

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL**

**CONSTRUCCIÓN DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE  
MICROBIANA (PCM) CON BACTERIAS AUTÓCTONAS PARA EL  
TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES Y PRODUCCIÓN DE  
ENERGÍA ELÉCTRICA.**

**TESIS PREVIA A LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE  
MÁSTER (MSc.) EN AMBIENTAL**

**MARIBEL ARACELI ANDRANGO MORALES**  
[maryandrango@gmail.com](mailto:maryandrango@gmail.com)

**DIRECTOR: Dra. ANA LUCÍA BALAREZO AGUILAR**  
[ana.balarezo@epn.edu.ec](mailto:ana.balarezo@epn.edu.ec)

**CODIRECTOR: MSc. RAÚL ALFONSO BAHAMONDE SORIA**  
[ralfbs1984@hotmail.com](mailto:ralfbs1984@hotmail.com)

**Quito, marzo 2017**

## DECLARACIÓN

Yo, Maribel Araceli Andrango Morales, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

---

**Maribel Araceli Andrango Morales**

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Maribel Araceli Andrango Morales, bajo mi supervisión.

---

**Dra. Ana Lucía Balarezo Aguilar**

**DIRECTOR**

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres Marco y Mariana que han inculcado con su ejemplo valores indispensables para mi vida. A mis hermanos Mayra, Abigaíl y Marco quienes con su alegría me dan fuerzas para seguir adelante. A mi esposo Christian que con su apoyo y amor ha sido un compañero en este camino.

A la Universidad Central del Ecuador en especial al Laboratorio de investigación de Energía Renovable y al Centro de Química, que permitieron realizar la investigación, al mentor del proyecto Quím. Raúl Bahamonde y todo el equipo de investigación conformado por jóvenes que creen en la Ciencia, especialmente a Quím. Cristian García y Josué Quispe que ayudaron al proyecto con sus conocimientos en Microbiología.

A los profesores, Dra. Ana Lucía Balarezo, el Dr. Patricio J. Espinoza y el MSc. Bernardo Castro por su apoyo en la culminación de este trabajo de investigación.

## DEDICATORIA

*A mi familia, mi esposo Christian, mis padres Marco y Mariana y mis hermanos Mayra, Abigail y Marco, por estar siempre a mi lado.*

## ÍNDICE DE CONTENIDO

DECLARACIÓN .....	I
CERTIFICACIÓN .....	II
AGRADECIMIENTOS .....	III
DEDICATORIA.....	IV
RESUMEN .....	XIII
ABSTRACT .....	XIV
CAPITULO 1	
INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 OBJETIVOS .....	2
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	3
CAPITULO 2	
2    FUNDAMENTOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS .....	5
2.1 BIOELECTROGÉNESIS.....	5
2.2 BACTERIAS ELECTROGÉNICAS .....	6
2.2.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS BACTERIAS ELECTROGÉNICAS .....	7
2.2.2 MECANISMO DE PRODUCCIÓN DE ELECTRONES .....	8
2.2.3 MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES .....	9
2.3 COMPONENTES DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA (PCM).....	12
2.3.1 ÁNODO O CÁMARA ANÓDICA .....	13
2.3.2 CÁTODO O CÁMARA CATÓDICA.....	15
2.3.3 MEMBRANA DE INTERCAMBIO .....	16
2.4 FUNCIONAMIENTO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE (PCM).....	17
2.5 ARQUITECTURA DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA (PCM).....	18
2.5.1 TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS (PCMs).....	19
2.5.2 PRINCIPIOS, EVALUACIÓN y DESEMPEÑO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA .....	21

2.6	PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS (PCMS) APLICADAS A LA DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL ( $AR_{IT}$ ).....	31
2.6.1	CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES TEXTILES.....	32
2.6.2	IMPACTO AMBIENTAL DE LOS COLORANTES TEXTILES .....	34
2.6.3	MECANISMOS DE REMOCIÓN DE COLOR EMPLEADOS POR BACTERIAS ANAEROBIAS .....	35
2.7	PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBANAS FRENTE A OTROS TRATAMIENTOS EN AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL .....	36
CAPITULO 3		
3	METODOLOGÍA.....	41
3.1	MICROBIOLOGÍA.....	41
3.1.1	MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS EN EL ESTUDIO MICROBIOLÓGICO.....	41
3.1.2	AISLAMIENTO DE BACTERIAS O CONSORCIO BACTERIANO CON ACTIVIDAD ELECTROGÉNICA.....	42
3.1.3	PREPARACIÓN DE INÓCULO .....	43
3.2	CONSTRUCCIÓN DE PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANA (PCMS) TIPO H Y DE UNA CELDA .....	43
3.2.1	MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS PARA LA CONSTRUCCIÓN Y EVALUACION DE LAS PCM .....	44
3.2.2	PREPARACIÓN DE ELECTRODOS .....	46
3.2.3	PREPARACIÓN DE LA MEMBRANA DE INTERCAMBIO.....	50
3.2.4	PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES ANÓDICA Y CATÓDICA .....	50
3.2.5	ARMADO Y OPERACIÓN DE PCMs .....	51
3.3	EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LAS PILAS .....	57
3.3.1	DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE COLOR.....	57
3.3.2	DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA INTERNA Y RESISTENCIA EXTERNA CON CURVA DE POLARIZACIÓN.....	58
3.3.3	DETERMINACIÓN DEL POTECIAL A CIRCUITO ABIERTO.....	58

3.3.4 DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL A CIRCUITO CERRADO .....	59
3.3.5 DETERMINACIÓN DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE Y DENSIDAD DE CORRIENTE .....	59
3.3.6 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE POTENCIA.....	60
3.3.7 DETERMINACIÓN DE DQO SOLUBLE .....	61
3.3.8 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA COULOMBICA .....	62
3.4 DETERMINACIÓN ESTADÍSTICA DE LA PCM .....	62
CAPITULO 4	
4 ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	64
4.1 AISLAMIENTO DE BACTERIAS ELECTROACTIVAS .....	64
4.2 RESULTADOS DE ANÁLISIS DEL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA TEXTIL ( $AR_{IT}$ ).....	65
4.3 RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LAS PCM.....	66
4.3.1 ANÁLISIS DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE COLOR ( $\%R_C$ ) EN PCM TIPO H Y DE UNA CÁMARA.....	66
4.3.2 ANÁLISIS DE LA RESISTENCIA INTERNA ( $R_{int}$ ) EN PCM TIPO H Y DE UNA CÁMARA .....	72
4.3.3 ANÁLISIS DEL POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (CA) EN PCMs TIPO H Y DE UN CÁMARA .....	74
4.3.4 ANÁLISIS DEL POTENCIAL A CIRCUITO CERRADO (CC) .....	78
4.3.5 ANÁLISIS DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE (I) .....	83
4.3.6 ANÁLISIS DE LA DENSIDAD DE POTENCIA ( $D_P$ ).....	88
4.3.7 ANÁLISIS DEL POCENTAJE DE REMOCIÓN DE DQO ( $\%R_{DQO}$ ).....	93
4.3.8 ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA COULOMBICA ( $E_C$ ).....	97
4.3.9 ANÁLISIS DE CURVAS DE POLARIZACIÓN .....	101
4.4 ANÁLISIS GENERAL DE DATOS .....	102
CONCLUSIONES.....	106
RECOMENDACIONES .....	108
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	109
ANEXOS.....	115

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 MODELO DEL METABOLISMO ELECTROGÉNICO DE <i>GEOBACTER</i> .....	9
FIGURA 2.2 MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES.....	11
FIGURA 2.3 MEDICIÓN DEL TRANSPORTE ELÉCTRICO A LO LARGO DE UN NANOCABLE BACTERIANO.....	12
FIGURA 2.4 ESQUEMA DE UNA PCM .....	13
FIGURA 2.5 ESQUEMA DE PCM CON CÁMARA CATÓDICA DISTINTA.....	17
FIGURA 2.6 FUNCIONAMIENTO ESQUEMÁTICO UNA PCM. ....	18
FIGURA 2.7 SISTEMA DE UNA CÁMARA CON EL CÁTODO AL AIRE. ....	20
FIGURA 2.8 PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS DE DOS CÁMARAS O TIPO H.....	20
FIGURA 2.9 CURVA DE POLARIZACIÓN Y DENSIDAD DE POTENCIA.....	28
FIGURA 2.10 CURVA DE POLARIZACIÓN.....	29
FIGURA 2.11. PÉRDIDAS POTENCIALES DURANTE EN UN PCM. ....	30
FIGURA 2.12 EJEMPLOS ESTRUCTURALES DE COMPUESTOS TEXTILES .....	33
FIGURA 3.1 PILA DE ZINC – CARBONO CON SU ELECTRODO.....	47
FIGURA 3.2 ELECTRODO DE CARBONO ENSAMBLADO PARA EL USO EN PCM .....	48
FIGURA 3.3 ÁREA GEOMÉTRICA DE CONTACTO DEL ELECTRODO DE CARBONO .....	49
FIGURA 3.4 SISTEMA DE AIREACIÓN .....	52
FIGURA 3.5 PCM TIPO H ARMADO Y OPERACIÓN .....	54
FIGURA 3.6 PCM DE UNA CÁMARA ARMADO Y OPERACIÓN.....	55
FIGURA 3.7 MEDICIÓN DE DIFERENCIA DE POTENCIAL DE LA PCM.....	60
FIGURA 4.1 DISTINTAS MORFOLOGÍAS DE COLONIAS ENCONTRADAS EN LOS SEDIMENTOS.....	64

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2.1 DESEMPEÑO DE PCM CON DIFERENTES CONSORCIOS BACTERIANOS, SUSTRATOS Y TIPOS DE ELECTRODOS. ....	14
TABLA 2.2 MÉTODOS CONVENCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE LAS AGUAS DE LA INDUSTRIA TEXTIL .....	38
TABLA 2.3 MICROORGANISMOS UTILIZADOS EN EL TRATAMIENTO DE COLORANTES Y SUS MECANISMOS DE ACCIÓN PROPUESTA PARA LA DECOLORACIÓN .....	40
TABLA 3.1 MATERIALES PARA LA CONSTRUCCIÓN DE LA PCM TIPO H Y PCM DE UNA CÁMARA .....	45
TABLA 3.2 REACTIVOS .....	45
TABLA 3.3 EQUIPOS.....	46
TABLA 3.4 ÁREA GEOMÉTRICA DE LOS ELECTRODOS.....	49
TABLA 3.5 ANÁLISIS DE LABORATORIO DEL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA TEXTIL.....	51
TABLA 3.6 TRATAMIENTOS Y REPETICIONES .....	56
TABLA 3.7 PLANTILLA PARA GRAFICAR LA CURVA DE POLARIZACIÓN .....	59
TABLA 3.8 DISEÑO EXPERIMENTAL 2X2 PARA LA PCM TIPO H .....	63
TABLA 3.9 DISEÑO EXPERIMENTAL PARA PCM DE UNA CÁMARA .....	63
TABLA 4.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DEL $AR_{IT}$ .....	65
TABLA 4.2 RESUMEN DE PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE COLOR EN FUNCIÓN DEL TIEMPO .....	68
TABLA 4.3 RESULTADOS DE RESISTENCIA INTERNA POR CADA TRATAMIENTO.....	72
TABLA 4.4 TABLA RESUMEN DE RESULTADOS DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (CA).....	75
TABLA 4.5 TABLA RESUMEN DE POTENCIAL A CIRCUITO CERRADO PROMEDIO CON RESPECTO AL TIEMPO .....	79
TABLA 4.6 RESUMEN DE INTENSIDAD DE CORRIENTE CON RESPECTO AL TIEMPO .....	84

TABLA 4.7 TABLA RESUMEN DE DENSIDAD DE POTENCIA ELÉCTRICA CON RESPECTO AL TIEMPO.....	89
TABLA 4.8 RESUMEN DE DATOS DEL %R <sub>DQO</sub> EN PCMS TIPO H Y DE UNA CÁMARA .....	93
TABLA 4.9 RESUMEN DE RESULTADOS DEL PORCENTAJE DE EFICIENCIA COULOMBICA PARA CADA TIPO DE PCMS.....	98
TABLA 4.10 EFECTO DE LOS FACTORES SOBRE LOS PARÁMETROS .....	104
TABLA 4.11 RESUMEN DE DATOS PROMEDIO POR PARÁMETRO Y POR TRATAMIENTO.....	105

## ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1	MATEMÁTICO para INTEGRACIÓN DEFINIDA, MÉTODO DE LOS TRAPECIOS.....	116
ANEXO 2	DATOS DE REMOCIÓN DE COLOR.....	118
ANEXO 3	ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA REMOCIÓN DE COLOR.....	149
ANEXO 4	DATOS PARA DETERMINACIÓN DE RESISTENCIA INTERNA POR CADA TRATAMIENTO Y REPETICIÓN.....	155
ANEXO 5	ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA RESISTENCIA INTERNA.....	158
ANEXO 6	DATOS DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (CA) PARA CADA TRATAMIENTO.....	161
ANEXO 7	ANÁLISIS ESTADISTICO PARA POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (CA).....	163
ANEXO 8	DATOS DE POTENCIAL A CIRCUITO CERRADO (CC).....	169
ANEXO 9	ANÁLISIS ESTADISTICO PARA POTENCIAL A CIRCUITO CERRADO (CC).....	171
ANEXO 10	DATOS DE INTENSIDAD DE CORRIENTE (I).....	177
ANEXO 11	ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA INTENSIDAD DE CORRIENTE (I).....	179
ANEXO 12	DATOS DE DENSIDAD DE POTENCIA ELÉCTRICA ( $D_P$ )..	184
ANEXO 13	ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA DENSIDAD DE POTENCIA (P).....	186
ANEXO 14	DATOS DE % DE REMOCIÓN DE DQO ( $\% R_{DQO}$ ).....	191
ANEXO 15	ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA REMOCIÓN DE DQO ( $\% R_{DQO}$ ).....	193
ANEXO 16	DATOS DE INTEGRACIÓN DEFINIDA DE INTENSIDAD DE CORRIENTE POR MÉTODO DE TRAPECIOS.....	199

ANEXO 17	DATOS DE % DE EFICIENCIA COULOMBICA (% $E_c$ ).....	202
ANEXO 18	ANÁLISIS ESTADÍSTICO PARA EFICIENCIA COULOMBICA ( $E_c$ ).....	204
ANEXO 19	DATOS PARA ELABORACIÓN DE CURVAS DE POLARIZACIÓN.....	210
ANEXO 20	ESCALA $M_c$ FARLAND.....	217

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se llevó a cabo la construcción de una Pila de Combustible Microbiana (PCM) tipo H y de una cámara, con bacterias autóctonas de sedimentos de la represa Paute, Provincia del Azuay - Ecuador, para tratar aguas residuales de la industria textil y producir energía eléctrica simultáneamente. Se estudió el efecto de la membrana de intercambio, utilizando puente salino y membrana de celofán. Además, se estudió el efecto del tamaño del electrodo empleando áreas de  $5.44 \text{ cm}^2$  y  $2.51 \text{ cm}^2$ . El desempeño de estos dos tipos de celdas propuestas se siguió mediante el porcentaje de remoción de color ( $\%R_C$ ); el potencial a circuito abierto (CA); el potencial a circuito cerrado (CC); la intensidad de corriente (I); la densidad de potencia ( $D_P$ ); resistencia interna ( $R_{int}$ ); el porcentaje de remoción de la DQO ( $\%R_{DQO}$ ) y el porcentaje de eficiencia coulombica ( $\%E_C$ ). Utilizando PCMs tipo H con puente salino y electrodo de  $5.44 \text{ cm}^2$ , el  $\%RC$  fue de  $31.9 \pm 5.5\%$  y  $D_P$  de  $6.40 \pm 0.79 \text{ mW/m}^2$ ; con membrana de celofán y electrodo de  $5.44 \text{ cm}^2$ , el  $\%RC$  fue de  $25.6 \pm 5.2\%$  y  $D_P$  de  $10.75 \pm 1.04 \text{ mW/m}^2$ ; con puente salino y electrodo de  $2.51 \text{ cm}^2$ , el  $\%RC$  fue de  $22.0 \pm 7.7\%$  y  $D_P$  de  $9.33 \pm 7.77 \text{ mW/m}^2$  y con membrana de celofán y electrodo de  $2.51 \text{ cm}^2$ , el  $\%RC$  fue de  $52.5 \pm 4.5\%$  y  $D_P$  de  $11.27 \pm 0.64 \text{ mW/m}^2$  con  $R_{int}$  entre  $3167 \Omega$  y  $55000 \Omega$ . Mientras que con PCMs de una cámara con electrodo de  $2.51 \text{ cm}^2$ , el  $\%RC$  fue de  $45.8 \pm 3.5\%$  y  $D_P$  de  $4.28 \pm 4.17 \text{ mW/m}^2$ ; y con electrodo de  $5.44 \text{ cm}^2$ , el  $\%RC$  fue de  $22.9 \pm 3.8\%$  y  $D_P$  de  $0.52 \pm 0.35 \text{ mW/m}^2$  con  $R_{INT}$  entre  $2833 \Omega$  -  $28333\Omega$ , con  $\%E_C$  entre  $0.1\%$  -  $1.1\%$ , valores bajos ya que existe una competencia en cuanto a la generación de energía eléctrica con la reducción de los colorantes. Las mejores PCMs fueron; PCM tipo H con puente salino y electrodo de  $5.44 \text{ cm}^2$  y PCM de una cámara con membrana de celofán y electrodo de  $2.51 \text{ cm}^2$  tomando en cuenta los criterios de remoción de color y eficiencia coulombica, sin embargo la las PCMs de una cámara no necesitan de un sistema de aireación lo que representa un ahorro y facilita el funcionamiento de las PCMs.

Palabras clave: Pilas de combustible microbiana, agua residual, degradación de colorantes, bacterias electrogénicas.

## ABSTRACT

This research accomplished to the building of a microbial fuel cell (MFC) H and type chamber using native bacteria and sediment deposited in the Paute's dam, in the province of Azuay-Ecuador, in order to treat waste water of textile industry and simultaneously produce electric energy. The effect of the exchange membrane, using saline bridge and cellophane membrane, was studied. In addition, the effect of electrode size was studied using areas of 5.44 cm<sup>2</sup> and 2.51 cm<sup>2</sup>. The operation of these two types of cells proposed continued with the percentage of color removal (%RC), the open circuit potential (CA), the potential for closed circuit (CC); the current intensity (I); the power density (D<sub>P</sub>), Internal resistance (R<sub>int</sub>); the percentage of removal of the DQO (%R<sub>DQO</sub>) and the percentage of coulombic efficiency (%EC). Using PCMs type H with a saline "bridge" and 5.44 m<sup>2</sup> electrode, the %RC was 31.9 ± 5.5%, and D<sub>P</sub> 6.40 ± 0.79 mW/m<sup>2</sup>, whit a cellophane membrane with electrode 5.44 cm<sup>2</sup>, the %RC was 25.6 ± 5.2%, and the D<sub>P</sub> was 10.75 ± 1.04 mW/m<sup>2</sup>. With a saline bridge and electrode of 2.51 cm<sup>2</sup>, the %RC was 22.0 ± 7.7%, and the D<sub>P</sub> was 9.33 ± 7.77 mW/m<sup>2</sup>, and with a cellophane membrane, and 2.51 cm<sup>2</sup> electrode, the %RC was of 52.5 ± 4.5% and D<sub>P</sub> of 11.27 ± 0.64 mW/m<sup>2</sup> with electric resistance between 3167 Ω and 55000 Ω. While with PCMs of a 2.51 cm<sup>2</sup> electrode chamber, the %RC was 45.8 ± 3.5% and D<sub>P</sub> of 4.28 ± 4.17 mW/m<sup>2</sup>, with an electrode of 5.44 cm<sup>2</sup>, the %RC was 22.9 ± 3.8% and D<sub>P</sub> of 0.52 ± 0.35 mW/m<sup>2</sup> with R<sub>int</sub> between 2833 Ω - 28333Ω, with% E<sub>C</sub> between 0.1% and 1.1%, low values, due there is a competition regarding the generation of electric energy with the reduction of colorants.

The best PCMs were; PCM type H with salt bridge and electrode of 5.44 cm<sup>2</sup> and PCM of a camera with cellophane membrane and electrode of 2.51 cm<sup>2</sup> taking into account the criteria of removal of color and coulombic efficiency, however the PCMs of a camera do not need a system Of aeration that represents a saving and facilitates the operation of the PCMs.

Key words: microbial fuel cell, waste water, artificial coloring degradation, electro genic bacteria.

# CAPITULO 1

## INTRODUCCIÓN

La vida es un proceso continuo de conversión y transformación de energía, en este sentido, la energía es indispensable para el desarrollo humano y el crecimiento económico, principalmente por la gran cantidad de servicios que ofrece (Rogner & Anca , 2000).

A nivel mundial, existe una fuerte dependencia hacia combustibles fósiles como fuente de energía y un incremento sostenido de la demanda energética. Las reservas de petróleo se agotarán por lo que es necesario empezar con el desarrollo de nuevas tecnologías para la generación de energía amigable con el medio ambiente, entre las cuales se encuentra la energía que se obtiene de la biomasa, hidroeléctricas, eólica, geotérmica entre otras.

Por otro lado, el crecimiento económico y social del Ecuador, el avance y desarrollo de la industria, la tecnología y la evolución de los estilos de vida de la población conlleva a un deterioro de los ecosistemas cuando los procedimientos o procesos no son realizados de una manera responsable con el medio ambiente (Ministerio del Ambiente, 2015). Entre los ecosistemas que requieren una atención inmediata son los ecosistemas acuáticos ya que muchos de estos proveen de agua necesaria para la supervivencia y para la industria en general. Si la contaminación de los cuerpos hídricos continua puede llegar a destruir los ecosistemas, además convertirse en un problema de salud pública afectando la calidad de vida de la población.

Una de las industrias que genera gran impacto al medio ambiente es la industria textil ya que descarga contaminantes difíciles de degradar entre estos los colorantes azoicos (Yoo, Libra, & Adrian, 2001).

Las pilas de combustible microbianas (PCM) proporcionan una nueva oportunidad tanto para la generación de energía como para la el tratamiento de aguas

residuales ( Rabaey & Verstraete, 2005) tales como aguas residuales de industria textil. Si se considera a las pilas de combustible microbianas como un sistema de tratamiento biológico anaerobio las ventajas resaltan ya que existen bacterias capaces de degradar los colorantes en condiciones anaerobias, además los sistemas de tratamiento anaerobios generan menos biomasa como residuo y al ser una pila de combustible microbiana la generación de energía eléctrica es una ventaja.

El presente trabajo se enfoca en construir PCMs que puedan degradar los colorantes de las aguas residuales de la industria textil y generar energía eléctrica simultáneamente utilizando bacterias electrogénicas aisladas de sedimentos, además busca una alternativa de generación de energía renovable y combatir la contaminación que estas aguas generan al ambiente y aplacar el deterioro de los ecosistemas.

## **1.1 OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Construir una pila de combustible microbiana con bacterias autóctonas de sedimentos de la represa Paute, Provincia del Azuay- Ecuador, para el tratamiento de aguas residuales y producción de energía eléctrica, simultáneamente.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar la capacidad de las bacterias aisladas en el estudio previo al presente en la generación de energía y degradación de colorantes de aguas residuales de la industria textil.
- Construir una pila de combustible microbiana tipo H y de una cámara utilizando consorcios de bacteria autóctonas de sedimentos de la represa Paute, Provincia del Azuay- Ecuador.
- Evaluar la eficiencia de la pila de combustible microbiana variando la membrana de intercambio catiónico y el tamaño de electrodo del ánodo.

- Determinar estadísticamente la pila de combustible más eficiente.

## 1.2 JUSTIFICACIÓN

Con el descubrimiento de bacterias capaces de degradar la materia orgánica y producir energía eléctrica se han creado reactores denominados pilas de combustible microbiana (PCM) que pueden tratar aguas residuales y generar energía eléctrica como valor agregado (Sarker, 2012), logrando de esta manera una alternativa de generación de energía renovable y con una eficiencia teórica más alta ya que no se encuentra limitada por el Principio de Carnot. (Pistonesi et al., 2010)

En este sentido una de las aguas residuales que pueden adoptar este sistema de tratamiento y generación de energía son las aguas residuales de la industria textil. La industria textil es una de las más grandes a nivel mundial, además muchos de los agentes químicos empleados en la industria textil son considerados tóxicos y peligrosos, como es el caso de los colorantes y fijadores de color. La descarga de estas sustancias en el medio ambiente puede causar serios perjuicios a la salud y al bienestar de una comunidad, el estado ecuatoriano con la legislación vigente permite las descargas del sector textil con parámetros establecidos, sin embargo la industria textil busca nuevas alternativas para mejorar sus procesos de depuración del agua residual por que los tratamientos convencionales representan altos costos (Martínez et al., 2012).

Con la realización de este trabajo el beneficiario directo es la Universidad Central del Ecuador ya que la investigación aporta un avance importante en el proyecto denominado “Producción de electricidad a partir de aguas residuales industriales utilizando celdas electroquímicas microbianas” el cual fue planteado por la Facultad de Ciencias Químicas – Laboratorio de Investigación de Energías Renovables a cargo del Quím. Raúl Bahamonde MSc. y donde se realizó la presente investigación.

Además, el proyecto contribuye con la industria textil ya que los colorantes usados en dicha industria representa un problema ambiental, este tipo de compuestos no pueden ser eliminados con métodos de tratamiento convencionales debido a que

la mayoría de los sistemas de tratamiento basados en métodos químicos o físicos son costosos y requieren de gran cantidad de energía y reactivos, la biotecnología ofrece una alternativa de tratamiento ya existe una variedad de bacterias capaces de metabolizar los componentes de estas aguas residuales (Martínez et al., 2012) y mejor aún si este sistema genera un valor agregado que es la energía eléctrica, igualmente con el trabajo de investigación se contribuye con el medio ambiente ya que muchos de los componentes que contienen las aguas residuales de la industria textil son tóxicos y afectan directamente a los cuerpos hídricos.

Por esta razón la presente investigación pretende aportar con un prototipo de pila de combustible microbiana (PCM) que permita la depuración de aguas residuales de la industria textil y la generación de energía eléctrica como un valor agregado.

.

## **CAPITULO 2**

# **FUNDAMENTOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS**

### **2.1 BIOELECTROGÉNESIS**

Es la generación de electricidad usando biomasa (materia orgánica) y microorganismos, es decir, a la producción de electrones por microorganismo se conoce como bioelectrogénesis; el reactor de generación de energía se denomina Pilas de Combustible Microbianas (PCMs) y los microorganismos, específicamente bacterias, son electrogénicos (Logan, 2008).

El desarrollo de la bioelectrogénesis para producir electricidad representa un método para la producción de bioenergía ya que las bacterias son auto-replicantes, y por lo tanto los catalizadores para la oxidación de la materia orgánica son auto-sostenible (Logan, 2008).

El primer trabajo que da origen al desarrollo de las PCMs se atribuye a Michael Cresse Potter con su trabajo realizado sobre los efectos eléctricos en la descomposición de compuestos orgánicos en 1911. En 1931, Cohen creó PCMs que conectadas en serie daban más de 35 V aunque con baja corriente (2 mA): posteriormente DeIDuca en 1963 realizó estudios en el que usó el hidrógeno producido por la fermentación de la glucosa, sin embargo, posteriormente Suzuki y otros investigadores en 1976 produjeron un diseño exitoso de PCM a finales de los 80s. Allen y Benneto ayudaron a comprender el funcionamiento de la PCM con el uso de cultivos microbianos puros, mediadores para la transferencia de electrones entre bacterias y electrodos, y fuentes de carbono no complejas (Remtavares, 2012). A partir de los años 1999 empieza a desarrollarse la tecnología de las PCMs como un método de degradación de contaminantes y con la producción simultanea de energía utilizando diferentes fuentes de carbono. El uso de colorantes como sustrato se da en el 2009 con los trabajos de Sun y en la

actualidad se utilizan colorantes textiles enfocados a nuevos esquemas de cálculos de modelos propuestos y al estudio de la influencia de los colorantes en las PCM como un método de bioremediación. (Chen et al., 2016; Logan, 2008)

## 2.2 BACTERIAS ELECTROGÉNICAS

Al inicio de la vida en el planeta las condiciones atmosféricas se desarrollaban en ausencia de oxígeno forzando a los microorganismos a utilizar los componentes más cercanos para cumplir con su metabolismo, en este proceso los microorganismos encontraron varios aceptores de electrones para transferir sus electrones fuera de la membrana celular. Algunas bacterias han conservado esta característica de transferir electrones fuera de la membrana celular, denominadas bacterias exoelectrogénicas (por su capacidad de transferir electrones a compuestos químicos o materiales que no son aceptores de electrones inmediatos), se distinguen de otras bacterias anaerobias porque tienen la habilidad de transportar los electrones a un aceptor externo al contrario de ciertas bacterias anaerobias que tienen la capacidad de donar electrones solo a compuestos solubles que logran pasar por la membrana como pueden ser nitratos y sulfatos (Logan, 2008)

Las bacterias del género *Shewanella* y *Geobacter*, tienen la característica de ser exoelectrogénicas y son las más estudiadas en aplicaciones con pilas de combustible microbianas, además de ser las más predominantes en comunidades bacterianas, sin embargo existe una gran diversidad de bacterias capaces de mantenerse en las PCM, incluso forman biofilms (Logan, 2008), igual que “otros microorganismos como *Rhodospirillum rubrum*, *Aeromonas hydrophila*, *Clostridium butyricum* y *Enterococcus gallinarum* también tienen la capacidad de ceder electrones pero por mecanismos desconocidos”. (Núñez, 2008)

Además, se han realizado varios estudios en los que los cultivos mixtos tienen una mayor ventaja con respecto a los cultivos puros tales como: mayor resistencia a perturbaciones, mayores tasas de consumo de sustrato, menor especificidad del sustrato, mayor potencia de salida. La población bacteriana y las especies predominantes varían dependiendo de las condiciones operativas tales como

inóculos, la naturaleza del sustrato y los materiales de los electrodos (Logan, 2008). Los cultivos mixtos se enriquecen a partir de sedimentos (sedimentos marinos y pantanos) o lodos activados de las plantas de tratamiento de aguas residuales. Mediante análisis se detectaron bacterias electroquímicas como: *Geobacteraceae*, *Desulfuromonas*, *Alcaligenes faecalis*, *Enterococcus faecium*, *Pseudomonas*. (Rabaey et al., 2011)

### 2.2.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS BACTERIAS ELECTROGÉNICAS

De las bacterias electrogénicas, la familia *Geobacteraceae* es la más estudiada del género *Geobacter* de las que sobresalen las especies *metallireducens* y el *sulfurreducens*, siendo importantes en el ciclo natural de la materia orgánica, de los metales en los sedimentos acuáticos y subsuelo, en la bioremediación de compuestos orgánicos y metales presentes en ambientes subterráneos. (Romero et al., 2012)

Al género “*Geobacter*” permanece las *Proteobacteria* como *Deltaproteobacteria*. Son bacterias Gram-negativas que se caracterizan por tener una forma bacilar recta o ligeramente curvada, su tamaño puede variar de 1,2 - 2,0  $\mu\text{m}$  de longitud por 0,5 - 0,6  $\mu\text{m}$  de diámetro, además poseen flagelos y pilis. (Romero et al., 2012). Los flagelos ayudan en el movimiento además en la búsqueda de  $\text{Fe}^{3+}$  y metales: los pilis son estructuras eléctricamente conductoras de proteínas, cuya función es transferir electrones desde la superficie externa del *Geobacter* hasta aquellos materiales que se logran reducir como hierro soluble u otros como metales y electrodos (Romero et al., 2012). Estas estructuras se encuentran localizadas a un costado de la célula, su número puede variar entre 100 y hasta 1 000 por bacteria, su tamaño es aproximadamente de 3 - 5 nm de diámetro por 1 - 5 nm de longitud

El hábitat donde se desarrolla *Geobacter* es en sedimentos de agua dulce, sedimentos marinos en ausencia de oxígeno, sedimentos de sal de pantano, ambientes subterráneos, y acuíferos. Estos ambientes se caracterizan principalmente por ser ricos en nitratos y sulfatos

El metabolismo celular de la especie *Geobacter* es quimioorganótrofo anaerobio, es decir, utilizan compuestos orgánicos como fuente de energía y carbono para su crecimiento además lo hacen en ausencia de oxígeno.

### 2.2.2 MECANISMO DE PRODUCCIÓN DE ELECTRONES

Cuando los microorganismos consumen una sustancia tal como sacarosa en condiciones aeróbicas producen dióxido de carbono y agua. Sin embargo, cuando el oxígeno no está presente producen dióxido de carbono, protones y electrones, como se describe en la ecuación 2.1:

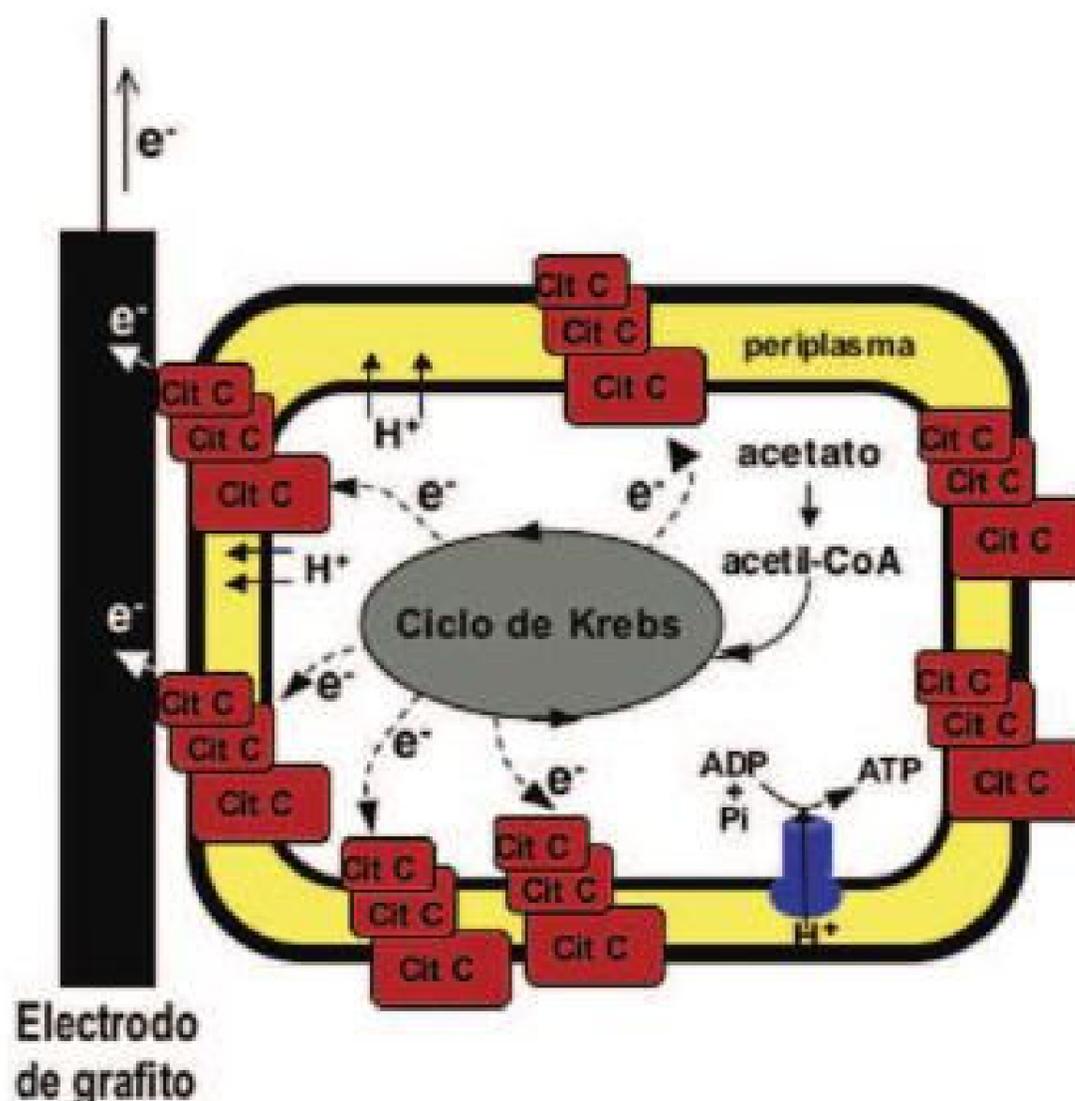


2.1

En condiciones anaerobias, los microorganismos escogen dos rutas principales de metabolismo energético de acuerdo al medio en que se desarrollan, es decir dependen de las características de las bacterias, del donante y de la disponibilidad del aceptor de electrones, estas rutas son la respiración y la fermentación (Romero et al., 2012).

La respiración bacteriana se utiliza para obtener electrones, “*Geobacter* utiliza la respiración e internamente aplica el ciclo Krebs, una sucesión de reacciones químicas que oxidan completamente la materia orgánica hasta producir dióxido de carbono, agua, energía en forma utilizable (electrones) y ATP. Además, la red de citocromos tipo C actúa como un capacitor almacenando energía para mantener la célula activa en su búsqueda de nuevos aceptores de electrones” como muestra la figura 2.1 (Romero et al., 2012; Núñez, 2008; Mahadevan et al., 2011)

La fermentación se da cuando las bacterias no disponen fácilmente de aceptores de electrones en el medio. Durante la fermentación las bacterias depositan parte de los electrones sobre el sustrato oxidado formando metabolitos reducidos como: etanol y acetatos, además de hidrógeno y metano. ( Rabaey & Verstraete, 2005)



**FIGURA 2.1** Modelo del metabolismo electrogénico de *Geobacter*.

El acetato es completamente oxidado a través del ciclo de Krebs y el poder reductor se emplea en reducir la extensa red de citocromos C multihemo, que conecta el citoplasma con la membrana externa. Los electrones son transferidos de forma directa sobre el electrodo a través de los citocromos más externos. Los cambios redox reversibles en estos citocromos han sido detectados por espectroscopia de infrarrojo. En ausencia de sustrato respiratorio, la red de citocromos multihemo podría aceptar electrones, actuando como un capacitor y la síntesis de ATP, para mantener a la célula activa en su búsqueda de nuevos aceptores de electrones.

FUENTE: Núñez, 2008

### 2.2.3 MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE ELECTRONES

Se han estudiado diferentes mecanismos de transferencia de electrones, es decir el proceso por el cual los electrones que se obtienen de la oxidación de compuestos orgánicos son transferidos a la superficie externa de la célula para reducir a un aceptor terminal. Actualmente se conocen tres rutas de transferencia de electrones como muestra la figura 2.2.

Además las bacterias utilizadas en las PCM tienen la capacidad de formar biofilms el mismo que se adhiere en la superficie del electrodo que es aceptor de electrones.

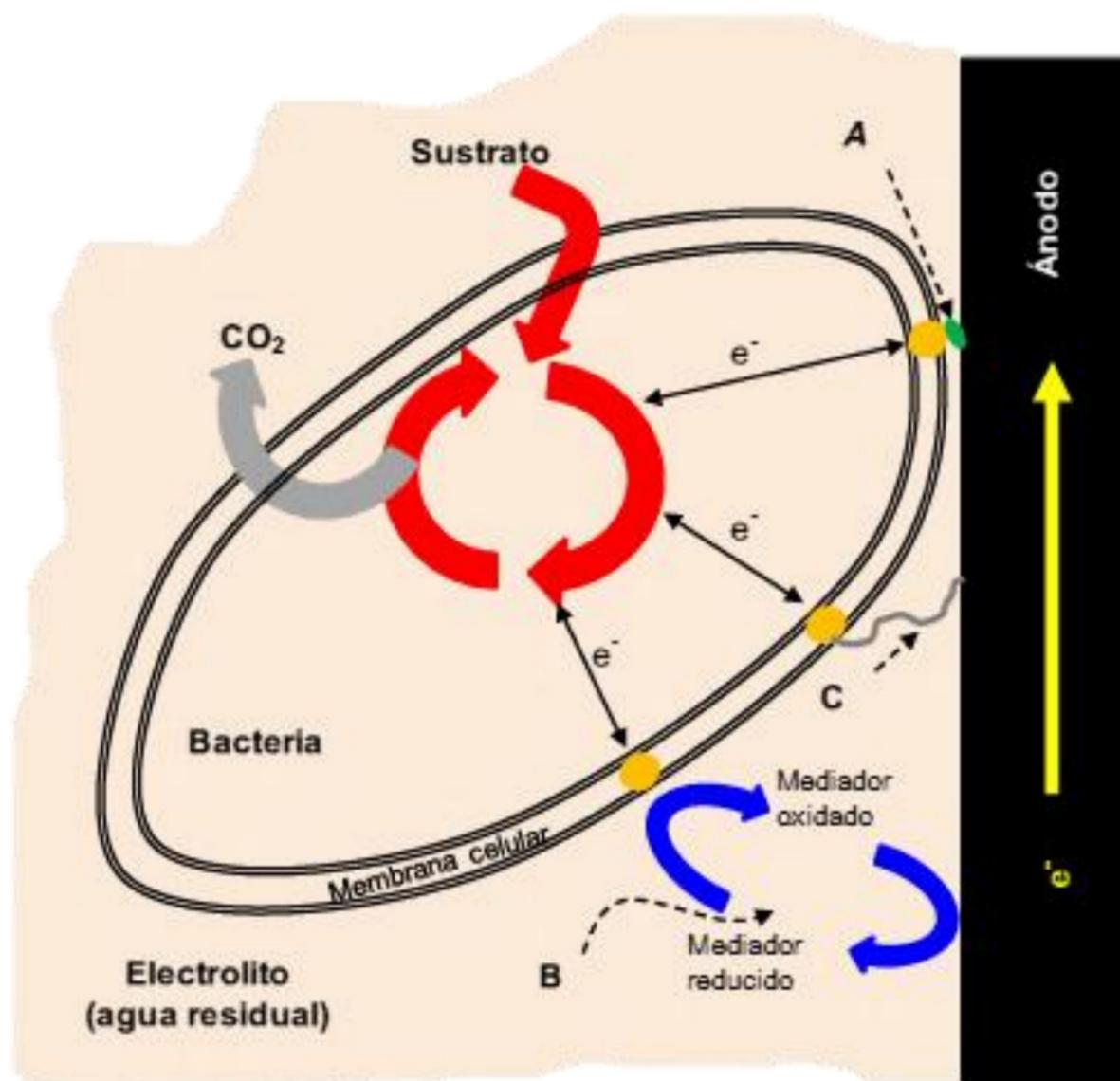
### **2.2.3.1 Transferencia directa con la participación de citocromos**

“La manera en que *Geobacter* transfiere electrones al electrodo, es a través de una serie de citocromos tipo c (más de 100 codificados en su genoma), asociados a la membrana interna, periplasma y membrana externa” (Falcón et al., 2009), los citocromos C son proteínas involucradas en la respiración bacteriana que tiene como cofactor al  $Fe^{2+}$ . Entre los microorganismos más estudiados y que contiene genes del citocromo son: *Geobacter*, *Desulfovibrio*, *Rhodopseudomonas* y *Shewanella* los mismos que en estudios realizados aumentaron el rendimiento del reactor (Schechter et al., 2009).

### **2.2.3.2 Transferencia con la ayuda de mediadores externos o producidos por ellos mismos**

Un mediador es un compuesto capaz de entrar en la célula. Es un aceptor de electrones que tiene la capacidad de salir en estado reducido y por último donar los electrones al ánodo. Algunas bacterias no permiten el ingreso de mediadores, sin embargo tienen la capacidad de producir mediadores como es el caso de la *Shewanella* que libera quinonas solubles que pueden llevar electrones hacia el aceptor como el  $Fe^{3+}$ . Las bacterias del género *Shewanella* son miembros de Proteobacterias que son microorganismos acuáticos anaerobios facultativos y que tiene un gran potencial para la bioremediación (Falcón et al., 2009).

Además, bacterias como *E. coli* no tienen la capacidad de transferencia directa en la superficie del electrodo, pero pueden ayudarse de moléculas como ciertos colorantes como el colorante rojo neutro, antraquinona 2-6 disulfonato (AQDS), ferrocianuro de potasio, violeta de genciana entre otros (Logan, 2008). El inconveniente de estas moléculas reside en la toxicidad para las bacterias y el incremento en los costos de producción de las PCM ya que deben añadirse de forma periódica para su correcto funcionamiento.



**FIGURA 2.2** Mecanismo de transferencia de electrones.

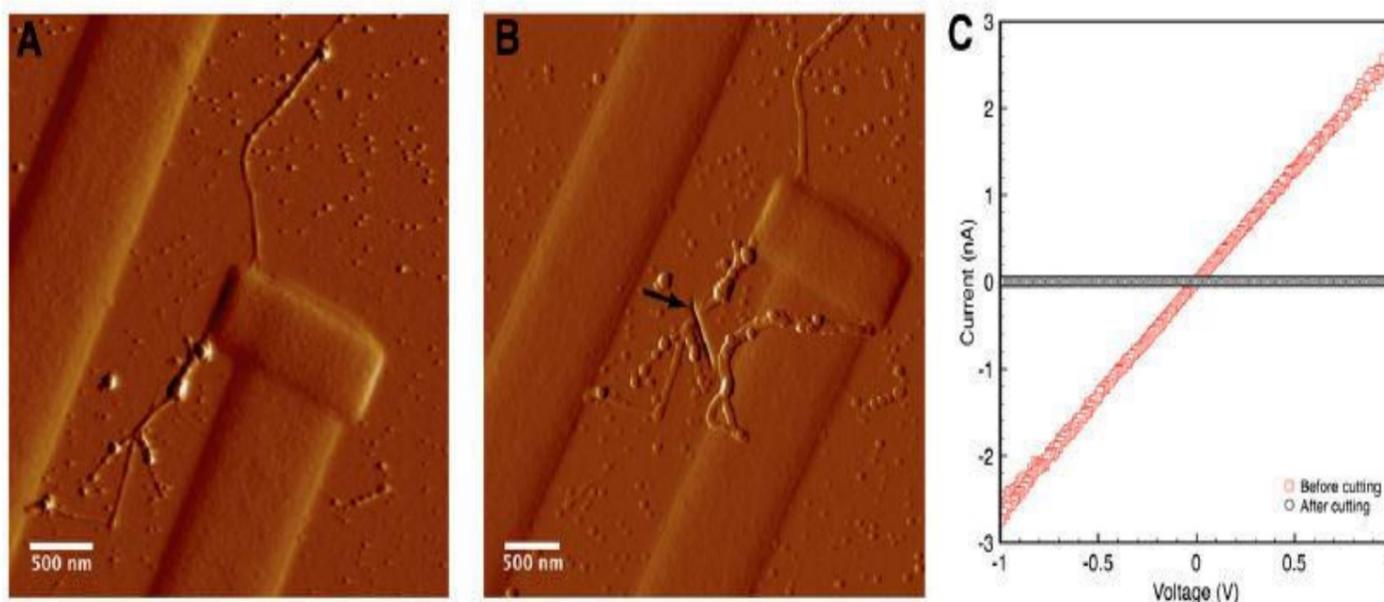
A transferencia directa por citocromos, microorganismos que transfieren electrones a través de estructuras inmovilizadas (biopelícula) por medio de una proteína periférica membranal; B transferencia de electrones a través de mediadores redox; C transferencia de electrones a través de nanocables.

FUENTE: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, 2014

### 2.2.3.3 Transferencia por medio de nanocables bacterianos o pilis

Algunos estudios demuestran que los pilis de *G. sulfurreducens* son altamente conductivos. *Geobacter* y *Shewanella* necesitan de estas estructuras para poder reducir los óxidos de  $Fe^{3+}$  en el ambiente, siendo este el mecanismo de transferencia de electrones hacia el aceptor externo (Logan et al., 2008). La transferencia eficiente de electrones a través de biofilm requiere de la presencia de nanocables que representan una red electrónica que promueve la transferencia eléctrica de largo alcance en la PCM. La capacidad de transporte electrónico se asocia con una mayor abundancia de nanocables microbianos los mismos que proporcionaron una velocidad de transporte de electrones correspondiente, a 100 mV, de aproximadamente 109 electrones por segundo,

con una resistencia estimada de  $1 \Omega$ , este estudio se llevó a cabo por Microscopía de Fuerza Atómica como muestra la figura 2.3 (Schechter et al., 2009).



**FIGURA 2.3** Medición del transporte eléctrico a lo largo de un nanocable bacteriano

**A** Imagen de la amplitud por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) en modo de golpeo que detalla el área de contacto con el nanocable bacteriano **B** Imagen de desviación AFM de contacto de la unión después de cortar el nanocable, la flecha marca el lugar de corte. **C** corriente vs voltaje antes (rojo) como después (negro) del cortado del nanocable.

FUENTE: Schechter et al., 2009

## 2.3 COMPONENTES DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA (PCM)

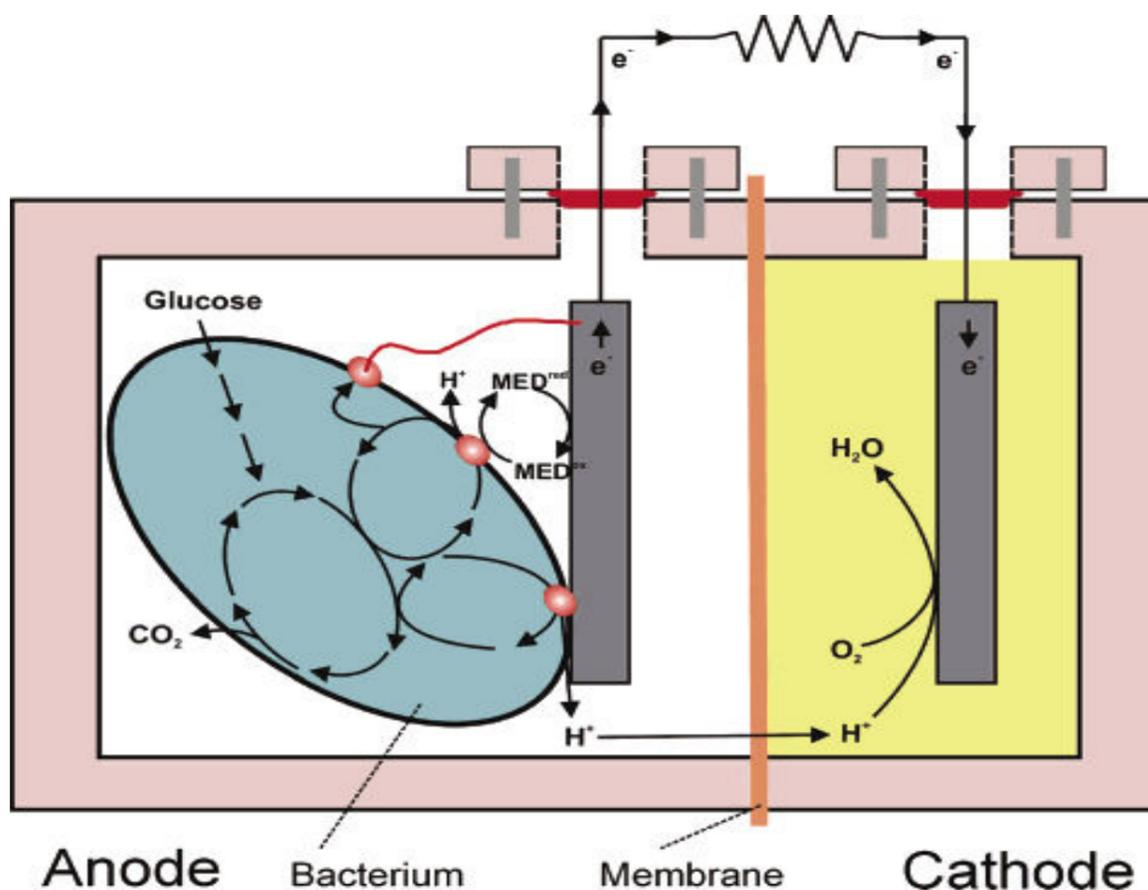
Una PCM al ser el reactor de generación de energía eléctrica es una celda galvánica que a partir de una reacción química espontánea, reacción redox, los reactivos se oxidan y se reducen. El oxidante y el reductor se encuentran separados, forzando a que los electrones ( $e^-$ ) se transporten por un circuito externo (Harris, 2007), como muestra la figura 2.4.

Los componentes principales de una PCM son:

Ánodo o cámara anódica

Cátodo o cámara catódica

## Membrana de intercambio



**FIGURA 2.4** Esquema de una PCM

Muestra los componentes que son ánodo, cátodo, con sus respectivas soluciones y electrodos y membrana de intercambio.

FUENTE: (Logan et al., 2008)

### 2.3.1 ÁNODO O CÁMARA ANÓDICA

Es el componente donde ocurre la oxidación, es decir la pérdida de electrones (Harris, 2007). El ánodo se compone de electrodo y solución anódica.

Los electrodos deben ser conductores, químicamente estables (no susceptibles de corrosión), biocompatibles con la solución anódica. Así, por ejemplo, dentro de los metales usados se encuentra el acero inoxidable y se evita el uso de cobre debido a que la presencia de iones cobre en la disolución por efecto de la corrosión puede resultar tóxica para las bacterias. Por otra parte, esta reacción electroquímica no deseada enmascararía aquellas que son de interés para el estudio que se realiza.

El material más versátil del electrodo es el carbón, disponible como placas compactas, barras, o gránulos, como material fibroso (tela, papel, fibras) y como carbón vidrioso (Falcón et al., 2009). Son relativamente económicas, fácil de usar, y tienen un área de contacto definida.

Los electrodos de grafito presentan una superficie rugosa permitiendo que las bacterias se adhieran a la superficie del electrodo por medio de nanocables formando un biofilm (Romero et al., 2012). Nuevos estudios se han realizado en busca de una alternativa en cuanto al material utilizado como ánodo, como es el caso del uso de Ti-TiO<sub>2</sub> (Ozkaya et al., 2012). La tabla 2.1 muestra el desempeño de algunos electrodos en PCMs.

La solución anódica se compone de materia orgánica que es la fuente de generación de energía la misma que es oxidada por bacterias electrogénicas que entregan los electrones al aceptor, como es el electrodo.

Las PCMs han llamado la atención de los investigadores al utilizar diferentes sustratos como aquellos que se degradan fácilmente hasta aguas residuales complejas como glucosa, acetato, sacarosa, colorantes, aguas residuales domésticas, aguas residuales de la cervecería, aguas contaminadas con fenol, entre otros (Shun Song et al., 2014).

**TABLA 2.1** Desempeño de PCM con diferentes consorcios bacterianos, sustratos y tipos de electrodos.

Cultivos Mixtos	Sustrato	Tipo de electrodo	I (corriente, mA)	D <sub>p</sub> (mW/m <sup>2</sup> )
Mezcla de agua de mar	Acetato	Placa de grafito	0.23	10
Mezcla de consorcio, batch	Glucosa	Placa de grafito	30	3600
Lodo activado	Cisteina	Ti-TiO <sub>2</sub>	0.38 A/m <sup>2</sup>	
	Agua residual	Tela de grafito	0.2	8

**TABLA 2.1** Continúa

	glucosa	Tela de grafito	0.9	494
Mezcla de consorcio, continuo	sacarosa	Grafito granulado	6.2	23
	glucosa	Grafito granulado	5.4	18
	acetato	Papel de carbón	1.27	506

$I$  es densidad de corriente,  $D_p$  es densidad de potencial

FUENTE: Rabaey & Verstraete, 2005

### 2.3.2 CÁTODO O CÁMARA CATÓDICA

Es el componente donde ocurre la reducción, es decir la ganancia de electrones (Harris, 2007). El cátodo se compone de electrodo y solución anódica.

El oxígeno es el aceptor de electrones más adecuado para la PCM por su alto potencial de oxidación, disponibilidad, bajo costo, carencia de residuos químicos, El electrodo del cátodo debe ser conductivo, biocompatible, químicamente estable para soportar la interface donde se reduce el oxígeno con los protones y electrones para formar agua como muestra la ecuación 2.2. Además el electrodo debe tratar de incrementar la velocidad de reducción del oxígeno ya que esto afecta al desempeño de la PCM, para lograrlo es necesario hacer una buena elección del material del electrodo del cátodo (Logan, 2008; Romero et al., 2012). El platino ha sido uno de los materiales más utilizados, además de metales nobles.

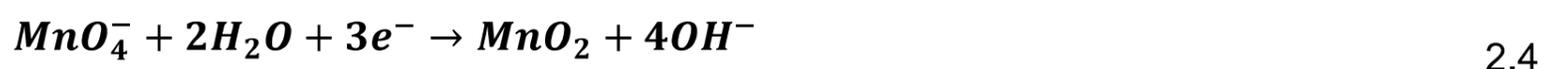


La solución catódica puede contener ciertos elementos o compuestos que logren reducir el oxígeno y mejorar el desempeño las PCM, por ejemplo no metales como triyoduro ( $I_3^-$ ), complejos como ferrocianuro de potasio ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ), permanganato ( $MnO_4^-$ ). La ecuación 2.3 y 2.4 muestra las posibles reacciones con permanganato, este último ha logrado potencias máximas de 3986.7 mW/m<sup>2</sup> (Qian et al., 2010; Jadhav & Ghangrekar, 2008). El oxígeno es suministrado generalmente por aireación en la cámara catódica (cámara con electrodo sumergido en solución catódica o con electrodo expuesto directamente al aire)

para actuar como oxidante, la principal desventaja de un PCM con solución anódica (PCM de dos cámaras o tipo H) es que la solución catódica debe ser aireada para proporcionar oxígeno al cátodo, mientras que en PCM de una sola cámara el oxígeno del aire tiene contacto directo con el electrodo como muestra la figura 2.5.



$$\Delta V^0 = 1.70V \text{ (para pH ácido de 1.0)}$$

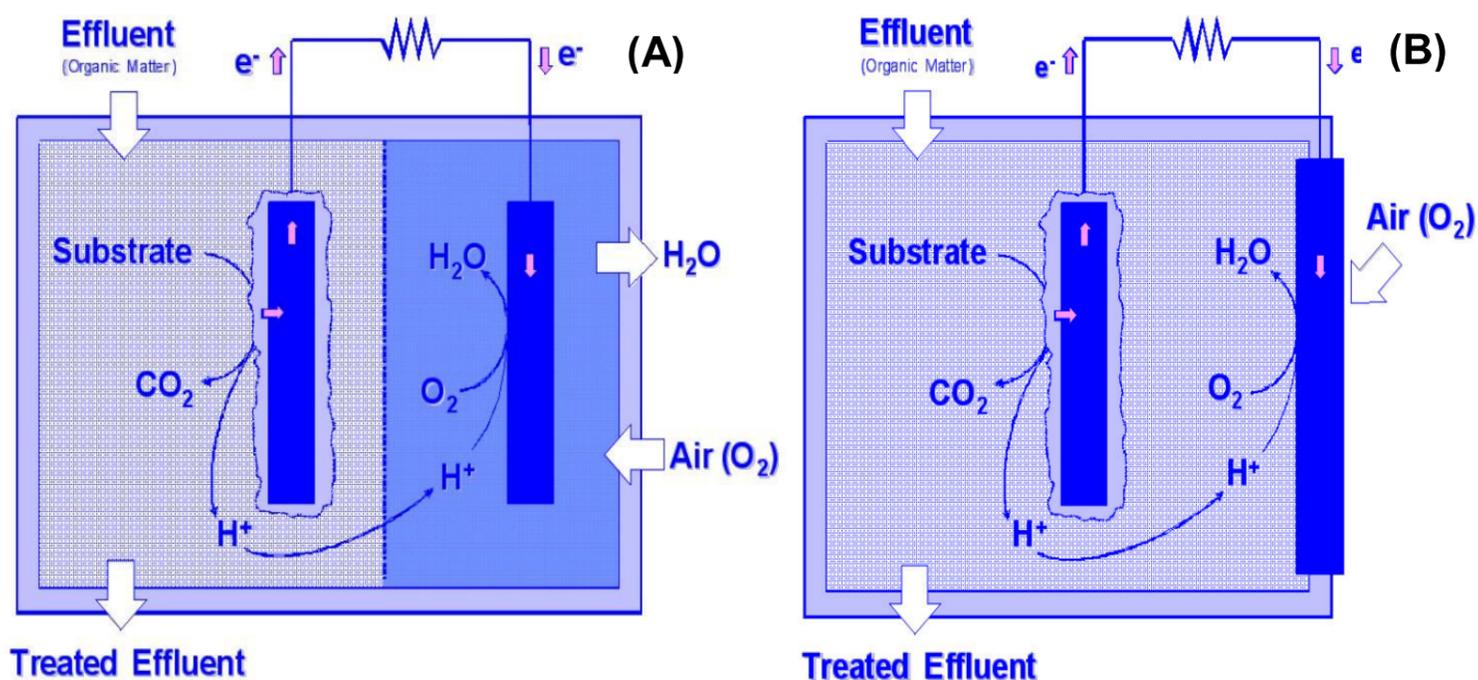


$$\Delta V^0 = 0.59V \text{ (para pH básico } > 13.0)$$

### 2.3.3 MEMBRANA DE INTERCAMBIO

La mayoría de los diseños de las PCMs requieren la separación de la cámara anódica y la cámara catódica por una membrana o por un puente salino, entre las membranas más utilizadas se encuentran aquellas de intercambio protónico como son; Nafion, Ultrex CMI-7000 que son adecuadas para PCM, sin embargo representan un costo elevado que van desde los \$80 hasta los \$1400 por metro cuadrado (Logan, 2008). Cuando se usan las membranas de intercambio de protones, es importante tener en cuenta que pueden ser permeables a químicos, tales como el oxígeno, ferrocianuro, otros iones o materia orgánica usada como sustrato (Falcón, 2009).

Según Buenaño & Cruz (2016) otra alternativa de membrana de intercambio es la membrana de celofán la misma que presenta gran resistencia y bajo costo. El puente salino también representa una alternativa de bajo costo como membrana de intercambio, según investigaciones un puente salino de concentración 1 M de KCl es eficiente en el transporte de protones (H<sup>+</sup>)



**FIGURA 2.5** Esquema de PCM con cámara catódica distinta

(A) Cámara con electrodo sumergido en solución catódica (B) cámara con electrodo expuesto directamente al aire.

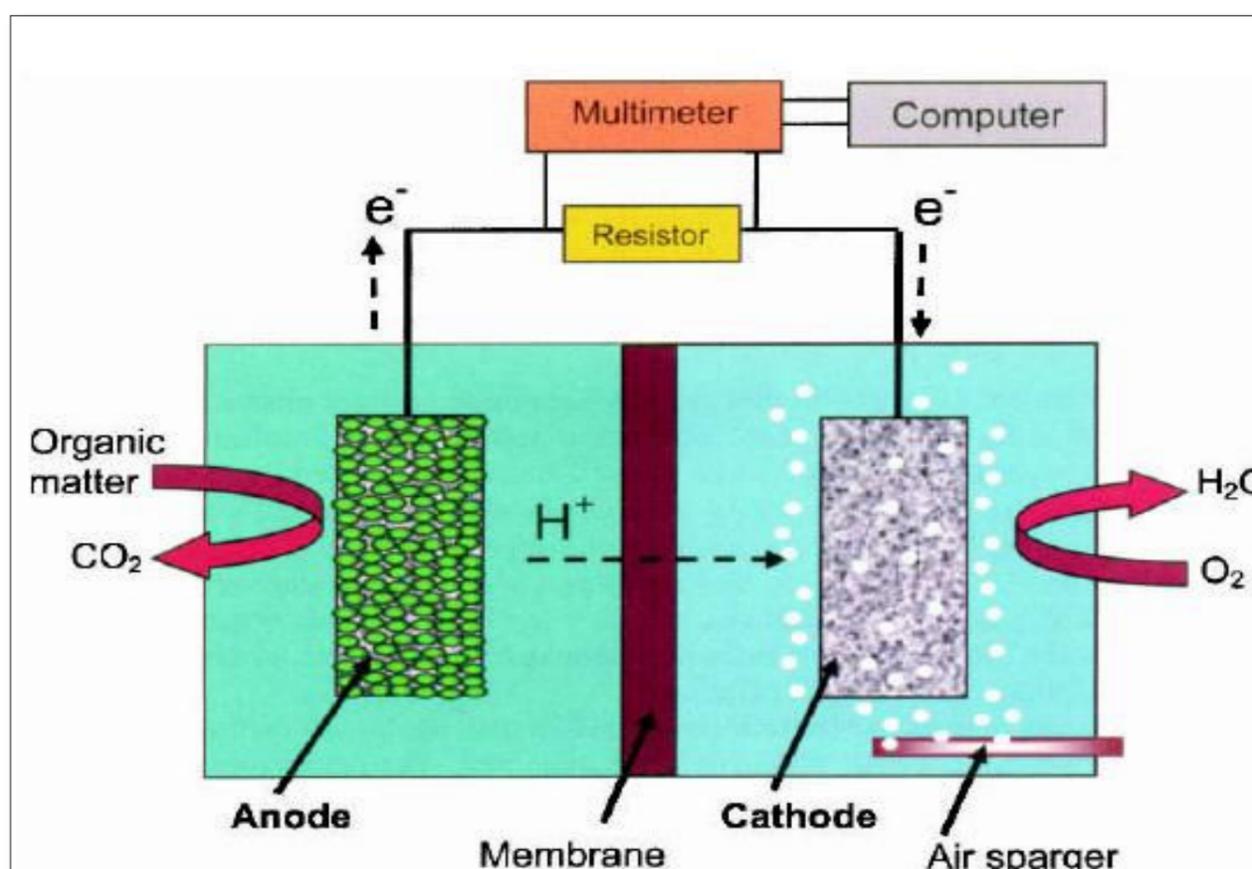
FUENTE: Monier et al. 2008

## 2.4 FUNCIONAMIENTO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE (PCM)

Un diagrama esquemático de un sistema de PCM se muestra en la figura 2.6 donde, el cátodo se burbujea con aire para proporcionar oxígeno disuelto para la reacción. Los dos electrodos están conectados por un cable que contiene una carga, en el laboratorio una resistencia se utiliza como la carga. En principio, la membrana es permeable a los protones que se producen en el ánodo en conjunto con los electrones por la oxidación de la materia orgánica y con la ayuda de bacterias electrogénicas los electrones son liberados hacia el electrodo, de manera que puedan migrar hacia el cátodo donde se puede combinar los electrones transferidos a través del cable con el oxígeno, formando agua. La corriente producida por un PCM se calcula mediante el control de la caída de voltaje a través de la resistencia usando ya sea un voltímetro con un muestreo intermitente o un multímetro o potencióstato conectados a un ordenador para obtener datos esencialmente continuos (Logan, 2008).

El funcionamiento puede ser llevado en varios intervalos de temperatura dependiendo de la tolerancia de las bacterias, que van desde temperaturas moderadas (5 - 35 °C) a temperaturas altas (50 - 60 °C) toleradas por los

termófilos y temperaturas bajas (< 15 °C), donde psicrófilos pueden crecer. Como veremos más adelante, prácticamente cualquier materia orgánica biodegradable puede ser utilizado en una PCM, incluyendo los ácidos volátiles, hidratos de carbono, proteínas, alcoholes, e incluso materiales relativamente recalcitrantes como la celulosa (Logan, 2008)



**FIGURA 2.6** Funcionamiento esquemático una PCM.

Las cámaras de ánodo y cátodo están separadas por una membrana. Las bacterias crecen sobre el ánodo, oxidando materia orgánica y liberando electrones al electrodo y protones a la solución. El cátodo es dosificado con aire para proporcionar oxígeno disuelto. El sistema se muestra cerrado con una resistencia y conectado a un multímetro enganchado hasta un sistema de adquisición de datos.

FUENTE: Logan, 2008

Si tomamos como sustrato a la sacarosa las reacciones tanto en ánodo como el cátodo serían:



## 2.5 ARQUITECTURA DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA (PCM)

La arquitectura utiliza distintos materiales y se refiere a la distribución final del reactor, sin embargo, está cambiando y existen nuevos enfoques para el diseño de PCM que son prometedores. Cuando se desarrolla una nueva tecnología, (Logan, 2008).

### **2.5.1 TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS (PCMs)**

De acuerdo al diseño se han estudiado varios tipos tales como:

#### **2.5.1.1 Sistemas de una cámara**

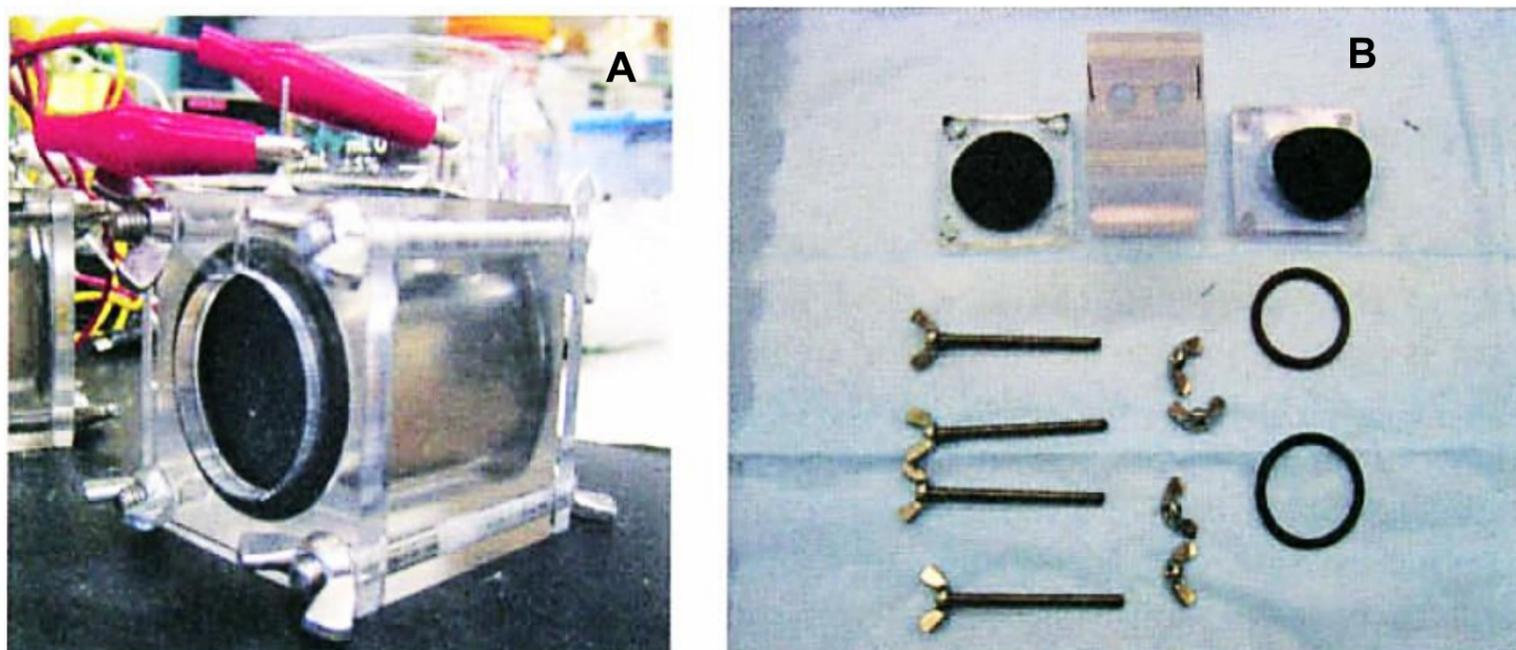
Las pilas de combustible microbianas de una cámara presentan un diseño simple, además de un ahorro en costos ya que no requieren de aireación forzada en la cámara catódica (Logan, 2008), por un lado, produciendo una PCM con una resistencia interna mucho menor y una potencia de salida fuertemente dependiente del combustible.

Existen varios diseños en los que se utiliza diferentes tipos de electrodos en el ánodo como son; papel carbón, tela de carbón, gránulos de grafito. Investigadores construyeron una celda con un tubo cilíndrico de Plexiglás como se muestra en la Figura 2.7, el ánodo estuvo constituido por gránulos de grafito y el cátodo de una tela de carbón flexible, donde los electrodos se conectaron a un alambre de cobre para cerrar el circuito externo (Logan, 2008),.

#### **2.5.1.2 Sistemas de dos cámaras o tipo H**

Una pila de combustible microbiana de dos cámaras se compone de una cámara anódica y una cámara catódica las mismas que están separadas por una membrana de intercambio o un puente salino, el cual permite el paso de los  $H^+$  hacia la cámara catódica.

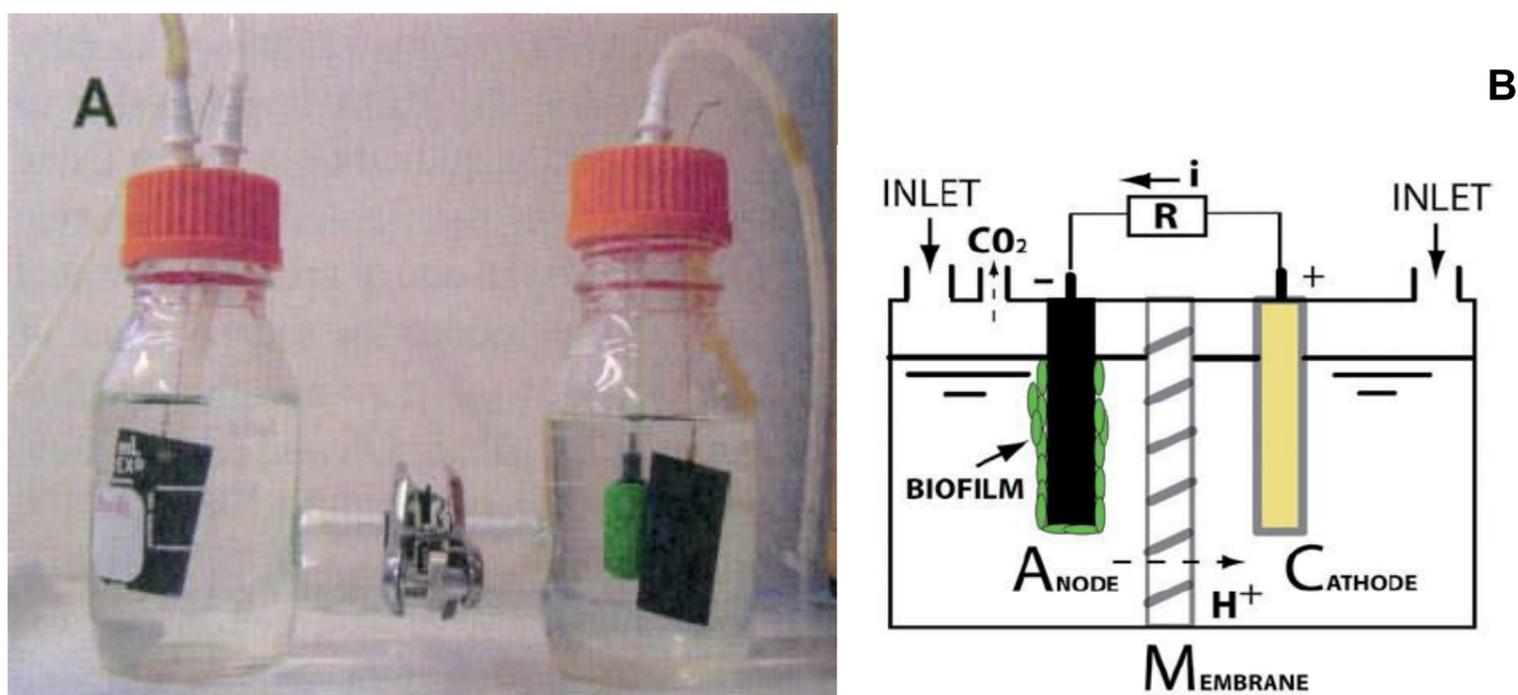
Para este tipo de PCM se utilizaron como electrodos papel carbón, barras de grafito, cepillo de grafito, entre otros, como membrana de intercambio se utilizaron membrana de intercambio protónica como Nafion, como se muestra en la figura 2.8



**FIGURA 2.7** Sistema de una cámara con el cátodo al aire.

Sistema basado en el diseño de Liu y Logan (2004) (A) montado y (B) desmontado con todas las partes excepto los tapones de los puertos de llenado superior.

FUENTE: Logan, 2008



**FIGURA 2.8** Pilas de combustible microbianas de dos cámaras o tipo H.

**A** fotografía de una PCM de dos cámaras pueden burbujearse, el ánodo con nitrógeno para mantener las condiciones anaerobias, y el cátodo con aire. **B** esquema de una PCM de dos cámaras

FUENTE: Logan , 2008; Rinaldi et al., 2008

## 2.5.2 PRINCIPIOS, EVALUACIÓN Y DESEMPEÑO DE UNA PILA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA

Las variables respuesta para evaluar la eficiencia y desempeño de un PCM son: diferencia de potencial a circuito abierto (CA), potencial a circuito cerrado (CC), resistencia interna ( $R_{int}$ ), intensidad de corriente (I), densidad de potencia ( $D_P$ ), porcentaje de remoción de Demanda Química de Oxígeno ( $\%R_{DQO}$ ), porcentaje de eficiencia coulombica ( $\%E_C$ ) ( Poggi-Varaldo et al., 2010).

### 2.5.2.1 Potencial eléctrico o diferencia de potencial y energía libre

La diferencia de potencial eléctrico ( $\Delta V$ ) es una medida de trabajo que se requiere cuando una carga eléctrica se desplaza desde la terminal negativa hasta la terminal positiva, se denomina también tensión eléctrica y se mide en Volts (V) como muestra la ecuación 2.5 (Harris, 2007).

$$T = \Delta V \times q \quad 2.5$$

Dónde: **T** es trabajo (Joules, J);  $\Delta V$  es la diferencia de potencial (V); **q** es la carga eléctrica (coulombs, C)

En una PCM las bacterias ganan energía mediante la transferencia de electrones y protones de un sustrato reducido con potencial inferior a un aceptor de electrones con potencial más alto, la energía ganada se puede calcular como

$$\Delta G = -nF\Delta V \quad 2.6$$

Dónde:  $\Delta G$  es la energía libre de Gibbs; **n** es el número de electrones intercambiados; **F** es la constante de Faraday (96 485 C/mol);  $\Delta V$  es la diferencia de potencial de la celda (V).

$\Delta G$  y  $\Delta V$ , tiene signos opuestos, cuando  $\Delta G < 0$  la reacción será espontánea y  $\Delta V > 0$ .

### ***Ecuación de Nernts***

Permite calcular el potencial de una pila a condiciones no estándares si se conoce la concentración de los reactivos, suponiendo que las actividades pueden

aproximarse a concentraciones molares. Se llama así en honor a científico Walther Nernst quien la formuló (Skoog et al., 2001).

Si una reacción química viene dada por:



La ecuación de Nernts sería.

$$\Delta V_{cel} = \Delta V_{cel}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad 2.8$$

Dónde:  $\Delta V_{cel}$  es la diferencia de potencial de la celda corregido;  $\Delta V_{cel}^0$  es la diferencia de potencial de la ceda a condiciones estándares;  $R$  es la contante de los gases, 8.314 J/Kmol;  $T$  es la temperatura, K;  $n$  es la cantidad de moles de electrones que participan en la reacción;  $F$  es la constante de Faraday;  $Q$  es el cociente de reacción

$$Q = \frac{[C^c][D^d]}{[A^a][B^b]} \quad 2.9$$

Dónde:  $[C]$  y  $[D]$  son las presiones parciales y/o concentraciones molares en caso de gases o de iones disueltos, respectivamente, de los productos de la reacción;  $[A]$  y  $[B]$  son las presiones parciales y/o concentraciones molares en caso de gases o de iones disueltos, respectivamente, de los reactivos.

**Potencial de celda** ( $\Delta V_{cel}$ ) es la diferencia de potencial de dos semiceldas, del electrodo del cátodo y del electrodo del ánodo, si el potencial del unión líquida es despreciable o no hay unión líquida el  $\Delta V_{cel}$  sería como la ecuación 2.6 (Skoog et al., 2001).

$$\Delta V_{cel} = V_c - V_a \quad 2.10$$

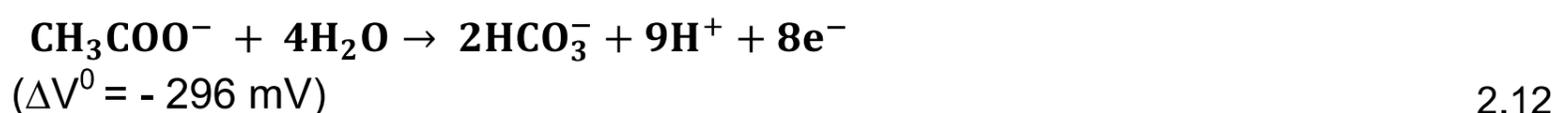
Dónde:  $\Delta V_{cel}$  es la diferencia de potencial de la celda;  $V_c$  es el potencial del cátodo y  $V_a$  es el potencial del ánodo.

Por ejemplo la degradación del acetato que es un producto intermedio común de las actividades metabólicas bacterianas. Esta degradación corresponde a las siguientes reacciones:

Cátodo (reducción de oxígeno, pH = 7):



Ánodo (oxidación de acetato, pH = 7):



Si bien  $\Delta V$  teórica es igual a 1.1 V, el valor real es siempre menor que el teórico. Las pérdidas relacionadas se relacionan con el metabolismo bacteriano y la arquitectura del biofilm. Sin embargo, el voltaje real de PCM está comprendido normalmente entre 0.6 y 0.8 V.

La **diferencia de potencial a circuito cerrado (CC)** es aquel que se mide con una resistencia externa entre el ánodo y cátodo (Logan, 2008).

La **diferencia de potencial a circuito abierto (CA)** es aquel que se mide directamente entre el ánodo y cátodo (Logan, 2008).

### 2.5.2.2 Corriente eléctrica o intensidad de corriente (I)

Es el flujo o movimiento de las cargas en una dirección específica, representa la carga eléctrica que fluye por unidad de tiempo, su unidad es el ampere (A). “Una corriente de 1 A representa la carga que pasa por un punto de un circuito a razón de un coulomb por segundo (1C/s)” (Harris, 2007).

La intensidad de corriente (I) es directamente proporcional a la diferencia de potencia ( $\Delta V_{cel}$ ) e inversamente proporcional a la resistencia eléctrica (R) del

circuito como muestra la ecuación 2.13. La unidad de la resistencia es ohm que se simboliza con  $\Omega$  (omega mayúscula) (Harris, 2007).

$$I = \frac{\Delta V_{\text{cel}}}{R} \quad 2.13$$

Dónde:  $I$  es la intensidad de corriente;  $\Delta V_{\text{cel}}$  es la diferencia de potencial de la celda;  $R$  es la resistencia eléctrica

### 2.5.2.3 Densidad de corriente ( $D_I$ )

Se denomina a la intensidad de corriente por unidad de área como muestra la ecuación

$$D_I = \frac{I}{A_G} \quad 2.14$$

Donde;  $D_I$  es la densidad de corriente,  $A/m^2$ ;  $I$  es la intensidad de corriente,  $A_G$  es el área geométrica en estudio,  $m^2$

### 2.5.2.4 Potencia eléctrica (P)

La potencia (P) es igual al trabajo efectuado por unidad de tiempo. Su unidad es J/s, conocida como watt (W) (Harris, 2007). Esta puede ser expresada en relación a un área, valor que se denomina **densidad de potencial** ( $D_P$ ) quedando sus unidades en  $W/m^2$

$$P = \frac{T}{s} = \frac{\Delta V \times q}{s} = \Delta V \times \frac{q}{s} = \Delta V \times I = \frac{\Delta V^2}{R} \quad 2.15$$

### 2.5.2.5 Eficiencia coulombica ( $E_c$ )

Las PCM tienen como objetivo de operación la producción de potencia eléctrica a partir de un sustrato, enfocando de esa manera el diseño y arquitectura para

extraer la mayor cantidad de electrones almacenados en el sustrato como corriente y se mide a través de la eficiencia coulombica.

La eficiencia coulombica es un parámetro de recuperación y se define como la fracción (o porcentaje) de electrones recuperados como corriente frente al total contenido en el sustrato de partida como muestra la ecuación 2.16

$$E_c = \frac{\text{Coulombs recuperados}}{\text{Coulombs en el sustrato}} \quad 2.16$$

Los coulombs recuperados se puede obtener de integrar la corriente obtenida a través del tiempo (Cheng, 2006), por lo tanto la eficiencia Coulombica para un sistema batch puede ser calculado como la ecuación 2.17

$$E_c = \frac{M_s \int_0^{t_b} I dt}{F b_{es} v_{an} \Delta c} \quad 2.17$$

Dónde:  $\Delta c$  es el cambio de concentración del sustrato en el tiempo de funcionamiento o ciclo del sistema (que por lo general va desde  $c_0$ , la concentración inicial de sustrato, hasta su finalización o consumo total para sustrato definidos, por ejemplo el acetato, o  $\Delta c = c_0 - c = c_0 - 0 = c_0$ ) durante el tiempo  $t_b$ ;  $M_s$  es el peso molecular del sustrato;  $\int_0^{t_b} I dt$  es la integral desde 0 a  $t_b$  de la intensidad de corriente con respecto al tiempo;  $b_{es}$  es el número de electrones transferidos;  $F$  es la constante de Faraday (96 500 C/mol  $e^-$ );  $v_{an}$  (L) es el volumen del líquido en la cámara anódica. Para sustratos complejos como el agua residual es más conveniente hacer uso de DQO para medir la concentración del sustrato, entonces tenemos que:

$$E_c = \frac{8 \int_0^{t_b} I dt}{F v_{an} \Delta DQO} \quad 2.18$$

Dónde:  $8$  es una constante utilizada para DQO, basado en que  $M_{O_2} = 32g/mol$  para el peso molecular del oxígeno y  $b_{es} = 4$  que son el número de electrones transferidos al sustrato por mol de oxígeno;  $\Delta DQO$  es la variación de DQO en un intervalo de tiempo (0 a  $t_b$ ) (Logan, 2008).

### 2.5.2.6 Resistencia interna ( $R_{int}$ )

Las pilas en circuito cerrado funcionan como un potencial en serie con dos resistencias, una interna y otra externa como como se plantea en la ecuación 2.19.

$$CC = I(R_{int} + R_{ext}) \quad 2.19$$

Dónde:  $CC$  es el potencial de la celda a circuito cerrado;  $I$  es la intensidad de corriente de la celda;  $R_{int}$  es la resistencia interna y  $R_{ext}$  es la resistencia externa.

Siendo la resistencia interna aquellos sobrepotenciales fuertemente dependiente de la resistencia óhmica de los electrolitos, membrana de intercambio y conexiones eléctricas

Para efectos prácticos el voltaje aprovechable es aquel de la diferencia de potencial de los electrodos en circuito cerrado ( $CC$ ), por lo tanto la diferencia de potencial queda dada por la ecuación 2.20.

$$CC = IR_{ext} \quad 2.20$$

Dónde:  $CC$  es el potencial de la celda a circuito cerrado;  $I$  es la intensidad de corriente y  $R_{ext}$  es la resistencia externa.

Por otro lado, la potencia es directamente proporcional al potencial de la celda como muestra la ecuación 2.15. Si analizamos el punto máximo de potencia hay que considerar que el potencial a circuito abierto es el potencial máximo de la celda, como muestra la ecuación 2.21

$$P_{m\acute{a}x} = CA \times I \quad 2.21$$

Dónde;  $P_{m\acute{a}x}$  es la potencia máxima de la celda;  $CA$  es el potencial a circuito abierto e  $I$  es la intensidad de corriente

Si expresamos el potencial máximo en función de las resistencias tenemos

$$P_{m\acute{a}x} = \frac{CA^2 R_{ext}}{(R_{ext} + R_{int})^2} \quad 2.22$$

La ecuación 2.22 visualiza claramente que a menor resistencia interna del sistema y/o mayor voltaje de circuito abierto, es posible obtener mayor potencia; y que dada una resistencia interna, si se opera con una carga (resistencia externa) de idéntico valor se obtendrá un desempeño en el punto máxima potencia (Saavedra, 2012; Logan, 2008), con este criterio se puede determinar la resistencia interna del sistema con el uso de la curva de densidad de potencial

### 2.5.2.7 Curvas de polarización y densidad de potencia

Para una PCM el objetivo es maximizar la potencia de salida y obtener corrientes más altas. El máximo potencial que se obtiene en una PCM es el potencial a circuito abierto (CA) con resistencia infinita, donde las limitaciones son impuestas por las bacterias y por el potencial del cátodo.

Una curva de polarización se utiliza para caracterizar la corriente en función del potencial. Por el cambio de la resistencia externa del circuito se obtiene una nueva tensión, por lo tanto una nueva corriente, para obtener una curva de polarización se utiliza una serie de diferentes resistencias en el circuito y se mide el potencial con varias resistencias como muestra la figura 2.9, utilizando la ecuación 2.14, la densidad de corriente se normaliza por un área de superficie de electrodo (normalmente el ánodo), se gráfica el potencial frente a la corriente para obtener la curva de polarización. (Logan, 2008)

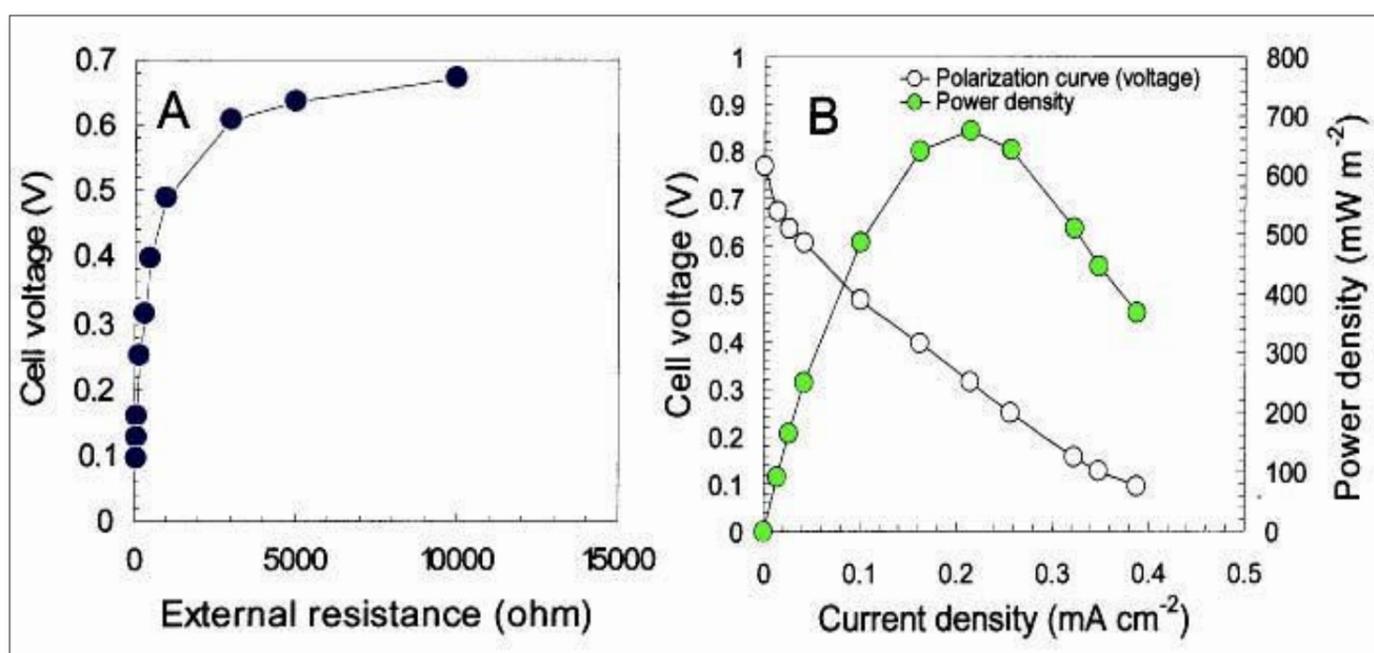
La curva de densidad de potencia se calcula a partir del potencial medido. La parte superior de la curva de potencia informa la máxima potencia, siendo esta una manera de medir la resistencia interna del sistema y de acuerdo a lo planteado en el apartado 2.5.2.6 se obtendría la resistencia externa del sistema.

Al graficar la curva de polarización y densidad de potencia es importante incluir el valor del potencial a circuito abierto (CA) mostrando una curva completa hasta la potencia máxima.

El potencial generado por la celda en cualquier corriente específica se considera como el resultado de pérdidas de tensión debidas a sobretensiones (pérdidas de potencial) de los electrodos y las pérdidas óhmicas como muestra la ecuación 2.23 (Logan, 2008).

$$\Delta V_{cel} = V_{cel}^0 - \Sigma VOP_{an} - |\Sigma VOP_{cat}| + IR_{\Omega} \quad 2.23$$

Dónde:  $\Delta V_{cel}^0$  es el potencial estándar de la celda ( $\Delta V_{cel}^0 = V_c^0 - V_a^0$ );  $\Sigma VOP_{an}$  y  $|\Sigma VOP_{cat}|$  son los sobrepotenciales en el ánodo y el cátodo respectivamente;  $I$  es proporcional a la corriente generada ( $I$ ) y  $R_{\Omega}$  es la resistencia óhmica del sistema.

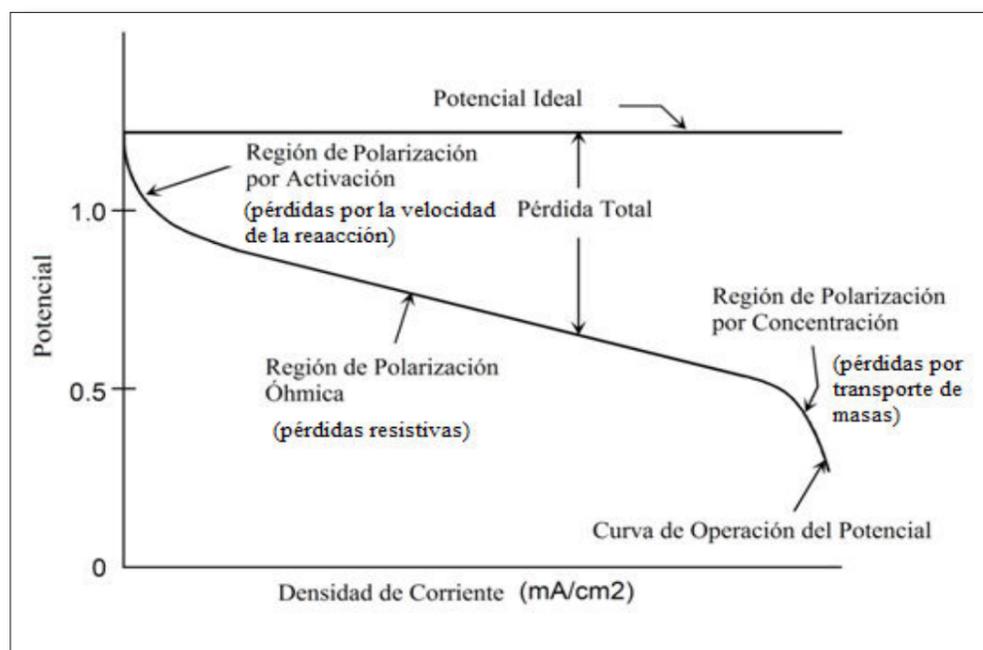


**FIGURA 2.9** Curva de polarización y densidad de potencia.

(A) Curva de diferencia de potencial de la celda en función de la resistencia externa, usando estos datos, se calcula (B) Curva de polarización (densidad de corriente vs diferencia de potencial) y Curva de densidad de potencia (densidad de corriente vs densidad de potencia )

FUENTE: Logan, 2008

Por lo tanto, a corrientes bajas son más evidentes las sobretensiones provocadas por los electrodos y a corrientes altas diversos factores afectan el desempeño de la celda, factores que son descritos a continuación, la figura 2.10 resume cada una de las pérdidas de potencial con una curva de polarización y la figura 2.11 muestra los puntos de pérdida de potencial en una PCM.



**FIGURA 2.10** Curva de polarización.

Potencia ideal y actual de la Pila de Combustible Microbiana vs la densidad de corriente.

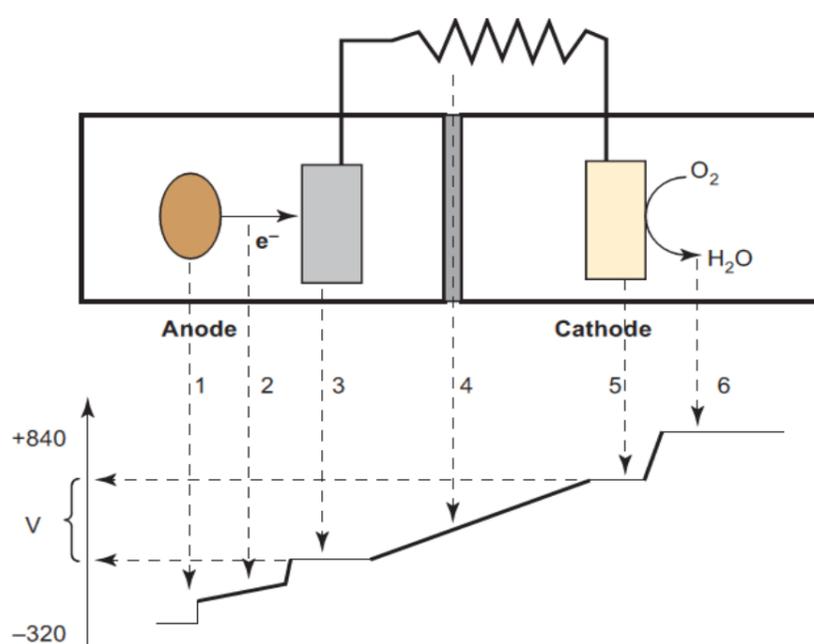
FUENTE: EG&G Technical Services, 2004

Estas pérdidas se refieren a menudo como la polarización, sobrepotencial o sobretensión, aunque sólo las pérdidas óhmicas en realidad se comportan como una resistencia. Múltiples fenómenos contribuyen a las pérdidas irreversibles en una celda de combustible real. Las curvas de polarización muestran tres segmentos definidos, una pérdida rápida de voltaje al inicio de la curva, un segmento con una caída de voltaje con una pendiente menor y finalmente una caída rápida de voltaje (Logan, 2008).

Las pérdidas relacionadas con la activación (en forma de calor) se derivan de la energía de activación de las reacciones electroquímicas en los electrodos. Estas pérdidas dependen de las reacciones, el material electro-catalizador, la microestructura, las actividades de reactivos, y débilmente en la densidad de corriente, Esto puede mejorarse utilizando catalizadores en el ánodo, bacterias con características electrogénicas, o mejorando la transferencia de electrones

desde las bacterias hacia el ánodo. (EG&G Technical Services, 2004; Logan, 2008)

Las pérdidas óhmicas son causadas por la resistencia iónica en el electrolito y los electrodos, resistencia electrónica en los electrodos, colectores y las interconexiones actuales y resistencias de contacto. Las pérdidas óhmicas son proporcionales a la densidad de corriente y dependen de la selección de materiales, la geometría de pila, de la temperatura, además son debidas al metabolismo microbiano. Estas pérdidas son inevitables ya que son una consecuencia de la interacción de las bacterias con el sustrato. (EG&G Technical Services, 2004; Logan, 2008)



**FIGURA 2.11.** Pérdidas potenciales durante en un PCM.

1. Pérdida debido a transferencia de electrones bacterianos. 2. Pérdidas debidas a la resistencia a los electrolitos. 3. Pérdidas en el ánodo. 4. Pérdidas de resistencia de la membrana. 5. Pérdidas en el cátodo. 6: Pérdidas debidas a la reducción del aceptor de electrones. FUENTE: (Rabaey, et al., 2011)

Las pérdidas relacionadas con la masa-transporte. Estos son el resultado de transporte de masa, tipos de sustancias reaccionantes y dependen en gran medida de la densidad de corriente, la actividad del reactivo y la estructura del electrodo. Estas pérdidas surgen cuando la disponibilidad o el flujo de reactivos son insuficientes y por lo tanto limitan la velocidad de reacción, una de las especies más importantes son los protones, aunque existen limitadas evidencias

si la acumulación de protones se diera en la cámara anódica disminuiría el pH local, haciendo que la cinética bacteriana se retarde y por lo tanto la transferencia de masa hacia el electrodo. (EG&G Technical Services, 2004; Logan, 2008).

#### **2.5.2.8 Demanda química de oxígeno (DQO)**

La demanda química de oxígeno (DQO) determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar tanto la materia orgánica como inorgánica oxidable (APHA, 2005). El porcentaje de remoción de DQO ( $\%R_{DQO}$ ) es una variable ampliamente utilizada para cuantificar la remoción de materia orgánica del sistema, y se determinara realizando análisis de laboratorio al inicio y al final de la operación.

Uno de los métodos utilizados para el análisis de DQO es el colorimétrico que corresponde al método 5220B del APHA, el mismo que se fundamenta en la colorimetría que presenta el agente oxidante que es el dicromato de potasio que pasa de cromo hexavalente a cromo trivalente, ambas especies coloreadas que pueden ser medidas en el espectro visible a una longitud de onda de 600 nm.

La preparación de la muestra es importante ya que se debe realizar a condiciones establecidas para tener una buena reproducibilidad de los datos para lo cual la muestra es digerida por dos horas a 150 °C. Como todo método de análisis este debe ser calibrado de acuerdo al método establecido (APHA, 2005).

## **2.6 PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS (PCMs) APLICADAS A LA DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL ( $AR_{IT}$ )**

Para estudiar las PCM aplicadas en la depuración de aguas residuales de la industria textil es importante comprender las características que tiene estas aguas y por qué generan un impacto ambiental.

### **2.6.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES TEXTILES**

Dentro de las aguas residuales industriales tenemos las aguas residuales de la industria textil ( $AR_{IT}$ ). La industria textil es una de las más grandes a nivel mundial y en el Ecuador según la Asociación de Industriales Textiles del Ecuador (AITE) se genera varias plazas de empleo directo siendo el segundo sector manufacturero que más mano de obra emplea, alrededor de 50 000 personas laboran en este sector industrial. (AITE, 2016)

Sin embargo a nivel ambiental presentan problemas ya que se emplea en todo el proceso agentes químicos considerados tóxicos y peligrosos.

La industria textil puede dividirse en cuatro etapas principales según el proceso de fabricación:

- Producción de la hebra, comprende la preparación de la fibra natural y sintética.
- Hilado tejido y punzonado, el tejido se produce mediante los procesos de tejido plano, tejido de punto o punzonado
- Acabado de los tejidos, se realiza con telares y tejedoras, además conforma el tejido.
- Fabricación de productos textil consiste en manufacturar una serie de productos a partir de las telas terminadas.

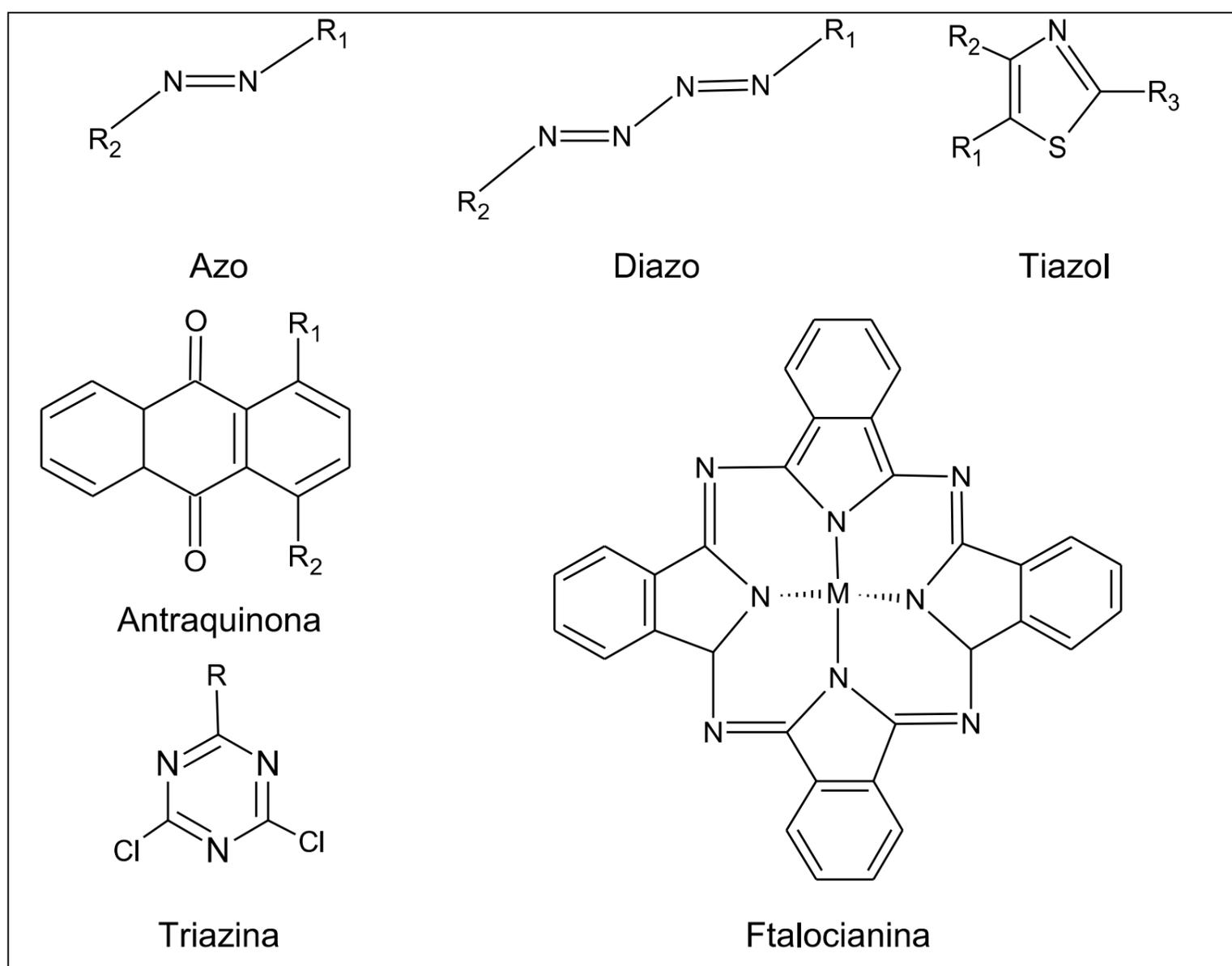
La mayor cantidad de agua residual generada se produce en las etapas finales, eliminándose pequeñas cantidades en la operación de hebra. El agua residual varía en cuanto a su cantidad y composición, los principales componentes son: las impurezas naturales; los químicos como tintes, ácidos, bases, sales, agentes humedecedores, acabados auxiliares que tratan la fibra (CEPIS, 2016).

Según el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo el agua residual contiene alrededor de una tercera parte del tinte reactivo que proviene del proceso de teñido, lavado de tamices, paños de estampación y tambores. Los

colorantes contienen metales pesados como cromo, cobre y zinc, y sustancias orgánicas.

### 2.6.1.1 Clases de tintes o colorantes

En la actualidad se utiliza una diversidad de colorantes con estructuras muy complejas. La mayoría son de origen sintético y poseen alta solubilidad, resistencia a sustancias químicas y en algunos casos poco biodegradables.



**FIGURA 2.12** Ejemplos estructurales de compuestos textiles

FUENTE: Mancilla et al., 2007

Los colorantes textiles se clasifican de acuerdo a su aplicación a la fibra o por su constitución química, es decir de acuerdo al grupo cromóforo principal constituyente del colorante, se clasifica en: nitroso, nitro, azo, azoico, estilbeno, diarilmetano, trialrilmetano, santeño, quinoleín, metino, acridina, azufre, tiazol, tiamina, indamina, azina, oxacina, lactona, antraquinona, indigoide y ftalocianina

(Índigo Química, 2002). Algunos compuestos estructurales de tintes se muestran en la figura 2.12.

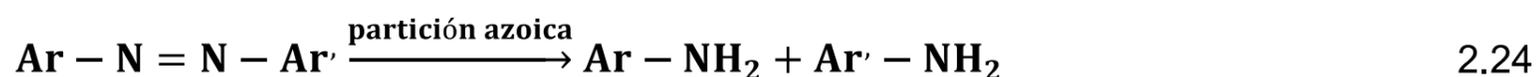
### 2.6.2 IMPACTO AMBIENTAL DE LOS COLORANTES TEXTILES

El color en las aguas residuales indica la presencia de contaminantes, además este provoca la reducción de la transparencia y disminución del oxígeno disuelto, lo que dificulta la función fotosintética de las plantas.

Los colorantes son compuestos químicos sintéticos introducidos a la biósfera, por la complejidad estructural de los colorantes las plantas de tratamiento tienen un bajo porcentaje de remoción por tanto son desechados sin ser tratados (Alatorre F & Moeller, 2006).

“El tratamiento de aguas residuales de la industria textil es un problema ambiental ya que muchos colorantes y aditivos textiles son tóxicos y no biodegradables , en consecuencia, son descargados a canales y ríos, permaneciendo en el ambiente” (Miranda, 2016).

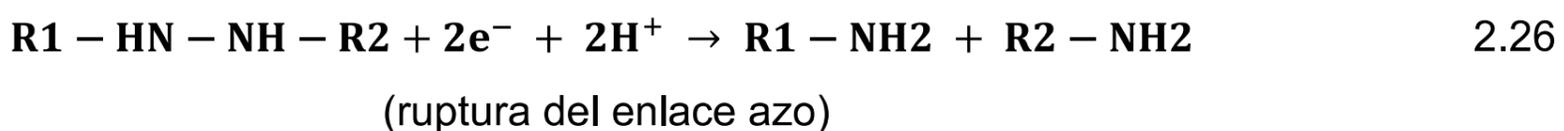
El mayor impacto ambiental de la industria textil se da en la producción debido a la gran cantidad de sustancias químicas utilizadas. Muchos colorantes son persistentes, como es el caso de los colorantes azoicos los mismos que corresponden a la mitad de los colorantes presentes en las aguas residuales estos a su vez pueden liberar aminas que son compuestos cancerígenos (Walters et al., 2005).



La concentración de metales pesados en las aguas residuales textiles no es muy alta sin embargo, puede producir bioacumulación en los organismos acuáticos, que a largo plazo llegan a ser tóxicos, además el contenido de nitrógeno puede ocasionar el aumento de algas y con esto el agotamiento de oxígeno en el aguas (Mancilla et al., 2007).

### 2.6.3 MECANISMOS DE REMOCIÓN DE COLOR EMPLEADOS POR BACTERIAS ANAEROBIAS

Una manera de remover el color generado por colorante azoicos es por procesos anaerobios que logran romper el doble enlace azo ( $-N=N-$ ) mediante la transferencia de cuatro electrones es decir una reducción. La ruptura del enlace se dan en dos fases como e muestra en la ecuación 2.25 y 2.26 (Yoo et al., 2001):



Algunos estudios revelan que la ruptura del enlace azo es un proceso extracelular, ya que colorantes azo sulfonados de alta polaridad no pueden penetrar la membrana de la célula. Se observa mayor eficiencia de remoción en extractos celulares en comparación al uso de células completas (Russ et al., 2000). Se propone la vía respiratoria como la principal responsable para la decoloración anaeróbica de colorantes azoicos tales como el anaranjado de metilo que fue estudiado por *Shewanella. oneidensis* (Jie Cai et al., 2012).

Un factor importante en los mecanismos de remoción de color, es el tipo de respiración que llevan a cabo los microorganismos. Bajo condiciones anaerobias existen varios tipos de respiración clasificados de acuerdo al aceptor final de electrones, entre los que se encuentran la acetogénesis, desnitrificación y reducción del sulfato (Madigan et al., 2012). Las bacterias metanogénicas por el contrario, necesitan condiciones de anaerobiosis más estrictas para su supervivencia.

Bacterias anaerobias facultativas en bajas concentraciones de oxígeno y una fuente de carbono fácilmente biodegradable como la glucosa, reducen el nitrato a nitrógeno gaseoso a óxido nitroso ( $N_2O$ ) y el óxido nítrico ( $NO$ ) por un proceso de desnitrificación en el que intervienen enzimas nitrato reductasas presentes en

bacterias anaerobias facultativas (Llavador, 2005). Cuando los sulfatos son los aceptores de electrones, se lleva a cabo un proceso de respiración que comienza con la adenilación del sulfato para formar adenosina 5- fosfosulfato (APS), el cual es reducido por una enzima APS reductasa a sulfito ( $SO_3^{2-}$ ). En presencia de una fuente de carbono donadora de electrones el ATP requerido es proporcionado por la fermentación del sustrato de carbono. En el proceso, los electrones son transportados de las enzimas hidrogenasas a las enzimas APS reductasas que conjuntamente con la sulfito reductasa concluyen la reducción del sulfato a sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) (Moncayo, 2010).

## **2.7 PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBANAS FRENTE A OTROS TRATAMIENTOS EN AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL**

Existen distintos tipos de tratamiento de las aguas residuales para su depuración desde los más sencillos, como la sedimentación, hasta procesos muchos más complejos con el uso de reactivos químicos, procesos biológicos o térmicos.

De acuerdo a las características de las aguas residuales de la industria textil los métodos tradicionales como floculación, sedimentación o adsorción no son útiles en la remoción de los colorantes.

Para su tratamiento existen procesos físicos, químicos y biológicos, que pueden ser aplicados para remover colorantes de las aguas residuales. Cada método tiene sus limitaciones técnicas y económicas. Se ha reportado que el uso de un solo proceso no es eficiente para la degradación del color y la mineralización de los compuestos que se forman (Miranda , 2016).

La Tabla 2.2 resume los métodos más utilizados para el tratamiento de las aguas residuales de la industria textil. Incluyen algunas tecnologías recientes como la filtración por membrana y los procesos fotoquímicos. Estos métodos se aplican de manera eficiente y se encuentran disponibles comercialmente (Cortazar Martínez, y otros, 2012).

Los métodos de bioremediación para el tratamiento de las aguas residuales de la industria textil ( $AR_{IT}$ ) incluyen una amplia variedad de procesos como la bioabsorción, la biodegradación (aerobia o anaerobia) y métodos enzimáticos. Para la decoloración, los reactores pueden contener cultivos mixtos, organismos aislados o enzimas aisladas.

Los procesos biológicos han sido considerados como alternativas efectivas para el tratamiento de efluentes coloreados, pero la necesidad de aclimatación, los tiempos elevados de residencia y el carácter recalcitrante de algunos colorantes y auxiliares de manufactura constituyen en la actualidad las mayores limitantes para su operación estable (Miranda, 2016)

La relación  $DBO_5/DQO$  es el valor que refleja la biodegradabilidad. El valor medio de esta razón en un efluente de la industria textil es de alrededor de 0.35, lo que hace difícil la eliminación total de la DQO (Athanasopoulos, 1991). Es conveniente llevar esta razón a un valor no menor que 0.6 para lograr una biodegradabilidad aceptable.

Existen algunas especies de hongos y de bacterias utilizadas en el tratamiento biológico de colorantes. Estos organismos presentan diferentes mecanismos de acción frente a los colorantes, la tabla 2.3 muestra algunos ejemplos de microorganismo utilizados en el tratamiento de colorantes.

Si se considera a las pilas de combustible microbianas como un sistema de tratamiento biológico anaerobio las ventajas resaltan ya que existen bacterias capaces de degradar los colorantes como muestra la tabla 2.3 en condiciones anaerobias, además los sistemas de tratamiento anaerobios generan menos biomasa como residuo y al ser una pila de combustible microbiana la generación de energía eléctrica es una ventaja.

Sin embargo, el sistema aún requiere mejoras considerables en términos de encontrar una comunidad bacteriana apropiada que sea capaz de emplear una mezcla de colorantes y otras fuentes de carbono simples a fin de hacer a las PCMs una solución realista para este tipo de aguas residuales (Cervantes Astorga, 2011).

**TABLA 2.2 Métodos convencionales para el tratamiento de las aguas de la industria textil**

<b>Tipo de método</b>	<b>Método</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Físico	Adsorción	Remueve eficientemente varios colorantes. Como alternativa se han usado sílica y recientemente materiales celulósicos activados, tienen costos elevados y pérdidas en la obtenidos de residuos agroindustriales (maíz cebada, etc.) regeneración. Por otro lado, los materiales menos costosos como las virutas de madera, requieren más tiempo de contacto y generan residuos atractiva	Algunos de los materiales utilizados, como el carbón
Filtración por membrana	Se utiliza para remover colorantes que se encuentran en bajas concentraciones. Es un sistema resistente a temperaturas y ataques microbianos.		Tienen altos costos. Es ineficiente para la remoción de sólidos disueltos, por lo que son necesarios los tratamientos adicionales.
Intercambio iónico	Es un método muy efectivo para remover colorantes catiónicos y aniónicos. No hay mucha pérdida en la regeneración de los solventes.		Los solventes orgánicos utilizados son caros. Sólo tiene aplicaciones específicas.
Químico	Electroquímico	Es un proceso relativamente nuevo que tiene una eficiente remoción de colorantes y la degradación de contaminantes sin generar subproductos tóxicos o lodo.	Los costos de la electricidad son altos.

**TABLA 2.2** Continúa

Oxidación	Es uno de los métodos más usados. Involucra el rompimiento de los anillos aromáticos. La oxidación con el reactivo de Fenton es un método adecuado para el tratamiento de aguas residuales resistentes a un tratamiento biológico, sin embargo, existe formación de lodos. El hipoclorito de sodio (NaOCl) al igual que el ozono, son efectivos en el rompimiento de enlaces azo.	El reactivo de Fenton tiene como desventaja la formación de lodos. El uso de hipoclorito de sodio (NaOCl) genera subproductos tóxicos y carcinógenos. El ozono no resulta tan eficiente en oxidación de colorantes dispersos.
Fotoquímico	Se puede utilizar para degradar moléculas orgánicas en CO <sub>2</sub> y agua, ya sea en lote o en un sistema continuo con cortos tiempos de exposición. No se generan lodos.	Se pueden generar subproductos como halogenuro, metales, ácidos y aldehídos. Sólo es efectivo si las concentraciones de colorantes son bajas. Presenta altos costos.
Coagulación	Presenta buena eficiencia de remoción, se realiza en un periodo corto de tiempo y tienen bajos costos de inversión.	Se obtienen resultados pobres con colorantes ácidos y hay un alto costo de disposición por los volúmenes de lodos que resultan de este método
Bio absorción	La biomasa microbiana puede usarse para absorber y remover colorantes de las aguas residuales. El proceso de absorción puede ir acompañado de una biodegradación.	Este método aún está en etapas de investigación, por lo que no se ha utilizado para tratar grandes volúmenes de agua. También ocasiona problemas en cuanto a la disposición de la biomasa con los colorantes adsorbidos

FUENTE: Cortazar Martínez et al., 2012

**TABLA 2.3** Microorganismos utilizados en el tratamiento de colorantes y sus mecanismos de acción propuesta para la decoloración

<b>Microorganismos</b>	<b>Especie</b>	<b>Mecanismo</b>
BACTERIAS	<i>Citrobacter</i> sp.	Biodegradación- biabsorción
	<i>Proteus mirabilis</i>	Biodegradación- biabsorción
	<i>Streptomyces</i> sp	Peroxidasa
	<i>S. chromofuscus</i>	Peroxidasa
	<i>Shewanella decolorationis</i>	Reducción anaeróbica
	<i>Proteus vulgaris</i>	Reducción anaeróbica
	<i>Pseudomonas mendocina</i>	Biodegradación aerobia
	<i>Bacillus subtilis</i>	Biodegradación aerobia
HONGOS	<i>Funalia trogii</i>	Adsorción-biodegradación
	<i>Aspergillus niger</i>	Adsorción- biodegradación
	<i>Phanerochaete</i>	Lignina peroxidasa
	<i>chryso sporium</i>	Peroxidasa
	<i>Pleurotus ostreatus</i>	Biosorción Ligninasa
	<i>Trametes versicolor</i>	

FUENTE: Cortazar Martínez et al., 2012

## **CAPITULO 3**

### **METODOLOGÍA**

#### **3.1 MICROBIOLOGÍA**

El aislamiento de las bacterias se realizó en un estudio previo como parte del proyecto de investigación “Producción de electricidad a partir de aguas residuales industriales utilizando celdas electroquímicas microbianas” del laboratorio de Energías Renovables de la Universidad Central del Ecuador como se describe en el apartado 3.1.2.

##### **3.1.1 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS EN EL ESTUDIO MICROBIOLÓGICO**

El trabajo microbiológico requirió de varios materiales entre los que más se destacan son bolsas de anaerobiosis con indicador Anaerocult A<sup>®</sup> (Merck, Alemania) que fueron utilizadas con una jarra anaerobia además de bolsas de anaerobiosis con indicador (Difco<sup>™</sup> & BBL<sup>™</sup>, USA). (García, 2016)

Los reactivos que se utilizaron son: reactivos para DSMZ 579 según del manual de preparación de medios, aceite de inmersión, tiras reactivas para determinación de Fe<sup>2+</sup> MQuant<sup>™</sup> (Merck, Alemania), reactivos para tinción gram (cristal violeta, safranina, alcohol-cetona, lugol), y medios de cultivo como: Medio DMSZ 579 *Geobacter*, agar McConkey (Merck, Alemania), Agar Müller-Hilton (Merck, Alemania), Caldo BHI (Difco<sup>™</sup> & BBL<sup>™</sup>, USA) y Peptona de caseína (García, 2016)

Entre los equipos utilizados tenemos: Incubadora de CO<sub>2</sub> CB 160 (Binder, Alemania), Balanza Analítica, Refrigeradora, Autoclave, Agitador Vórtex. (García, 2016)

### 3.1.2 AISLAMIENTO DE BACTERIAS O CONSORCIO BACTERIANO CON ACTIVIDAD ELECTROGÉNICA.

El consorcio de bacterias fue aislado de los sedimentos del embalse Amaluza de la Presa Daniel Palacios (Represa Paute), estos fueron recolectados a 40 m por debajo de la superficie del sedimento, ambiente anóxico con oxígeno disuelto menor a 1 mg/L condiciones ideales para el crecimiento de bacterias anaerobias. El muestreo se realizó de acuerdo al método INECC-CCA 2010 que corresponde al procedimiento para el muestreo de sedimentos (García, 2016).

Para monitorear la reducción de hierro se utilizó recipientes de 9 L los mismos que fueron cargados con 2 Kg y 4 L de solución  $\text{FeCl}_3$  (0.05 M), citrato de sodio (0.05 M), acetato de sodio (0.03 M), cloruro de amonio (0.03 M), cloruro de potasio (8.0 mM),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.7 mM) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.05 M)]. El pH de los tanques fue ajustado a 6.8 utilizando una solución de KOH 10 N. (García, 2016)

Para monitorear el crecimiento de microorganismos aerobios en el sedimento se cargaron con 1 Kg de sedimento y 5 L de solución  $\text{ZnSO}_4$  0.2% (p/v),  $\text{MgSO}_4$  0.1% (p/v), extracto de levadura 0.2% (p/v), acetato de sodio 0.2% (p/v),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.1% (p/v) y KCl 0.1 % (p/v). El pH fue ajustado a 6.8 utilizando una solución de KOH 10 N. (García, 2016)

Los tanques fueron incubados a temperatura ambiente (aproximadamente 18-25°C) durante 7 días frente a luz tenue, para evitar el crecimiento de organismos fototróficos y se monitoreó la reducción de  $\text{Fe}^{2+}$  con tiras reactivas MQuant™ (Merck, Alemania) comparándolas con sedimento previamente esterilizada (García, 2016).

El aislamiento de bacteria del género *Geobacter* utilizó agua de peptona 2% en diluciones de  $10^{-1}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-5}$  y sembrado por vertido en medio sólido DSMZ-579 utilizando la metodología descrita en el manual de medios microbiológicos y posterior incubación en jarra y pack de anaerobiosis Anaerocult® A (Merck, Alemania) a 37 °C durante 72 h (Oberg, 2004).

Las colonias fueron clasificadas por su color, tamaño, morfología y tinción Gram. y fueron estriadas en agar Müller-Hilton (Merck, Alemania) e incubadas durante 24h

a 37°C, posteriormente crio-preservadas en caldo BHI usando dimetil sulfóxido (DMSO) 3% como criopreservante (Malik, 1991).

### **3.1.3 PREPARACIÓN DE INÓCULO**

El inóculo para la formación del biofilm e inóculo de la cámara anódica fue tratado en el laboratorio de Energías Renovables a partir de los consorcios crio-preservados del aislamiento de los sedimentos (García, 2016). El consorcio fue activado utilizando caldo BHI (Brain Heart Infusión) (Difco TM & BBL, USA) en condiciones anaerobias e incubadas por 24 h a 37 °C, con la escala Mc Farland (Anexo 20) se determinó la concentración de bacterias y posteriormente se estableció el volumen de inóculo necesario para alcanzar una concentración de bacterias de  $6 \times 10^6$  UFC/mL tanto en la cámara anódica como en el sistema para la formación de biofilm.

## **3.2 CONSTRUCCIÓN DE PILAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANA (PCMs) TIPO H Y DE UNA CELDA**

La presente investigación evaluó dos tipos de PCMs (tipo H y de una cámara), dos tipos de membranas de intercambio (puente salino y membrana de celofán) y dos tamaños de electrodos (grande de  $5.44 \text{ cm}^2$  y pequeño de  $2.51 \text{ cm}^2$ ), lo que conlleva al armado de seis PCM con las siguientes características:

- PCM T8 → PCM tipo H, Puente salino, electrodo grande
- PCM T9 → PCM tipo H, celofán, electrodo grande
- PCM T10 → PCM tipo H, puente salino, electrodo pequeño
- PCM T11 → PCM tipo H, celofán, electrodo pequeño
- PCM T12 → PCM de una cámara, celofán, electrodo pequeño
- PCM T13 → PCM de una cámara, celofán, electrodo grande

Los dos tipos de PCM fueron escogidos por su versatilidad en el manejo, fácil construcción y la facilidad en el uso de varios sustratos (Revelo et al., 2013; Logan, 2008)

La construcción de las PCM se realizó utilizando materiales fáciles de encontrar en el mercado local y algunos reciclados.

El funcionamiento de los dos modelos de PCM requirió seguir los siguientes pasos:

- Preparación de electrodos (sección 3.2.2)
- Preparación de membrana de intercambio (sección 3.2.3)
- Preparación de las soluciones de la cámara anódica y catódica (sección 3.2.4)
- Armado de la PCM (sección 3.2.5)
- Operación de la PCM (sección 3.2.5)

### **3.2.1 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS PARA LA CONSTRUCCIÓN Y EVALUACION DE LAS PCM**

Los materiales, reactivos y equipos utilizados en la construcción y evaluación de las PCM fueron los siguientes.

#### **3.2.1.1 MATERIALES**

La tabla 3.1 muestra los materiales utilizados en la construcción de la pila de combustible microbiana (PCM) tipo H y materiales utilizados en la construcción de la pila de combustible microbiana (PCM) de una cámara.

#### **3.2.1.2 REACTIVOS**

La tabla 3.3 muestra los reactivos utilizados tanto en la construcción de las PCM como en la evolución de las mismas.

#### **3.2.1.3 EQUIPOS**

Para la realización del proyecto fue necesario el uso de varios equipos los mismos que se muestran en la tabla 3.4.

**TABLA 3.1** Materiales para la construcción de la PCM tipo H y

MATERIALES	CARACTERISTICAS
T reductora enroscable	1" a 1/2" de polipropileno
Neplo enroscable	1/2" x 6cm de polipropileno
Tapón macho	1" de polipropileno
Electrodos en barra de grafito	Pequeño , grande, disco , reciclados
Alambre de Ni-Ti de con cobertura plástica	Diámetro 0.016 cm
Pega epóxica	PC SUPEREPOXI ®, de Alta resistencia para reparaciones estructurales e impermeables
Pega de piezas de polipropileno	Con extra fibra de cáñamo
Tinta conductora	Bare conductive ®
Puntas de jeringuilla de 2mL	
Tubo de plástico (sacado de alambre de timbre de 0.1cm)	Diámetro 0,1 cm
Membrana de celofán comercial	4 x 4 cm
Alambre de cobre con aislante	10cm
Jeringuilla	3mL
Papel filtro	Cualitativo MN 616 md = N° 2
Protoboar	10 x 30 espacios

**TABLA 3.2** Reactivos

REACTIVOS	MARCA, CARACTERISTICAS
Ácido nítrico	Merck, para análisis, 37%, Alemania
Ácido sulfúrico	Chimix, para análisis 98%l,
Cloruro de potasio	Merck, grado reactivo, 99%
Agar – agar	Merck, granulated <sup>M</sup>
Caldo BHI (brain heart infusión)	Difco <sup>TM</sup> & BBL
Agua tipo II	
Set de viales para DQO	Hach, rango alto 20-1500mg/L
Sacarosa	comercial
Ftalato ácido de potasio	Fishe Scientific, patrón primario 100.03%
Sulfato de mercurio	Grado analítico
Sulfato de plata	Grado analítico
Dicromato de potasio	Grado analítico
Agua residual de la industria textil	
CO <sub>2</sub>	Grado analítico

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

**TABLA 3.3 Equipos**

<b>EQUIPO</b>	<b>MARCA , CARACTERISTICAS</b>
Multímetro	UNI-T, UT61 digital
Bomba de aireación	Boyu, SE-314, baja presión, capacidad 2x3L/min
Digestor de muestras	Hach, rango de temperatura 37-165°C, Estabilidad de temperatura:± 2 °C
Espectrofotómetro	Hach, modelo DR1900 Portable, longitud de onda 340nm- 800nm
Conductímetro	Thermo scientific, Orion Star A212
Potenciómetro	Thermo scietific, Orion Star A211,
Espectrofotómetro	Fisher Scientific, modelo SP-2100VPC UV- Vis
Balanza analítica	Ohaus, modelo PA84, apreciación ±0.1 mg, rango de pesaje; máximo 220.0 g, mínimo 0.01 g
Refrigeradora	
Autoclave	Boyn, 35L
Agitador Vórtex	Boeco, V-1 para tubos
Baño de ultrasonido	
Centrífuga	Thermo Scientific, Modelo Sorvall ST40, serie 41662644
Bomba de vacío	Rocker, modelo Rocker 900, vacío máximo 650mmHg

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

### **3.2.2 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS**

Los electrodos de carbono fueron extraídos de pilas recicladas que contienen zinc y carbono como electrodos y son de uso general (CEMPRE, s.f.). Las pilas utilizadas son de marca eveready ® y tamaño; tipo D y AA.

El estudio realizado considera para el ánodo dos tamaños de electrodos un pequeño y un grande, mientras que para el cátodo se considera un electrodo grande y uno de disco de acuerdo al tipo de pila de combustible microbiana como muestra la tabla 3.4.

#### **3.2.2.1 Aislamiento de electrodos de carbono de las pilas recicladas**

El aislamiento de los electrodos de carbono se los realizó utilizando un alicate para destapar el polo positivo (ánodo) de la pila, y una pinza para cortar la capa externa, se realizó varias estrangulaciones con una pinza de sujeción alrededor

de la pila, se golpeó la parte inferior y finalmente se envolvió con una tela el electrodo para ser sacado con movimientos circulares con el alicate. La figura 3.1 muestra el aislamiento del electrodo de carbono.



**FIGURA 3.1** Pila de zinc – carbono con su electrodo  
Pila tipo D desarmada mostrando el electrodo de carbono en su interior  
ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

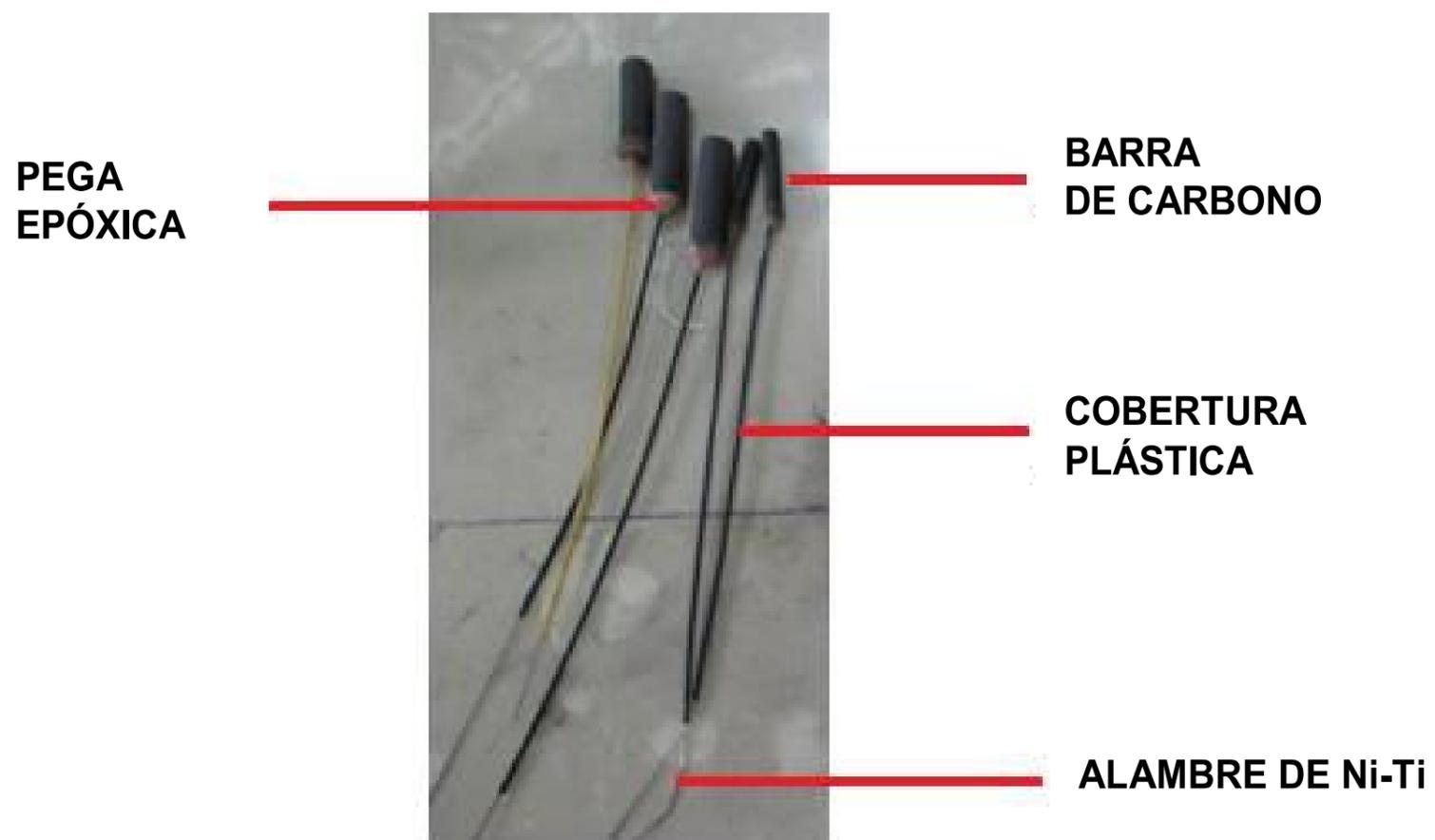
### 3.2.2.2 Tratamiento físico y térmico de los electrodos

Los electrodos fueron lavados con agua y detergente para eliminar impurezas solubles en agua, además se realizó un tratamiento térmico con la ayuda de un mechero bunsen hasta calentamiento al rojo vivo para eliminar las impurezas de la superficie y la parafina con la que se recubre el electrodo, luego se realizó una digestión ácida con  $\text{HNO}_3$  al 5% (Merck, Alemania) hasta una reducción del volumen de la solución en un 75% para lograr disolver algunos metales que se encuentran en la superficie del electrodo, además se realizó lavados con agua destilada tipo II y con la ayuda de un equipo de ultrasonido por intervalos de 5 min por tres ocasiones eliminando por completo la solución ácida.

### 3.2.2.3 Armado de electrodos

Para el armado de los electrodos se utilizó alambre de Ni-Ti (Azdent, China) el cual es inocuo con las bacterias y no corrosivo con el sustrato, características

importantes en la construcción de PCM (Logan, 2008). Para una mayor conexión entre el alambre y el electrodo se utilizó una gota de tinta conductora (Bare Conductive Limited, Londres); todo el sistema fue sellado con pega epóxica y una cobertura plástica para aislar el alambre de Ni-Ti, como se muestra en la figura 3.2.



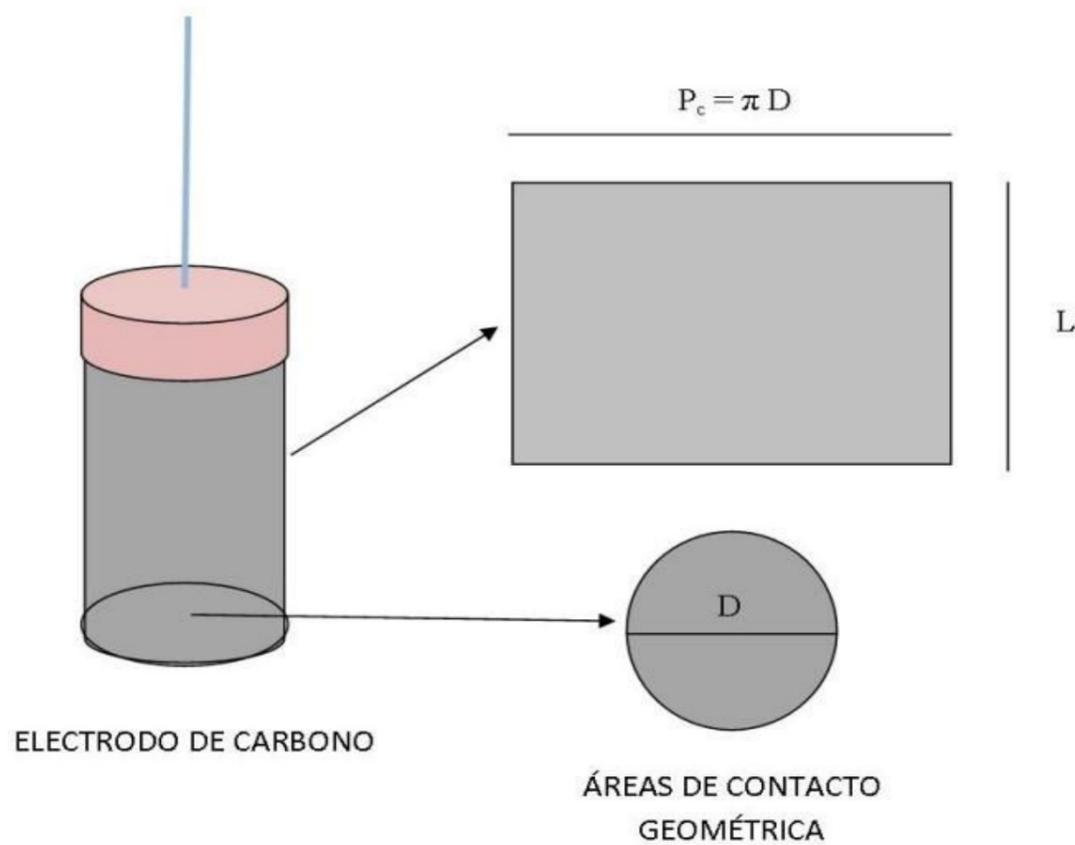
**FIGURA 3.2** Electrodo de carbono ensamblado para el uso en PCM  
ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

#### 3.2.2.4 Determinación de área geométrica de los electrodos

Los electrodos tienen forma cilíndrica, sin embargo no toda la superficie se considera su área geométrica de contacto como muestra la figura 3.3.

El área geométrica de contacto fue determinada utilizando el área de un rectángulo más el área de una circunferencia, como se muestra en la ecuación 3.1.

$$A_G = L\pi D + \frac{\pi D^2}{4} \quad 3.1$$



**FIGURA 3.3** Área geométrica de contacto del electrodo de carbono  
ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

La tabla 3.4 muestra el área de los electrodos tanto del ánodo como del cátodo estas fueron medidas con un pie de rey con apreciación de 0.01cm.

**TABLA 3.4** Área geométrica de los electrodos

Área geométrica de los electrodos del ánodo			
ELECTRODO	LARGO (L, cm)	DIÁMETRO (D, cm)	ÁREA GEOMÉTRICA (A <sub>G</sub> , cm <sup>2</sup> )
GRANDE	2.30	0.70	5.44
PEQUEÑO	1.90	0.40	2.51
Área geométrica de los electrodos del cátodo			
GRANDE (PCM tipo H)	2.30	0.70	5.44
DISCO (PCM una cámara)		0.80	0.50

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

### **3.2.2.5 Formación de biofilm en el electrodo del ánodo**

La solución que permite el crecimiento del biofilm en el electrodo fue preparada con 35 g de un caldo nutritivo cerebro-corazón (siglas en inglés BHI) (Difco™ & BBL, USA) por cada litro de agua residual de la industria textil, una vez esterilizada la solución se trasvasa a un erlenmeyer de 250 mL previamente esterilizado.

Se colocaron los electrodos en la solución anteriormente preparada con BHI (Difco™ & BBL, USA) y agua residual más el inóculo que fue preparado en la sección 3.1.3, el sistema fue sellado herméticamente para asegurar un medio anaerobio por un periodo de incubación de 5 días a temperatura ambiente.

## **3.2.3 PREPARACIÓN DE LA MEMBRANA DE INTERCAMBIO**

### **3.2.3.1 Preparación de puente salino**

El puente salino fue preparado con una mezcla de una solución 1 M de KCl con agar – agar al 2% (Merck, Alemania) para permitir la solidificación de esta, posteriormente fue soportada en un neplo de polipropileno de ½ pulgada.

### **3.2.3.2 Preparación de la membrana de celofán**

La membrana utilizada fue de celofán sin ningún tratamiento adicional, esta fue sujeta en un neplo de polipropileno de ½ pulgada.

## **3.2.4 PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES ANÓDICA Y CATÓDICA**

### **3.2.4.1 Solución anódica**

El agua residual para el estudio fue obtenida de una industria textil a través de un muestreo simple en el tanque de mezcla del agua residual de los procesos de tintorería y lavado.

En el laboratorio el agua fue filtrada con papel filtro cualitativo N° 2 (Macherey-Nagel, Alemania) para aislar las impurezas de fibras muy gruesas y obtener una muestra homogénea, para su análisis, la tabla 3.5 presenta los parámetros de análisis, métodos y técnicas utilizadas.

Finalmente, la solución anódica fue preparada con el agua residual de la industria textil (AR<sub>IT</sub>) filtrada más sacarosa hasta obtener una concentración de 1 g/L (Khan, Bhattacharjee, & Amin, 2012) y con el inóculo preparado en la sección 3.1.3.

**TABLA 3.5** Análisis de laboratorio del agua residual de la industria textil

<b>Parámetros analizados</b>	<b>Unidades</b>	<b>Método</b>	<b>Técnicas de análisis</b>
Demanda química de oxígeno	mg O <sub>2</sub> /L	APHA 5220	Espectrofotometría
Demanda bioquímica de oxígeno	mg O <sub>2</sub> /L		Calculado
Ph	Unidades de pH	APHA 4500	Electroquímico
Conductividad	uS/cm <sup>2</sup>	APHA 2510	Electroquímico

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

### 3.2.4.2 Solución catódica

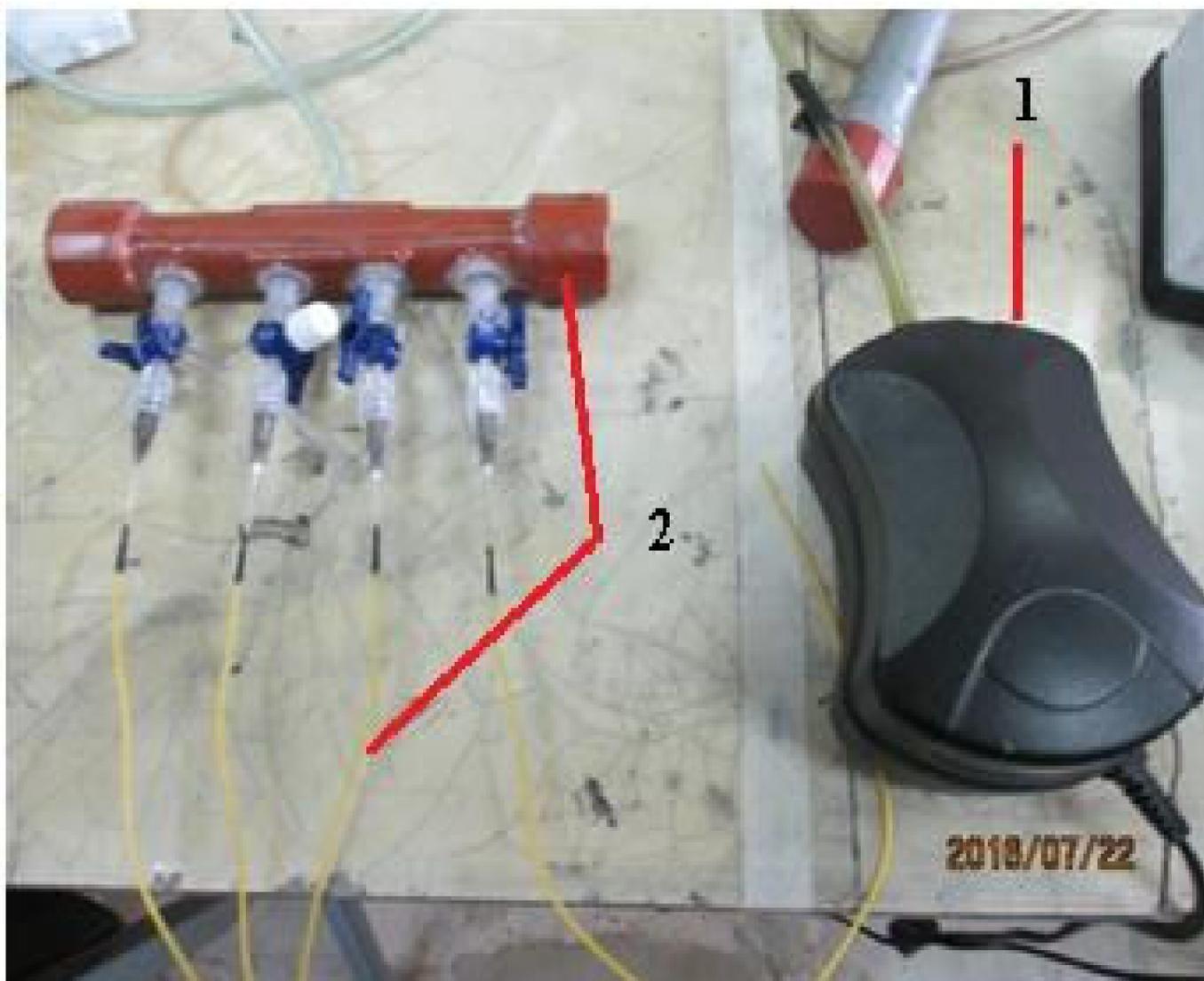
La solución catódica estuvo compuesta de agua destilada tipo II la cual fue aireada constantemente con una bomba de baja presión tipo pecera, como se muestra en la figura 3.4.

### 3.2.5 ARMADO Y OPERACIÓN DE PCMs

#### 3.2.5.1 Armado de PCM tipo H

Para el armado se utilizaron los materiales descritos en la tabla 3.1. La figura 3.5A y 3.5B muestra el armado de la PCM tipo H en la cual, las bases fueron enroscadas y selladas utilizando pega con fibra de cáñamo, las demás uniones fueron enroscadas con teflón para un sellado hermético y desarmable luego del ensayo, en las tapas superiores del ánodo y cátodo se realizaron orificios para adaptar puntas de jeringuillas, sujetadas con pega epóxica, las mismas que servirán para el muestreo en el ánodo y como ducto del sistema de aireación en el cátodo. Antes de realizar la conexión de las dos cámaras con la membrana de

intercambio fue necesario realizar una desinfección de todas las piezas con una solución de hipoclorito de sodio al 5% por dos horas y lavada con agua destilada esterilizada.



**FIGURA 3.4** Sistema de aireación

1→ bomba de baja presión, 2→ adaptador de aireación con 4 salidas  
ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

### 3.2.5.2 Operación de la PCM tipo H

Una vez armada la PCM tipo H se adicionó la solución anódica y catódica en sus respectivas cámaras con sus electrodos, tomado en cuenta que el electrodo del ánodo es el que tiene el biofilm. Selladas la cámara anódica y catódica se adecuó el sistema de muestreo en la cámara anódica, inmovilizando con pega de silicona una jeringuilla con una manguera de 0.1 cm en uno de los orificios del tapón de 1", además se colocó el sistema de aireación en la cámara catódica sumergiendo la manguera de 0.1 cm que viene de la bomba tipo pecera en uno de los orificios,

las conexiones de cables y resistencias se realizaron en un tablero con orificios interconectados (protoboard) para facilitar la manipulación, además inicialmente se burbujeó con CO<sub>2</sub> (LINDE, Ecuador) por 10 min para lograr una atmósfera anaerobia, se sellaron todos los orificios de la cámara anódica con pega de silicona y finalmente se operó por un periodo de 6 días realizando medidas diarias del potencial y un muestreo de la solución anódica cada 2 días para sus respectivos análisis. La figura 3.5 C muestra las PCM en funcionamiento.

### **3.2.5.3 Armado de PCM de una cámara**

Para el armado de la PCM de una cámara se utilizó los materiales descritos en la tabla 3.1. La figura 3.6 (A) y (B) muestra el armado de la PCM de una cámara. La base enroscable de 1" que tiene un orificio fue adaptada y sellada utilizando pega con fibra de cáñamo, las demás uniones fueron enroscadas con teflón para un sellado hermético y desarmable luego del ensayo, en las tapa superior del ánodo se realizaron orificios para adaptar puntas de jeringuillas, sujetadas con pega epóxica, las mismas que servirán para el muestreo, finalmente se adaptó el neplo de ½" que contenía el electrodo (disco de carbono) sujetado con un alambre de Ni-Ti y la membrana de celofán. Antes de adaptar el neplo de ½" fue necesario realizar una desinfección de todas las piezas con una solución de hipoclorito de sodio al 5% por dos horas y lavada con agua destilada esterilizada

### **3.2.5.4 Operación de la PCM de una cámara**

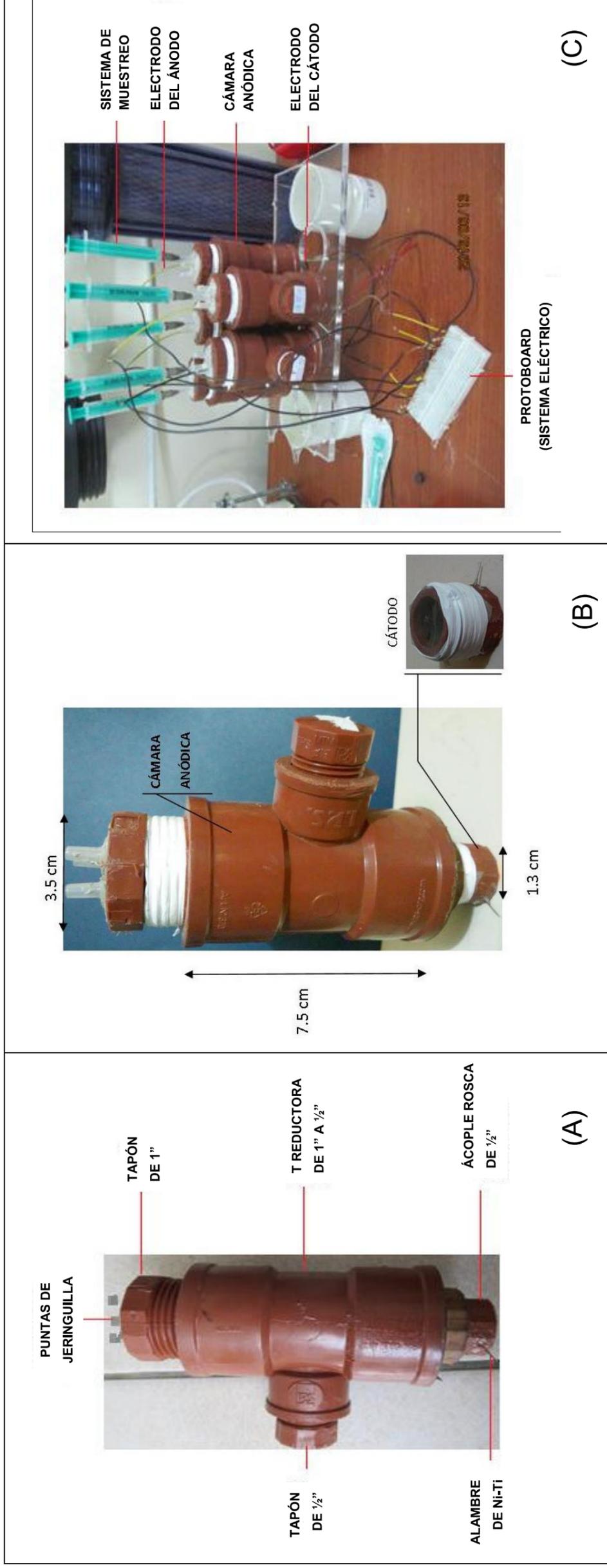
Una vez armada la PCM de una cámara y adaptada la membrana de celofán se adicionó la solución anódica con su respectivo electrodo, se conectó el sistema de muestreo en la cámara anódica, inmovilizando con pega de silicona una jeringuilla con una manguera de 0.1 cm en uno de los orificios del tapón de 1", las conexiones de cables y resistencias se realizaron en un tablero con orificios interconectados (protoboard) para facilitar la manipulación y la conexión con el protoboard, finalmente se operó por un periodo de 6 días realizando medidas diarias del potencial y un muestreo de la solución anódica cada 2 días para sus respectivos análisis. El funcionamiento de la PCM se muestra en la figura 3.6 (C).



**FIGURA 3.5** PCM tipo H armado y operación

(A) Fotografía con los materiales de los que se compone la PCM tipo H; (B) PCM tipo H armada, contiene dos cámaras; una anódica que es hermética con una capacidad de 50 mL con sus características de tamaño con los dos tipos de membranas de intercambio (C) PCM tipo H en operación con todos los sistemas en marcha.

ELABORADO POR: Maribel Andrago, 2017



**FIGURA 3.6** PCM de una cámara armada y operación

(A) PCM de una cámara con sus respectivos materiales; (B) PCM de una cámara armada, contiene una cámara anódica de 50 mL de capacidad y un cátodo en contacto directo con el aire (C) PCM de una cámara en operación con todos los sistemas en marcha. ELABORADO POR: Maribel Andrange, 2017

**TABLA 3.6** Tratamientos y repeticiones

NIVELES	VARIABLES				TRATAMIENTOS	CODIGO TRATAMIENTOS	REPETICIONES
	SUSTRATO	CONFIGURACIÓN	TAMAÑO DEL ELECTRODO	MEMBRANA			
ARIT	Tipo H	Grande	Puente salino	1	8	8.1	
						8.2	
						8.3	
	Tipo H	Grande	Celofán	2	9	9.1	
						9.2	
						9.3	
	Tipo H	Pequeño	Puente salino	3	10	10.1	
						10.2	
						10.3	
	Una cámara	Pequeño	Celofán	4	11	11.1	
						11.2	
						11.3	
	Una cámara	Pequeño	Celofán	5	12	12.1	
						12.2	
						12.3	
Una cámara	Grande	Celofán	6	13	13.1		
					13.2		
					13.3		

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

La intensidad de corriente fue determinada con la ley de ohm utilizando la ecuación 2.13, y la densidad de potencia con la ecuación 2.15, finalmente fue determinada la resistencia externa que a su vez corresponde a la resistencia interna de la celda (Logan, 2008) interpolando el valor máximo de densidad de potencia.

La tabla 3.7 es una plantilla para el llenado de los datos para graficar las curvas de polarización y determinar la resistencia externa que será utilizada por cada tratamientos.

### **3.3 EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LAS PILAS**

La evaluación de las PCM fue realizada con 6 tratamientos que corresponde a las seis PCMs armadas como se describió en la sección 3.2, se consideran tratamientos a las combinaciones de las variables controlables en estudio como son: tipo de PCM, tamaño del electrodo del ánodo y tipo de membrana de intercambio como muestra la tabla 3.6. Además, las PCM utilizaron Aguas Residuales de la Industria Textil ( $AR_{IT}$ ) más sacarosa y bacterias aisladas de la represa Paute (inóculo) como solución anódica.

Cada tratamiento fue evaluado utilizando los parámetros que son: porcentaje de remoción de color (%RC), resistencia interna ( $R_{INT}$ ), potencia a circuito abierto (CA), potencial a circuito cerrado (CC), Intensidad de corriente (I), densidad de potencia ( $D_P$ ) y porcentaje de eficiencia coulombica (% $E_C$ ), porcentaje de remoción de DQO, curvas de polarización.

#### **3.3.1 DETERMINACIÓN DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE COLOR**

El porcentaje de remoción de color se realizó tomando muestras cada 2 días por 6 días, el color se determinó en un espectrofotómetro UV-Vis obteniendo un barrido desde 350 nm a 700 nm y realizando una integración definida aproximada utilizando el método de trapecios (anexo 9), para obtener el área bajo la curva que es proporcional a la cantidad de color; por lo tanto el % de RC se determinó utilizando la siguiente ecuación

$$\% \text{ de remoción de color} = \frac{(A_{ti} - A_{tf})}{A_{ti}} \times 100 \quad 3.2$$

Dónde:  $A_{ti}$  es el área bajo la curva en tiempo inicial;  $A_{tf}$  es el área bajo la curva en tiempo final

### **3.3.2 DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA INTERNA Y RESISTENCIA EXTERNA CON CURVA DE POLARIZACIÓN**

La resistencia interna se determinó realizando una curva de polarización y densidad de potencia eléctrica con una serie de resistencias como se muestra en la Tabla 3.7, la misma que describe los parámetros necesarios para graficar la curva de polarización, como se explica en la sección 2.5.2.7. Se utilizó un protoboard con el fin de tener una mejor manipulación para la medida de potencial. Con cada una de las resistencias conectadas entre el ánodo y cátodo, se realizó la lectura del potencial de la celda.

La intensidad de corriente fue determinada con la ley de ohm utilizando la ecuación 2.13, y la densidad de potencia con la ecuación 2.15, finalmente fue determinada la resistencia externa que a su vez corresponde a la resistencia interna de la celda (Logan B. E., 2008) interpolando el valor máximo de densidad de potencia.

La tabla 3.7 es una plantilla para el llenado de los datos para graficar las curvas de polarización y determinar la resistencia externa que será utilizada por cada tratamientos.

### **3.3.3 DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO**

El potencial a circuito abierto fue medido al inicio del experimento conectando directamente el multímetro entre el ánodo y el cátodo como se muestra en la Figura 3.7.

### 3.3.4 DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL A CIRCUITO CERRADO

El potencial a circuito cerrado fue medido conectada una resistencia externa entre ánodo y el cátodo (calculada en el apartado 3.3.2), para el efecto se utilizó un multímetro como se muestra en la Figura 3.7, las medidas fueron realizadas en un intervalo de 24 h por 6 días.

**TABLA 3.7** Plantilla para graficar la curva de polarización

Resistencia ( $\Omega$ )	Potencial (mV)	Potencial (V)	$A_G$ ( $\text{cm}^2$ )	I (mA)	J ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$D_p$ ( $\text{mW}/\text{m}^2$ )
100						
300						
420						
510						
1000						
1500						
2000						
3000						
5000						
10000						
15000						
20000						
55000						
100000						

$A_G \rightarrow$  área geométrica de contacto del electrodo del ánodo,  $I \rightarrow$  intensidad de corriente,  $J \rightarrow$  densidad de corriente y  $D_p \rightarrow$  densidad de potencia eléctrica.

ELABORADO POR : Maribel Andrango, 2017

### 3.3.5 DETERMINACIÓN DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE Y DENSIDAD DE CORRIENTE

La intensidad de corriente fue calculada utilizando la ley de ohm a partir de los datos de resistencia y potencial de la celda utilizando la ecuación 2.13

La densidad de corriente fue calculada dividiendo la intensidad de corriente para el área del electrodo del ánodo



**FIGURA 3.7** Medición de diferencia de potencial de la PCM  
ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

### 3.3.6 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE POTENCIA

La densidad de potencia fue calculada utilizando la ecuación 2.15 y dividiendo para el área del electrodo, así se determina la densidad de potencia ( $D_P$ ) como muestra la ecuación 3.3.

$$D_P = \frac{\Delta V \times I}{A_G}$$

3.3

Dónde:  $D_P$  es la densidad de potencia;  $\Delta V$  es la diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo;  $I$  es la intensidad de corriente;  $A_G$  es el área geométrica del electrodo

### 3.3.7 DETERMINACIÓN DE DQO SOLUBLE

La demanda química de oxígeno (DQO) soluble fue determinada por el método APHA 5220. Las muestras fueron inicialmente centrifugadas a 5000 rpm por 20 min antes del análisis. Este método permite estimar la medida de oxígeno necesario para oxidar químicamente la materia orgánica contenida en el agua.

La DQO utiliza técnicas analíticas de espectrofotometría de absorción en el rango visible y cumple con la ley de Beer-Lambert, ecuación 3.4 (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2001), para obtener una curva de calibración más confiable se realizó cuatro repeticiones utilizando como estándar una solución de 1 000 mg O<sub>2</sub>/L de ftalato ácido de potasio.

$$A = \alpha l c \quad 3.4$$

Dónde:  $\alpha$  es el coeficiente de absorción;  $l$  es la longitud atravesada por la luz en el medio;  $c$  es la concentración del absorbente en el medio

Para obtener la curva de calibración se realizó un ajuste matemático utilizando como herramienta la regresión lineal ya que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración y se ajusta a la ecuación 3.5 de una recta.

$$A = mx + a \quad 3.5$$

Dónde: **A** es la absorbancia; **m** es la pendiente de la curva; **c** es la concentración (mg/L oxígeno); **a**, es la ordenada al origen

Para determinar la DQO de la muestra del AR<sub>IT</sub> se realizó blancos para cada tratamiento tomando en cuenta que la solución anódica contiene un sustrato (sacarosa) que puede ser consumido por los microorganismos e influir en el valor de DQO, para lo cual se ha planteado las siguientes ecuaciones

$$\begin{aligned} DQO_i &= DQO_{Mi} + DQO_{Si} \\ \therefore DQO_{Mi} &= DQO_i - DQO_{Si} \end{aligned} \quad 3.6$$

Dónde: **DQO<sub>i</sub>** es la DQO de la muestra de la cámara anódica inicial; **DQO<sub>Mi</sub>** es la DQO de la muestra del AR<sub>IT</sub> inicial; **DQO<sub>Si</sub>** es la DQO del sustrato inicial

Además:

$$DQO_f = DQO_{Mf} + DQO_{Sf}$$

$$\therefore DQO_{Mf} = DQO_f - DQO_{Sf} \quad 3.7$$

Dónde:  $DQO_f$  es la DQO de la muestra de la cámara anódica fina;  $DQO_{Mf}$  es la DQO de la muestra del AR<sub>IT</sub> final;  $DQO_{Sf}$  es la DQO del sustrato final

Para determinar el  $\Delta DQO_M$  y el porcentaje de remoción de DQO se aplican las siguientes ecuaciones.

$$\Delta DQO = DQO_i - DQO_f \quad 3.8$$

$$\Delta DQO_M = DQO_{Mi} - DQO_{Mf} \quad 3.9$$

$$\%R_{DQO_M} = \frac{DQO_{Mi} - DQO_{Mf}}{DQO_{Mi}} \times 100 \quad 3.10$$

### 3.3.8 DETERMINACIÓN DE LA EFICIENCIA COULOMBICA

La eficiencia coulombica fue determinada utilizando la ecuación 2.17, para lo cual se determinó la DQO al inicio y al final de cada uno de los tratamientos, además se realizó el cálculo de la integración definida de la intensidad de corriente en un tiempo determinado de operación (6 días).por medio del método de trapecios (anexo 9).

### 3.4 DETERMINACIÓN ESTADÍSTICA DE LA PCM

La metodología estadística utilizada para determinar la PCM más eficiente tanto para; remoción de color como para densidad de potencia máxima, intensidad de corriente máxima, remoción de DQO máxima, potencial a circuito abierto máximo, potencial a circuito cerrado máximo y eficiencia coulombica máxima, fue en primer lugar utilizar dos diseños estadísticos de análisis de varianza (ANOVA); el primero un multifactorial con dos factores, dos niveles y tres repeticiones como se muestra en la Tabla 3.9, el segundo un análisis de varianza simple con un factor como se

muestra en la Tabla 3.10, posteriormente se realizó una prueba de comparación utilizando el método de diferencia mínima significativa de Fisher (LSD) con un nivel de significancia del 0.05 (95% de confianza).

El análisis ANOVA requiere de dos supuestos que determinan la distribución normal de los datos y la homogeneidad de la varianza, los estadísticos utilizados fueron W de Shapiro-Wilk y Levene's.

Además, como herramientas estadísticas se utiliza la varianza de la muestra ( $s$ ) y la media de la muestra ( $\bar{x}$ ). Todos los análisis estadísticos se procesaron con el software statgraphics centurión (versión 16.1.18, StatPoint Technologies, USA)

**TABLA 3.8** Diseño experimental 2x2 para la PCM tipo h

TAMAÑO ELECTRODO	MEMBRANA	
	PUENTE SALINO	CELOFÁN
GRANDE	8.1	9.1
	8.2	9.2
	8.3	9.3
PEQUEÑO	10.1	11.1
	10.2	11.2
	10.3	11.3

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

**TABLA 3.9** Diseño experimental para PCM de una cámara

TIPO PCM	TAMAÑO ELECTRODO	
	GRANDE	PEQUEÑO
UNA CÁMARA	13.1	12.1
	13.2	12.2
	13.3	12.3

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

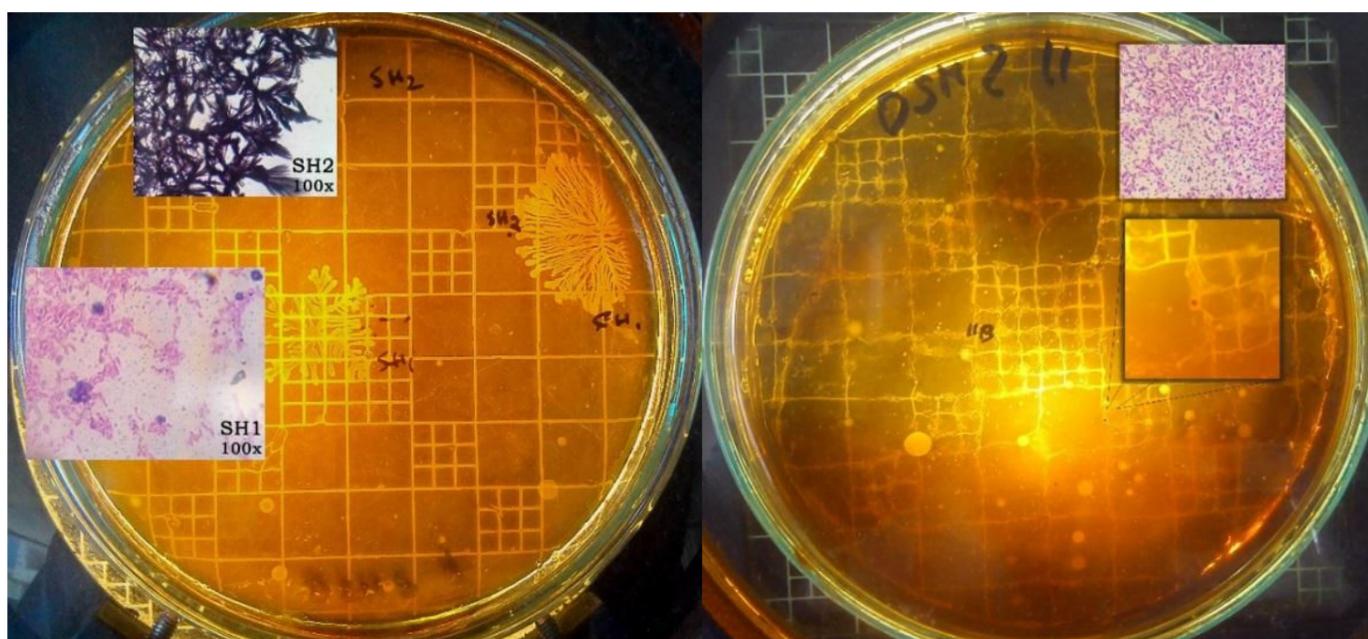
## CAPITULO 4

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 4.1 AISLAMIENTO DE BACTERIAS ELECTROACTIVAS

Una de las características de genero *Geobacter* es oxidar la materia orgánica y utilizar aceptores de electrones como el hierro (Coates et al., 1996) características que fue utilizada para presumir la presencia de estas bacterias en los sedimentos anaerobios, dando resultados positivos al encontrar  $Fe^{2+}$  en los sedimentos tratados, los cuales fueron cargados con medio rico en  $Fe^{3+}$ - citrato. (García, 2016)

El método de las diluciones sucesivas permitió identificar diferentes morfologías de colonias en cada una de las diluciones identificando un total de 32 tipos de colonias clasificadas por su morfología y tinción Gram, de las cuales 3 colonias se identificaron como positivas para *Geobacter* en medio de  $Fe^{3+}$ - citrato (colonias menores a 1mm, rojas, convexas, húmedas y observadas al microscopio como bacilos Gram negativos como muestra la figura 4.1.



**FIGURA 4.1** Distintas morfologías de colonias encontradas en los sedimentos. Incubados en anaerobiosis en Medio DSMZ 579 por 72h a) Caja 7 b) Caja 11  
FUENTE: (García, 2016)

## 4.2 RESULTADOS DE ANÁLISIS DEL AGUA RESIDUAL DE LA INDUSTRIA TEXTIL (AR<sub>IT</sub>)

La caracterización del agua residual de la industria textil se estableció con análisis de laboratorio como se muestra en la tabla 4.1

El análisis de laboratorio presento una gran carga química oxidable, sin embargo, la carga orgánica biodegradable es baja, según Athanasopoulos (1991) el valor medio de la relación DBO<sub>5</sub>/DQO es de alrededor de 0.35 dando como DBO<sub>5</sub> un valor de 365 mgO<sub>2</sub>/L, por esta razón también fue necesario la adición de un sustrato como la sacarosa para permitir que las bacterias se desarrollen y a su vez sea la que proporcione los electrones.

**TABLA 4.1** Resultados del análisis del AR<sub>IT</sub>

PARÁMETROS ANALIZADOS	RESULTADO	UNIDADES	TÉCNICAS DE ANÁLISIS
Demanda química de oxígeno	1 044	mg O <sub>2</sub> /L	Espectrofotometría
Demanda bioquímica de oxígeno	365	mg O <sub>2</sub> /L	Calculado
pH inicial	9.6 <sub>21 °C</sub>	Unidades de pH	Electroquímico
pH final	6.64 <sub>20°C</sub>	Unidades de pH	Electroquímico
Conductividad	1 301 <sub>12°C</sub>	uS/cm <sup>2</sup>	Electroquímico

ELABORADO POR: Maribel Andrango

El pH de la solución nos indica la cantidad de protones, en tratamientos biológicos las condiciones de crecimiento (pH, temperatura, concentración de sustrato) de las bacterias es importante. El valor inicial de pH fue básico lo que no permitió un desarrollo normal de las bacterias, sin embargo al pasar el tiempo el agua residual alcanza valores entre 6 - 7.

Además, la conductividad mostró que la solución no era muy resistiva, sin embargo cuando existe una gran cantidad de iones puede interferir en los procesos de transferencia de masa (Logan, 2008).

### **4.3 RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE LAS PCM**

Las variables respuesta para evaluar la eficiencia de un PCM son: diferencia de potencial a circuito abierto (CA), diferencia de potencial a circuito cerrado (CC), resistencia interna ( $R_{int}$ ), intensidad de corriente (I), densidad de potencia ( $D_P$ ), porcentaje de remoción de Demanda Química de Oxígeno ( $\%R_{DQO}$ ), porcentaje de eficiencia coulombica ( $\%E_C$ ), además del porcentaje de remoción de color ( $\%RC$ ). Estos parámetros fueron analizados por cada uno de los tratamientos;

- PCM T8 → PCM tipo H, Puente salino, electrodo grande
- PCM T9 → PCM tipo H, celofán, electrodo grande
- PCM T10 → PCM tipo H, puente salino, electrodo pequeño
- PCM T11 → PCM tipo H, celofán, electrodo pequeño
- PCM T12 → PCM de una cámara, celofán, electrodo pequeño
- PCM T13 → PCM de una cámara, celofán, electrodo grande

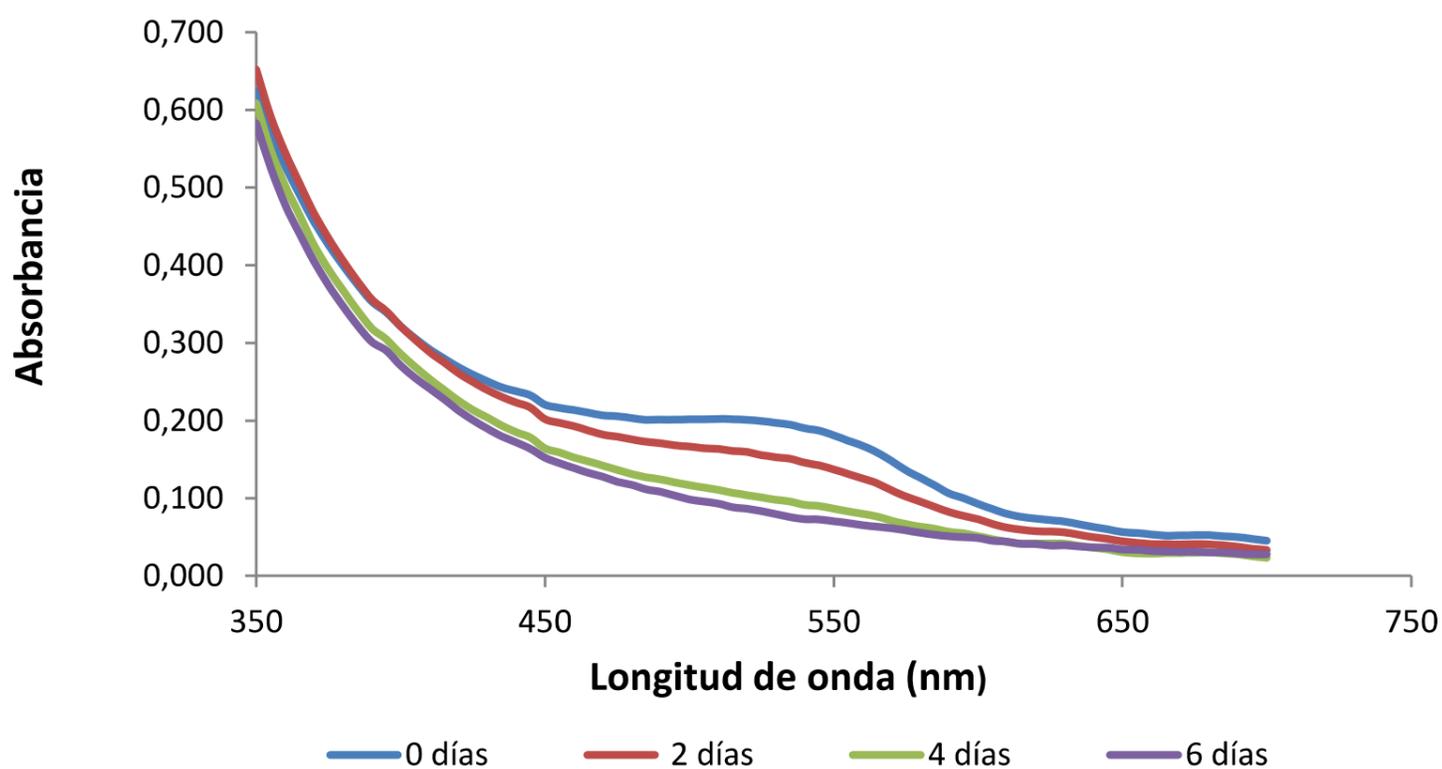
Los resultados se muestran en los siguientes apartados.

#### **4.3.1 ANÁLISIS DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE COLOR ( $\%R_C$ ) EN PCM TIPO H Y DE UNA CÁMARA**

Las curvas obtenidas del barrido espectrofotométrico en el rango visible no muestran un pico máximo, son curvas decrecientes como muestra el gráfico 4.1, el gráfico es un ejemplo del tratamiento 8 que corresponde a una PCM tipo H, puente salino y electrodo grande.

Al no tener un pico máximo en el barrido espectrofotométrico, la forma de calcular el  $\%RC$  fue determinando el área bajo la curva, la misma que fue obtenida por el método matemático aproximado de integración definida denominado método de los trapecios el cual se describe en el anexo 1.

Los datos completos del %RC, las áreas bajo la curva de cada uno de los tratamientos se muestran en el anexo 2.



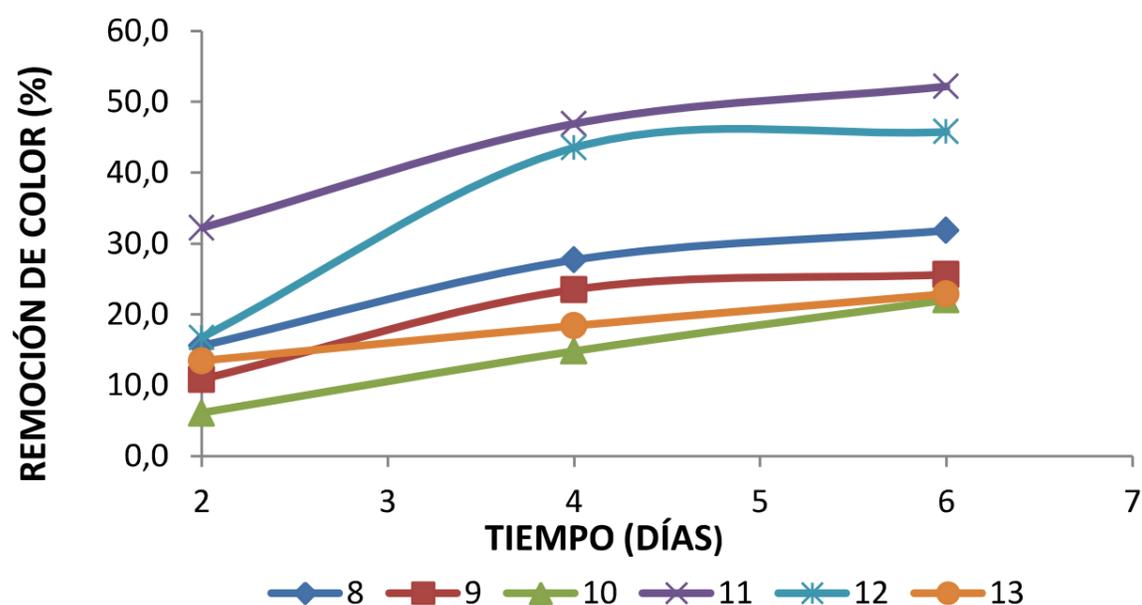
**GRÁFICO 4.1** Barrido espectrofotométrico absorbancia vs longitud de onda

Ejemplo de un barrido espectrofotométrico utilizando como referencia el tratamiento 8.1, se utilizó un espectrofotómetro UV- VIS en un rango de 350 nm a 700 nm para el monitoreo del decaimiento de color del aguas residual de la industria textil con las PCM en un periodo de 6 días.

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

Todos los tratamientos tiene la misma tendencia como se muestra en el gráfico 4.1, además se observa que a 0 días (curva en azul) el área bajo la curva es mayor que a 6 días (curva en morado) es decir, si existe un decaimiento de color y por tanto degradación de los colorantes presentes en el agua residual de la industria textil.

El grafico 4.2 y la tabla 4.2 muestran los porcentajes de remoción de color para cada uno de los tratamientos tomando en cuenta la media muestral y desviación estándar de la muestra en función del tiempo.



**GRÁFICO 4.2** %RC en función del tiempo para cada tratamiento

Datos promedio de los 6 tratamientos en un periodo de evaluación de 6 días

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

Tomando en cuenta solo el último día de operación, en PCMs tipo H se logra una mayor remoción de color ( $52.5 \pm 4.5\%$ ) con electrodo pequeño y membrana de celofán.

**TABLA 4.2** Resumen de porcentaje de remoción de color en función del tiempo

TIPO DE PCMs	TRATAMIENTOS	% DE REMOCIÓN DE COLOR ( $\bar{x} \pm s$ )		
		2DÍAS	4 DÍAS	6 DÍAS
PCMs TIPO H	T8	15.5 ± 9.1	27.7 ± 6.9	31.9 ± 5.5
	T9	10.8 ± 2.1	23.5 ± 6.4	25.6 ± 5.2
	T10	6.1 ± 3.5	14.8 ± 3.9	22.0 ± 7.7
	T11	32.2 ± 21.9	46.9 ± 8.9	52.5 ± 4.5
PCMs DE UNA CÁMARA	T12	16.7 ± 7.0	43.5 ± 2.6	45.8 ± 3.5
	T13	13.4 ± 11.3	18.4 ± 2.5	22.9 ± 3.8

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

En PCM de una cámara la mejor tasa de remoción del color ( $45.8 \pm 3.5\%$ ) se logra con una PCM con electrodo pequeño.

Además, el gráfico 4.2 muestra que al cuatro días se logra la mayor remoción de color ya que a partir del día 4 se observa una tendencia a mantenerse en un determinado valor de porcentaje de remoción de color esto debido a que el sustrato al pasar el tiempo va disminuyendo por el consumo bacteriano, asimismo la cantidad de electrones producidos también disminuye lo que provoca una disminución en la degradación de los colorantes ya que estos utilizan los electrones para su degradación.

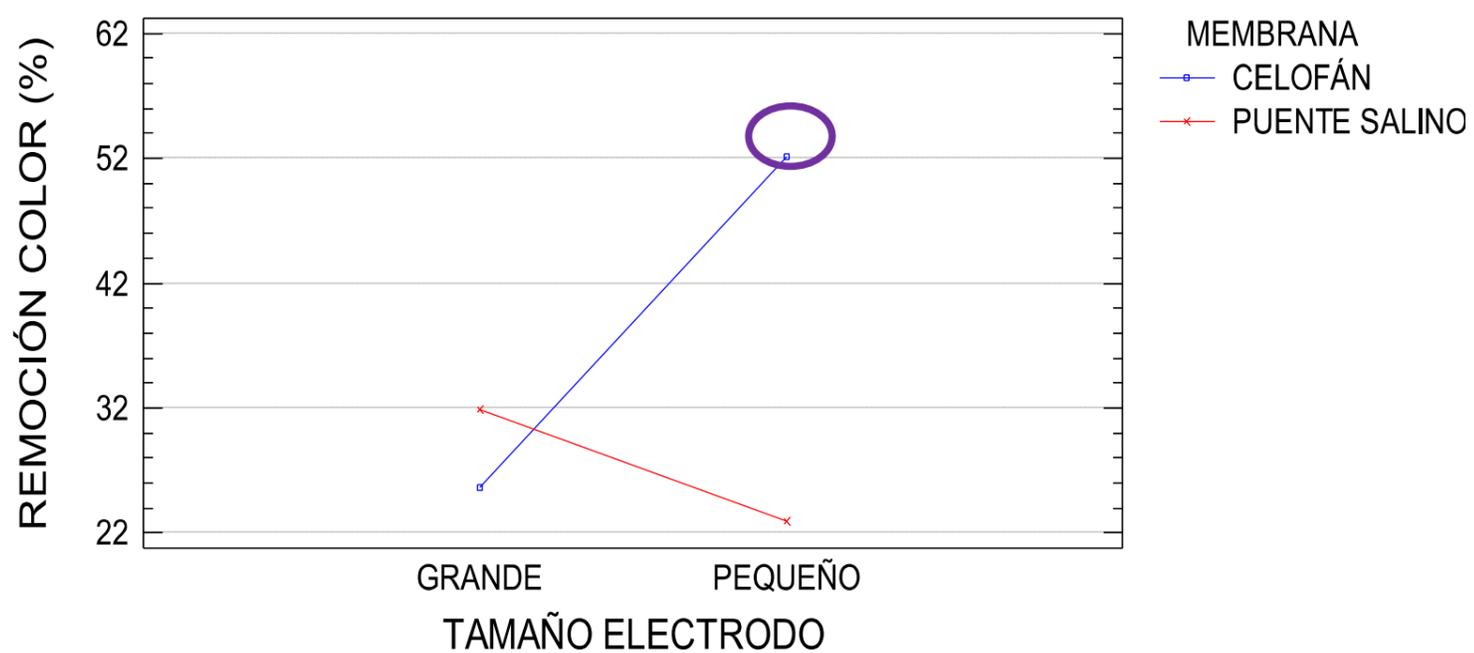
A pesar que la remoción de color obtenida es menor (53%) a las reportadas con otro tipo de PCMs como *Proteus hauseri* (75%) (Yann Chen et al., 2010), se podría mejorar, si las condiciones en especial de pH, tipo de sustrato y concentración, temperatura son controladas ya que son parámetros que se relacionan directamente con el crecimiento bacteriano. (Logan, 2008).

#### **4.3.1.1 Análisis de influencia de factores sobre el porcentaje de remoción de color (%RC)**

Para establecer la influencia que tiene la membrana de intercambio y el tamaño del electrodo sobre %RC en cada una de las PCMs (tipo H y una cámara) se realizó un análisis de varianza (ANOVA), consiguiendo los siguientes resultados, los datos completos del análisis estadístico se muestran en el anexo 3.

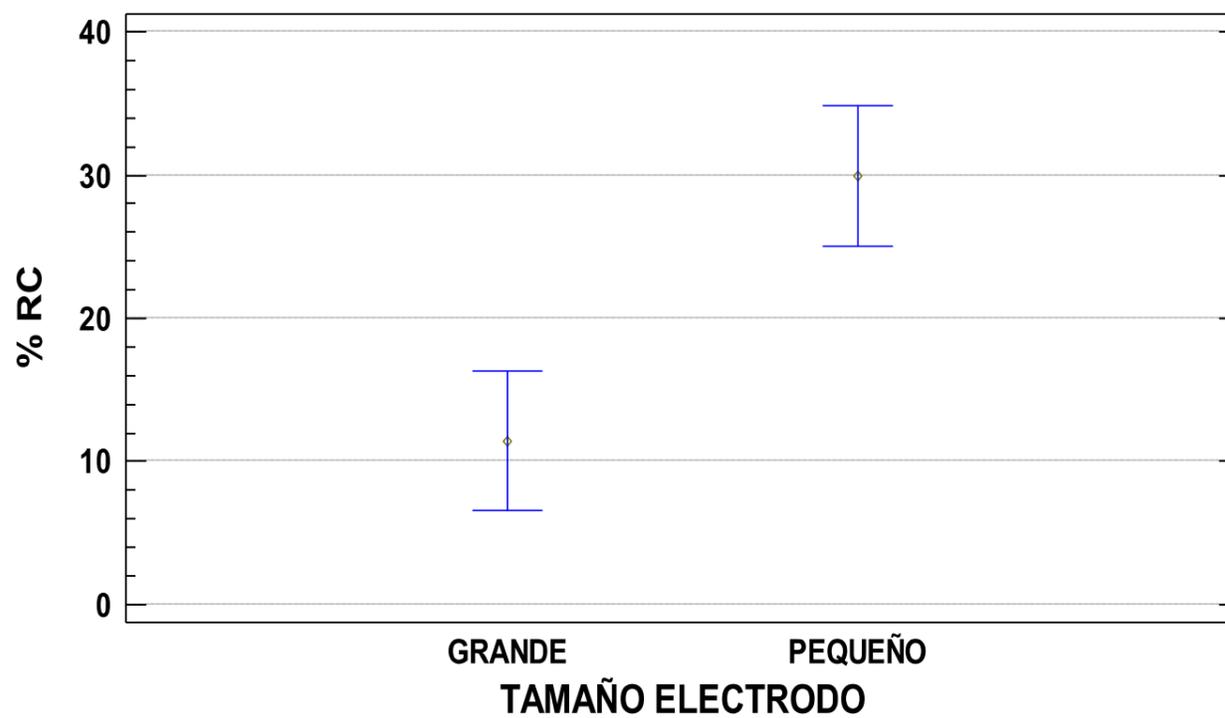
Para PCMs tipo H el tamaño de electrodo y membrana de intercambio tienen un efecto estadísticamente significativo sobre %RC con un 95.0% de nivel de confianza, además la interacción entre factores muestra una diferencia significativa, es decir, cada factor influye de diferente manera al %RC. Asimismo reiterando los resultados obtenidos en la sección 4.2.1 de una manera visual, la mejor remoción de color se logra con membrana de celofán y con un tamaño de electrodo pequeño como marca la circunferencia en el gráfico 4.3.

Para PCMs de una cámara el tamaño del electrodo tienen un efecto estadísticamente significativo sobre %RC con un 95.0% de nivel de confianza y la mejor remoción de color se logra con un tamaño de electrodo pequeño confirmando lo descrito en la sección 4.2.1, de una manera visual se muestra en el gráfico 4.4.



**GRÁFICO 4.3** Gráfico de interacciones, análisis ANOVA para %RC en PCMs tipo H

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017



**GRÁFICO 4.4** Gráfico de medias del porcentaje de remoción de color en PCMs de una cámara

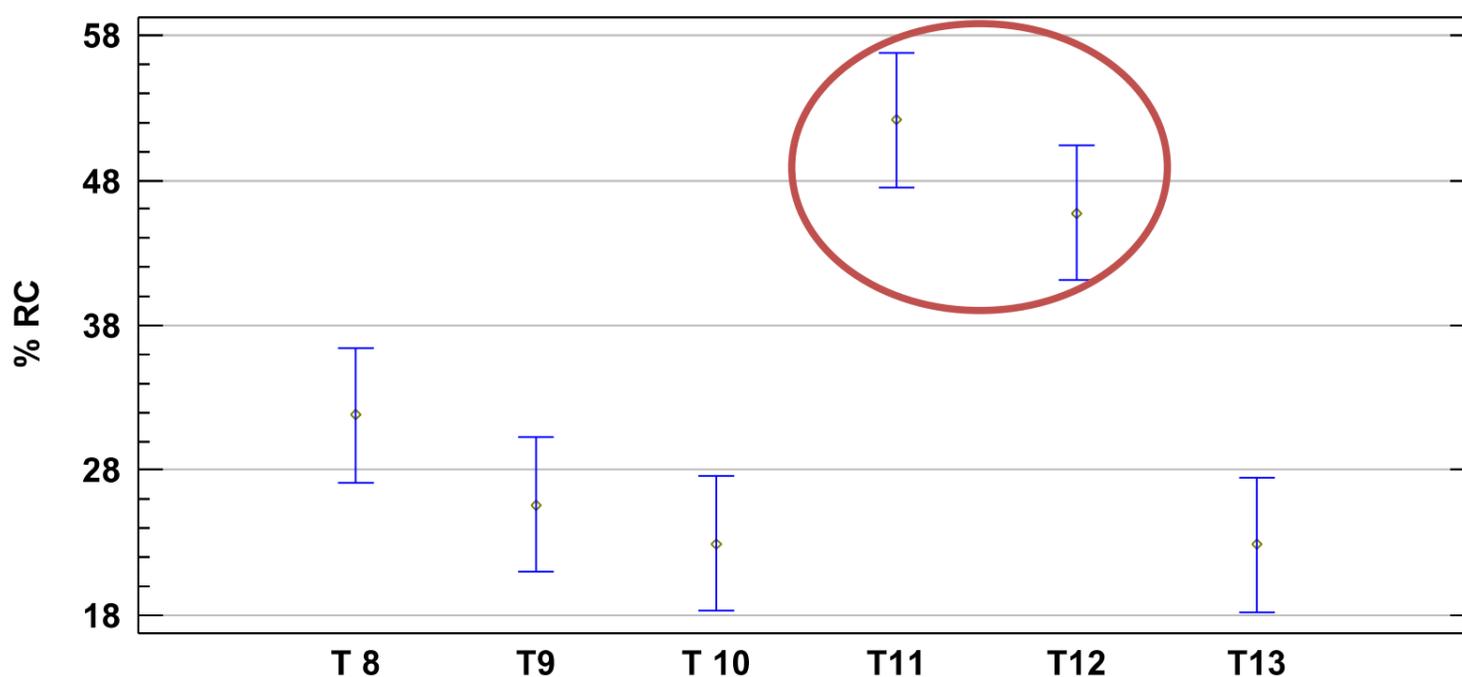
ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

#### 4.3.1.2 Análisis del porcentaje de remoción de color (%RC) entre PCM

Para establecer una diferencia estadística entre las PCMs se realizó una prueba de comparación utilizando el método de diferencia mínima significativa de Fisher (LSD) con un nivel de significancia del 0.05 (95% de confianza), los resultados se describen a continuación.

El gráfico 4.5 muestra el análisis LSD e indica que existen dos grupos con diferencia significativa, el primer grupo corresponde a los tratamientos 8, 9, 10 y 13, el segundo grupo los forman los tratamientos 11 y 12.

Con este análisis se determina estadísticamente que los tratamientos 11 y 12 son iguales y además son los mejores, reiterando que la mejor remoción se logra con electrodo pequeño y membrana de celofán como marca la circunferencia en el gráfico 4.5.



**GRÁFICO 4.5** Análisis de diferencia mínima significativa entre tratamientos para porcentaje de remoción de color en PCMs

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

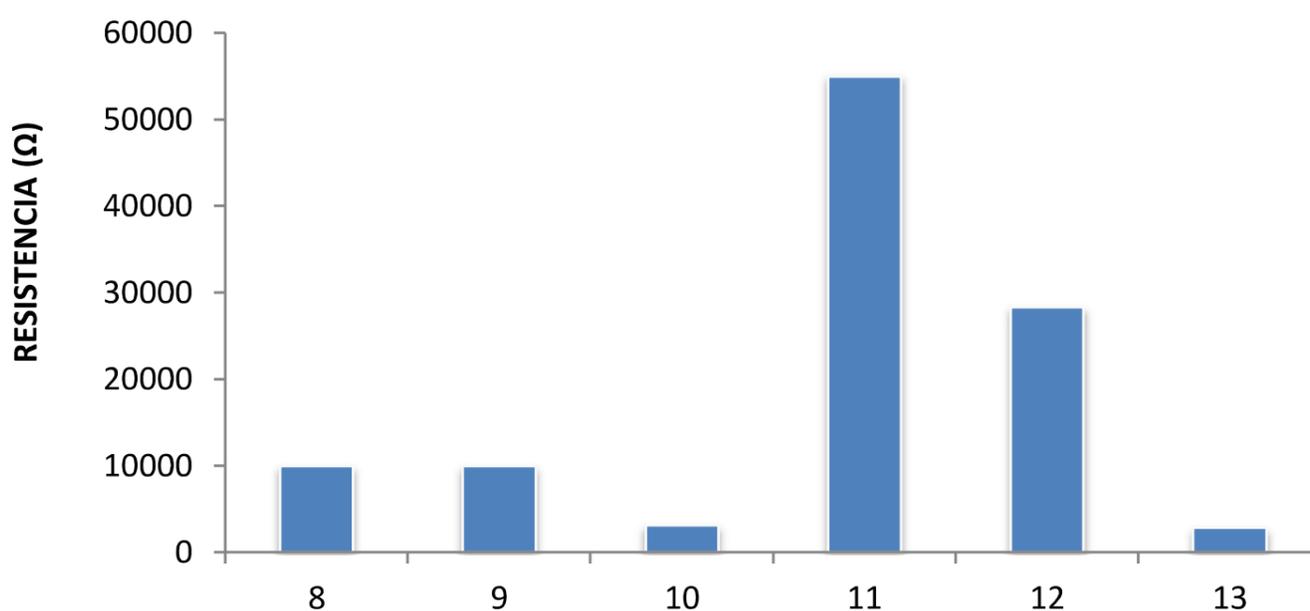
### 4.3.2 ANÁLISIS DE LA RESISTENCIA INTERNA ( $R_{int}$ ) EN PCM TIPO H Y DE UNA CÁMARA

Los datos de las resistencias interna de cada una de las repeticiones por cada tratamiento se muestran en el anexo 4. Sin embargo la tabla 4.3 y el gráfico 4.6 muestra los valores promedios de la  $R_{int}$  por cada tratamiento.

**TABLA 4.3** Resultados de resistencia interna por cada tratamiento

TIPO DE PCMs	TRATAMIENTOS	$R_{int}$ ( $\Omega$ ) ( $\bar{x} \pm s$ )
PCMs TIPO H	T8	10 000 $\pm$ 0
	T9	10 000 $\pm$ 0
	T10	3 167 $\pm$ 1 756
	T11	55 000 $\pm$ 0
PCMs DE UNA CÁMARA	T12	28 333 $\pm$ 23 094
	T13	2 833 $\pm$ 1 893

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017



**GRÁFICO 4.6** Resistencia interna por cada tratamiento

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

Las Resistencia interna en PCM tipo H van desde 3167  $\Omega$  hasta valores de 55000  $\Omega$  mientras que en PCMs con una sola cámara se tiene valores entre 2833  $\Omega$  y 28333  $\Omega$  esta variación de valores puede deberse a los materiales utilizados como membrana de celofán, puente salino y electrodo de grafito, además de la no homogeneidad del biofilm adherido al electrodo.

El gráfico 4.6 muestra que la menor resistencia en PCMs tipo H corresponde al tratamiento 10 que tiene un electrodo pequeño y puente salino con un valor de  $3167 \pm 1756 \Omega$  mientras que en PCMs de una cámara la menor resistencia interna corresponde al tratamiento 13 que tiene electrodo grande con un valor de  $2833 \pm 1893 \Omega$ .

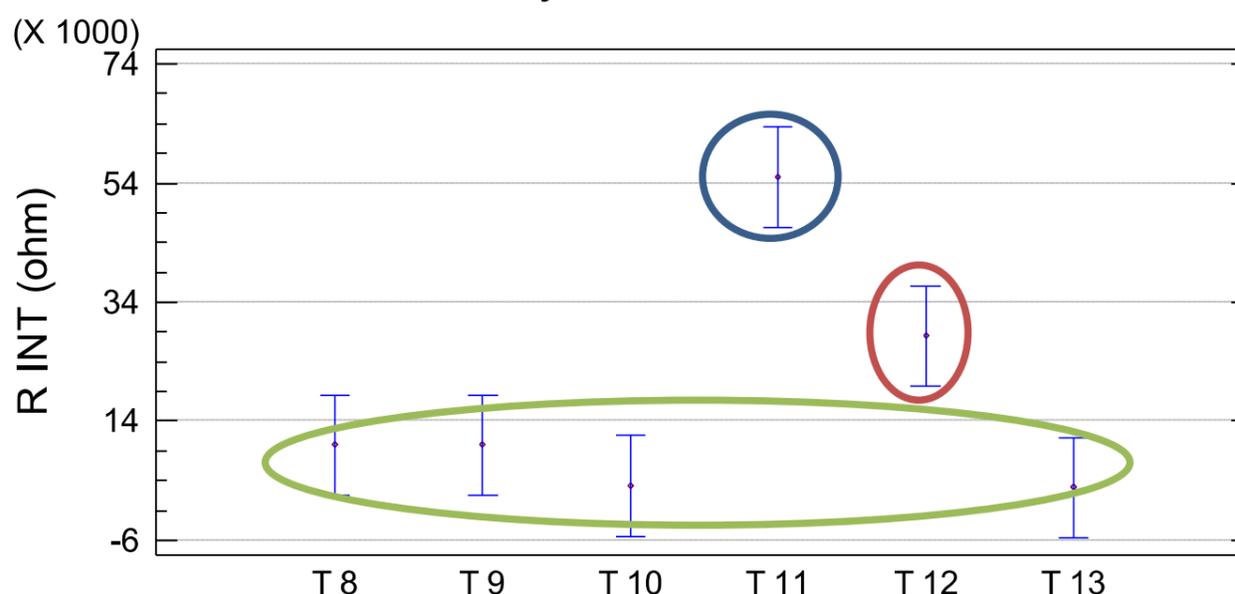
Estadísticamente no se puede determinar si existe influencia de la membrana de intercambio y el tamaño del electrodo sobre la  $R_{int}$  en cada una de las PCMs (tipo H y una cámara) ya que no se cumple con los supuestos para realizar un análisis de varianza (ANOVA) los resultados de supuestos se muestra en el anexo 5, sin embargo si se puede realizar un análisis de diferencia significativa como se muestra en el gráfico 4.7.

#### **4.3.2.1 Análisis de Resistencia interna entre PCMs**

Para establecer una diferencia estadística entre las PCMs se realizó una prueba de comparación utilizando el método de diferencia mínima significativa de Fisher (LSD) con un nivel de significancia del 0.05 (95% de confianza).

El gráfico 4.7 muestra el análisis LSD y se establecen tres grupo, marcados con diferentes colores, que muestran resultados con diferencia significativa, el primer grupo corresponde a los tratamientos 8, 9, 10 y 13, el segundo es el tratamiento 11 y el tercero es el tratamiento 12.

Con este análisis se determina estadísticamente que los tratamientos 10 y 13 son iguales y tiene los menores valores de resistencia interna, además los mayores valores de resistencia interna muestran los tratamientos 11 (PCM tipo H con membrana de celofán y electrodo pequeño) y tratamiento 12 (PCM de una cámara, membrana de celofán y electrodo pequeño).



**GRÁFICO 4.7** Análisis estadístico de diferencia mínima significativa para resistencia interna

Muestra claramente tres grupos que presentan diferencia significativa

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

#### 4.3.3 ANÁLISIS DEL POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (CA) EN PCMs TIPO H Y DE UN CÁMARA

Los datos de potencial a circuito abierto de cada una de las repeticiones por cada uno de los tratamientos se muestran en el anexo 11.

En la tabla 4.4 muestra los datos del potencial a circuito abierto promedio para cada uno de los tratamientos. En PCMs tipo H, el tratamiento 11 muestra el mayor potencial a circuito abierto, este corresponde a una PCM con tamaño de electrodo pequeño y membrana de celofán. En PCMs de una cámara el mayor potencial a circuito abierto se logra con el tratamiento 12, tratamiento que corresponde a una PCM con electrodo pequeño.

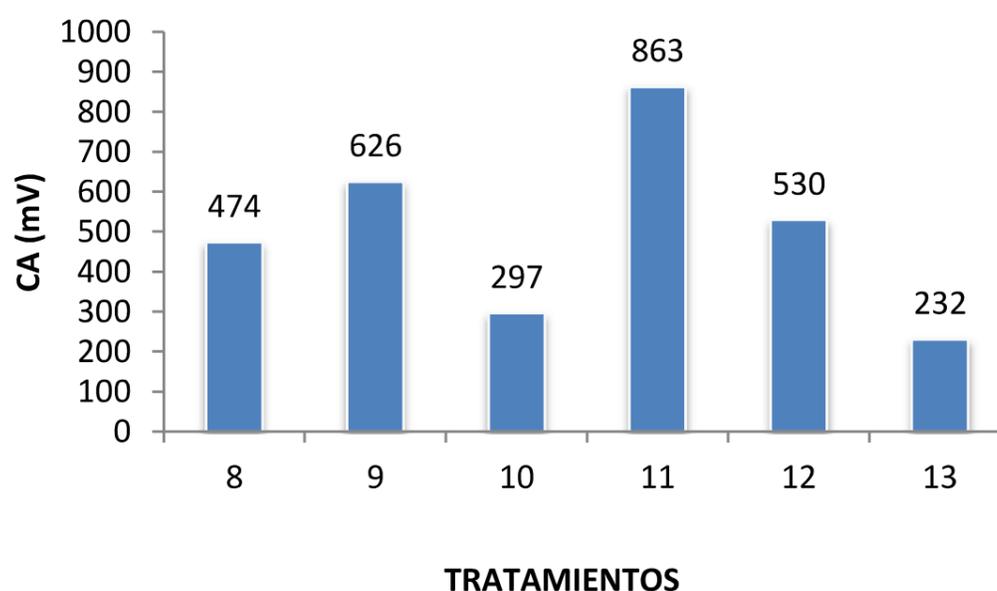
El gráfico 4.8 muestra una comparación visual de todos los tratamientos. En general, el potencial a circuito abierto en PCMs tipo H van desde  $297 \pm 171$  mV hasta valores de  $863 \pm 17$  mV mientras que en PCMs con una sola cámara se tiene valores entre  $232 \pm 101$  mV y  $530 \pm 32$  mV, es decir en PCMs tipo H el mayor potencia a circuito abierto se logra con membrana de celofán y electrodo

pequeño, mientras que para PCM de una cámara se logra el mayor potencial a circuito abierto en PCM con membrana de celofán y electrodo pequeño

**TABLA 4.4** Tabla resumen de resultados de potencial a circuito abierto (CA)

TIPO DE PCMs	TRATAMIENTOS	CA (mV) ( $\bar{x} \pm s$ )
PCMs TIPO H	8	477 ± 8
	9	626 ± 34
	10	297 ± 171
	11	863 ± 17
PCMs DE UNA CÁMARA	12	530 ± 32
	13	232 ± 101

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017



**GRÁFICO 4.8** Potencial a circuito abierto por cada tratamiento

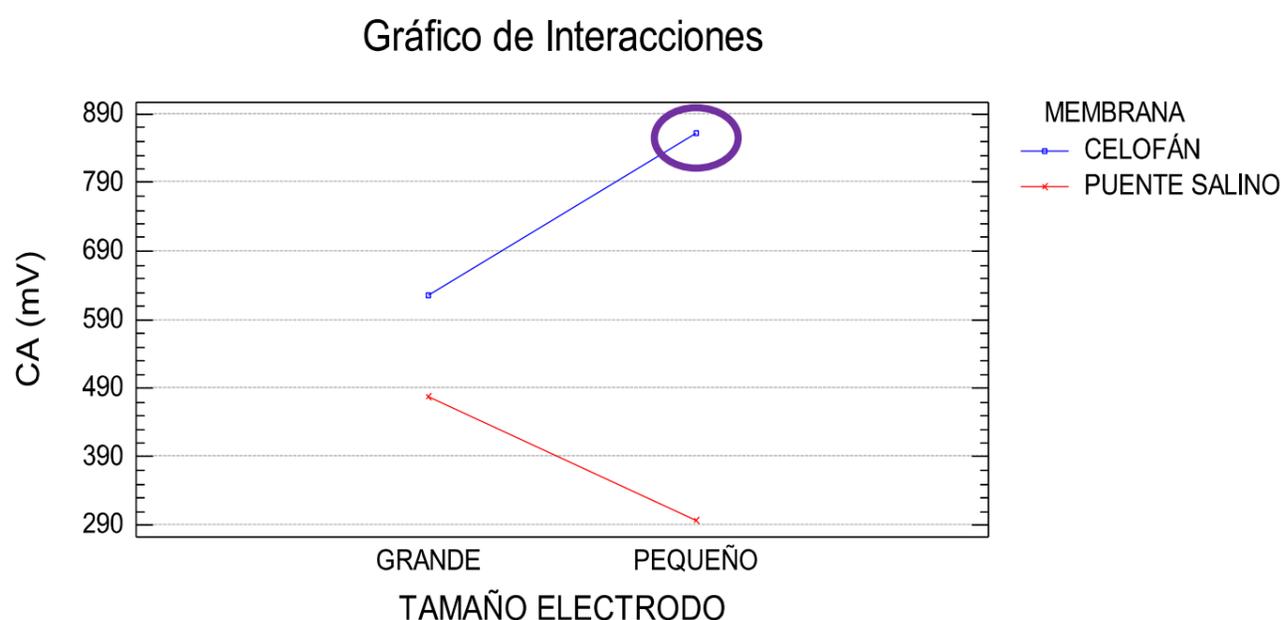
ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

#### 4.3.3.1 Análisis de influencia de factores sobre el potencial a circuito abierto

Para establecer la influencia que tiene la membrana de intercambio y el tamaño del electrodo sobre el potencial a circuito abierto (CA) en cada una de las PCMs (tipo H y una cámara) se realizó un análisis de varianza (ANOVA), los mismos que

se representan en el gráfico 4.9. Los datos completos del análisis estadístico se muestran en el anexo 7.

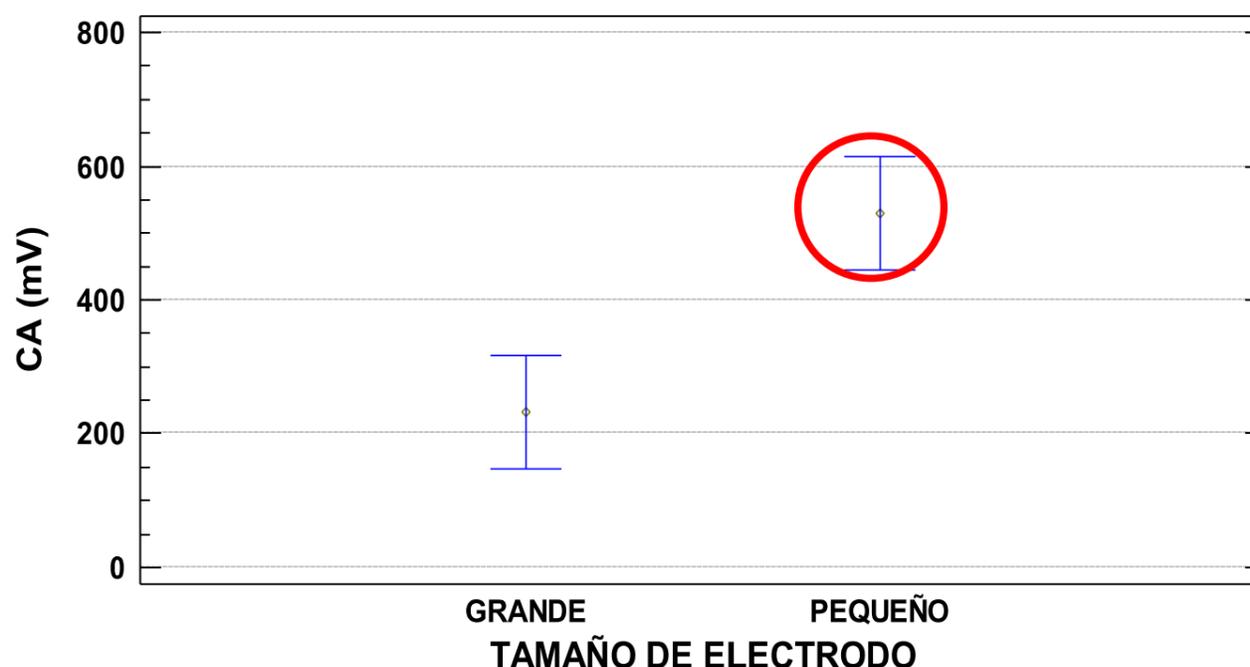
Para PCMs tipo H la membrana de intercambio tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el potencial a circuito abierto con un 95.0% de nivel de confianza, además la interacción entre factores muestra una diferencia significativa, es decir cada factor influye de diferente manera sobre el potencial a circuito abierto, reiterando los resultados obtenidos en la sección 4.3.3, de una manera visual la mejor CA se logra con membrana de celofán y con un tamaño de electrodo pequeño como marca la circunferencia en el gráfico 4.9.



**GRÁFICO 4.9** Gráfico de interacciones, análisis ANOVA para potencial a circuito cerrado para PCM tipo H

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

Para PCMs de una cámara el tamaño del electrodo tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el potencial a circuito abierto con un 95.0% de nivel de confianza y el mejor potencial a circuito abierto se logra con un tamaño de electrodo pequeño (marcado con rojo) confirmando lo descrito en la sección 4.3.3, de una manera visual se muestra en el gráfico 4.10.



**GRÁFICO 4.10** Gráfico de medias de potencial a circuito abierto en PCM de una cámara

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

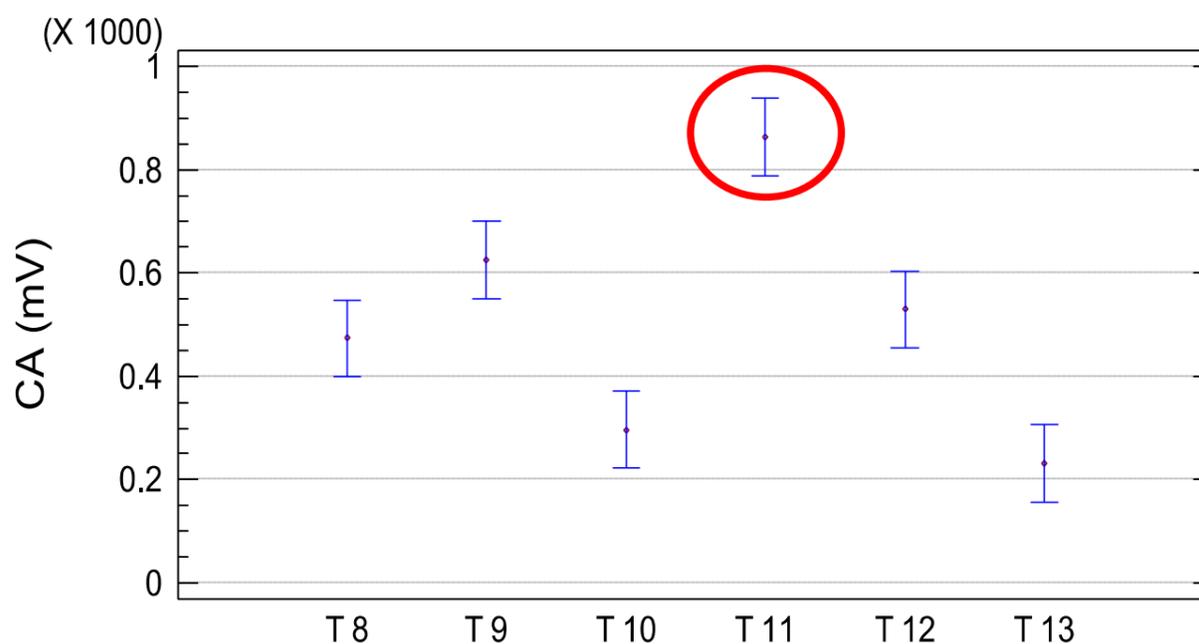
#### 4.3.3.2 Análisis de potencial a circuito abierto (CA) entre PCMs

Para establecer una diferencia estadística entre las PCMs se realizó una prueba de comparación utilizando el método de diferencia mínima significativa de Fisher (LSD) con un nivel de significancia del 0.05 (95% de confianza), los resultados se describen a continuación.

El gráfico 4.11 muestra el análisis LSD e indica que existen cuatro grupos que muestran resultados con diferencia significativa; el primer grupo entre los tratamientos 8 y 12, el segundo entre los tratamientos 9 y 12, el tercer grupo entre los tratamientos 10 y 13 y el cuarto grupo es el tratamiento 11.

Con este análisis se determina estadísticamente que el tratamiento 11 presenta diferencia significativa con un nivel de confianza del 95% con respecto a los demás tratamiento, el gráfico 4.11 muestra que el tratamiento 11 tiene el mayor potencial a circuito abierto de  $863 \pm 17\text{mV}$  (marcado con rojo), reiterando que el

mejor potencial a circuito abierto se logra con electrodo pequeño y membrana de celofán.



**GRÁFICO 4.11** Análisis por diferencia mínima significativa para potencial a circuito abierto en PCMs tipo H y de una cámara

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

Los valores obtenidos se encuentran por debajo del valor teórico ( $\sim 1.2$  V tomando como sustrato acetato de sodio) (Logan, 2008), esto se debe probablemente a las pérdidas parasitas que corresponde al proceso de competencia con el sustrato como son: fermentación, metanogénesis y respiración anaerobia y a los procesos propios de la biomasa (Cervantes Astorga, 2011).

#### 4.3.4 ANÁLISIS DEL POTENCIAL A CIRCUITO CERRADO (CC)

Los datos del potencial a circuito cerrado (CC) para cada uno de los tratamientos se muestran en el anexo 8.

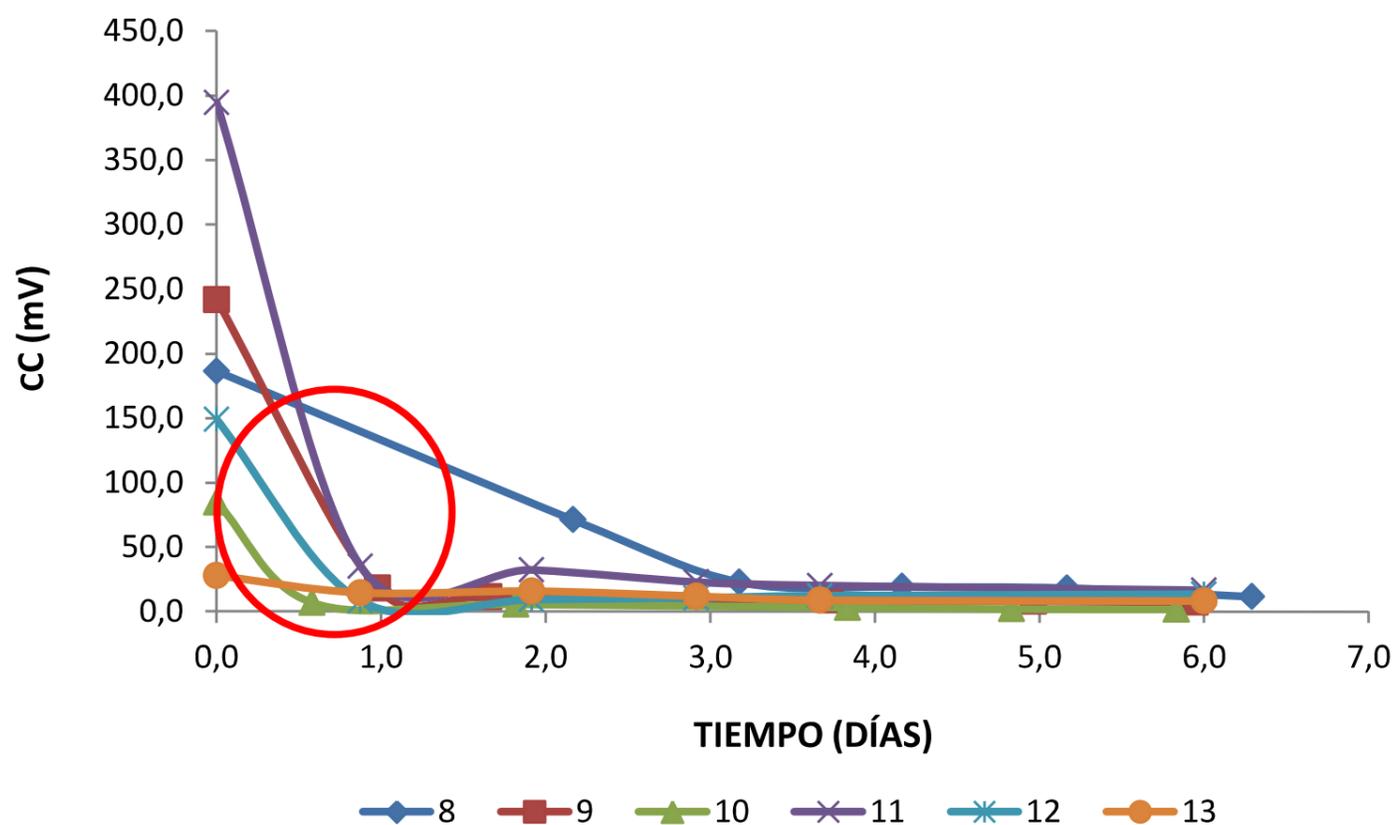
El potencial a circuito cerrado se determinó en función del tiempo mostrando un decaimiento muy rápido como se muestra en la tabla 4.5 la misma que resume el CC en función del tiempo.

De una manera visual el gráfico 4.12 muestra una tendencia muy definida a disminuir el potencial a circuito cerrado en aproximadamente 24 h (marca roja) esto debido al consumo del sustrato como menciona Cervantes (2011), además se debe tomar en cuenta que las mediciones se realizaron cada 24 h lo cual no permite observar ningún pico máximo de potencia a circuito cerrado como los reportados por Yann Chen et al. (2010) ya que este pico se observa aproximadamente en 5 h.

**TABLA 4.5** Tabla resumen de potencial a circuito cerrado promedio con respecto al tiempo

Tiempo (días)	<b>8</b> CC (mV)	Tiempo (días)	<b>9</b> CC (mV)
0.0	186.3 ± 11.6	0.0	241.7 ± 11.8
2.2	71.2 ± 66.8	1.0	18.1 ± 2.2
3.2	22.7 ± 5.4	1.7	11.3 ± 2.9
4.2	19.3 ± 10.8	3.7	8.7 ± 2.3
5.2	18.1 ± 4.6	5.0	7.9 ± 2.6
6.3	11.4 ± 1.3	5.9	7.3 ± 2.6
Tiempo (días)	<b>10</b> CC (mV)	Tiempo (días)	<b>11</b> CC (mV)
0.0	84.7 ± 61.3	0.0	394.3 ± 11.3
0.6	6.7 ± 5.5	0.9	35.0 ± 5.6
1.8	5.6 ± 4.5	1.9	32.3 ± 4.5
3.8	3.1 ± 2.5	2.9	22.9 ± 5.3
4.8	1.9 ± 1.3	3.7	20.2 ± 5.7
5.8	1.7 ± 1.0	6.0	16.5 ± 5.0
Tiempo (días)	<b>12</b> CC (mV)	Tiempo (días)	<b>13</b> CC (mV)
0.0	148.8 ± 82.7	0.0	28.0 ± 18.6
0.9	8.4 ± 7.6	0.9	14.6 ± 13.6
1.9	9.3 ± 9.3	1.9	15.9 ± 17.2
2.9	10.7 ± 8.9	2.9	11.9 ± 16.6
3.7	12.2 ± 6.5	3.7	8.8 ± 11.6
6.0	13.5 ± 8.2	6.0	8.1 ± 8.5

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017



**GRÁFICO 4.12** Potencial a circuito cerrado en función del tiempo para cada tratamiento

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

El potencial a circuito cerrado en PCMs tipo H van desde  $84.7 \pm 61.3$  mV hasta valores de  $394.3 \pm 11.3$  mV mientras que en PCMs de una cámara se tiene valores entre  $28.0 \pm 18.6$  mV y  $148.8 \pm 82.7$  mV, es decir en PCMs tipo H el mayor CC se logra con membrana de celofán y electrodo pequeño, mientras que para PCM de una cámara se logra el mayor CC en PCM con membrana de celofán y electrodo pequeño a pesar que tiene una desviación estándar muy grande es decir los datos son muy variados.

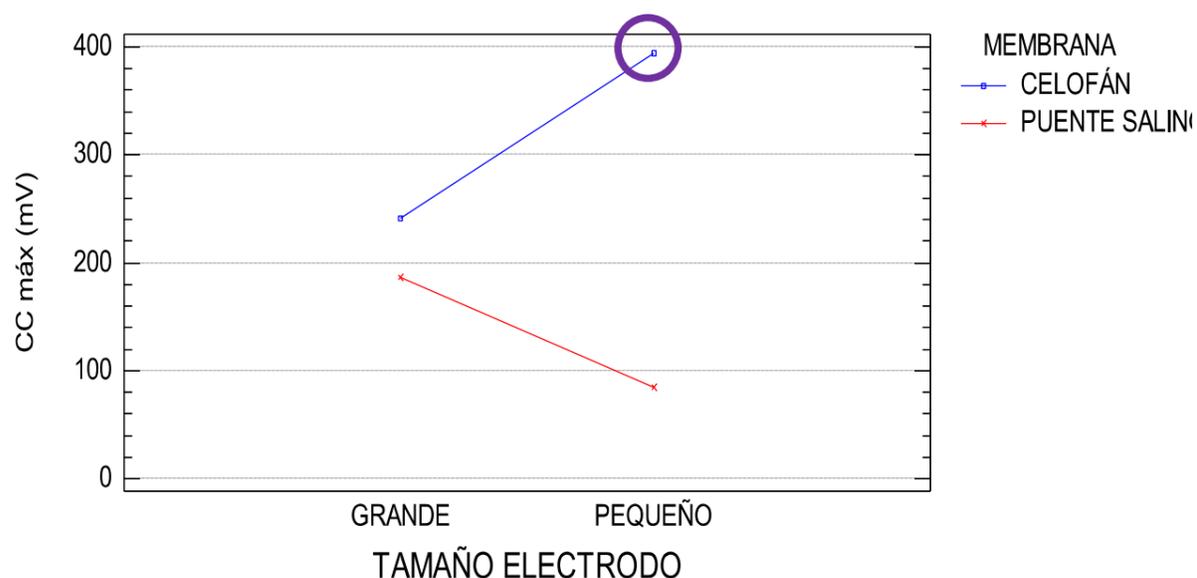
En relación a lo reportado en otros estudios en los que se logra potenciales menores que 250 mV a circuito cerrado (Yann Chena et al., 2010), el potencial obtenido es mayor, esto puede ser debido a que los electrodos fueron modificados previamente con el crecimiento de biofilm permitiendo de esta manera tener una mayor cantidad de bacterias electrogénicas en contacto directo

con el electrodo y por tanto una mejor transferencias de electrones. (Cervantes, 2011).

#### 4.3.4.1 Análisis de influencia de factores sobre el potencial a circuito cerrado

Para establecer la influencia que tiene la membrana de intercambio y el tamaño del electrodo sobre el potencial a circuito cerrado (CC) en cada una de las PCMs (tipo H y una cámara) se realizó un análisis de varianza (ANOVA), obtenido los siguientes resultados, los datos completos del análisis estadístico se muestran en el anexo 9.

Para PCMs tipo H la membrana de intercambio tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el potencial a circuito cerrado con un 95.0% de nivel de confianza, además la interacción entre factores muestra una diferencia significativa es decir cada factor influye de diferente manera al potencial a circuito cerrado, reiterando los resultados obtenidos en la sección 4.3.4, el mejor potencial a circuito cerrado se logra con membrana de celofán y con un tamaño de electrodo pequeño como marca la circunferencia en el gráfico 4.13.

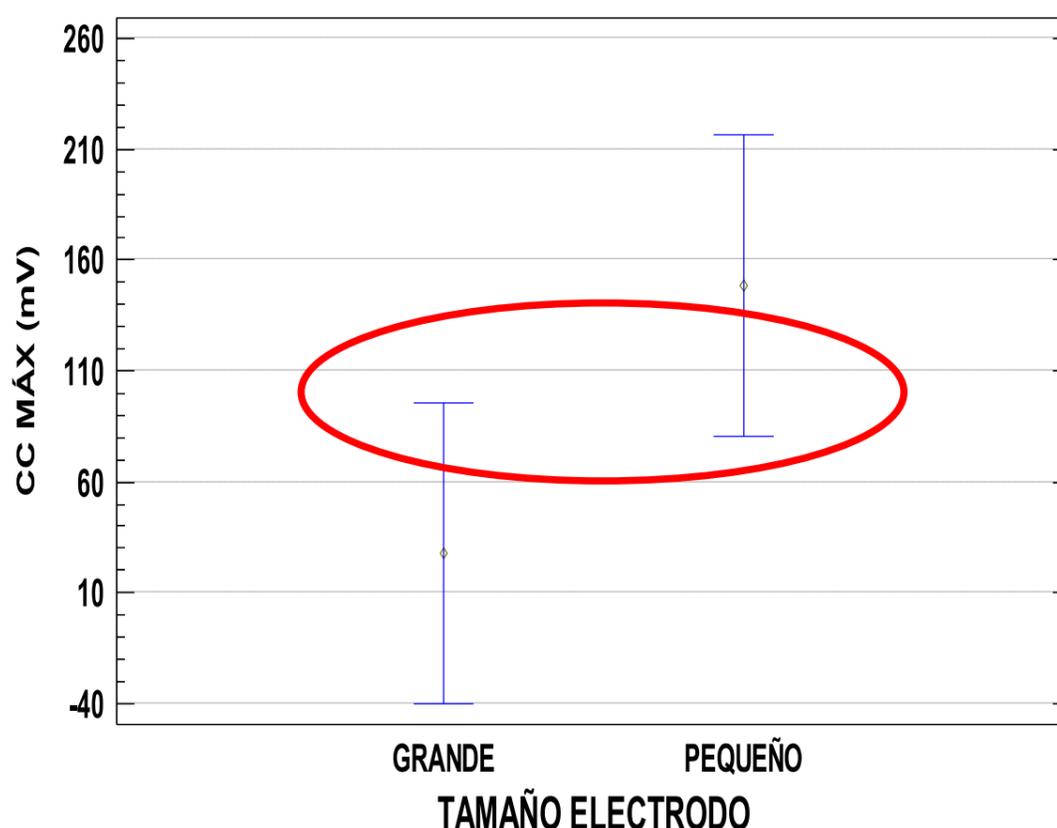


**GRÁFICO 4.13** Gráfico de interacciones, análisis ANOVA para CC en PCM tipo H

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

Para PCMs de una cámara el tamaño del electrodo no tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el potencial a circuito cerrado con un 95.0%

de nivel de confianza es decir el tamaño del electrodo no influye sobre el potencial a circuito cerrado en PCM de una cámara, confirmando lo descrito en la sección 4.3.4, de una manera visual se muestra en el gráfico 4.14 donde se sobreponen los datos marcados con rojo.



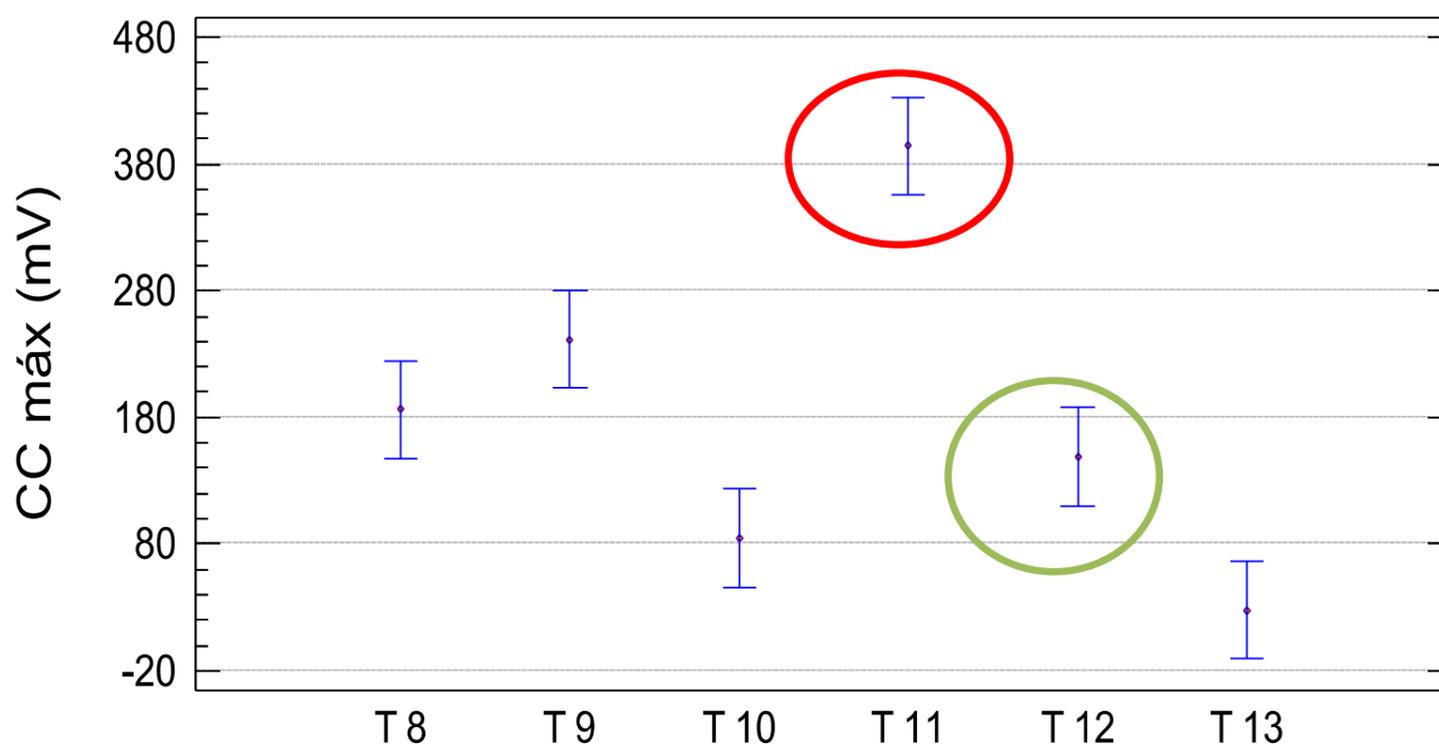
**GRÁFICO 4.14** Gráfico de medias de potencial a circuito cerrado (CC) en PCM de una cámara.

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

#### 4.3.4.2 Análisis del potencial a circuito cerrado (CC) entre PCMs

Para establecer una diferencia estadística entre las PCMs se realizó una prueba de comparación utilizando el método de diferencia mínima significativa de Fisher (LSD) con un nivel de significancia del 0.05 (95% de confianza), los resultados se muestran en el gráfico 4.15.

El gráfico 4.15 muestra el análisis LSD e indica que existen cuatro grupos que muestran resultados con diferencia significativa; el primer grupo entre los tratamientos 8 y 12, el segundo entre el tratamiento 8 y 9 y el tercero entre el tratamiento 10, 12 y 13 finalmente el cuarto grupo el tratamiento 11.



**GRÁFICO 4.15** Análisis estadístico de diferencia mínima significativa para el potencial a circuito cerrado en PCMs tipo H y de una cámara

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

Con este análisis se determina estadísticamente que el tratamiento 11 es el mejor (marcado con rojo), reiterando que la mejor remoción se logra con electrodo pequeño y membrana de celofán en PCMs tipo H y en PCMs de una cámara el mejor potencial a circuito cerrado se logra con electrodo pequeño (marcado con verde) aunque no existe diferencia estadística con las demás PCMs tipo H (8, 9,10).

#### 4.3.5 ANÁLISIS DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE (I)

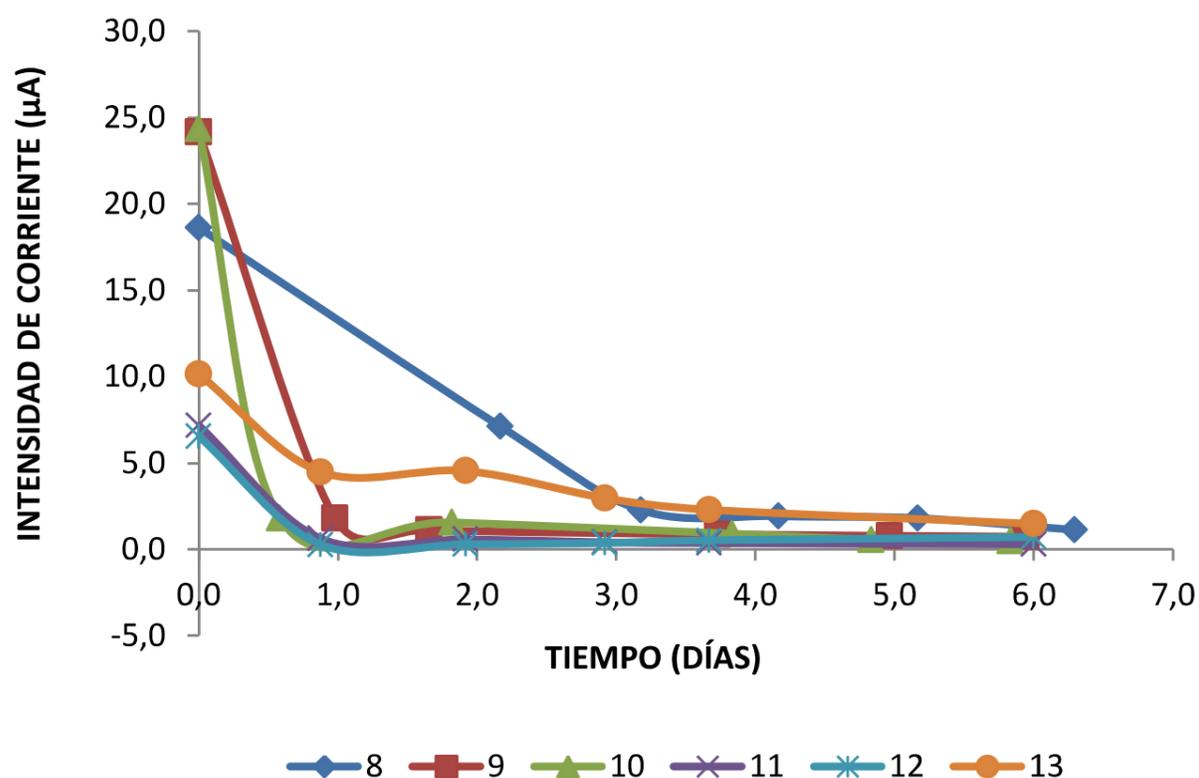
Los datos de intensidad de corriente para cada uno de los tratamientos se muestran en el anexo 10, sin embargo. La tabla 4.6 muestra el promedio de la intensidad de corriente generada de cada uno de los tratamientos en función del tiempo.

Los resultados muestran que la mayor intensidad de corriente se genera al inicio de la operación. El gráfico 4.16 muestra una tendencia muy definida a disminuir la intensidad de corriente en aproximadamente 24 h tomando en cuenta que las mediciones se realizaron cada 24 h, razón por la cual no se observa ningún pico máximo de corriente antes de ese tiempo, además la disminución de la corriente se debe a que al inicio tenemos una mayor cantidad de sustrato y a medida que transcurre el tiempo este va consumiéndose generando menor intensidad de corriente como ocurre con el potencial a circuito cerrado, ya que estos parámetros se relacionan de una manera directa con la ley de Ohm.

**TABLA 4.6** Resumen de intensidad de corriente con respecto al tiempo

Tiempo (días)	<b>T8</b> I (uA) ( $\bar{x} \pm s$ )	Tiempo (días)	<b>T9</b> I (uA) ( $\bar{x} \pm s$ )
0.0	18.6 ± 1.1	0.0	24.2 ± 1.2
2.2	7.1 ± 6.7	1.0	1.8 ± 0.2
3.2	2.3 ± 0.5	1.7	1.1 ± 0.3
4.2	1.9 ± 1.1	3.7	0.9 ± 0.2
5.2	1.8 ± 0.5	5.0	0.8 ± 0.3
6.3	1.1 ± 0.1	5.9	0.7 ± 0.3
Tiempo (días)	<b>T10</b> I (uA) ( $\bar{x} \pm s$ )	Tiempo (días)	<b>T11</b> I (uA) ( $\bar{x} \pm s$ )
0.0	24.4 ± 7.5	0.0	7.2 ± 0.3
0.6	1.8 ± 1.3	0.9	0.6 ± 0.1
1.8	1.6 ± 1.3	1.9	0.6 ± 0.1
3.8	0.9 ± 0.7	2.9	0.4 ± 0.1
4.8	0.6 ± 0.3	3.7	0.4 ± 0.1
5.8	0.5 ± 0.2	6.0	0.3 ± 0.1
Tiempo (días)	<b>T12</b> I (uA) ( $\bar{x} \pm s$ )	Tiempo (días)	<b>T13</b> I (uA) ( $\bar{x} \pm s$ )
0.0	6.5 ± 4.9	0.0	10.2 ± 2.9
0.9	0.3 ± 0.0	0.9	4.5 ± 2.5
1.9	0.3 ± 0.1	1.9	4.6 ± 2.8
2.9	0.4 ± 0.1	2.9	3.0 ± 2.8
3.7	0.5 ± 0.3	3.7	2.3 ± 1.9
6.0	0.7 ± 0.7	6.0	1.5 ± 1.3

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017



**GRÁFICO 4.16** Curvas de Intensidad de corriente en función del tiempo para cada tratamiento

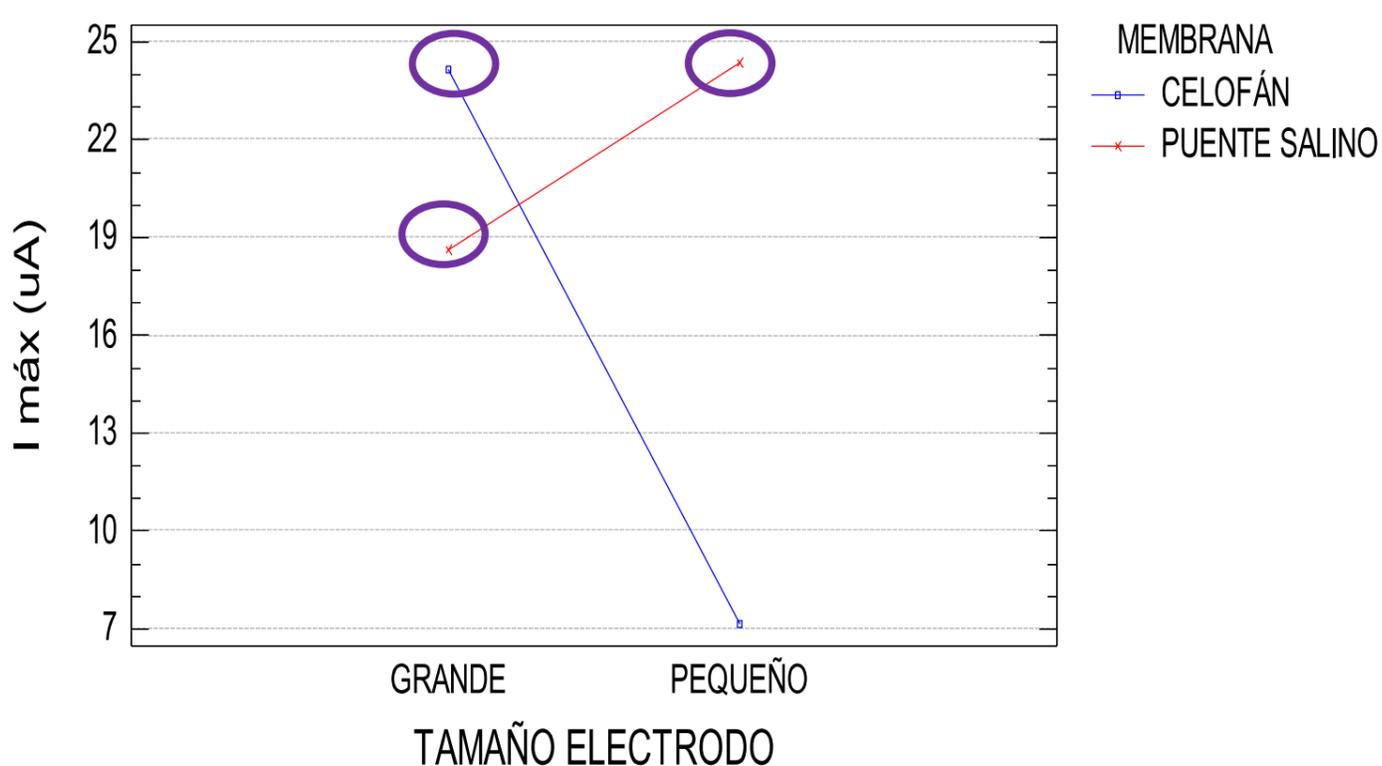
ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

En el gráfico 4.16 se muestra que el tratamiento 13 (PCM de una cámara con electrodo grande) mantiene su intensidad de corriente por un periodo de 24 h aproximadamente y decae al tercer día, es decir se mantiene en un nivel mayor por un periodo más grande que los demás tratamientos. Si se relaciona con el tratamiento 12 que corresponde a una PCM de una cámara con electrodo pequeño y tomamos en cuenta que esta PCM tienen una resistencia interna menor que el tratamiento 13, se puede decir que la resistencia controla el paso de los electrones y por tanto la intensidad de corriente.

#### 4.3.5.1 Análisis de influencia de factores sobre la intensidad de corriente

Para establecer la influencia que tiene la membrana de intercambio y el tamaño del electrodo sobre la intensidad de corriente en cada una de las PCMs (tipo H y una cámara) se realizó un análisis de varianza (ANOVA), obteniendo los siguientes resultados representados en el gráfico 4.17, los datos completos del análisis estadístico se muestran en el anexo 11.

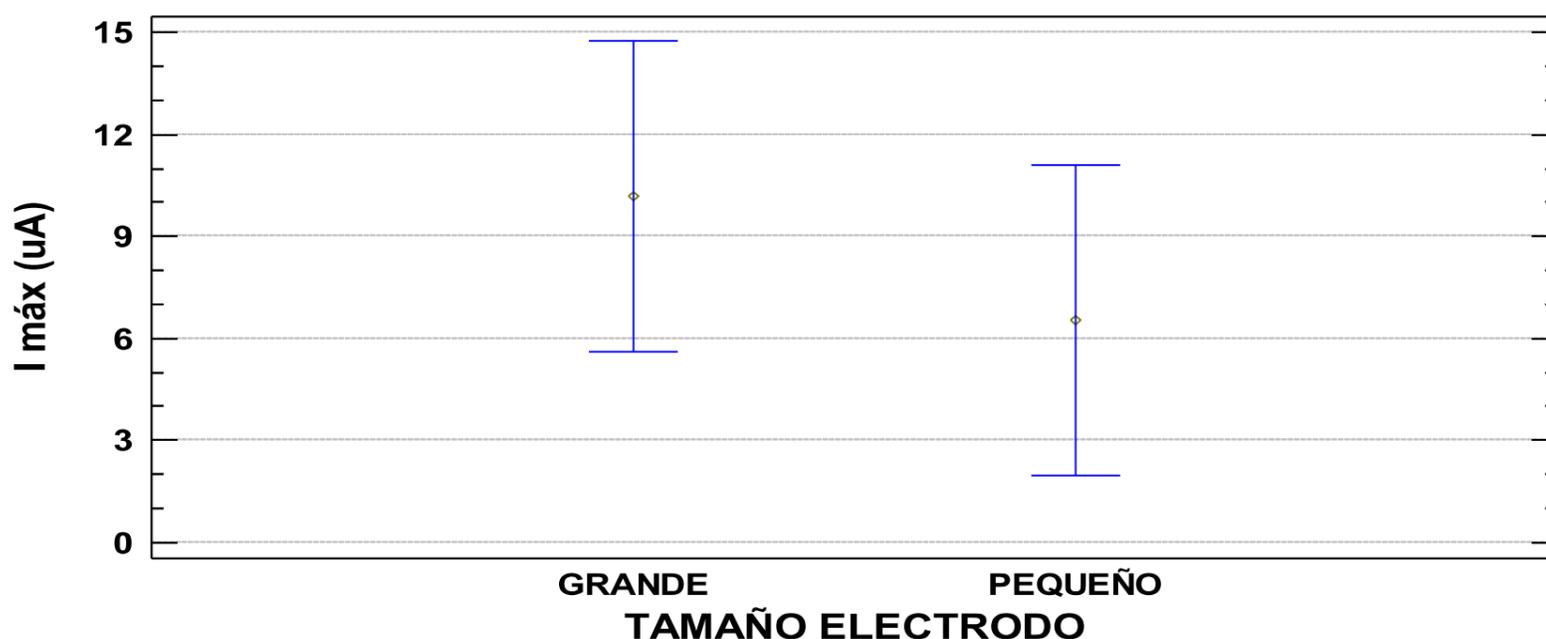
Para PCMs tipo H el tamaño del electrodo y el tipo de membrana de intercambio tienen un efecto estadísticamente significativo con un 95.0% de nivel de confianza, además la interacción entre factores muestra una diferencia significativa, es decir, cada factor influye de diferente manera a la intensidad de corriente, de una manera visual la mejor intensidad de corriente se logra con membrana de celofán y puente salino y con tamaño de electrodo pequeño y grande como muestra el gráfico 4.17 marcando con una circunferencia los mayores valores de intensidad de corriente.



**GRÁFICO 4.17** Gráfico de interacciones, análisis ANOVA para intensidad de corriente en PCMs tipo H

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

Para PCMs de una cámara el tamaño del electrodo no tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la intensidad de corriente con un 95.0% de nivel de confianza, es decir el tamaño del electrodo no influye en la intensidad de corriente en PCMs de una cámara como se muestra en el gráfico 4.18, sin embargo se relaciona con la resistencia interna como se explicó en la sección 4.3.5.



**GRÁFICO 4.18** Gráfico de medias de intensidad de corriente en PCM de una cámara.

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

Para determinar cuál de las PCMs presentar mejor intensidad de corriente fue necesario realizar un análisis estadístico como se muestra en el análisis de intensidad de corriente entre PCMs.

#### 4.3.5.2 Análisis de la intensidad de corriente entre PCM

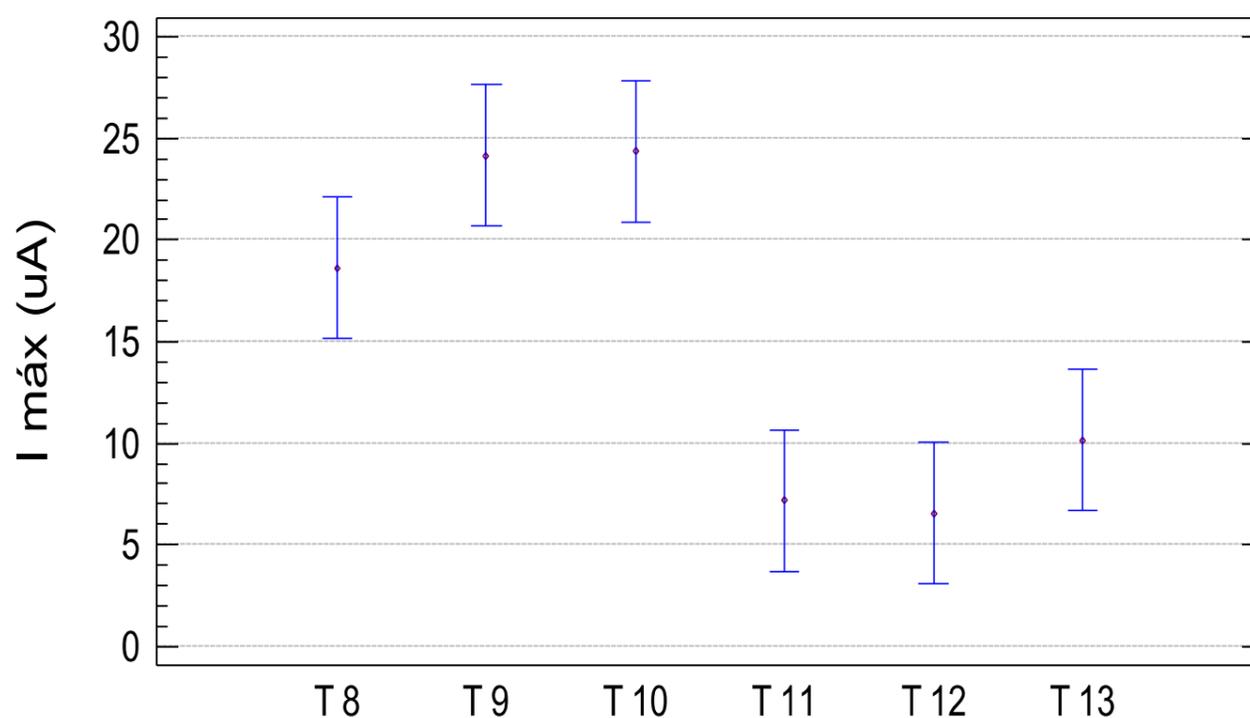
Para establecer una diferencia estadística entre las PCMs se realizó una prueba de comparación utilizando el método de diferencia mínima significativa de Fisher (LSD) con un nivel de significancia del 0.05 (95% de confianza), los resultados se describen a continuación.

El gráfico 4.19 muestra el análisis LSD e indica que existen dos grupos que muestran resultados con diferencia significativa; el primer grupo entre los tratamientos 8,9 y 10, el segundo entre los tratamientos 11,12 y 13.

Los resultados de la comparación por LSD muestran que los tratamientos 8, 9,10 no presentan diferencia significativa entre ellos pero si con los demás tratamientos. Los tratamientos 8, 9 y 10 tienen los mejores valores de intensidad

de corriente que son:  $18.6 \pm 1.1 \mu\text{A}$ ,  $24.2 \pm 1.2 \mu\text{A}$  y  $24.4 \pm 7.5 \mu\text{A}$  respectivamente.

La intensidad de corriente obtenida es menor a la reportada en estudios anteriores ( $80 \mu\text{A}$ ) (Yann Chen et al., 2010) este valor se relaciona con la resistencia interna por medio de la ley de Ohm, además se da una gran pérdida de corriente ya que los colorantes que se encuentran en las aguas residuales generalmente son colorantes azoicos los mismos que compiten con la generación de energía ya que estos necesitan electrones para que sus cadenas sean degradadas. (Jie Cai et al., 2012)



**GRÁFICO 4.19** Análisis estadístico de diferencia mínima significativa para intensidad de corriente entre PCMs

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

#### 4.3.6 ANÁLISIS DE LA DENSIDAD DE POTENCIA ( $D_p$ )

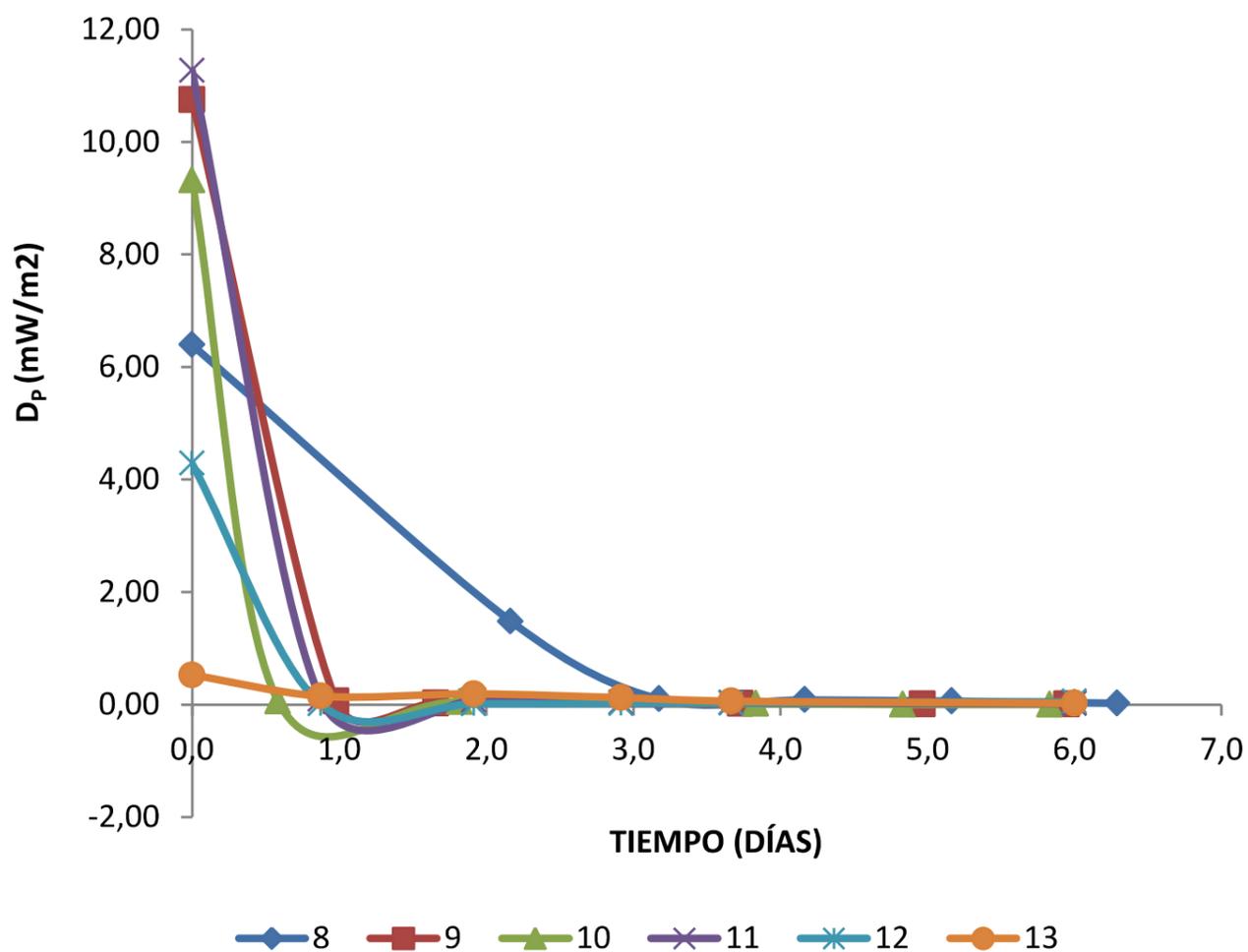
Los datos de potencia eléctrica para cada uno de los tratamientos se muestran en el anexo 12, mientras que la tabla 4.7 muestra el promedio de la densidad de potencia de los tratamientos en función del tiempo.

Los resultados muestran que la mayor densidad de potencia se genera al inicio de la operación como se muestra en el gráfico 4.20, además muestra una tendencia muy definida a disminuir la densidad de potencia en aproximadamente 24 h tomando en cuenta que las mediciones se realizaron cada 24 h razón por la cual no se observa ningún pico máximo de densidad de potencia antes de este periodo.

**TABLA 4.7** Tabla resumen de densidad de potencia eléctrica con respecto al tiempo

Tiempo (días)	<b>T8</b>	Tiempo (días)	<b>T9</b>
	$D_P$ (mw/m <sup>2</sup> )		$D_P$ (mw/m <sup>2</sup> )
0.0	6.40 ± 0.79	0.0	10.75 ± 1.04
2.2	1.48 ± 2.22	1.0	0.06 ± 0.01
3.2	0.10 ± 0.05	1.7	0.02 ± 0.01
4.2	0.08 ± 0.09	3.7	0.01 ± 0.01
5.2	0.06 ± 0.03	5.0	0.01 ± 0.01
6.3	0.02 ± 0.01	5.9	0.01 ± 0.01
Tiempo (días)	<b>T10</b>	Tiempo (días)	<b>T11</b>
	$D_P$ (mw/m <sup>2</sup> )		$D_P$ (mw/m <sup>2</sup> )
0.0	9.33 ± 7.77	0.0	11.27 ± 0.64
0.6	0.07 ± 0.06	0.9	0.09 ± 0.03
1.8	0.05 ± 0.05	1.9	0.08 ± 0.02
3.8	0.02 ± 0.02	2.9	0.04 ± 0.02
4.8	0.01 ± 0.00	3.7	0.03 ± 0.02
5.8	0.00 ± 0.00	6.0	0.02 ± 0.01
Tiempo (días)	<b>T12</b>	Tiempo (días)	<b>T13</b>
	$D_P$ (mw/m <sup>2</sup> )		$D_P$ (mw/m <sup>2</sup> )
0.0	4.28 ± 4.17	0.0	0.52 ± 0.35
0.9	0.01 ± 0.01	0.9	0.15 ± 0.15
1.9	0.01 ± 0.01	1.9	0.18 ± 0.24
2.9	0.02 ± 0.01	2.9	0.12 ± 0.20
3.7	0.03 ± 0.02	3.7	0.06 ± 0.10
6.0	0.05 ± 0.07	6.0	0.03 ± 0.04

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

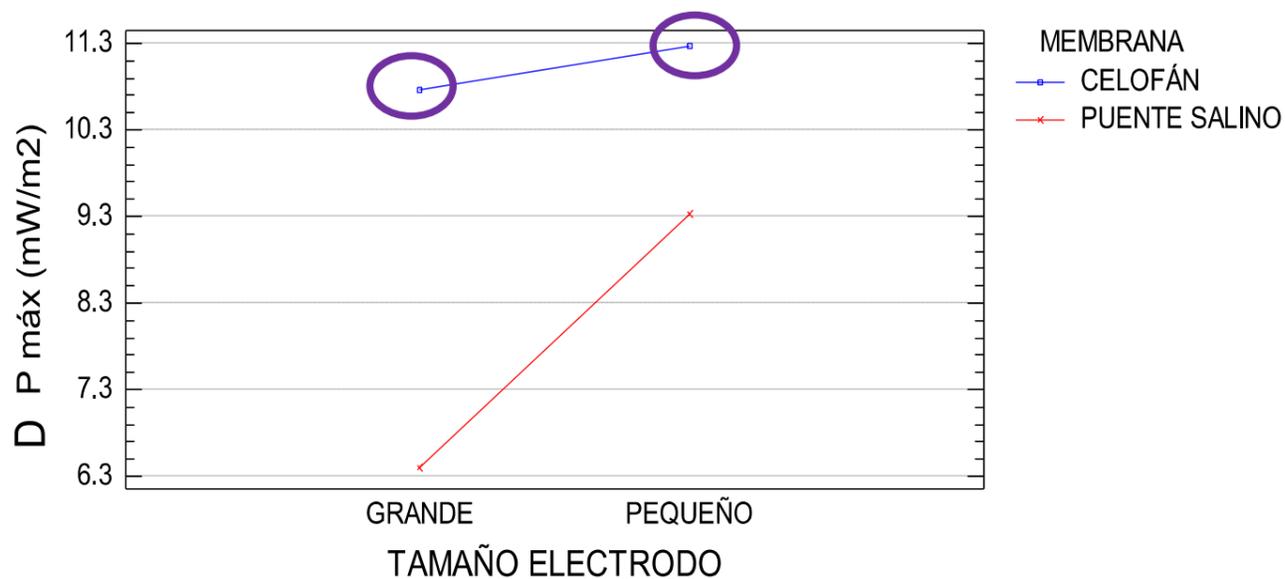


**GRÁFICO 4.20** Potencia eléctrica en función del tiempo para cada tratamiento  
ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

#### 4.3.6.1 Análisis de influencia de factores sobre la densidad de potencia

Para establecer la influencia que tiene la membrana de intercambio y el tamaño del electrodo sobre la densidad de potencia en cada una de las PCMs (tipo H y una cámara) se realizó un análisis de varianza (ANOVA), logrando los resultados completos en el anexo 13.

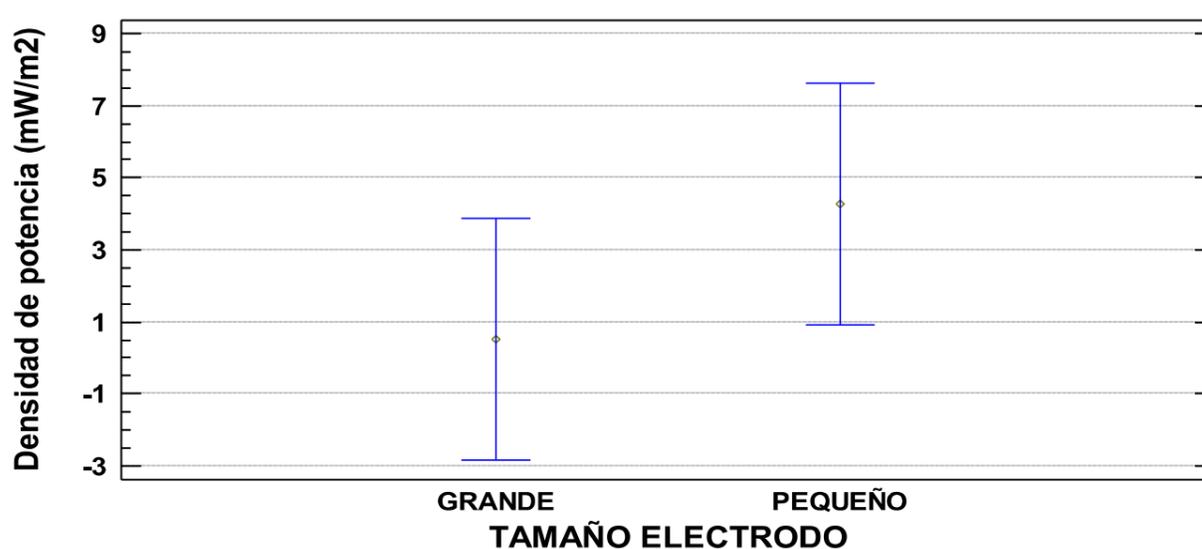
Para PCMs tipo H el tamaño de electrodo y el tipo de membrana de intercambio no tienen un efecto estadísticamente significativo con un 95.0% de nivel de confianza, además la interacción entre factores no muestra una diferencia significativa, igualmente el gráfico 4.21 muestran que la mejor densidad de potencia se logra con PCMs tipo H con membrana de celofán y con tamaño de electrodo pequeño y grande.



**GRÁFICO 4.21** Gráfico de interacciones, análisis ANOVA para densidad de potencial en PCMs tipo H

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

Para PCMs de una cámara estadísticamente no se puede demostrar si el tamaño del electrodo tienen un efecto significativo sobre la densidad de potencia sin embargo la gráfica 4.22 muestra que la mayor densidad de potencia se logra con electrodo pequeño.



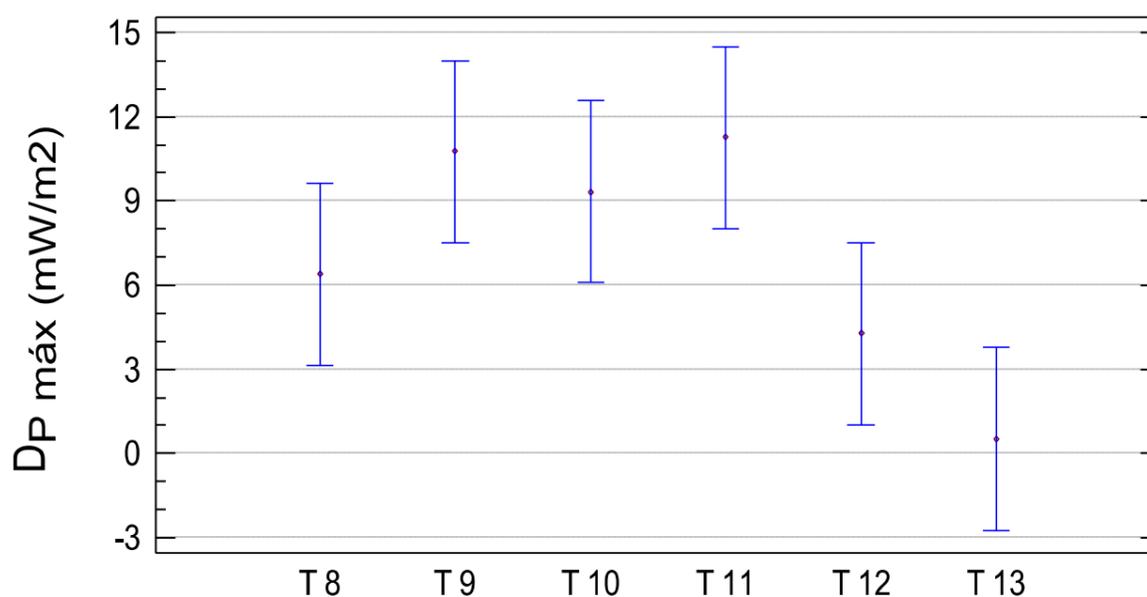
**GRÁFICO 4.22** Gráfico de medias de densidad de potencia en PCMs de una cámara

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

#### 4.3.6.2 Análisis de densidad de potencia entre PCM

Para establecer una diferencia estadística entre las PCM se realizó una prueba de comparación utilizando el método de diferencia mínima significativa de Fisher (LSD) con un nivel de significancia del 0.05 (95% de confianza), los resultados se describen a continuación.

El gráfico 4.23 muestra el análisis LSD e indica que existen dos grupos que muestran resultados con diferencia significativa, primer grupo entre los tratamientos 8, 9, 10 y 11, el segundo entre los tratamientos 12 y 13.



**GRÁFICO 4.23** Análisis estadístico de diferencia mínima significativa para densidad de potencia entre PCMs

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

Los resultados de la comparación por LSD muestran que los tratamientos 8,9,10 y 11 no presenta diferencia significativa con un nivel de confianza del 95% con respecto a los demás tratamiento, además el gráfico 4.23 muestra los mejores valores de densidad de potencia promedio de los tratamientos 9 y 11 que son:  $10.75 \pm 1.04 \text{ mW/m}^2$  y  $11.27 \pm 0.64 \text{ mW/m}^2$  respectivamente y que corresponde a PCM tipo H, también se puede rescatar que la mayor densidad de potencia

corresponde a PCM con electrodo pequeño esto ocurre del mismo modo en PCM de una cámara con una densidad de potencia de  $4.28 \pm 4.17 \text{ mW/m}^2$ .

Actualmente, todavía no se reportan valores de densidad de potencia utilizando como sustrato una mezcla de aguas residuales de la industria textil con sacarosa, sin embargo los valores reportados en otros estudios como lo menciona Aelterman et al. (2006) oscilan entre 1 y  $258 \text{ W/m}^2$ . Estos valores superan los obtenidos en esta investigación, esto se debe a que existe una competencia entre la producción de energía y la degradación de colorantes, es decir mientras se producen electrones por la oxidación de la materia orgánica la degradación de los colorantes lo consumen por la reducción de los mismos.

#### 4.3.7 ANÁLISIS DEL PORCENTAJE DE REMOCIÓN DE DQO (%R<sub>DQO</sub>)

Los datos de %R<sub>DQO</sub> para cada uno de los tratamientos se muestran en el anexo 14, mientras que la tabla 4.8 muestra el promedio del %R<sub>DQO</sub> de cada uno de los tratamientos.

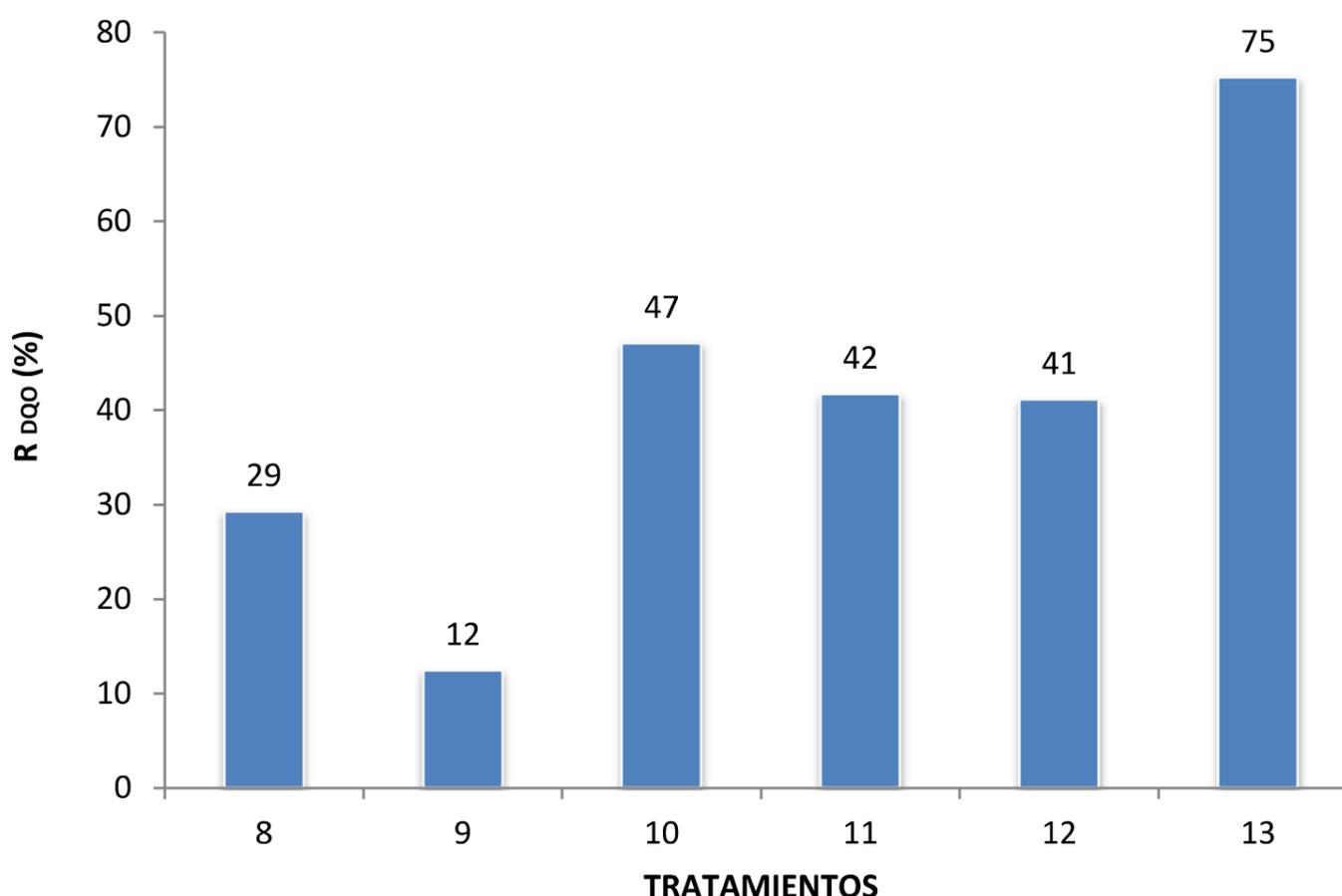
**TABLA 4.8** Resumen de datos del %R<sub>DQO</sub> en PCMs tipo H y de una cámara

TIPO DE PCMs	TRATAMIENTOS	% R <sub>DQO</sub> ( $\bar{x} \pm s$ )
PCMs TIPO H	8	29 ± 4
	9	12 ± 1
	10	47 ± 8
	11	42 ± 6
PCMs DE UNA CÁMARA	12	41 ± 8
	13	75 ± 6

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

Los resultados muestran que si existe una remoción de DQO en 6 días de operación. El gráfico 4.24 muestra que el tratamiento 13 tiene una degradación del agua residual en %R<sub>DQO</sub> de 75% similar a las reportadas con otros tipos de aguas, a pesar que el agua residual contiene componentes que son recalcitrantes

(Sudarsan et al., 2015). Además, se observa que los tratamientos 10, 11, 12 tienen una degradación de DQO similar.



**GRÁFICO 4.24** Resultados del porcentaje de remoción de DQO para cada tratamiento

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

Además, el gráfico 4.24 muestra que los tratamientos 8, 9, 10 y 11 que corresponden a PCMs tipo H con valores de %R<sub>DQO</sub> que va desde 12% a 47 % y para las PCMs de una cámara valores de %R<sub>DQO</sub> desde 41% a 75%.

La DQO depende muchos del sustrato añadido ya que el sustrato permite que las bacterias realicen un metabolismo capaz de generar electrones y degradar los colorantes tipo azo (-N=N-) (Brás, Gómez, Ferra, Pinheiro, & Goncalves, 2005) contenidos en su mayoría en aguas residuales de la industria textil, los colorantes azoico son recalcitrantes (no biodegradable) en su mayoría pero en conjunto con

el sustrato logran degradar estos compuestos de forma anaerobia mediante vía respiratoria mecanismo propuesto por Jie Cai y otros (2012)

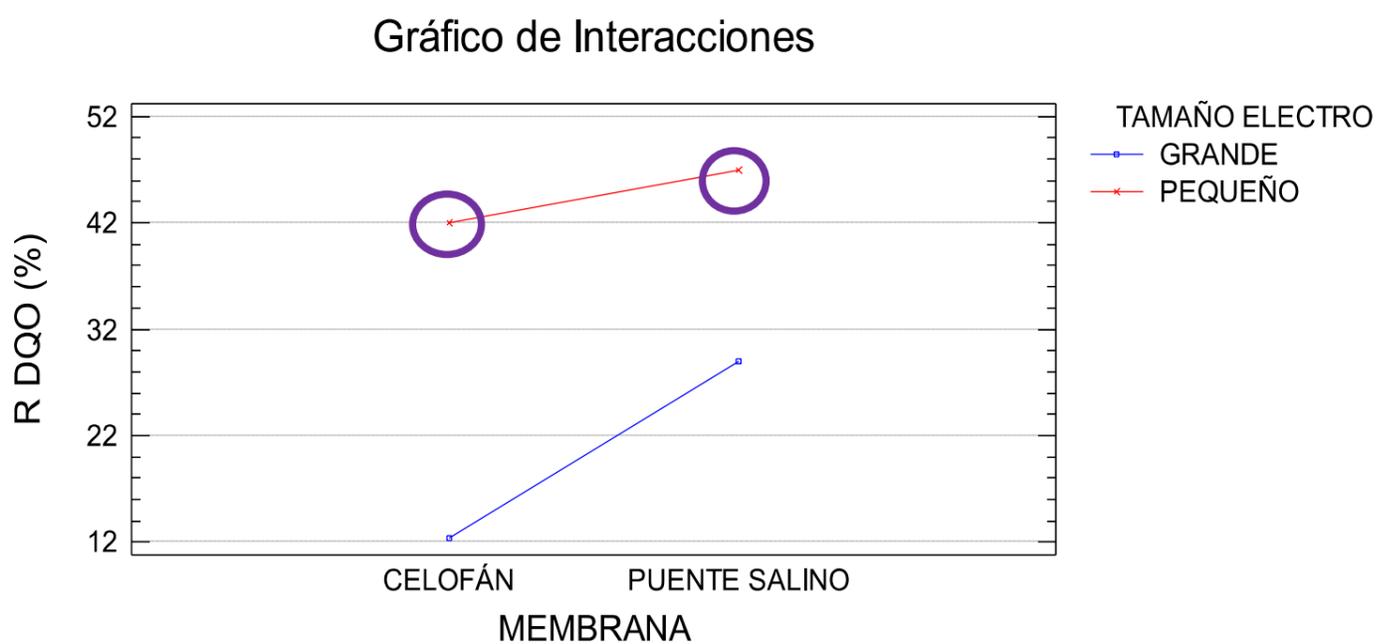
#### **4.3.7.1 Análisis de influencia de factores sobre la remoción de DQO**

Para establecer la influencia que tiene el tipo de membrana de intercambio y el tamaño del electrodo sobre la remoción del DQO en cada una de las PCMs (tipo H y una cámara) se realizó un análisis de varianza (ANOVA), obteniendo os resultados descritos a continuación. Los datos completos del análisis estadístico se muestran en el anexo 15.

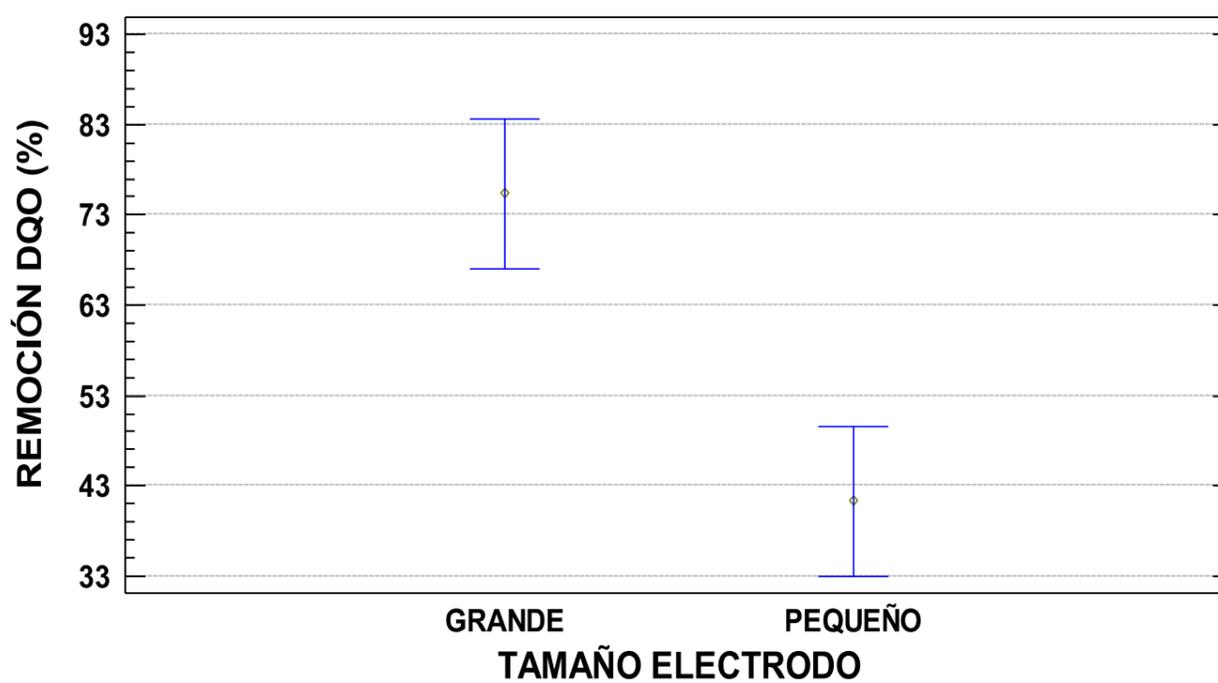
Para PCMs tipo H el tamaño de electrodo y el tipo de membrana de intercambio tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la densidad de potencia con un 95.0% de nivel de confianza, además la interacción entre factores no muestra una diferencia significativa, asimismo el gráfico 4.21 muestran que la mejor remoción de DQO se logra con membrana de celofán y puente salino con tamaño de electrodo pequeño como muestran las circunferencias marcadas en el gráfico 4.25.

En PCMs tipo H con membrana de celofán, la remoción de DQO es menor independientemente del tamaño del electrodo, puede ser que el agua y el oxígeno que contiene la cámara catódica pase a la cámara anódica ya que la membrana de celofán no es selectiva y sus poros son grandes, lo que provoca que las bacterias anaerobias estrictas no sobrevivan y por tanto la remoción de DQO decae.

Para PCMs de una cámara el tamaño del electrodo tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la remoción de DQO esto quiere decir que las bacterias que degradan la materia orgánica expresada como DQO se encuentran formando parte del biofilm del electrodo por tanto mientras más área de contacto mayor remoción de DQO, como muestra el gráfico 4.26.



**GRÁFICO 4.25** Gráfico de interacciones, análisis ANOVA para %  $R_{DQO}$  en PCMs tipo H  
ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

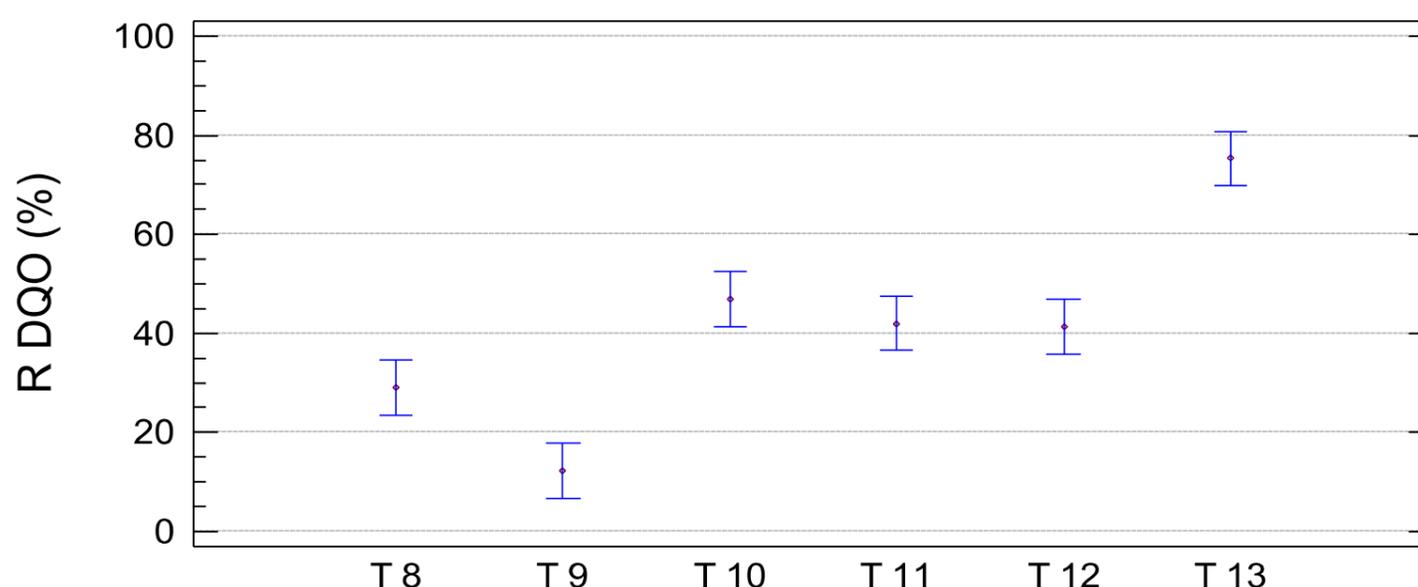


**GRÁFICO 4.26** Gráfico de medias de remoción de DQO en PCMs de una cámara  
ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

#### 4.3.7.2 Análisis de remoción de DQO entre PCMs

Para establecer una diferencia estadística entre las PCMs se realizó una prueba de comparación utilizando el método de diferencia mínima significativa de Fisher (LSD) con un nivel de significancia del 0.05 (95% de confianza), los resultados se describen a continuación.

El gráfico 4.73 muestra el análisis LSD e indica que existen cuatro grupos que muestran resultados con diferencia significativa; el primer grupo es el tratamiento 8, el segundo es el tratamiento 9, el tercer grupo conforman los tratamientos 10, 11 y 12 y por último el cuarto grupo corresponde al tratamiento 13.



**GRÁFICO 4.27** Análisis por LSD para remoción de DQO  
ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

Los resultados de la comparación por LSD muestran que el tratamiento 13 presentan diferencia significativa con respecto a los demás tratamientos con un nivel de confianza del 95%, el tratamiento 13 tiene el mejor valor de  $\%R_{DQO}$  promedio que es de  $75 \pm 6$  mgO<sub>2</sub>/L.

#### 4.3.8 ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA COULOMBICA (E<sub>C</sub>)

Los datos de porcentaje de eficiencia coulombica ( $\%E_C$ ) para cada uno de los tratamientos se muestran en el anexo 17.

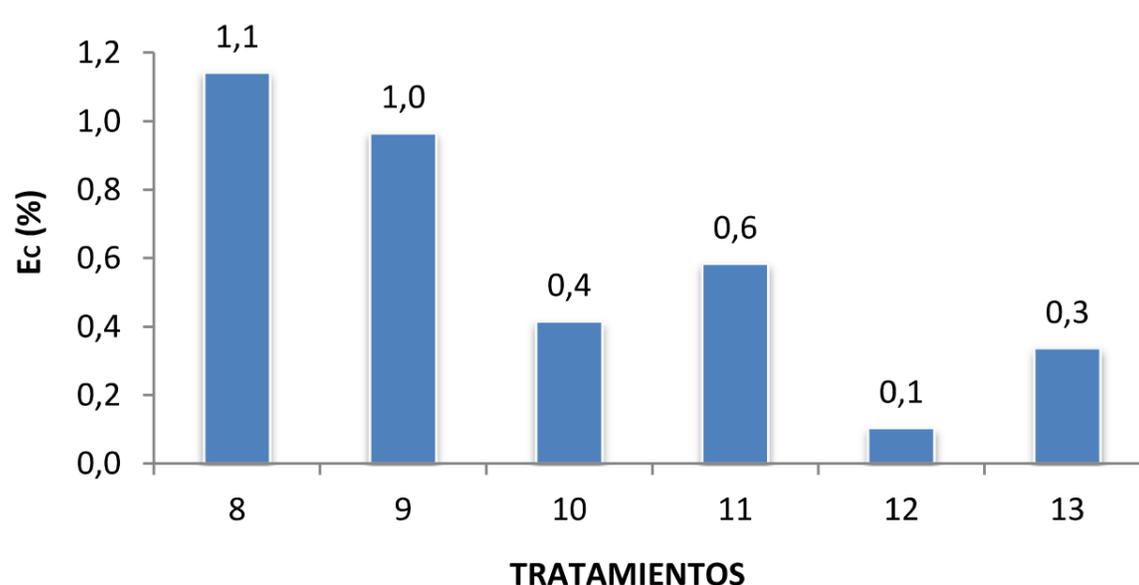
La tabla 4.9 muestra el promedio del  $\%E_C$  de cada uno de los tratamientos

**TABLA 4.9** Resumen de resultados del porcentaje de eficiencia coulombica para cada tipo de PCMs

TIPO DE PCMs	TRATAMIENTOS	% $E_c$ ( $\bar{x} \pm s$ )
PCMs TIPO H	8	1.1 ± 0.3
	9	1.0 ± 0.1
	10	0.4 ± 0.2
	11	0.6 ± 0.3
PCMs DE UNA CÁMARA	12	0.1 ± 0.0
	13	0.3 ± 0.2

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

El gráfico 4.28 muestra los resultados de los tratamientos y presentan porcentajes de eficiencia coulombica menores a 1.1% esto quiere decir que la cantidad de electrones recuperados es muy baja es decir los electrones producidos por el sustrato suministrados (sacarosa y materia orgánica contenida en el agua residual) se pierde debido a la degradación de los colorantes azoicos ya que estos son aceptores de electrones por tanto existe una competencia entre degradación de los colorantes con la generación de electricidad. (Yann Chena, Meng Zhang, Ding, & Tang Chang, 2010).



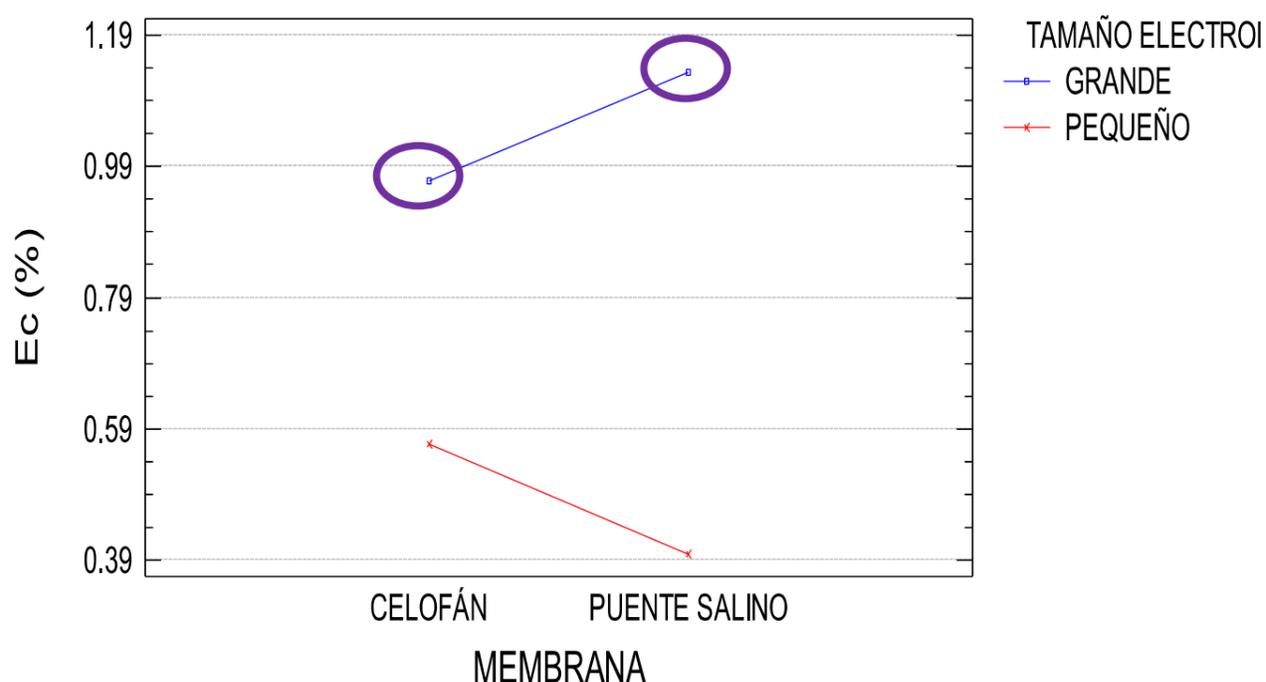
**GRÁFICO 4.28** Resultados de porcentaje de eficiencia coulombica para cada tratamiento

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

#### 4.3.8.1 Análisis de influencia de factores sobre la eficiencia coulombica (EC)

Para establecer la influencia que tiene el tipo de membrana de intercambio y el tamaño del electrodo sobre la remoción del DQO en cada una de las PCMs (tipo H y una cámara) se realizó un análisis de varianza (ANOVA), obteniendo los siguientes resultados, los datos completos del análisis estadístico se muestran en el anexo 18.

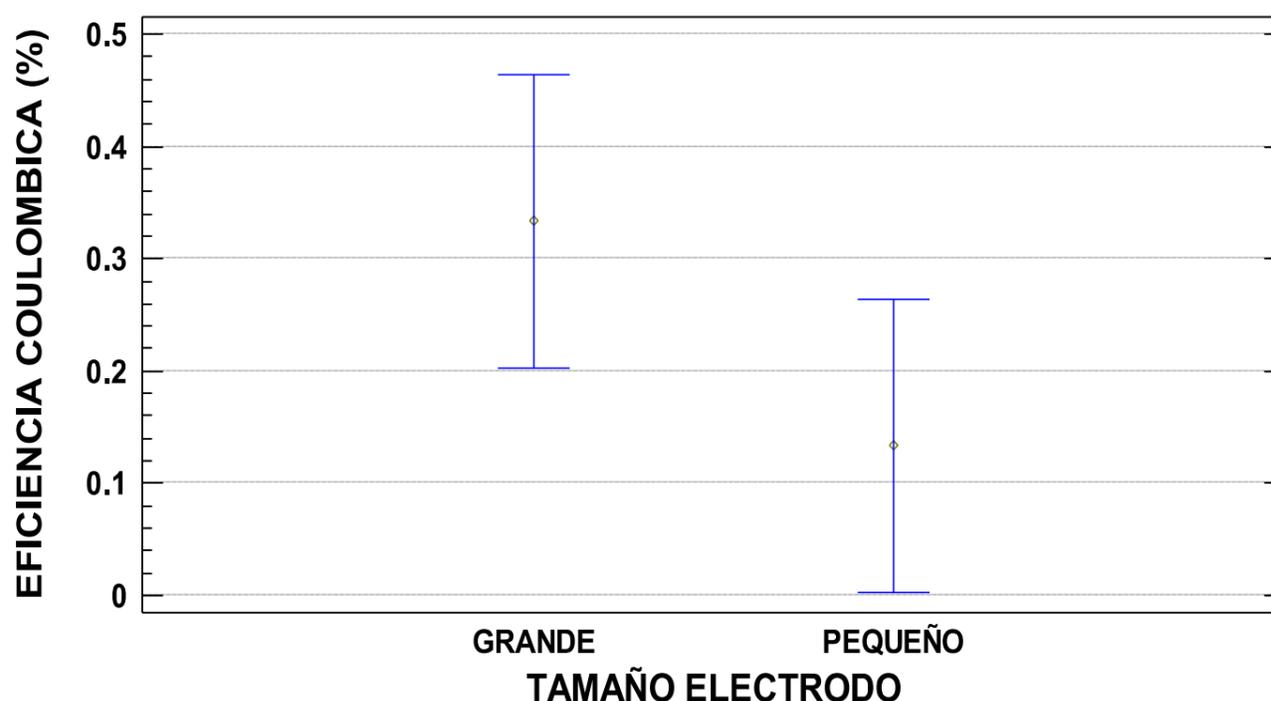
Para PCMs tipo H el tamaño de electrodo tienen un efecto estadísticamente significativo con un 95.0% de nivel de confianza, la interacción entre factores no muestra una diferencia estadísticamente significativa, además el gráfico 4.29 muestran que la eficiencia coulombica se logra con membrana de celofán y puente salino y con tamaño de electrodo grande.



**GRÁFICO 4.29** Gráfico de interacciones, análisis ANOVA para el porcentaje de eficiencia coulombica en PCM tipo H

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

Para PCMs de una cámara el tamaño del electrodo no tienen un efecto significativo sobre la eficiencia coulombica, pero hay que recalcar que el electrodo grande genera mayor eficiencia coulombica como ocurre con las pilas tipo H ya que a mayor área, mayor cantidad de bacterias electrogénicas forman el biofilm y por tanto mayor transferencia de electrones, como muestra el gráfico 4.30



**GRÁFICO 4.30** Gráfico de medias de eficiencia coulombica en PCMs de una cámara.

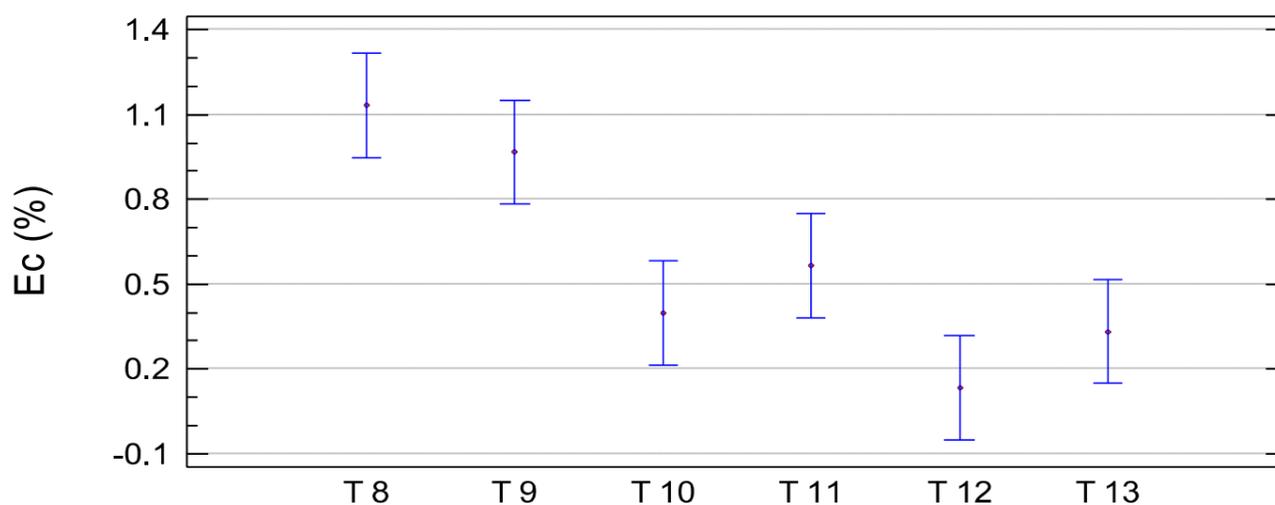
ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

#### 4.3.8.2 Análisis de eficiencia coulombica entre PCM

Para establecer una diferencia estadística entre las PCMs se realizó una prueba de comparación utilizando el método de diferencia mínima significativa de Fisher (LSD) con un nivel de significancia del 0.05 (95% de confianza), los resultados se describen a continuación.

El gráfico 4.31 muestra el análisis LSD e indica que existen dos grupos que muestran resultados con diferencia significativa; el primer grupo entre los tratamientos 8 y 9, el segundo entre los tratamientos 10, 11, 12 y 13.

Los resultados de la comparación por LSD muestran que los tratamientos 8 y 9 no presentan diferencia significativa entre ellos pero sí con respecto a los demás tratamientos con un nivel de confianza del 95%, los tratamientos 8 y 9 tienen los mejores valores de  $\%E_C$  promedio que es de  $1.1 \pm 0.3$  y  $1.0 \pm 0.1$  respectivamente. Estos tratamientos corresponden a PCMs tipo H con electrodo grande.



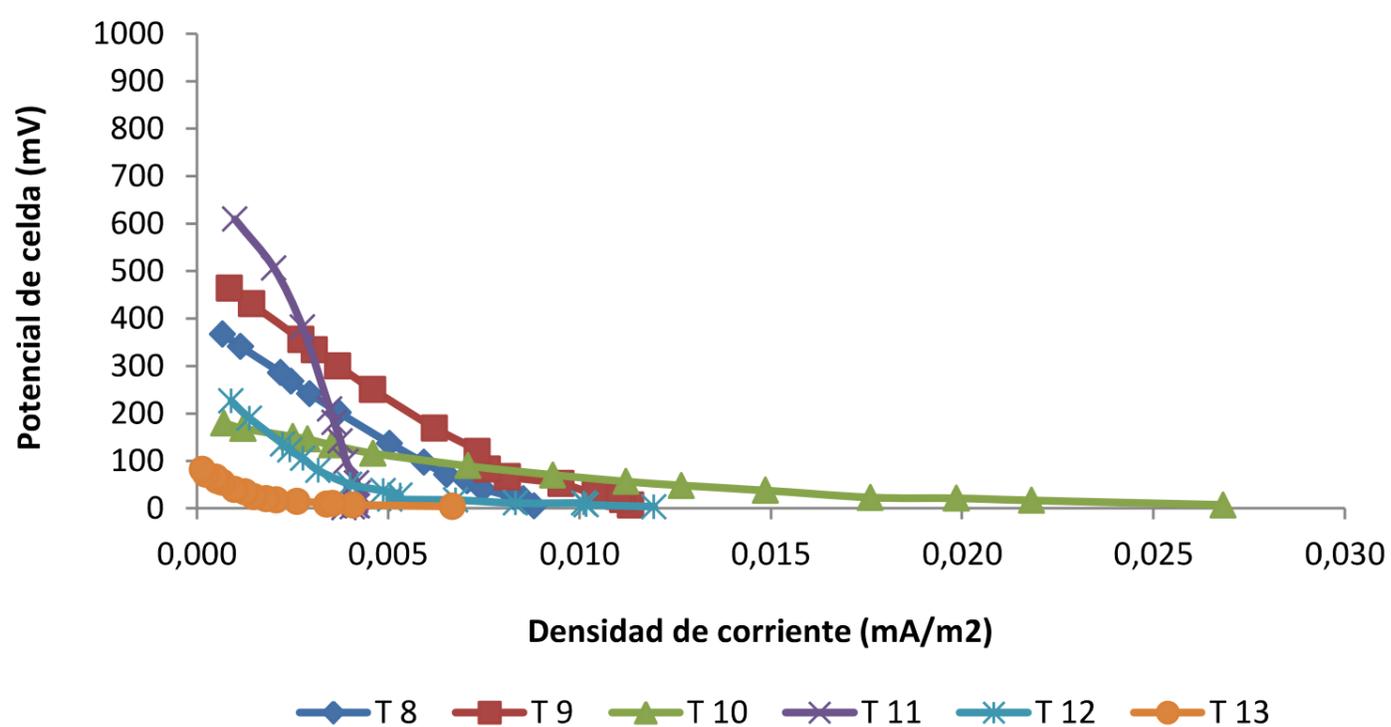
**GRÁFICO 4.31** Análisis estadístico de diferencia mínima significativa para eficiencia coulombica

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

#### 4.3.9 ANÁLISIS DE CURVAS DE POLARIZACIÓN

Los datos para las curvas de polarización se muestran en el anexo 19.

Una forma de caracterizar la corriente en función del potencial es con el análisis de curvas de polarización como se muestra en el gráfico 4.32



**GRÁFICO 4.32** Curvas de polarización de cada tratamiento

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

En las curvas de polarización el primer segmento muestra una caída de voltaje, sin embargo para mejorar esto se modificó los electrodos previamente con el crecimiento de un biofilm que tiene bacterias con características electrogénicas logrando una mejor transferencia de electrones desde las bacterias hacia el ánodo. (EG&G Technical Services, 2004; Logan, 2008). Existe una gran pérdida en el segundo segmento, esto se debe a las pérdidas óhmicas que son causadas por la resistencia iónica en el electrolito y los electrodos, resistencia electrónica en los electrodos, resistencia de contacto esto se ve reflejado con la resistencia interna causada por las pérdidas de activación, la resistencia causada por las pérdidas óhmicas, y la resistencia causada por las pérdidas de concentración. (Cervantes, 2011), de acuerdo con lo expuesto los tratamientos con mayor  $R_{int}$  si presenta pérdida de potencial (tratamiento 11 y 12) sin embargo los tratamientos 8, 9, 10 y 13 tiene estadísticamente la misma  $R_{int}$  menor que los otros tratamientos y presentan mayores pérdidas de potencial además se debe tomar en cuenta que la configuración de cada uno de los tratamientos son diferentes y cada uno de los factores (tipo de PCM, membrana, tamaño de electrodo) afectan de diferente manera al potencial.

El tercer segmento se debe a las pérdidas por transporte de masa, dependen en gran medida de la densidad de corriente, la actividad del reactivo, y la estructura del electrodo, en los tratamientos no se controla el pH esto hace que la velocidad de reacción se limite además que al bajar el pH la cinética de las bacterias se retarda y por tanto la transferencia de masa hacia los electrodos. (EG&G Technical Services, 2004; Logan, 2008). Esta pérdida de potencia se ve en todos los tratamientos.

#### **4.4 ANÁLISIS GENERAL DE DATOS**

Luego de realizar una evaluación de cada uno de los parámetros por cada tratamiento es necesario realizar un análisis de todos los resultados en conjunto, para el efecto se toma en cuenta la tabla 4.10.

Los datos de la tabla 4.10 muestran que en PCMs tipo H la mejor remoción de color ( $52.5 \pm 4.5 \%$ ) se da cuando se usa membrana de celofán a pesar de que la

resistencia es alta ( $55000 \Omega$ ) y el electrodo es pequeño. Lo mismo ocurre con la PCMs de una cámara donde la mayor remoción de color ( $45.8 \pm 3.5\%$ ) se logra cuando el electrodo es pequeño y la resistencia alta ( $28333 \pm 1893 \Omega$ ). Las resistencias altas hace que el potencial del ánodo sea más negativo provocando un aumento en el potencial de la celda, además esto provoca que las baterías ganen menos energía para la formación de biomasa. (Logan, 2008), sin embargo al ser el ánodo más negativo significa que existe mayor cantidad de electrones los mismos que son usados en la reducción de los colorantes provocando una disminución de color en la solución.

Al mismo tiempo, la mayor intensidad de corriente se alcanza con resistencias bajas, esto debido a que la resistencia controla el flujo de electrones de acuerdo a la ley de Ohm ( $I = V/R_{ext}$ ). La mayor densidad de potencia se logra con  $R_{ext}$  mayores ( $P = I^2 R_{ext}$ ).

Para establecer cuál de las PCMs es la mejor se toma en cuenta el criterio de remoción de color y eficiencia coulombica, si consideramos el %RC los mejores tratamientos son: T11 (tipo H, celofán, electrodo pequeño) > T12 (Una cámara, celofán, electrodo pequeño), si consideramos la eficiencia coulombica los mejores tratamientos son: T8 (tipo H, puente salino, electrodo grande) > T 9 (tipo H, celofán, electrodo grande).

De los datos estadísticos en general se puede decir que los factores; membrana de intercambio, tamaño de electrodo en cada PCM tiene un efecto significativo sobre los parámetros analizados como muestra la tabla 4.11. El mejor tratamiento corresponde a PCM tipo H con membrana de celofán y electrodo grande, sin embargo, la otra alternativa es una PCM de una cámara con electrodo pequeño ya que esta presenta varias ventajas con respecto a la operación debido a que no requiere de un sistema de burbujeo el cual representa gastos económicos, además la PCM una cámara es un sistemas más compacto.

**TABLA 4.10** Efecto de los factores sobre los parámetros

PARÁMETROS	PCM tipo H		PCM una cámara,
	Membrana de intercambio	Tamaño del electrodo	Tamaño del electrodo
$RC_{máx}$ (%)	Si	Si	Si
$R_{int\ min}$ (ohm)			
$CA_{máx}$ (mV)	Si	No	Si
$CC_{máx}$ (mV)	Si	No	No
$I_{máx}$ (uA)	Si	Si	No
$D_{P,máx}$ (mW/m <sup>2</sup> )	No	No	
$R_{DQO\ máx}$ (%)	Si	Si	Si
$EC_{máx}$ (%)	No	Si	No

Nota: Si afirma que el factor tiene un efecto estadísticamente significativo; No niega que el factor tiene un efecto estadísticamente significativo, casillero rojo muestra que no se puede determinar estadísticamente el efecto de los factores.

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

**TABLA 4.11 RESUMEN DE DATOS PROMEDIO POR PARÁMETRO Y POR TRATAMIENTO**

PARÁMETROS	TRATAMIENTO / CARÁCTERÍSTICA					
	8 / Tipo H, puente salino, E grande	9 / Tipo H, celofán, E grande	10 / Tipo H, puente salino, E pequeño	11 / Tipo H, celofán, E pequeño	12 / Una cámara, celofán, E pequeño	13 / Una cámara, celofán, E grande
RC <sub>máx</sub> (%)	31.9 ± 5.5	25.6 ± 5.2	22.0 ± 7.7	52.5 ± 4.5 *	45.8 ± 3.5	22.9 ± 3.8
R <sub>int min</sub> (ohm)	10 000 ± 0	10 000 ± 0	3 167 ± 1 756 *	55 000 ± 0	28 333 ± 23 094	2 833 ± 1 893 *
CA <sub>máx</sub> (mV)	477 ± 8	626 ± 34	297 ± 171	863 ± 17 *	530 ± 32	232 ± 101
CC <sub>máx</sub> (mV)	186.3 ± 11.6	241.7 ± 11.8	84.7 ± 61.3	394.3 ± 11.3 *	148.8 ± 82.7	28.0 ± 18.6
I <sub>máx</sub> (uA)	18.6 ± 1.1 *	24.2 ± 1.2 *	24.4 ± 7.5 *	7.2 ± 0.3	6.5 ± 4.9	10.2 ± 2.9
D <sub>P máx</sub> (mW/m <sup>2</sup> )	6.40 ± 0.79 *	10.75 ± 1.04 *	9.33 ± 7.77 *	11.27 ± 0.64 *	4.28 ± 4.17	0.52 ± 0.35
R <sub>DQO máx</sub> (%)	29 ± 4	12 ± 1	47 ± 8	42 ± 6	41 ± 8	75 ± 6 *
EC <sub>máx</sub> (%)	1.1 ± 0.3 *	1.0 ± 0.1*	0.4 ± 0.2	0.6 ± 0.3	0.1 ± 0.0	0.3 ± 0.2

\*Datos estadísticamente mejores

ELABORADO POR: Maribel Andrango, 2017

## CONCLUSIONES

- Las bacterias aisladas del embalse Amaluza de la presa Daniel Palacios (represa Paute) tiene características electrogénicas al generar una intensidad de corriente máxima de  $24.4 \pm 7.5 \mu\text{A}$  y una densidad de potencia máxima de  $11.27 \pm 0.64 \text{ mW/m}^2$ . El consorcio está formado de bacterias del genero *Geobacter* las mismas que son identificadas como bacilos gram negativos anaerobias.
- Las PCM's tipo H y de una cámara construidas con materiales reciclados y de bajo costo con un tamaño de cámara anódica de 50mL fueron capaces de degradar los colorantes de las aguas residuales de la industria textil y a su vez producir energía eléctrica como un valor agregado, logrando en PCM's tipo H valores de remoción de color entre 22.0% y 52.5% y densidad de potencia entre  $6.40 \text{ mW/m}^2$  y  $11.27 \text{ mW/m}^2$ . En las PCM's de una cámara se logró una remoción de color entre 22.9% y 45.8% y densidad de potencia entre  $0.52 \text{ mW/m}^2$  y  $4.28 \text{ mW/m}^2$ . Los mejores resultados corresponde a resistencias altas ( $55000 \Omega$  y  $28333 \Omega$ ) ya que la resistencia provoca un aumento de electrones en el ánodo, lo cual permite la reducción de los colorantes presentes en el AR<sub>IT</sub>.
- Las mejores PCM's tomando en cuenta la remoción de color, son la PCM tipo H con membrana de celofán y electrodo de  $2.51 \text{ cm}^2$  con  $52.5 \pm 4.5 \%$  RC y la PCM de una cámara con membrana de celofán y electrodo de  $2.51 \text{ cm}^2$  con  $45.8 \pm 3.5 \%$  RC y tomando en cuenta la eficiencia coulombica en PCM tipo H es la que tiene puente salino y electrodo de  $5.44 \text{ cm}^2$  con  $1.1 \pm 0.3\%E_C$  y en PCM de una cámara es la que tiene electrodo de  $5.44 \text{ cm}^2$  con  $0.3 \pm 0.2\%E_C$ , sin embargo la PCM tipo H necesita de una sistema de aireación constante, es decir gasto de energía, la mejor PCM sería la de una cámara.
- Los porcentajes de eficiencia coulombica son menores a 1,1 %, esto quiere decir que la cantidad de electrones recuperados es muy baja, es decir, que los electrones producidos por el sustrato suministrado (sacarosa y materia

orgánica contenida en el agua residual) se pierden debido a la degradación de los colorantes ya que estos son aceptores de electrones y existe una competencia entre degradación de los colorantes con la generación de electricidad.

- La máxima remoción de DQO en PCM tipo H fue de  $47 \pm 6\%$  y en PCM de una cámara fue de  $75 \pm 6\%$  con electrodo grande valores que demuestran que si se puede degradar materia orgánica con pilas de combustible microbianas las mismas que utilizan bacterias autóctonas y con un tiempo de funcionamiento de 6 días.

## RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio para optimizar el electrodo del cátodo y mejorar la eficiencia coulombica .
- Monitorear el pH como una variable respuesta y utilizar una solución tampón para controlar el pH de la solución anódica.
- Realizar un estudio con mezclas de aguas residuales, entre agua residual de la industria textil y agua residual domésticas, para eliminar el uso de un sustrato y optimizar los recursos.
- Realizar el monitoreo de potencial con mayor frecuencia y registrar en un sistema computarizado ya que existen cambios en los primeros minutos de operación de las PCM.
- Realizar un estudio minucioso para determinar qué tipos de bacterias están conformando el biofilm y establecer si estas tienen una influencia en la producción de energía eléctrica y degradación de DQO.
- Realizar un diseño estadístico para optimizar la PCM de una cámara para degradación de colorantes en las aguas residuales de la industria textil y producir una mayor cantidad de intensidad de corriente y por lo tanto una mayor eficiencia coulombica.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aelterman, P., Rabaey, K., Clauwaert, P., & Verstraete, W. (2006). Microbial fuel cells for wastewater treatment. *Water Science & Technology*, 9-15.
- AITE. (12 de abril de 2016). *Asociación de Industriales Textiles del Ecuador*. Obtenido de AITE: <http://www.aite.com.ec/industria-textil.html>
- Alatorre F, A., & Moeller, G. (2006). Influencia de las características hidráulicas y geométricas de biofiltros empacados sobre la eliminación de un colorante azo. XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales.
- APHA. (2005). *Standard Methods for examinationn of water and wasterwater* (21<sup>a</sup> ed.). Washington.
- Athanasopoulos. (1991). *Biological Degradation of Water*. (A. Martin, Ed.) *Elsevier*.
- Brás, R., Gómez, A., Ferra, M., Pinheiro, H., & Goncalves, I. (2005). Monoazo and diazo dye decolourisation studies in a methanogenic UASB reactor. *Journal of Biotechnology*, 115, 57-66.
- Buenaño, J., & Cruz, F. (enero de 2016). GENERACIÓN DE BIOELECTRICIDAD MEDIANTE CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS A PARTIR DE AGUAS RESIDUALES INDUSTRIALES TEXTILES DE FASHION COLOR UTILIZANDO *Chorella Vulgaris* COMO BIOCATALIZADOR EN LA CÁMARA CATÓDICA, PELILEO 2015. *Trabajo de titulación para optar por el título de: INGENIERA EN BIOTECNOLOGÍA AMBIENTAL*. Riobamba, Ecuador: ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO.
- CEMPRE. (s.f.). *CEMPRE Uruguay*. Recuperado el 20 de julio de 2016, de [http://cempre.org.uy/index.php?option=com\\_content&id=85&Itemid=103](http://cempre.org.uy/index.php?option=com_content&id=85&Itemid=103)
- CEPIS. (12 de abril de 2016). *PREVENCION DE LA CONTAMINACION EN LA INDUSTRIA TEXTIL*. Obtenido de <http://www.bvsde.paho.org/eswww/fulltext/epa/pcindtex/textil.html>

- Cervantes Astorga, C. (2011). Tesis . *Biodegradación de aguas residuales y producción de electricidad en una celda de combustible microbiana*. México.
- Chen, B.-Y., Ma, C.-M., Han, K., Yueh, P.-L., Qin, I.-J., & Hsueh, C.-C. (2016). Influence of textile dye and decolorized metabolites on microbial fuel cell-assisted bioremediation. *Elsevier*, 1033-1038.
- Cheng, S. L. (2006). Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. *Environ. Sci. Technol.*, 2426-2432.
- Coates, J., Phillips, E., Lonergan, D., Jenter, H., & Lovley, D. (1996). Isolation of *Geobacter* species from diverse sedimentary environments. *Applied and Environmental Microbiology*, 62(5), 1531-1536.
- Cortazar Martínez, A., González Ramírez, C., Coronel Olivares, C., Escalante Lozada, J., Castro Rosas, J., & Villagómez Ibarra, J. (2012). Biotecnología Aplicada a la Degradación de Colorantes de la Industria Textil. *Universidad y Ciencia*, 28(2), 187-199.
- EG&G Technical Services, Inc. (2004). *Fuel Cell Handbook* (7<sup>a</sup> ed.). U.S. Department of Energy.
- Falcón, A., Lozano, E., & Juárez, K. (2009). Bioelectricidad . *Bio Tecnología* , 62-78.
- García, C. D. (2016). Tesis Químico de Alimentos . *Producción de bioelectricidad a partir de suero lácteo en celdas de combustible microbianas*. Quito , Ecuador .
- Harris, D. (2007). *Análisis Químico Cuantitativo* (3<sup>a</sup>ed). España: REVERTÉ S.A.
- Hofacker, A. (2008). *Rapid lean construction - quality rating model*. Manchester: s.n.
- Índigo Química. (2002). *Índigoquímica*. Recuperado el 15 de enero de 2017, de [www.indigoquimica.es](http://www.indigoquimica.es)
- INSHT. (s.f.). *Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo España*. Recuperado el 30 de marzo de 2016, de Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo, Industria de productos textiles : <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo3/89.pdf>

- Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. (2014). *Generación de energía eléctrica a partir del tratamiento de aguas residuales por medio de bioceldas*. México: IMTA.
- Jadhav, G., & Ghangrekar, M. (2008). Improving Performance of MFC by Design Alteration and Adding Cathodic Electrolytes. *Humana Press*, 151, 319–332.
- Jie Cai, P., Xiao, X., Rong He, Y., Wei Li, W., Chu, J., Wu, C., . . . Qing Yu, H. (2012). Anaerobic biodecolorization mechanism of methyl orange by *Shewanella oneidensis* MR-1. *Environmental Biotechnology*, 1769-1776.
- Khan, M. R., Bhattacharjee, R., & Amin, M. S. (2012). Performance of the salt bridge based microbial fuel cell. *International Journal of Engineering and Technology*, 115-123.
- Logan, B. E. (2008). *Microbial fuel cells*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- Logan, B., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., . . . Rabaey, K. (2006). Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environmental Science and Technology*, 40(17), 5181-5192.
- Lovley, D. (2008). Extracellular electron transfer: wire, capacitor, iron lung, and more. *Geobiology*, 225-231.
- Madigan, M., Martinko, J., Stahl, D., & Clark, D. (2012). *Brock Biology of Microorganisms* (13 ed.). San Francisco: Pearson Education Inc.
- Mahadevan, R., Palsson, B., & Lovley, D. (January de 2011). In situ to in silico and back: elucidating the physiology and ecology of *Geobacter* spp. using genome-scale modeling. *Nature Review Microbiology*, 9, 39-50.
- Malik, K. A. (1991). Cryopreservation of bacteria with special reference to anaerobes. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 629-632.
- Mancilla, E., Mancilla, H., Lizama, C., Gutarra, A., & Rodríguez, J. (13 de septiembre de 2007). *Cyted*. Recuperado el 23 de octubre de 2015, de Ciencia y tecnología para el desarrollo: [www.cnea.gov.ar/Xxi/Ambiental/Cyted/20.cap13.pdf](http://www.cnea.gov.ar/Xxi/Ambiental/Cyted/20.cap13.pdf)
- Martínez, C., González, C., Coronel, C., & Villagómez, J. (2012). Biotecnología aplicada a la degradación de colorantes de la industria textil. *Universidad y Ciencia*, 187-199.

- Ministerio de Electricidad y Energía Renovable. (1 de Junio de 2016). *CELEC EP HIDROPAUTE*. Obtenido de <https://www.celec.gob.ec/hidropaute/centrales/embalse-molino.html>
- Ministerio del Ambiente. (2015). *Quinto informe Nacional para el convenio sobre la Diversidad Biológica*. Quito.
- Miranda , E. (14 de marzo de 2016). *Agua simple*. Obtenido de Agua residual de la industria textil: <http://www.aguasimple.org.mx/revistav4/index.php>
- Moncayo , I. (19 de Febrero de 2010). Remoción de los colorantes textiles reactivos rojo 141, amarillo 84 y azul navy 171 eliminados en el agua residual, utilizando un inóculo compuesto seleccionado, bajo condiciones anaerobias a nivel de laboratorio. *Tesis Ingeniería en Biotecnología* . Sangolquí, Ecuador : Escuela Politécnica del Ejército.
- Monier, J.-M., Niard, L., Haddour, N., & Allard, B. (2008). Microbial Fuel Cells: from biomass (waste) to electricity. *Research gate*, 1-5.
- Núñez , A. (2008). Bacterias productoras de electricidad . *Actualidad SEM*, 34-39.
- Oberg, C. J. (2004). *Direct Plate Isolation of Anaerobes from Environmental Samples*. Ogden: Weber State University.
- Organización Mundial de la Salud. (2004). Manual de laboratorio para la identificación y pruebas de susceptibilidad a los antimicrobianos de Patógenos Bacterianos.
- Ozkaya, B., Akoglu, B., Karadag, D., Aci, G., Taskan, E., & Hasar, H. (2012). Bioelectricity production using a new electrode in a microbial fuel cell. *Bioprocess Biosyst*, 1219-1227.
- Pistonesi, C., Haure, J., & D'Elmar, R. (2010). *Energía a partir de aguas residuales* . Argentina : Universidad Tecnológica Nacional .
- Qian, F., Jun, L., Xun, Z., Qiang, L., Ding, Y., & Liang, Z. (2010). An MFC capable of regenerating the cathodic electron acceptor under sunlight. *Science China* , 2489-2491.
- Rabaey, K., Lissens, G., & Verstraete, W. (2011). *Research Gate*. Recuperado el 19 de enero de 2017, de [https://www.researchgate.net/publication/43500326\\_Microbial\\_fuel\\_cells\\_Performances\\_and\\_perspectives](https://www.researchgate.net/publication/43500326_Microbial_fuel_cells_Performances_and_perspectives)

- Rabaey, K., & Verstraete, W. (2005). Microbial fuel cells: novel biotechnology for energy generation. *Elsevier*, 23(6).
- Remtavares. (19 de diciembre de 2012). *Madri+d*. Obtenido de <http://www.madrimasd.org/blogs/remtavares/2012/12/19/131838>
- Revelo, D. M., Hurtado, N. H., & Ruiz, J. O. (2013). Celdas de Combustible Microbianas (CCMs): Un reto para la remoción de materia orgánica y la generación de energía eléctrica. *Información Tecnológica*, 24, 17-28.
- Rinaldi, A., Mecheri, B., Garavaglia, V., Licoccia, S., Di Nardo, P., & Traversa, E. (2008). Engineering materials and biology to boost performance of microbial fuel cells: a critical review. *Energy & Environmental Science*, 417–429.
- Rogner, H., & Anca, P. (2000). *An Induction to Energy*. Washington.
- Romero, A., Vásquez, J., & Gonzáles, A. (Abril - Junio de 2012). Bacterias, fuente de energía para el futuro. *Tecnura*, 16(32), 118-143.
- Romero, J. (2010). *Tratamiento de Aguas Residuales*. Bogotá: Escuela Colombiana de Ingeniería.
- Russ, E., Rau, J., & Stolz, S. (2000). The function of cytoplasmic flavin reductases in the reduction of azo dye by bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*, 1429 -1434.
- Saavedra, I. M. (marzo de 2012). Diseño de una celda de combustible microbiológica con uso de bacterias oxidantes de azufre y hierro. *Memoria*. Santiago de Chile, Chile.
- Sarker, S. K. (2012). *Textile wastewater treatment and electricity generation by microbial fuel cell with freezing technology as a pre-treatment (a no water discharge approach)*. Estocolmo : Royal Institute of Technology .
- Schechter, M., Schechter, A., Rozenfeld, S., Efrat, E., & Cahan, R. (2009). Anode Biofilm. En C. Tsan Wang, & C. Tsan Wang (Ed.), *Technology and Application of Microbial Fuel Cells* (págs. 57-75). Intech- Chapters published.
- Shun Song, T., Yuan Wu, X., & Zhou, C. (2014). Effect of different acclimation methods on the performance of microbial fuel cells using phenol as substrate. *Springer*(37), 133–138.
- Skoog, D., West, D., Holler, J., & Crouch, S. (2001). *Química Analítica* (7ª ed.). México: McGraw-Hill.

- Sudarsan, J. S., Prasana, K., Nithyananthan, S., & Renganathan, K. (2015). Comparative study of electricity production and treatment of different wastewater using microbial fuel cell (MFC). *Environ Earth Sci*, 2409-2413.
- Walters, A., Santillo, D., & Johnston, P. (2005). *Tratamientos dde textiles y sus repercuciones ambientales*. Reino unido: Universidad de Exeter.
- Yann Chen, B., Meng Zhang, M., Tang Chang, C., Ding, Y., Long Lin, K., San Chiou, C., Xu, H. (2010). Assessment upon azo dye decolorization and bioelectricity generation by *Proteus hauseri*. *ELSERVIER*, 4737-4741.
- Yann Chena, B., Meng Zhang, M., Ding, Y., & Tang Chang, C. (2010). Feasibility study of simultaneous bioelectricity generation and dye decolorization using naturally occurring decolorizers. *Journal of the Taiwan Institutr of Chemical Engineers*, 682-688.
- Yoo, E., Libra, J., & Adrian, L. (2001). Mechanism of decolorization of azo dyes in anaerobic mixed culture . *Journal of Enviromental Engineering*, 844 - 849