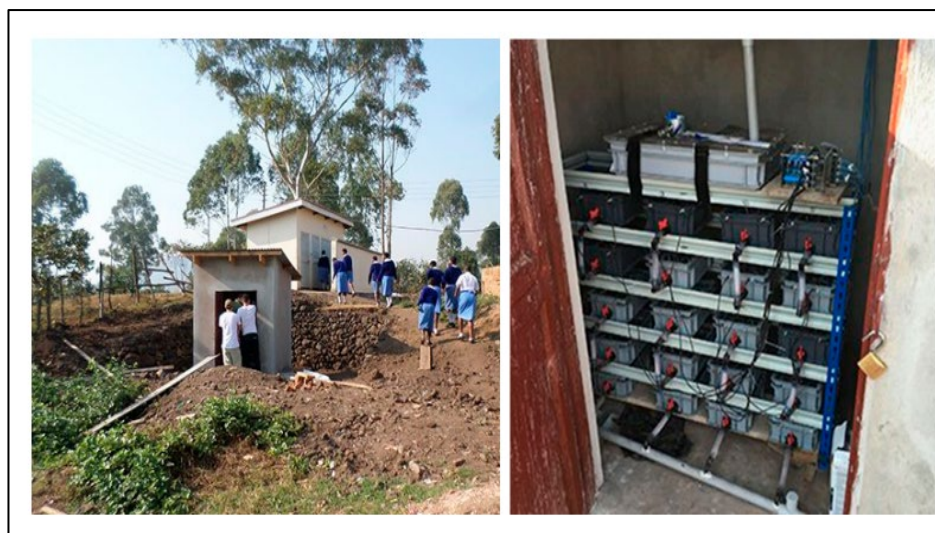
**Tabla 4.2. Recopilación de desempeños con otros sistemas similares llevados a cabo en la última década.**

Fuente de agua residual	DQO de entrada (mg/L)	Volumen del ánodo (L)	TRH (h)	Remoción de DQO (%)	Densidad de Potencia (W/m <sup>3</sup> )	Eficiencia coulombica (%)	Máxima energía obtenida kWh/m <sup>3</sup>	Máxima energía obtenida kWh/kgDQO	Referencia
Agua residual doméstica	279 ± 144	4	11	65-70 (max)	1.14	10.7	0.0127	0.0649	Zhang y col., 2013
Agua residual doméstica	156 ± 42	96	18	78.8 (valor máximo)	1.35	1.4	0.0243	0.1976	Ge y col., 2015
Agua residual de cervecería	3,196 ± 978	18.8	156.6	94.5 (valor máximo)	0.44	13.9	0.0691	0.0229	Lu y col., 2017
Agua residual de cervecería	3,321	90	144	87.6 (valor máximo)	1	19.1	0.1440	0.0495	Dong y col., 2015
Orina	5,586 ± 139	19.2	44	88	9.9	3.81	0.3460	0.0704	Walter y col., 2018
Orina	6,770 ± 98	57.6	11.7	48	7.31	1.63	0.0860	0.0247	Walter y col., 2018
Orina	---	300	22	25	1	N/A	0.0220	N/A	Ieropoulos y col., 2017

El sanitario se implementó en una escuela-internado donde sólo estudian mujeres jóvenes de entre 12 y 19 años. Anterior a la instalación de PEE POWER® las chicas tenían que asistir a sanitarios de tipo letrina que no tenían iluminación debido a que no hay instalación eléctrica en esa comunidad. La instalación se muestra en la **Figura 4.5**. El sistema consistió en 20 módulos, cada uno conteniendo 22 CMB, recolector de energía con cuatro baterías recargables y un regulador. El sistema trató los desechos generados en el urinal al mismo tiempo que generaba energía eléctrica para iluminarlo.



**Figura 4.4.** Sitio donde se dispuso el urinal para generación eléctrica. A) Fotografía desde fuera. B) Iluminación interna del sanitario donde se puso el urinal (You y col., 2020).

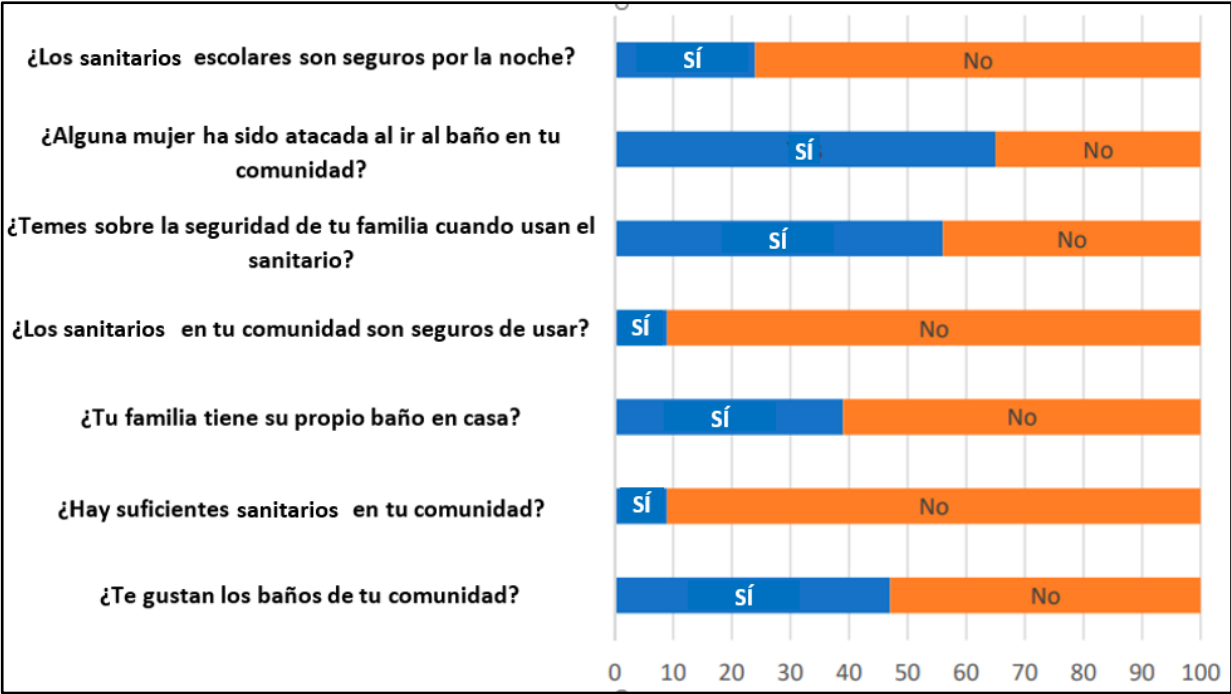


**Figura 4.5.** Fotografías del sistema de generación eléctrica bajo el urinal. A) Vista de día desde fuera. B) Sistema de CMB puestas en forma de cascada con alimentación desde arriba (You y col., 2020).

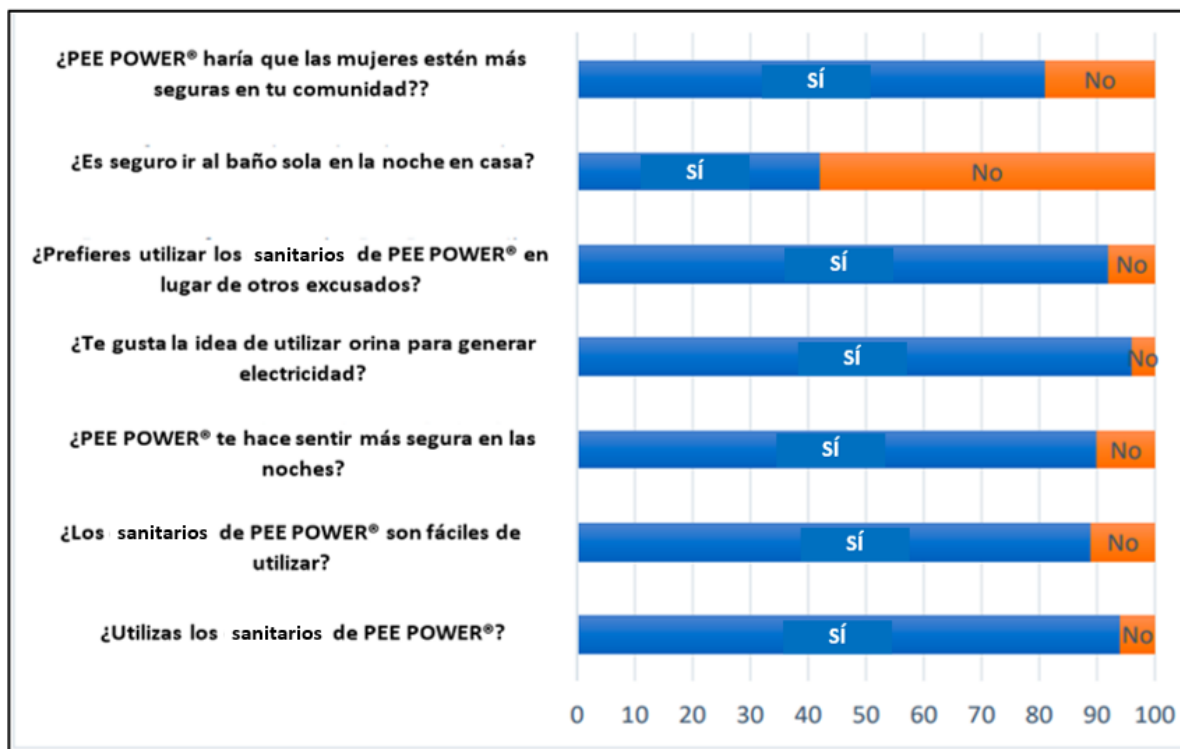
La capacidad de iluminación es de suma importancia debido a que el baño se encuentra a una distancia razonable de los dormitorios, y, uno de los grandes problemas que se tenía en la escuela era que las usuarias preferían no utilizar el baño y defecar cerca de los dormitorios al aire libre porque su baño carecía de iluminación. En este contexto, se habían reportado casos de violencia sexual en los últimos años en este lugar.

Después de la instalación, ahora contando con iluminación, se mostró gran aceptación por parte de los usuarios sobre esta tecnología; como lo indicó una encuesta realizada a las alumnas de la escuela mostrada en las **Figuras 4.6 y 4.7**.

Con esta experiencia se muestra la importancia de las CMB como dispositivos descentralizados de generación eléctrica, donde pequeñas comunidades pueden administrar ciertas cantidades de energía a las que no tienen acceso. En lugares de difícil acceso las CMB en general ofrecen alternativas energéticas favorables.



**Figura 4.6.** Encuesta realizada a las alumnas del colegio en Kisoro sobre la situación de sus sanitarios (You y col., 2020).



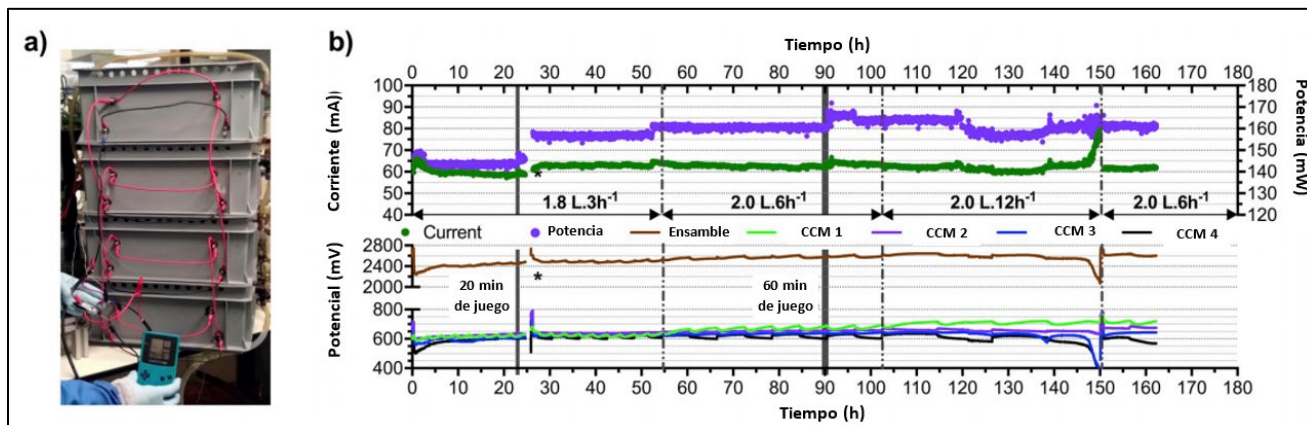
**Figura 4.7.** Encuesta a las alumnas del colegio acerca de su opinión una vez instalada PEE POWER® (You y col., 2020).

#### 4.1.2.3 Videojuego portátil

A menudo las CMB son dispositivos inestables e incapaces de producir cantidades de energía directamente explotables, generalmente es necesario emplear sistemas de administración eléctrica. Esta ha sido una solución bastante explotada para remediar la inestabilidad intrínseca de esta corriente y la baja densidad de potencia de las CMB. Todos los demás reportes que han demostrado aplicaciones eléctricas con CMB han utilizado estos sistemas de administración de circuito. Walter y colaboradores (2020a) reportan el uso de los mingitorios PEE POWER® proveer de energía a la microcomputadora de un videojuego, la cuál puede ser abastecida de manera directa y continua con una CMB sin necesidad de un aparato de administración de circuito.

Se montó un sistema en cascada de 4 módulos, como se muestra en la **Figura 4.8**, que produjo un potencial de 2.55 V y 61 mA; un total de 130 mW. La potencia obtenida se situó por encima de los requerimientos del videojuego. Sin embargo, los resultados mostraron que la producción de suficiente potencia no es suficiente para abastecer una aplicación. A pesar de que una cascada de 3 módulos produciría

suficiente potencia para cubrir los requerimientos de un videojuego portátil (150 mW y 82 mA), el potencial fue menor que el que necesita el dispositivo. Esto mostró que el sistema debía ser calibrado para conocer los requerimientos específicos de la aplicación, lo que es en este caso un potencial mayor que 1.832 V.



**Figura 4.8.** Comportamiento de la instalación de CMB para proveer de energía eléctrica a un microprocesador en un videojuego. A) Disposición de los módulos en forma de cascada para generación eléctrica. B) Comportamiento eléctrico del sistema a lo largo del tiempo con variaciones de tiempo hidráulico de retención (Walter y col., 2020a).

Debido a su naturaleza modulable la CMB puede ser adaptada a cualquier escala de uso y ser energéticamente positiva, una cualidad no encontrada en otras tecnologías. A pesar que los resultados demostraron que una CMB puede alimentar una microcomputadora hay mucho camino para mejorar, especialmente al escalar el sistema para su aplicación. Un aspecto clave que requeriría atención es explorar la robustez del sistema durante un periodo largo de tiempo e investigar la estabilidad de la conexión en serie.

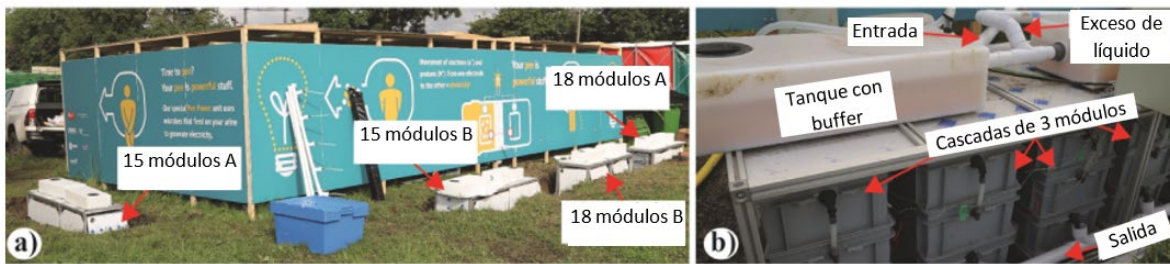
#### 4.1.2.4 Festival musical en 2019

PEE POWER® se implementó posteriormente en el mismo festival de la edición 2019. En un estudio previo se había demostrado que aplicaciones distintas pueden ser abastecidas de manera directa y continua por un arreglo de CMB con la ayuda de baterías. Sin embargo, esta condición se puso a prueba en condiciones de laboratorio controladas. El presente estudio se acerca más a la aplicación. Walter y colaboradores (2020b) aplicaron un sistema de CMB con los objetivos de:

- Investigar como calibrar un ensamble de leds conectados al ensamble de CMB



- El desarrollo de un sistema prototipo como una solución de sanitización para áreas descentralizadas y probarla durante una prueba de campo (**Figura 4.9**).



**Figura 4.9.** Disposición de las cascadas de CMB con 15 y con 18 módulos. A) Fotografía del sistema por fuera del sistema de sanitarios. B) Disposición de cada módulo conteniendo cascadas de 3 módulos pasando primero por una solución buffer (Ieropoulos y col., 2020).

El sistema permitió iluminar los propios mingitorios a través de la energía generada por las cascadas de CMB (**Figura 4.10**). La investigación en laboratorio confirmó que para evitar el voltaje en reversa en ambientes no controlados las unidades que están conectadas eléctricamente en serie deberían tener su voltaje mantenido relativamente alto para que así la corriente se mantenga por debajo del máximo de transferencia de carga. El consumo de corriente de los leds se incrementa exponencialmente al incrementar el potencial. A pesar de esto, el número de CMB conectadas en serie debe ser limitada para prevenir niveles muy bajos de potencial en cada una, y así obtener una corriente menor al máximo de transferencia de carga.



**Figura 4.10.** Fotografía de los mingitorios por dentro. La lámpara en la fotografía es alimentada por el sistema de CMB (Walter y col., 2020).

Las condiciones de operación de los leds determinan el número de celdas de combustible en los módulos para ser conectados en serie. En cambio, el número de módulos conectados en paralelo permite modular una salida específica de iluminación. Los resultados de la prueba de campo mostraron que cuando esos parámetros se conocen, los leds actúan como un sistema de control que progresivamente incrementan la carga en el sistema. Es por eso que los resultados mostraron, que, conectar los leds de manera directa a los ensambles permite al sistema auto ajustarse a las condiciones de trabajo.

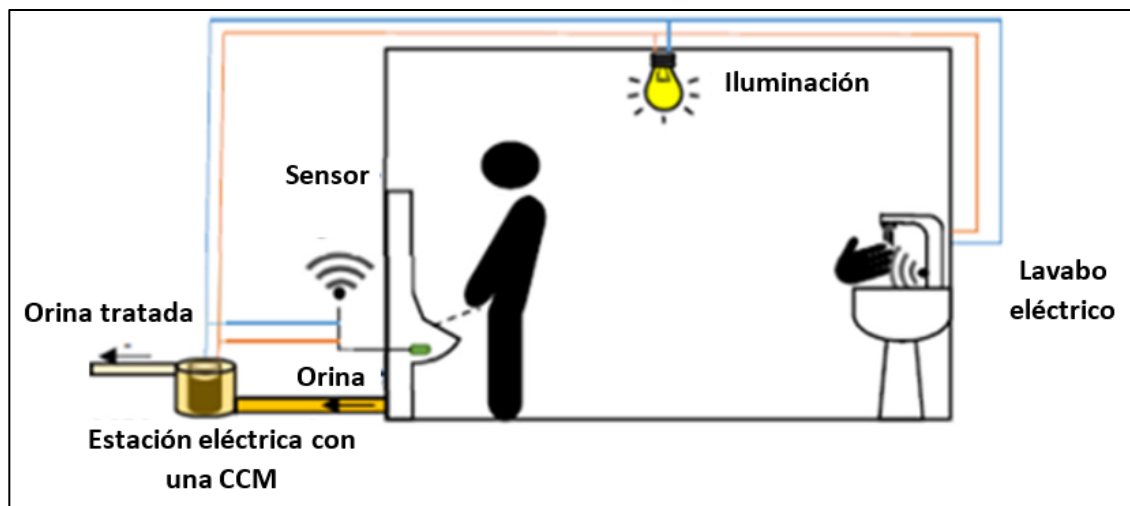
Adicionalmente, el empleo de un controlador para limitar la corriente consumida no es óptimo por el tiempo de maduración de las celdas de combustible, debido a que requiere ajustes frecuentes para el regulador de led para ser eficiente. A pesar de que en un sistema maduro un conductor de corriente, puede ser empleado para proveer y niveles de iluminación constantes. Un sistema de almacenamiento de carga constituido de baterías fue utilizado durante la prueba para actuar sobre las electroválvulas de recirculación del sustrato. Los investigadores concluyen que la alimentación pasiva es un aspecto que debería investigarse más para un sistema de celdas de combustible electrónicamente libre y autónomo.

#### 4.1.2.4 Lavamanos eléctrico

Un sistema de 6 celdas de combustible se montó con el objetivo de operar un lavamanos eléctrico con sensor operado únicamente por celdas de combustible que degradan orina humana (**Figura 4.11**). El trabajo fue reportado por Merino-Jiménez y colaboradores (2021). El sistema fue capaz de brindar corriente al sensor y a la electroválvula que deja salir el agua del lavamanos.



Cada celda consistió en un intercambiador iónico de arcilla fina, el ánodo estuvo hecho de un recubrimiento de carbono conectado a un cable de acero inoxidable como conductor de corriente. El cátodo en contacto con el aire fue introducido en la parte de adentro del cilindro cerámico inicialmente vacío y abierto al aire (**Figura 4.12**). Los cátodos fueron producidos mezclando carbón activado en polvo con politetrafluoroetileno y atomizando la mezcla en un recubrimiento de carbono superficial.

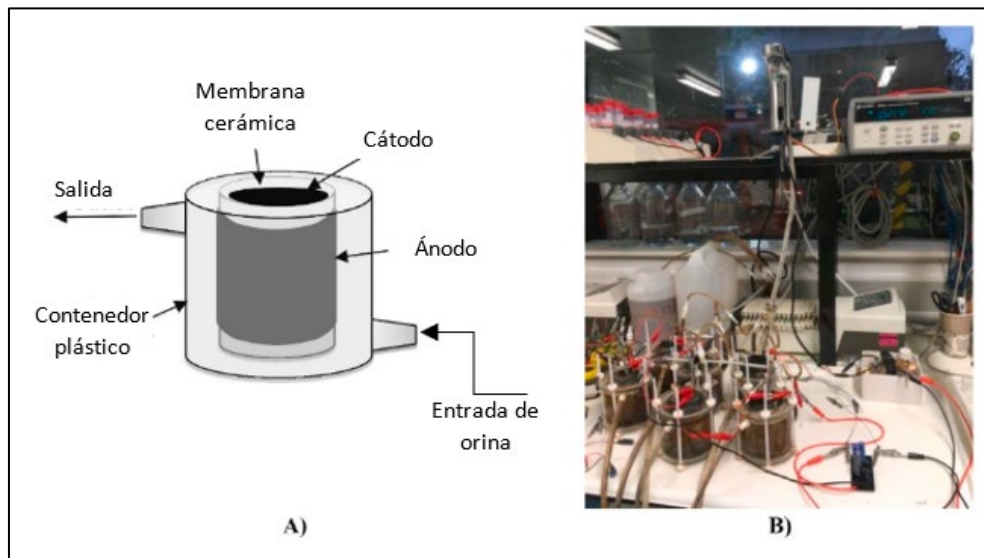


**Figura 4.11.** Esquema de funcionamiento del sistema de lavado PEE POWER® (Merino-Jiménez y col., 2021).

La celda fue inicialmente inoculada con lodo anaeróbico activado obtenido de la planta de tratamiento de aguas de Wessex. El potencial de circuito abierto de las CMB fue de  $580 \pm 22$  mV y la potencia promedio generada fue de  $3 \pm 0.2$  mW. Los resultados mostraron cómo las 6 CMB podían cargar de manera exitosa el sensor de movimiento y la válvula del lavamanos encendiéndose cada minuto. La reducción de DQO alcanzó el 14.5% por cada CMB.

Al tener de procesos de descarga y recarga, el potencial de circuito abierto en la celda se presenta cuando los capacitores están totalmente cargados. Se aumenta ligeramente el potencial por el fenómeno capacitivo en la celda. Esto puede ser aprovechado cuando la celda está en estado estacionario, debido a que exhibe una diferencia de potencial y una potencia menor. Los investigadores aprovecharon esto y optaron por aumentar la frecuencia de los ciclos de carga y descarga mediante el

sistema de lavamanos eléctrico en el sistema. Adicionalmente se observó que también podía haber una alimentación efectiva después de reducir las celdas de combustible a 5, 4, tres y 2 celdas.



**Figura 4.12.** Sistema de CMB en laboratorio para alimentación de lavamanos eléctrico. A) Esquema de una CMB cilíndrica utilizada en el experimento. B) Fotografía del sistema de 6 CMB al inicio del experimento en el laboratorio (Ieropoulos y col., 2021).

A pesar que el costo de manufactura del separador cerámico/CMB no se calculó. Se asume que el costo total de cada CMB ensamblada podría ser menor a 1 £ (Gajda y col., 2018). Esto es un precio alto si se considera producción en masa, pero también es un precio bajo si se consideran pruebas a nivel laboratorio. Con este trabajo se demuestra una aplicación funcional de CMB de bajo costo a base de material cerámico.

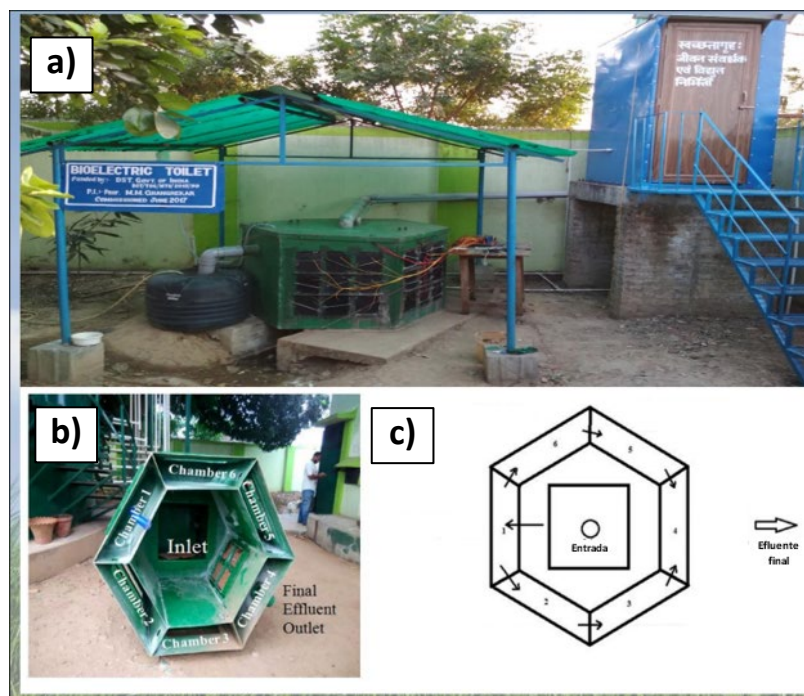
Este trabajo ofrece un sistema robusto, simple y directo para reemplazar permanentemente el uso de baterías AA requeridas para alimentar un lavabo electrónico sin necesidad de reemplazo durante 2 años, que es el tiempo de vida estimado de las baterías, considerando 150 ciclos/día de abrir/cerrar de la electroválvula del lavabo (con intervalos de 8.5 minutos). El sistema brinda un tratamiento de agua residual sin necesidad de conexión a la red eléctrica usando orina con un lavabo electrónico tipo L20-E provisto por Sanitarios ROCA, España.

Se demuestra además la aplicación de la tecnología de CMB para mejorar la higiene y sanitización trabajando de manera autónoma e independiente de la red eléctrica. Por medio de la intermitencia de relajación se tiene una ventaja de la CMB

incrementando su desempeño y se utiliza la energía capacitiva acumulada durante el periodo de relajación.

#### 4.1.3 Sanitario bioeléctrico

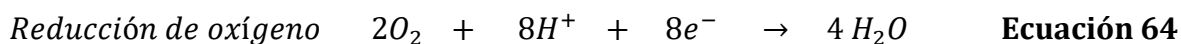
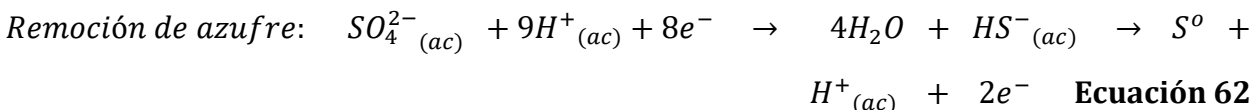
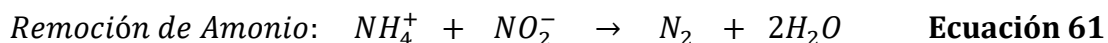
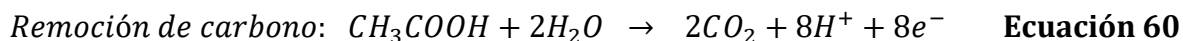
El sanitario bioeléctrico (SBE) (Bioelectric toilet en inglés) es el nombre de un dispositivo probado en la vida real. Este dispositivo es una aplicación que tiene una CMB y se encarga de realizar el tratamiento de las aguas residuales que provienen de desechos humanos. El dispositivo se encarga también de proveer iluminación a la estación de baño, con la electricidad proveniente de la CMB con ayuda de un capacitor. El sistema implementa una nueva tecnología mediante CMB, en la cual los desechos humanos y materia fecal puede ser utilizada como medio de alimentación para oxidación microbiana, recuperando energía durante el tratamiento del agua residual (Jadhav, 2017). El sistema ya instalado se muestra en la **Figura 4.13**.



**Figura 4.13.** Disposición y sistema de CMB para tratar residuos humanos. A) Fotografía del sistema en su lugar de uso. B) Geometría del sistema de distribución de sustrato con sus 6 CMB. C) Esquema de circulación del sustrato dentro del sistema (Adaptada de Jadhav y col., 2020).

El sistema es capaz de lograr la remoción de carbono, oxidación bajo condiciones anóxicas de amonio a nitrógeno gas, y la conversión del sulfuro a azufre elemental, eliminando el problema del mal olor en el agua residual. Después de esto se

utilizó hipoclorito como desinfectante en la catódica (final), para el tratamiento de patógenos del efluente. Estos procesos de degradación de contaminantes se llevan a cabo mediante las reacciones de las **Ecuaciones 60 - 63**.



Se probó una CMB, con capacidad de 100 L para el tratamiento de desechos humanos recibidos de hostales en el Indian Institute of Technology (IIT) de Kharagpur. Mostró entre un 87 a 92 % de eficiencia en la remoción de materia orgánica, mostrando capacidad para cargar baterías móviles e iluminar lámparas tipo LED. Se utilizó la energía producida por el sistema de CMB (Jadhav, 2017). El SBE fue construido con material acrílico con 36 módulos de separadores de electrodos ensamblados con arcilla modificada y con separadores de baterías; se operó en flujo continuo con agua residual de tanques sépticos (Jadhav y col., 2020; Shaikh y col., 2020).

Adicionalmente este sistema de CMB fue capaz de remover alrededor de 5-6 (en escala logarítmica) de los patógenos en el efluente anódico utilizando hipoclorito en la etapa final de tratamiento de agua en la cámara anódica. El SBE es una demostración a escala de vida real de la tecnología de CMB, donde se logró el tratamiento de desechos humanos, remoción de carbono orgánico, reúso, reciclado de agua tratada y generación de electricidad para iluminar el sanitario por las noches; todo esto de manera simultánea.

#### 4.1.4 Compañías en el mercado de tratamiento de aguas residuales

Dos compañías norteamericanas actualmente ofrecen CMB comerciales para tratamiento de agua residual de diferentes fuentes. Esta es una prueba de que la

tecnología en estos dispositivos gana cada vez mayor aceptación. Aunque aún no producen una potencia suficiente para aplicaciones principales de generación eléctrica, sí desempeñan un papel importante en el tratamiento de residuos, una aplicación muy valiosa.

#### *4.1.4.1 Compañía de CMB Microorganic Technologies®*

Actualmente, la empresa Microorganic Technologies® es una de las pocas compañías capaces de realizar instalaciones de celdas microbianas de biocombustible con una aplicación directa y real. El diseño cuenta con *malla viva*. Es la primera celda de combustible microbiana que trata agua de desecho proveniente de agua de tipo industrial con alta carga de residuos de tipo municipal. Se enfoca en sistemas tanto pequeños como grandes debido a la capacidad de modular el tamaño de los mismos (Figura. 4.14),

Los materiales de los cuales la compañía es propietaria se ensamblan en un cátodo conductivo para aceptar los electrones a través del circuito. En lugar de un sistema de aireación de agua residual, una pequeña cantidad de aire es provista al interior seco del cátodo, como último receptor de electrones; esto representa un gran ahorro de energía, debido a que la aireación requiere una gran cantidad de energía, sin embargo, burbujear pequeñas cantidades de aire en el interior de un cátodo seco requiere una energía muy pequeña. Este sistema resulta en el tratamiento del desecho, como usualmente sucede y el uso de energía eléctrica disminuye alrededor de 80 a 90 %. Además, el sistema genera corriente directa y continua. Según la compañía, actualmente no hay ninguna otra tecnología que provea estos beneficios (MT, 2021).



**Figura 4.14.** Sistema de Microrganic Technologies®. A) Sistema funcionando en un contenedor para desechos industriales. B) Disposición del sistema de CMB (MT, 2021).

#### 4.1.4.2 Compañía de CMB Cambrian innovation®

Esta compañía utiliza un Sistema llamado EcoVolt®. La arquitectura interna permite lograr una remoción de materia orgánica disuelta mayor del 80% mientras produce biogás de alta calidad, con una cantidad mayor del 70% de metano producido. Una instalación típica puede generar de 30 a 200 kW de potencia. Esta empresa se dedica a ofrecer alternativas de tratamiento de aguas residuales. Su sistema Eco Volt consiste una serie de reactores combinados donde se utilizan celdas microbianas de biocombustible en conjunto con bacterias metanogénicas.

El Sistema se muestra en la **Figura 4.15** y funciona idealmente generando flujos de agua residual entre 15, 120 y 4,725,000 litros por día. Produce una cantidad de biogás entre 6 y 150 pies cúbicos por minuto, dependiendo del tamaño, con una fracción alta de metano para una conversión óptima en calor y electricidad. Se puede utilizar de manera independiente o junto con otro sistema llamado BlueCycle® MBR (biorreactor de membrana) (C.I., 2021).

#### 4.1.5 Compañía de CCMBRV Plant-e®

Esta pequeña compañía de los Países Bajos que ofrece servicio de iluminación de techos, veredas y terrazas por medio de la utilización de CMB en plantas. El principio



de utilización es el descrito en la sección 3.7., y la investigación acerca de estos sistemas de CMB se basó en la tesis de Helder (2012).



En su página, se muestra que la empresa está en constante crecimiento debido a que su aplicación requiere diseños complejos y una tecnología de punta. Además, puede depender mucho del sitio donde se esté aplicando por las características propias del suelo. Es por eso que sus diseños constantemente deben actualizarse y realizar investigación. Actualmente sus CMB se instalan en espacios independientes de la red eléctrica colaborando con la Universidad de Wageningen para el desarrollo de tecnología en este campo. En su sitio web, se describen algunos casos donde se ha aplicado el sistema (**Figura 4.16**).



**Figura 4.16.** Fotografía del cultivo de plantas en cultivo semiacuático para instalar CCMEP por parte de la compañía neerlandesa Plant-e® para iluminar el lugar donde esté instalado (P.E., 2021).

#### 4.2.5.1 Parque inteligente Bloom Park 1.0

Se realizó la instalación de un sistema modular en Bloom Park en Slough Borough Council, Inglaterra en el año 2018. Gracias al clima lluvioso en Inglaterra, el nivel del agua subterránea es alto aquí, lo que hace del país un lugar ideal para aplicar los sistemas Plan-e. La instalación hace funcionar un tablero interactivo de información. Esto hace que los usuarios puedan darse cuenta de que las plantas pueden generar electricidad.



**Figura 4.17.** Fotografía del Sistema Plant Tree planters para la generación de un sistema de monitoreo inteligente mediante árboles con CMB (P.E., 2021).

#### 4.2.5.2 Proyecto Árboles Inteligentes

Este es un proyecto llevado a cabo en 2021 (**Figura 4.17**) donde se realizarán instalaciones para proveer energía eléctrica por medio de árboles en vistas de generar electricidad para sensores y así tener un sistema inteligente. 6 contenedores grandes han sido puestos en el área exterior experimental de Plant-e®. Los contenedores donde están los árboles tienen dos compartimentos. En el compartimento de arriba el árbol tiene un espacio para que crezcan sus raíces, y el requerimiento de agua puede ser regulado.

Para llevar a cabo el sistema de árboles inteligentes, un sensor de humedad en el suelo se conectó a las celdas de Plant-e. Este sensor provee información sobre la humedad en el suelo en la parte de arriba del compartimento y puede ser utilizada para saber cuándo se necesita agua. Si esos contenedores de árboles son ubicados en áreas urbanas pueden reducir costos de mantenimiento y promover irrigación inteligente.



#### 4.2.5.3 “El parque del mañana”

En este proyecto ubicado en Rotterdam, Países Bajos donde se instaló una serie de sistemas de CMBRV para la iluminación de un parque interactivo que enciende las luces cuando pasan las personas utilizando sensores para esta tarea. Una vez que el proyecto esté terminado sería el primer parque en el mundo utilizando energía eléctrica proveniente de sus plantas para la iluminación del lugar (**Figura 4.18**).



**Figura 4.18.** Imagen proyectada para *The park of tomorrow* por parte de *Plant-e*® (P.E., 2021).

## 4.2 Costos

Uno de los aspectos más importantes de la implementación de las CMB son sus ventajas para aplicaciones pequeñas e industriales. A pesar de que tienen altos costos de generación, ofrecen cualidades como independencia energética o descarbonización de las industrias. El reciente incremento en su eficiencia y la elevación de su potencia proyectan oportunidades muy optimistas en el futuro cercano y a mediano plazo. Actualmente las CMB no pueden ofrecer sistemas que generen beneficio monetario directo, sin embargo, pueden ser clave a la hora de implementarlas en ciertas aplicaciones, reduciendo el costo de algunos procesos, como en el tratamiento de aguas residuales.

El equipo de Trapero y colaboradores (2017) realiza una estimación de beneficio al implementar un sistema de 10 CMB conectadas en serie para tratamiento de agua

residual de una fábrica de jugos. Con este estudio se propuso una alternativa al tratamiento de aguas residuales con reactores anaerobios de lodo activado. La alternativa propone el uso de dos tipos de CMB:

- **Caso I** con una CMB con platino como catalizador. Se obtiene una mayor potencia y corriente producidas.
- **Caso II** con una CMB sin platino. Una opción con una inversión menor, aunque con desempeño menor.
- **Caso III** con tratamiento de residuos convencional.

Tomando en cuenta el desempeño que pueden tener las CMB gracias a la variación de parámetros como la calidad de la carga orgánica, la población microbiana, los cambios de temperatura y el flujo de anolito se postularon 3 escenarios en los cuáles ambas propuestas de celdas de combustible pueden operar. Siendo **Op** el escenario óptimo, **Prom** el caso promedio y **ME** el caso más pesimista propuesto, con sus valores plasmados en la **Tabla 4.3**.

**Tabla 4.3. Valores de parámetros de desempeño principales para los casos óptimo, promedio y menos eficiente en cada sistema de CMB (Trapero y col., 2017).**

Diferentes escenarios	Parámetro	Caso I	Caso II
<b>Óptimo</b>	CE (%)	30	30
	Remoción de DQO (%)	90	90
	Potencial de celda (V)	7	3.5
<b>Promedio</b>	CE (%)	10	10
	Remoción de DQO (%)	60	60
	Potencial de Celda (V)	7	3.5
<b>Menos eficiente</b>	CE (%)	2	2
	Remoción de DQO (%)	40	40
	Potencial de celda (V)	7	3.5

Postulando estos casos se pueden variar parámetros para relacionarlos con beneficios económicos mediante modelos matemáticos. Dos valores a obtener para cada caso y cada escenario.

$$VPN = -A + \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{(1+K)^i} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{(1+\Gamma_m)^i(1+\lambda)^i} \quad \text{Ecuación 65}$$

$$0 = -A + \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{(1+IRR)^i} = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{(1+\Gamma_m)^i(1+\lambda)^i} \quad \text{Ecuación 66}$$

Donde VPN representa el valor presente neto, es decir, la cantidad a invertir o a recibir dependiendo del año de operación desde el inicio, A es la inversión inicial de montaje del sistema, n es el número de años propuestos de vida del sistema,  $Q_i$  el flujo monetario en el año i,  $\lambda$  la inflación anual,  $\Gamma_m$  el retorno mínimo que requiere el negocio y IRR la tasa interna de retorno, que es el valor de retorno mínimo para el cuál el NPV es cero. En la **Tabla 4.4** se muestran los costos iniciales de inversión (A) tomando en cuenta los componentes de los tres casos.

El parámetro  $Q_i$  representa el gasto anual para llevar a cabo el proceso de tratamiento de agua residual. Este parámetro se obtiene realizando un balance de costo/beneficio tomando en cuenta el costo de mantenimiento, manejo de lodo residual y el gasto en energía eléctrica necesario para llevar a cabo el proceso. En todo caso el valor de  $Q_i$  es negativo. Mediante la **Ecuación 67** se puede calcular la corriente producida por el sistema de celdas de combustible.

**Tabla 4.4. Inversión inicial para montar cada uno de los sistemas de tratamiento de agua residual (Trapero y col., 2017).**

Caso	Inversión inicial (pesos)
I (CMB con Platino)	1,051,730
II (CMB sin Platino)	1,008,584
III (Reactor anaerobio de lodo activado)	844,200

$$I = \frac{(CE)(F)(Q)(\Delta COD)}{8}$$

**Ecuación 67**

Donde:

- I es la intensidad de corriente generada por la celda
- CE la eficiencia coulombica
- F la constante de Faraday (96, 500 C/mol)
- Q es la rapidez de flujo de entrada (L/s)
- $\Delta COD$  es la cantidad de materia degradada en la celda(g O<sub>2</sub>/L).

Como la conexión de las CMB sería en serie el potencial producido se puede obtener multiplicando el potencial de cada celda por la cantidad de celdas. Conociendo la corriente producida por el sistema se puede calcular la potencia (**Ecuación 68**).

$$P = VI^2 \quad \text{Ecuación 68}$$

El gasto en energía eléctrica (**GE**) en €/año se calcula mediante la **ecuación 69**.

$$GE = GF + EA - E_{prod} \quad \text{Ecuación 69}$$

Donde GF representa los gastos fijos (como iluminación), EA la electricidad de aireación y  $E_{prod}$  la energía producida por las celdas. Se eligieron ciertos valores estándar constantes entre todos los casos y también entre todos los escenarios:

- TRH = 10 h
- DQO de entrada = 15 g/L
- $\lambda = 0.03$
- El precio de la electricidad seleccionado fue de 0.09 €/kWh

En los sistemas de reactor anaerobio con lodo activado el proceso principal es la aireación del agua residual para llevar a cabo la conversión, lo cual conlleva un gasto de energía muy importante, porque todo el efluente debe ser aireado. En los sistemas de CMB solo es necesario para la disolución del cátodo, que representa un volumen menor que el del ánodo. En la **Tabla 4.5** se muestran los gastos anuales para cada uno de los casos.

**Tabla 4.5. Gastos presentes en los sistemas de tratamiento de agua residual a lo largo del año (Trapero y col., 2017).**

	Caso I (pesos/año)			Caso II (pesos/año)			Caso III (pesos/año)
Costos fijos	31,470			31,460			31,460
Costos de aireación	4,780			4,780			42,514
Escenario	Óptimo	Promedio	Más Esperado	Óptimo	Promedio	Más Esperado	
Electricidad generada	35,573	7,902	961	10,740	3,963	515	0
Electricidad total consumida	680	28,351	35,292	18,478	32,290	35,737	73,984
Manejo de lodo residual	33,087						41,342

En la **Tabla 4.6** se muestra el flujo monetario  $Q_i$  por año para los tres casos tomando en cuenta la suma de costos de aireación, energía consumida y producida (Casos I y II), y costo de manejo de lodo producido. La suma directamente proporciona el valor de  $Q_i$ . El resto de costos (mantenimiento, seguridad y capacitación) no han sido mostrados en las tablas, debido a que se asumen constantes para los 3 casos.

**Tabla 4.6. Flujo monetario anual para cada uno de los escenarios y cada caso para tratamiento de agua residual (Trapero y col., 2017).**

	Caso I			Caso II			Caso III
Escenario	Óptimo	Promedio	Menos eficiente	Óptimo	Promedio	Menos eficiente	
Costo total del proceso ( $Q_i$ ) (pesos/año)	70,021	97,692	104,633	87,820	101,632	105,079	115,327

El modelo de predicción también tomó en cuenta un valor de inflación estándar y el cambio en el precio de la electricidad, el impacto económico depende del precio por

kilowatt en el momento de su implementación. Si el precio de la electricidad disminuye no representaría un ahorro significativo, pero si aumenta representa un ahorro más elevado.

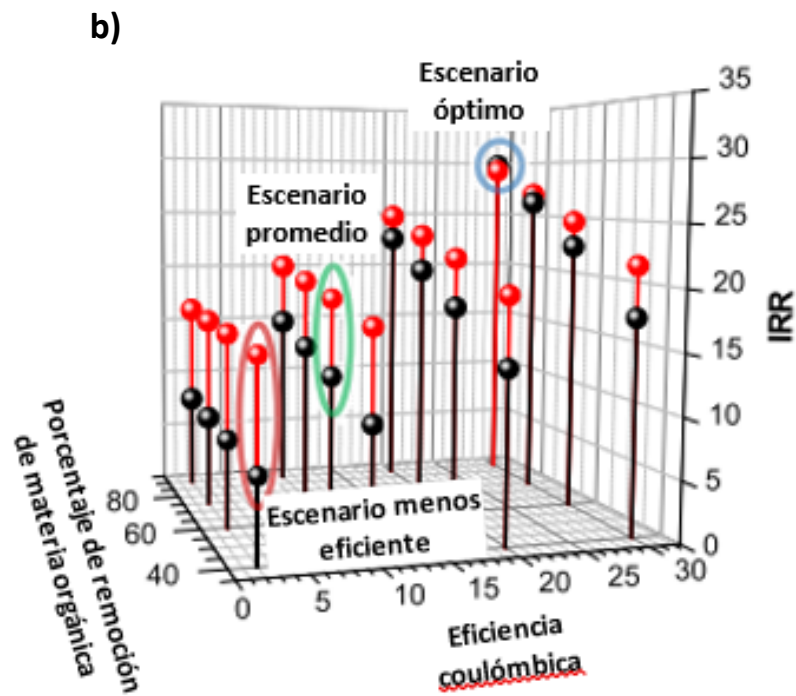
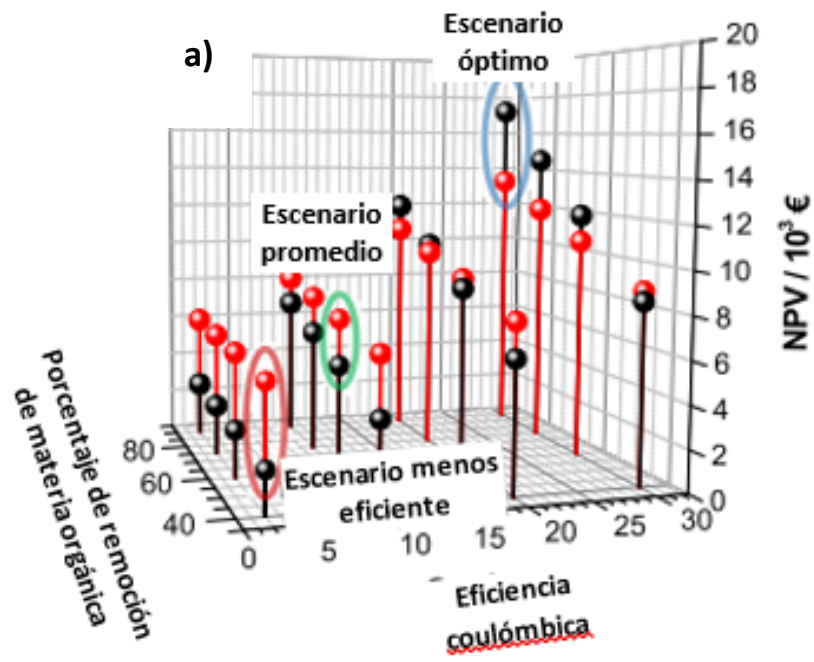
En cualquiera de los casos se recomienda utilizar el sistema de CMB con una proyección de vida útil de 15 años, debido al ahorro anual que representa en electricidad. Aunque en varios de los escenarios la CMB con catalizador base platino exhibe un ahorro mayor monetariamente hablando, existe una mayor probabilidad de que el sistema de celdas sin platino tenga un retorno mayor, tomando en cuenta todos los escenarios. En este estudio no se tomó en cuenta el alto beneficio ambiental que tiene la implementación de CMB en lugar de reactores anaerobios de lodo activado.

En la **Figura 4.19** se exhibe el desempeño de los dos sistemas de CMB con variaciones económica y remoción de materia orgánica. Se toman las posibles variaciones intermedias entre los escenarios óptimo, promedio y menos eficiente. En algunos casos se recomienda utilizar en mayor medida el catalizador de platino, sin embargo, en la mayoría de los casos son mejores los electrodos de carbono sin recubrimiento. Los electrodos simples tienen una menor sensibilidad al precio de la electricidad y de la carga de materia orgánica, por lo que son más recomendables teniendo una proyección de tiempo de vida de 15 años.

#### 4.3 Factibilidad ambiental

Prácticamente todos los nuevos proyectos de CMB nuevos deben tener como prioridad la reducción o eliminación del impacto ambiental, esto es una tendencia mundial. Sin embargo, esta posibilidad conlleva varios retos debido a que los proyectos deben restringir cualquier desecho o alteración en el ambiente en general además de ser más eficientes y eficaces. Las primeras CMB se inventaron en un contexto específico, pero, actualmente la generación de energía limpia es una prioridad en la mayoría de aplicaciones.

En una recopilación realizada por Wu y colaboradores (2020), se analizan las aplicaciones de las CMB en las que un impacto ambiental positivo en su aplicación es el principal objetivo.



**Figura 4.19.** Gráficos tridimensionales de desempeño de CMB para tratamiento de aguas residuales. A) Valores para NPV B) valores para IRR (Trapero y col., 2017).

- 1. CMB para tratamiento de aguas residuales**
  - Desechos domésticos y municipales
  - Aguas de desecho industriales
  - Agua de desecho de granjas animales
- 2. Remoción y recuperación de cationes metálicos disueltos**
- 3. Remoción de antibióticos**
- 4. Remediación de suelos**
  - Remoción de hidrocarburos
  - Remediación de suelo de metales pesados contaminantes
- 5. CMB sedimentarias para remediación de aguas naturales**
  - **Remediación de sedimentos**
  - **Remediación de aguas superficiales**
- 6. Remediación de yacimientos de agua subterránea**
- 7. Tratamiento de lodo y de residuos sólidos**
- 8. Control de emisiones de gas**
- 9. Monitoreo ambiental**

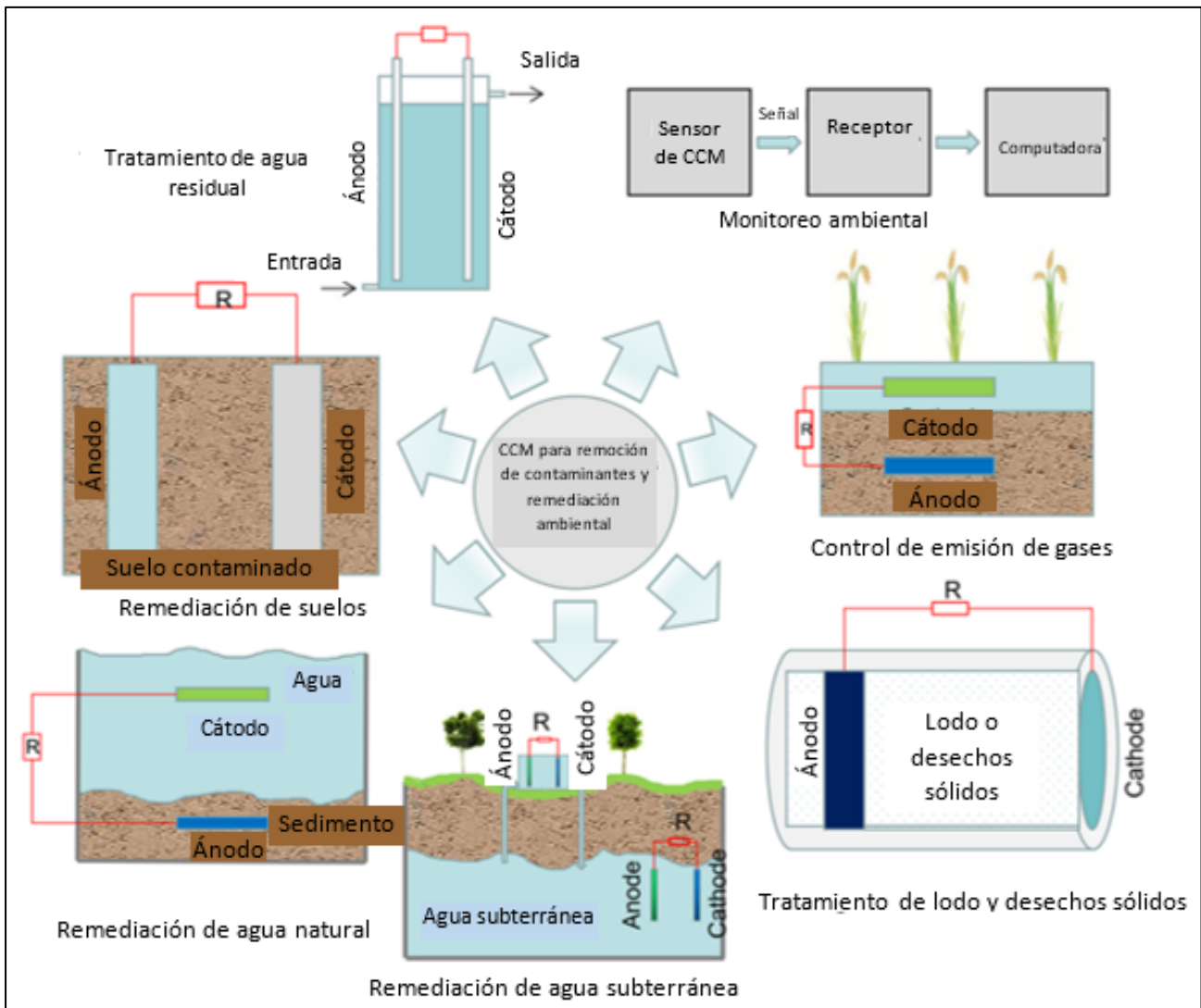
En la **Figura 4.20** se muestran, de manera resumida, las diferentes aplicaciones estrictamente ambientales de las CMB y cómo funcionan. Actualmente la mayoría de las aplicaciones e investigación se llevan a cabo para tratamiento de agua residual. Este nicho será muy probablemente el primero que se aplique a gran escala en el futuro próximo.

Las CMB generalmente no son sistemas de cero emisiones, casi siempre se genera CO<sub>2</sub> producto del metabolismo de las BE. Sin embargo, las aplicaciones para las CMB están encaminadas ser sistemas ecológicamente sustentables, o al menos, reducir enormemente los productos nocivos para el ecosistema. De manera general se pueden utilizar directamente para mejorar procesos de remediación de ecosistemas biológicos o de tratamiento de desechos donde ya existen algunos métodos convencionales.

Muchos de los métodos convencionales de tratamiento de residuos carecen de eficiencia o generan grandes cantidades de gases contaminantes como CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre. Tan solo el CH<sub>4</sub> es un gas de efecto invernadero con un



impacto 25 veces más fuerte que el CO<sub>2</sub>, por lo que evitar su producción es uno de los objetivos principales. Wang y colaboradores (2019) reportan la aplicación de un sistema de CMB donde se redujeron las emisiones de 17.9 a 36.9% para CH<sub>4</sub>, de 7.2 a



**Figura 4.20.** Esquema de aplicaciones con impacto ambiental positivo de las CMB mediante remoción de contaminantes y monitoreo de condiciones ambientales (Wu y colaboradores, 2020).

38.7% para N<sub>2</sub>O y de 5.9 a 32.4% para CO<sub>2</sub> en pantanos construidos. Los sistemas de CMB buscan sustituir los métodos que pueden no ser ambientalmente ni económicamente amigables. Hay una estrecha relación entre el costo-beneficio de las CMB.

Si una tecnología es demasiado costosa es difícil que se pueda implementar a gran escala, sobre todo en países subdesarrollados o en vías de desarrollo. Como mencionan los autores, existe una gran investigación en estos dispositivos en el campo de la remediación y el tratamiento de residuos, pero existen aún ciertos retos incluyendo la investigación de esta tecnología a largo plazo, costo alto y escalabilidad limitada. Debe notarse que a pesar que esos problemas permanecen las CMB proveen un método para el tratamiento de contaminantes y remediación ambiental (Wu y col., 2020).

## Capítulo V Conclusiones

Se logró estudiar a las CC analizando de sus orígenes y su funcionamiento básico. Se investigaron publicaciones a nivel laboratorio y algunos avances a nivel práctico. Se resumen algunos trabajos sobresalientes que aportan a su desarrollo. De manera sobresaliente existe investigación en materiales para los electrodos, para los electrolitos y configuraciones de las CC. En los proyectos de investigación se busca que estos dispositivos manifiesten:

- Mayor conductividad
- Mayor temperatura de trabajo
- Mayor vida útil
- Menor costo

Una gran parte de los trabajos analizados se centran en la síntesis de materiales para electrodos con un costo menor que los metales nobles. Existen muchos materiales de bajo costo para los electrodos, el reto es obtener conductividades similares a las del platino. La actividad catalítica de los electrodos es también investigada y en muchos casos se puede superar al platino mediante la formación de nanopartículas de titanio, carbono y de otros metales comunes. Con excepción de las CMB, la mayor parte de CC manifiesta una eficiencia superior a las máquinas de combustión internas, por lo que los trabajos publicados no se centran en este rubro. Las aplicaciones recientes que tienen las CC son:

- Vehículos particulares.
- Transporte público de pasajeros.
- Transportes espaciales.
- Tratamiento de residuos en solución acuosa.

Entre las aplicaciones que las CMB pueden llevar a cabo se pueden distinguir ciertas áreas en específico:

- Tratamiento de aguas residuales de diferentes tipos. Los desechos de la industria alimenticia contienen niveles altos de sustratos aprovechables, como azúcares. Las CMB pueden reducir los gastos de tratamiento al mismo tiempo que se reducen los gases de efecto invernadero.
- Tratamiento de residuos en sanitarios públicos. Casos exitosos como PEE POWER® han demostrado una aplicación en zonas donde no existe red eléctrica ni sistemas de tratamiento de aguas. La corriente generada puede ser utilizada para iluminación.
- Iluminación de lugares públicos por medio de CMBRV. Algunos proyectos de aplicación han demostrado la posibilidad de instalar celdas árboles y arbustos para iluminar parques sin necesidad de conexión eléctrica.

Algunas rutas de investigación pueden proponerse tomando en cuenta las siguientes premisas:

- Los diseños de las CMB pueden variar notablemente. Cada diseño debe pensarse en función de las condiciones donde va a estar funcionando. No existe una manera de estandarizar aún estos dispositivos para ser utilizados en diferentes lugares.
- Un incremento en el volumen de la celda conlleva una disminución en la densidad de potencia volumétrica ( $W/m^3$ ) de la CMB. Sin embargo, una CMB pequeña es capaz de tratar volúmenes menores de solución. Como consecuencia, existe un tamaño óptimo.
- Al conectar varias CMB en serie valores son menores a los teóricos por la existencia de pérdidas parásitas entre las celdas.
- Los dos mayores retos expuestos en los trabajos revisados son el mejoramiento de la eficiencia coulombica en las CMB y la potencia obtenida en cada celda. Aunque generalmente se obtiene un consumo alto de materia orgánica, solo se recupera alrededor de un 5% de energía en forma de electricidad en general.

Dicho esto, se proponen las siguientes rutas de investigación para el desarrollo de CMB:

- Estudio de las comunidades de BE para hallar sus condiciones óptimas de generación eléctrica.
- Estudio y desarrollo de materiales de bajo costo a base de carbón para la fabricación de electrodos en las CMB.
- Estudio y desarrollo de diferentes configuraciones de CMB para su aplicación en el tratamiento de aguas residuales de la industria alimenticia en México.

## Referencias bibliográficas

Abbas, S. Z., y Rafatullah, M. 2021. Recent advances in soil microbial fuel cells for soil contaminants remediation. *Chemosphere*, 272: 129691.

Abouzari-Lotf, E., Zakeri, M., Nasef, M.M., Miyake, M., Mozarmnia, P., Bazilah, N.A., Emelin, N.F., Ahmad, A. 2019. Highly durable polybenzimidazole composite membranes with phosphonated graphene oxide for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 412: 238-245.

Ahmed S. y Krumpelt M. 2001. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells, *International Journal Hydrogen Energy*; 26: 291-301.

Ahn, Y. y Logan, B.E 2013. Saline catholytes as alternatives to phosphate buffers in microbial fuel cells, *Bioresour. Technol.*, 132: 436 - 439.

AIE, 2021a. Consumo eléctrico global por fuente. Publicación de la Agencia Internacional de Energía, Francia.

AIE, 2021b. Consumo eléctrico global total. Publicación de la Agencia Internacional de Energía, Francia.

AIE, 2021c. Consumo eléctrico en México. Publicación de la Agencia Internacional de Energía, Francia.

AIE, 2021d. Consumo de hidrógeno a nivel mundial. Publicación de la Agencia Internacional de Energía, Francia.

Akorede, M.F., Hizam, H., Ab Kadir, M.Z.A., Aris, I. y Buba, S.D. 2012. Mitigating the anthropogenic global warming in the electric power industry, *Renew Sust Energ Rev*, 36:2747-61.

Allen, R. M. y Bennetto, H. P.. 1993. Microbial fuel cells: Electricity production from carbohydrates, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 39/40: 27-40.

Al-Othman, A., Nancarrow, P., Tawalbeh, M., Ka'ki, A., El-Ahwal, K., El Taher, B., y Alkasrawi, M. 2021. Novel composite membrane based on zirconium phosphate-ionic liquids for high temperature PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(8): 6100-6109.

Antonopoulou, G., Ntaikou, I., Bebelis, S., y Lyberatos, G. 2021. On the evaluation of filtered and pretreated cheese whey as an electron donor in a single chamber microbial fuel cell, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 11(2): 633-643.

Antonopoulou, G., Ntaikou, I., Pastore, C., di Bitonto, L., Bebelis, S., & Lyberatos, G. 2019. An overall perspective for the energetic valorization of household food waste using microbial fuel cell technology of its extract, coupled with anaerobic digestion of the solid residue. *Applied Energy*, 242: 1064-1073.

Argonne National Laboratory, Gaines L., Elgowainy A. y Wang, M.Q. 2008. Full fuel-cycle comparison of fork lift propulsion systems. Argonne National Laboratory, Chicago, EE.UU.

Arul, J. B., Helen, J., Selvakumar, K., y Gayathri, R. 2019. In situ polymerization of poly aniline — SPEEK-PMA-based proton exchange membrane for DMFC application, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 34(2): 221-237.

Baroutaji, A., Carton J.G., Stokes, J., Olabi, A.G. 2014. Design and development of proton exchange membrane fuel cell using open pore cellular foam as flow plate material, *Journal of Energy Challenges and Mechanics*, 1(12): 7.

Chempath, S., Einsla, B.R., Pratt, L.R., Macomber, C.S., Boncella, J.M., Rau, J.A. y Pivovarov, B.S. 2008. Editado por Garche J. y col. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 2009, Elsevier, pág. 1-16.

Chen, K., Li, N., Ai, N., Li, M., Cheng, Y., Rickard, W., Lid, J. y Jiang, S.P. 2016. Direct application of cobaltite-based perovskite cathodes on the yttria-stabilized zirconia electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 4:17678–17685.

Chen, S., He, G., Hu, X., Xie, M., Wang, S., Zeng, D., Hou, H., Schroder, U., 2012. A three-dimensionally ordered macroporous carbon derived from a natural resource as anode for microbial bioelectrochemical systems. *ChemSusChem*, 5: 1059–1063.

Cheng, S., Zhao, G., Gao, M., Shi, Y., Huang, M., y Marefati, M. 2021. A new hybrid solar photovoltaic/ phosphoric acid fuel cell and energy storage system; Energy and Exergy performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(11), 8048–8066.

CI. 2021. Imágenes del Sistema Eco-Volt de tratamiento de aguas residuales con CMB. Publicación de la compañía Cambrian Innovario®. EE.UU.

D.E.EE.UU., 2021b. Celdas de Combustible. Publicación de la oficina de hidrógeno y celdas de combustible del Departamento de Energía de E.E.U.U, EE.UU.

D.E.EE.UU., 2021b. Formas de almacenamiento de hidrógeno. Publicación de la oficina de hidrógeno y celdas de combustible del Departamento de Energía de EE.UU., EE.UU.

Dicks, A.J., y Rand, D.A.J., Fuel Cell Systems Explained. 2018. Tercera Edición. John Wiley & Sons Ltd, U.K.

Dicks, L. 2004. Molten carbonate fuel cells, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8: 379–383.

Djellali, M., Kameche, M., Kebaili, H., Mustapha Bouhent, M., y Benhamou, A. 2021. Synthesis of nickel-based layered double hydroxide (LDH) and their adsorption on carbon felt fibres: application as low cost cathode catalyst in microbial fuel cell (MFC), *Environmental Technology*, 3: 492–504.

Dong, B., Gwee, L., Salas-de la Cruz, D., Winey, K.I. y Elabd, Y.A. 2010. Super proton conductive high-purity Nafion® nanofibers. *Nano Letters*, 10: 3785–3790.

Dong, Y., Qu, Y.P., He, W.H., Du, Y., Liu, J., Han, X.Y., Feng, Y.J. 2015. A 90-liter stackable baffled microbial fuel cell for brewery wastewater treatment based on energy self-sufficient mode, *Bioresources Technology*, 195: 66–72.

Du, S. 2021. Recent Advances in Electrode Design Based on One-Dimensional Nanostructure Arrays for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Applications, *Engineering*, 7(1): 33-49.

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

Eftekhari, A. y Fang, B. 2017. Electrochemical hydrogen storage: opportunities for fuel storage, batteries, fuel cells, and supercapacitors, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42: 25143–25165.

ElMekawy, A., Hegab, H.M., Losic, D., Saint, C.P. y Pant, D. 2017. *Renewable. Sustainable Energy Reviews*, 72: 1389-1403.

Escorihuela, J., García-Bernabé, A., Montero, A., Sahuquillo, O., Giménez, E. y Compañ, V. 2019. Ionic Liquid Composite Polybenzimidazol Membranes for High Temperature PEMFC Applications, *Polymers*, 11(4): 732.

Estrada-Arriaga, E. B., Hernández-Romano, J., Mijaylova-Nacheva, P., Gutiérrez-Macías, T., y Morales-Morales, C. 2021. Assessment of a novel single-stage integrated dark fermentation-microbial fuel cell system coupled to proton-exchange membrane fuel cell to generate bio-hydrogen and recover electricity from wastewater, *Biomass and Bioenergy*, 147.

Fatin, S., F., Showkat, A., B., y Rania E. A. M. 2021. Microbial Fuel Cell: Recent Developments in Organic Substrate Use and Bacterial Electrode Interaction, *Journal of Chemistry*, 2021, ID: 4570388.



Fan, Y., Hu, H. y Liu, H. 2007. Sustainable power generation in microbial fuel cells using bicarbonate buffer and proton transfer mechanisms, *Environmental Science Technology*, 41: 8154-8158.

Feng, Y., He, W., Liu, J., Wang, X., Qu, Y. y Ren, N., 2014. A horizontal plug flow and stackable pilot microbial fuel cell for municipal wastewater treatment. *Bioresour. Technol.*, 156: 132-138.

Foley, J.M., A. Rozendal, R.A., Hertle, C.K., Lant P.A. y Rabaey, K. 2010. Life cycle assessment of high-rate anaerobic treatment, microbial fuel cells, and microbial electrolysis cells, *Environ. Sci. Technol.*, 44: 3629 - 3637.

Gajda, I., Greenman, J., y Ieropoulos, I.A. 2018. Recent advancements in real-world microbial fuel cell applications, *Current Opinion in Electrochemistry*, 11: 78–83.

Ganiyu, S.O., Martínez-Huitle, C.A. y Rodrigo, M.A. 2020. Renewable energies driven electrochemical wastewater/soil decontamination technologies: a critical review of fundamental concepts and applications, *Applied Catalysis: B Environmental*, 118857.

Ge, Z., Wu, L., Zhang, F. y He, Z. 2015. Energy extraction from a large-scale microbial fuel cell system treating municipal wastewater, *Journal Power Sources*, 297: 260–264.

Gomaa, O. M., Selim, N. S., Fathy, R., y Hamed, H. 2021. Promoting bacteria-anode interfacial electron transfer by palladium nano-complex in double chamber microbial fuel cell. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 42(1): 148–159.

Guo, G.F., Huang, H., Xue, F.H., Liu, C.J., Yu, H.T., Quan, X. y Dong, X.L., 2013. Electrochemical hydrogen storage of the graphene sheets prepared by DC arc-discharge method, *Surface Coatings Technololy*, 228: 120–125.

Gustave, W., Yuan, Z.-F., Li, X., Ren, Y.-X., Feng, W.-J., Shen, H. y Chen, Z. 2020. Mitigation effects of the microbial fuel cells on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.), *Environmental Pollution*, 113989.

Guzman, J.J.L., Pehlivaner Kara, M.O. Frey, M.W. y Angenent, L.T. 2017. Performance of electro-spun carbon nanofiber electrodes with conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coatings in bioelectrochemical systems, *Journal of Power Sources*, 356:331-337.

Hamlen, R. P. 1962. Ionic conductivity of zirconium phosphate, *Journal of the Electrochemical Society*, 109(746).

Han, J., Zhou, X. y Liu, H. 2006. Ab initio simulation on the mechanism of proton transport in water, *Journal of Power Sources*, 161(2): 1420–1427.

Haseli, Y. 2018. Maximum conversion efficiency of hydrogen fuel cells. *International journal of hydrogen energy*, 43: 9015 – 9021.

He, L., Du, P., Chen, Y., Lu, H., Cheng, X., Chang, B., y Wang, Z. (2017). Advances in microbial fuel cells for wastewater treatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 999, 388–403.

Helder, M. 2012. Design criteria for the Plant-Microbial Fuel Cell Electricity generation with living plants – from lab to application, Tesis de Doctorado, Wageningen University, Wageningen, Países Bajos.

Helder, M., Strik, D.P.B.T.B., Hamelers, H.V.M., Kuhn, A.J., Blok, C. y Buisman, C.J.N. 2010. Concurrent bio-electricity and biomass production in three Plant-Microbial Fuel Cells using *Spartina anglica*, *Arundinella anomala* and *Arundo donax*. *Bioresources Technology*, 101: 3541–3547.

Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R. y McGrath J.E. 2004. Alternative Polymer Systems for Proton Exchange Membranes (PEMs). *Chemical Reviews*, 104: 4587 - 4612.

Holmer, M., Gribsholt, B., Kristensen, E. 2002. Effects of sea level rise on growth of *Spartina anglica* and oxygen dynamics in rhizosphere and salt marsh sediments. *Marine Ecology Progress Series*, 225: 197–204.

Huang, Xiufen Li, Yueping Ren, Xinhua Wang. 2016. In-situ modified carbon cloth with polyaniline/graphene as anode to enhance performance of microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(26), 11369-11379.

Hung, Y.-H., Liu, T.Y., Chen, H.Y. 2019. Renewable coffee waste-derived porous carbons as anode materials for high-performance sustainable microbial fuel cells. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7: 16991-16999.

Ieropoulos, I.A., Stinchcombe, A., Gajda, I., Forbes, S., Merino-Jimenez, I., Pasternak, G., Sanchez-Herranz, D., Greenman, J. 2016. Pee power urinal - microbial fuel cell technology field trials in the context of sanitation, *Environmental Science: Water Research & Technology journal*, 2: 336–343.

Igot, F. 2002. Face off: internal combustion engine versus the hydrogen fuel cell. Publicación de Montgomery College, Maryland, EE.UU.

Intharathap, P., Tongraar, A., y Sagarik, K. 2006. Ab initio QM/MM dynamics of  $H_3O^+$  in water *Journal of Computational Chemistry*, 27(14):1723–1732.

Jadhav, D. A., Das, I., Ghangrekar, M. M., y Pant, D. 2020. Moving towards practical applications of microbial fuel cells for sanitation and resource recovery. *Journal of Water Process Engineering*, 38: 101566.

Jadhav, D.A. 2017. Performance Enhancement of Microbial Fuel Cells Through Electrode Modifications Along With Development of Bioelectric Toilet, Tesis Doctoral, Indian Institute of Technology Kharagpur, India.

Jin, K.S., Fallgren, P.H., Santiago, N.A., Ren, Z.J., Li, Y. y Jin, S. 2020. Monitoring in situ microbial activities in wet or clayey soils by a novel microbial-electrochemical technology. *Environmental Technology & Innovation*, 100695.

Kaledin, M., Kaledin, A. L. y Bowman, J. M. 2006. Vibrational análisis of the  $H_5O^{+2}$  infrared spectrum using molecular and driven molecular dynamics, *Journal of Physical Chemistry: A*, 110 (9): 2933–2939

Kaur, M. y Pal, K. 2019. Review on hydrogen storage materials and methods from an electrochemical viewpoint, *Journal of Energy Storage*, 23: 234-249.

Kharul, U.K., Kurungot, S., Rewar, A.S. y Chaudhari, H.D. 2017. Blend membranes based on polybenzimidazole (PBI) and a polymeric ionic liquids (PILS) and a Process for the Preparation thereof. Patent: 9 663 624, U.S.

Kirubakaran, A., Jain, S. y Nema, R.K. 2009. A review on fuel cell technologies and power electronic interface, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13: 2430-2040.

Kumar R., Singh L. y Wahid Z.A. 2016. Exoelectrogens: recent advances in molecular drivers involved in extracellular electron transfer and strategies used to improve it for microbial fuel cell applications. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 56:1322–1336.

Kumar R., Singh L. y Zularisam A.W. 2017. Microbial Fuel Cells: Types and Applications. En: Waste Biomass Management – A Holistic Approach. Editado por Singh, L., y Kalia V.C. Pág. 367- 362 .Springer International Publishing, E.E.U.U.

Kundu, S. 2008. Development and Application of a Chemical Degradation. Tesis de Doctorado, Waterloo University, Ontario, Canada.

Kyu-Jin, L., Ho, K.J. y Hyun, N.J. 2014. Liquid water distribution in hydrophobic gas-diffusion layers with interconnect rib geometry: an invasion-percolation pore network analysis, *International Journal of Hydrogen Energy* 39,6646-6656.

LaConti, A.B., Hamdan, R.C. McDonald, R.C. 2003. Handbook of Fuel Cells—Fundamentals, Technology and Applications. Editado por: Vielstich, W., Gasteiger y H., Lamm, A. Pág. 647-633. John Wiley & Sons, New York, EE.UU.

Larrosa-Guerrero, K. Scott, I.M. Head, F. Mateo, A. Ginesta y C. Godinez. 2010. Effect of Temperature on the Performance of Microbial Fuel Cells, *Fuel*, 89: 3985-3994.

Lee P.H. y Hwang SS. 2009. Performance characteristics of a PEM fuel cell with parallel flow channels at different cathode relative humidity levels. *Sensors*, 9:9104-9121.

Li, M.M., Yang, C.C., Jing, W.T., Jin, B., Lang, X.Y. y Jiang, Q. 2016. In situ grown  $\text{Co}_3\text{O}_4$  on hydrogen storage alloys for enhanced electrochemical performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41: 8946-8953.

Li, Q., He, R., Jensen, J.O. y Bjerrum, N.J. 2003. Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C, *Chemistry of Materials*, 15(26): 4896-4915.

Li, X., Ding, L., Yuan, H., Li, X. y Zhu, Y. 2020. Identification of potential electrorophic microbial community in paddy soils by enrichment of microbial electrolysis cell biocathodes. *Journal of Environmental Science*, 87: 411-420.

Liang, P., Duan, R., Jiang, Y., Zhang, X., Qiu, Y. y Huang Y. 2018. One-year operation of 1000-L modularized microbial fuel cell for municipal wastewater treatment. *Water Research*, 141, 1-8.

Logan, B.E., 2010. Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems. *Applied Microbiology Biotechnology*, 85 (6): 1665-1671.

Lu, M.Q., Chen, S., Babanova, S., Phadke, S., Salvacion, M., Mirhosseini, A., Chan, S., Carpenter, K., Cortese, R., Bretschger, O. 2017. Long-term performance of a 20-L continuous flow microbial fuel cell for treatment of brewery wastewater, *Journal of Power Sources*, 356: 274–287.

Lucia, U. 2014. Overview on fuel cells, *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 30:164-169.

- Ludueña G.A., Kuhne T.D. y Sebastiani D. 2011. Mixed Grotthuss and vehicle transport mechanism in proton conducting polymers from Ab initio molecular dynamics simulations. *Chemistry Materials*, 23: 1424-1429.
- MacFarlane, D. R., Cherepanov, P. V., Choi J., Suryanto B., Hodgetts, R. Y., Bakker, J. M., Ferrero-Vallana, M. F. y Simonov, A. N. 2020. A Roadmap to the Ammonia Economy, *Joule*, 4: 1186-1205.
- Malinowski, M., Iwan, A., Parafiniuk, K., L. Gorecki, L. y Pasciak, G. 2015. Electrochemical properties of PEM fuel cells based on Nafion–polybenzimidazole–imidazole hybrid membranes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40: 833-840.
- Manmeet, K., Pal, K. 2019. Review on hydrogen storage materials and methods from an electrical viewpoint, *Journal of Energy Smalitorage*, 23: 234-249.
- Masoudi, M., Rahimnejad, M., y Mashkour, M. 2021. Enhancing operating capacity of microbial fuel cells by using low-cost electrodes and multi anode-cathode connections in a membrane-less configuration, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(11): 8226–8238.
- Mekhilef, S., Saidur R. y Safari, A. 2012. Comparative study of different fuel cell technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 981–989.
- Mench, M. 2008. Fuel Cell Engines. Editado por: Mench, M. Pág.: 62-120, John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, EE.UU.
- Merino-Jimenez, I., Brinson, P., Greenman, J., Ieropoulos, I. 2021. Electronic faucet powered by low cost ceramic microbial fuel cells treating urine. *Journal of Power Sources*, 506, 230004.
- Min, B., Rom, O.B. y, Angelidaki, I. 2008. Importance of temperature and anodic medium composition on microbial fuel cell (MFC) performance, *Biotechnology Letters*, 30: 1213 - 1218.
- Mohammed, H., Al-Othman, A., Nancarrow, P., Tawalbeh, M. y El Haj Assad, M. 2019. Direct hydrocarbon fuel cells: A promising technology for improving energy efficiency, *Energy*, 172: 207-219.
- Mondal, S., Papiya, F., Ash S. y Kundu, P.P. 2021. Composite membrane of sulfonated polybenzimidazole and sulfonated graphene oxide for potential application in microbial fuel cell. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 104945.

Mondal, S., Papiya, F., Ash, S. N., & Kundu, P. P. 2021. Composite membrane of sulfonated polybenzimidazole and sulfonated graphene oxide for potential application in microbial fuel cell. ***Journal of Environmental Chemical Engineering***, 9(1): 104945.

MT. 2021. Fotografías del sistema de tratamiento de aguas residuales mediante CMB. Publicación de la compañía Microorganic Technologies®. EE.UU.

Mustakeem, .2015. Electrode materials for microbial fuel cells: nanomaterial approach. ***Mater Renew Sustain Energy***, 4:22.

O'Hayre, R., Cha, R.S.W., Colella, W. y Prinz, F.B. 2016. Fuel Cell Fundamentals: Tercera Edición, John Wiley & Sons, Inc. New Jersey, EE.UU.

Ogungbemi, E., Wilberforce, T., Ijaodola, O., Thompson, J. y Olabi, A.G. 2020. Review of operating condition, design parameters and material properties for proton exchange membrane fuel cells, ***International Journal of Energy Research***, 1-19.

Ohyagi, S., Matsuda, T., Iseki, Y., Sasaki y T., Kaito, C. 2011. Effects of operating conditions on durability of polymer electrolyte membrane fuel cell Pt cathode catalyst layer, ***Journal of Power Sources***, 196:3743-3749.

Okonkwo, P. C., Ige, O. O., Barhoumi, E. M., Uzoma, P. C., Emori, W., Benamor, A., y Abdullah, A. M. 2021. Platinum degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review, ***International Journal of Hydrogen Energy***, 46(29):15850–15865.

Onnes, H.K.; Crommelin, C.A.; Cath, P.G. 1917. Isothermals of di-atomic substances and their binary mixtures. XIX. A preliminary determination of the critical point of hydrogen, ***Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen***, 20: 178-184.

P.E.2021a. Fotografía de un cultivo de plantas con CMB hecho por Plant-e®. Publicación de la compañía Plant-e®. Países Bajos.

P.E.2021b. Fotografía de la instalación de CMBRV en macetas con árboles por parte Plant-E®. Publicación de la compañía Plant-e®. Países Bajos.

P.E.2021c. Imagen proyectada para el parque ecosustentable “The Park of the Future” propuesto por Plant-e®.Publicación de la compañía Plant-e®. Países Bajos.

Pandey, P., Shinde, V.N., Deopurkar, R.L., Kale, S.P., Patil, S.A. y Pant, D. 2016. Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. ***Applied Energy***, 168: 706 - 723.

Pandit, S., Nayak, B.K. y Das, D., 2012. Microbial carbon capture cell using cyanobacteria for simultaneous power generation, carbon dioxide sequestration and wastewater treatment. ***Bioresource Technology***, 107: 97–102.

Pant, D., Singh A., Van Bogaert, G., Alvarez Gallego, Y. y Diels L., Vanbroekhoven K. 2011a. An introduction to the life cycle assessment (LCA) of bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy and product generation: relevance and key aspects. ***Renewable Sustainable Energy Reviews***, 15:1305–13.

Pant, D., Singh, A., Van Bogaert, G., Gallego, Y.A., Diels L. y Vanbroekhoven, K. 2011b. Bioelectrochemical systems (BES) for sustainable energy production and product recovery from organic wastes and industrial wastewaters. ***Renewable Sustainable Energy Reviews***, 15: 1305 - 1313.

Pant, D., Van Bogaert, G., Diels, L. y Vanbroekhoven, K. 2010. A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production, ***Bioresour. Technol.***, 101, 1533-1543.

Rahman, S.; Masdar, M.S.; Rosli, M.; Majlan, E.; Husaini, T.; Kamarudin, S. y Daud, W. 2016. Overview biohydrogen technologies and application in fuel cell technology, ***Renewable Sustainable Energy Reviews***. 66: 137–162.

Ramos P. 2016. Síntesis y caracterización de electrolitos sólidos basados en Ceria para celdas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia (SOFC-IT). Tesis de Doctorado en Ciencia de Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Materiales, Ciudad de México, México.

Reid, J.H. 1902. Gas Battery, Patent: 736, 017.

Rozendal, R.A., Hamelers, H.V.M., Rabaey, K., Kellern, J. y Buisman, C.J.N.. 2008. Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment, ***Trends Biotechnology***, 26(8): 450 - 459.

Saha, S., Rajbongshi, B. M., Ramani, V., & Verma, A. 2021. Titanium carbide: An emerging electrocatalyst for fuel cell and electrolyser, ***International Journal of Hydrogen Energy***, 46(24): 12801–12821.

Senjyu, T., Howlader, A.M. 2016. Operational aspects of distribution systems with massive DER penetrations. En: *Integration Distribution Energy Resources Power Systems*. Pps: 1–76. Academic Press, Orlando, Florida, EE.UU.

Shaikh, R., Rizvi, A., Quraishi, M., Panditb,S., Mathuriyab, A.S., Guptab, P.K., Singhc, J., Prasadd, R. 2020. Bioelectricity production using plant-microbial fuel cell: Present state of art, *South African Journal of Botany*, 0: 1-16.

Sharaf, O.Z. y Orhan, M.F. 2014. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32: 810–853.

Sherar, B.W.A., Power, I.M., Keech, P.G., Mitlin, S., Southam, G. y Shoesmith, D.W. (2011). Characterizing the effect of carbon steel exposure in sulfide containing solutions to microbially induced corrosion. *Corrosion Science*, 53: 955.

Shuguo, Q., Minhui, L., Chenchen, Z., Yuanyuan, S., Jihai, D., Weiwen, W., Jianlong y L., Xiaojin, L. 2019. Sulfonated Poly(ether ketone) Doped with Ammonium Ionic Liquids and Nano-Silicon Dioxide for Polymer Electrolyte Membranes, *Polymers*, 11(1): 7.

Slade, R.C.T., Kizewski J.P., Poynton, S.D. y Varcoe J.R., 2013. Alkaline membrane Fuel Cells, en Fuel Cells Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology, Editado por: Kreuer, K.D., Ed. Springer Science Business Media, New York, EE.UU.

Sonawane, J.M., Patil, S.A., Ghosh, P.C., Adeloju, S.B. 2018. Low-cost stainless-steel wool anodes modified with polyaniline and polypyrrole for high-performance microbial fuel cells. *Journal of Power Sources* 379: 103-114.

Sossina M. H., 2003. Fuel cell materials and components, *Acta Materialia*, 51: 5981–6000.

SSA. 2014. Uso de CMB tipo PEE POWER® para tratamiento de agua residual humana. Publicación de la Alianza por la Sanidad Sustentable. Reino Unido.

Sun, H., Yu, M., Li, Z. y Almheiri, S. 2015. A Molecular Dynamic Simulation of Hydrated Proton Transfer in Perfluorosulfonate Ionomer Membranes (Nafion 117), *Journal of Chemistry*, V2015, 169680

Tang, J., Yuan, Y., Liu, T., Zhou, S. 2015. High-capacity carbon-coated titanium dioxide core-shell nanoparticles modified three dimensional anodes for improved energy output in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 274: 170-176.

Tang, X., Ng, H.Y. 2017. Anthraquinone-2-sulfonate immobilized to conductive polypyrrole hydrogel as a bioanode to enhance power production in microbial fuel cell. *Bioresources Technology*, 244: 452-455.



Tee, P.F., Abdullah, M.O., Tan, I.A.W., Amia, M.A.M, Nolasco-Hipolito, C. y K. Bujang. 2017. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5: 178 -188.

Therese J.B, Selvakumar K., Gayathri, R., M Ramesh Prabhu, R.M y Sivakumar, P. 2019. In situ polymerization of poly aniline—SPEEK-PMA-based proton exchange membrane for DMFC application, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 34 (2): 221-237.

Trapero, J. R., Horcajada, L., Linares, J. J. y Lobato, J. 2017. Is microbial fuel cell technology ready? An economic answer towards industrial commercialization. *Applied Energy*, 185: 698–707.

Tremouli, A., Martinos, M., Bebelis, S., y Lyberatos, G. 2016. Performance assessment of a four-air cathode single-chamber microbial fuel cell under conditions of synthetic and municipal wastewater treatments, *Journal of Applied Electrochemistry*, 46(4): 515–525.

Trogadas, P., Cho, J. I. S., Neville, T. P., Marquis, J., Wu, B., Brett, D. J. L., & Coppens, M. O. 2018. A lung-inspired approach to scalable and robust fuel cell design. *Energy and Environmental Science*, 11(1): 136–143.

Tushima S, Teranishi K and Hirai S. 2006. Experimental elucidation of proton-conducting mechanism in a polymer electrolyte fuel cell by nuclei labelling MRI, *ECS Transactions*, 3(1): 91–96.

Walter, X. A., Merino-Jiménez, I., Greenman, J., & Ieropoulos, I. 2018. PEE POWER® urinal II - Urinal scale-up with microbial fuel cell scale-down for improved lighting, *Journal of Power Sources*, 392: 150–158.

Walter, X.A, You J., Winfield J., Bajarunas, U., Greenman, J., Ieropoulos, I.A. 2020b. From the lab to the field: Self-stratifying microbial fuel cells stacks directly powering lights. *Applied Energy*, 277, 115514,

Walter, X.A., Greenman, J., Ieropoulos, I.A. 2020a, Microbial fuel cells directly powering a microcomputer, *Journal of Power Sources*, 446, 227328.

Wang C., Zhou S., Hong X, Qiu T y Wang S. 2005. A comprehensive comparison of fuel options for fuel cell vehicles in China. *Fuel Process Technology*; 86:831–45.

Wang, S. y Jiang, S.P. 2017. Prospects of fuel cell technologies, *Natural Science Reviews*, 4(2): 163-166.

Wijte, A.H.B.M., Mizutani, T., Motamed, E.R., Merryfield, M.L., Miller y Alexander, D.E., 2005. Temperature and endogenous factors cause seasonal patterns in rooting by stem fragments of the invasive Giant Reed, *Arundo donax* (Poaceae). *International Journal of Plant Sciences*, 166: 507–517.

Wong, C.Y., Wong, W.Y., Ramya, K., Khalid, M., Loh, K.S., Daud, W.R.W., Lim K.L., Walvekar, R. y Kadhum, A.A.H. 2019. Additives in proton exchange membranes for low- and high-temperature fuel cell applications: A review. *International journal of hydrogen energy*, 44: 6116-6135.

Wu, Q., Jiao, S., Ma, M., & Peng, S. 2020. Microbial fuel cell system: a promising technology for pollutant removal and environmental remediation, *Environmental Science and Pollution Research*, 27(7): 6749–6764.

Xiao, L., Damien, J., Luo, J., Jang, H.D., Huang, J., He, Z. 2012. Crumpled graphene particles for microbial fuel cell electrodes, *J. Power Sources* 208: 187-192.

Xie, X., Ye, M., Hu, L., Liu, N., McDonough, J.R., Chen, W., Alshareef, H.N., Criddle, C.S., Cui, Y., 2012. Carbon nanotube-coated macroporous sponge for microbial fuel cell electrodes, *Energy Environmental Science*. 5: 5265.

Yamamoto O. 2000. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, *Electrochimica Acta*, 45: 2423-2435.

Yang J., Che Q., Zhou L., He R. y Savinell R.F. 2011. Studies of a high temperature proton exchange membrane based on incorporating an ionic liquid cation 1-butyl-3-methylimidazolium into a Nafion matrix. *Electrochimica Acta*, 56: 5940 a 5946.

Yang, X., Ma, X., Wang, K., Wu, D., Lei, Z., Feng, C. 2016. Eighteen-month assessment of 3D graphene oxide aerogel-modified 3D graphite fiber brush electrode as a high-performance microbial fuel cell anode. *Electrochimica Acta*, 210: 846-853.

Yazdi, A.A., D'Angelo, L., Omer, N., Windiasti, G., Lu, X. y Xu, J. 2016. *Biosensors and Bioelectronics*, 85: 536-552.

Ye, Y., Zhu, X. y Logan, B.E. 2016. Effect of buffer charge on performance of air-cathodes used in microbial fuel cells, *Electrochimica. Acta* ,194: 441-447.

Ying, X., Feng, H., Shen, D., Wang, M., Xu, Y., Chen, T. y Zhu, Y. 2019. Sustainable synthesis of novel carbon microwires for the modification of a Ti mesh anode in bioelectrochemical systems. *Science. Total Environment*, 669: 294-302.

Ying, X., Shen, D., Wang, M., Feng, H., Gu, Y., Chen, W. 2018. Titanium dioxide thin film-modified stainless steel mesh for enhanced current-generation in micro-bial fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 333: 260-267.

You, J., Staddon, C., Cook, A., Walker, J., Boulton, J., Powell, W. y Ieropoulos, I. 2020. Multidimensional benefits of improved sanitation: Evaluating 'PEE POWER®' in Kisoro, Uganda, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(7).

Zhang, C., Liang, P., Jiang, Y., Huang, X. 2015. Enhanced power generation of microbial fuel cell using manganese dioxide-coated anode in flow-through mode. *Journal of Power Sources*, 273, 580-583.

Zhang, F., Ge, Z., Grimaud, J., Hurst, J. y Z. He. 2013. Long-Term performance of liter-scale microbial fuel cells treating primary effluent installed in a municipal wastewater treatment facility, *Environmental Science and Technology*, 47: 4941–4948.

Zhang, J., Li, J., Ye, D., Zhu, X., Liao, Q., Zhang, B. 2014. Tubular bamboo charcoal for anode in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 272: 277-282.

Zhao, N., Ma, Z., Song, H., Xie, Y., Zhang, M. 2019. Enhancement of bioelectricity generation by synergistic modification of vertical carbon nanotubes/polypyrrole for the carbon fibers anode in microbial fuel cell. *Electrochimica. Acta*, 296: 69-74.

Zizhou, R. E., Çay, A., Akçakoca Kumbasar, E. P., y Çolpan, C. Ö. 2021. Production of poly(vinyl alcohol)/Nafion® nanofibers and their stability assessment for the use in direct methanol fuel cells, *Journal of Industrial Textiles*, 50(6), 773–793.

Züttel A. 2004. Hydrogen Storage Methods, *Naturwissenschaften*, 91: 157-172.